

Alexandre Gorni Felicio

**FILMES ISOLANTES DE SiO_xN_y FORMADOS POR
IMPLANTAÇÃO DE NITROGÊNIO EM SUBSTRATO DE
SILÍCIO E POSTERIOR OXIDAÇÃO TÉRMICA**

Dissertação apresentada ao Departamento de Semicondutores, Instrumentação e Fotônica da Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação da Unicamp como parte dos requisitos para a Obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Orientador: Prof. Dr. José Alexandre Diniz

Banca examinadora:

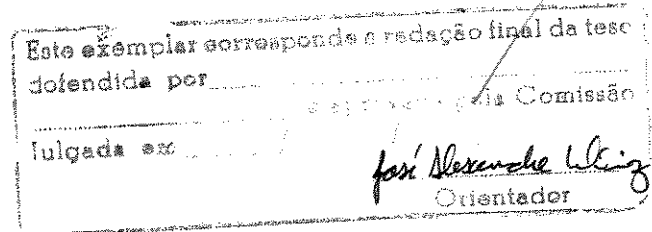
Prof. Dr. José Alexandre Diniz

Prof. Dr. Jacobus W. Swart

Prof. Dr. Peter J. Tatch

Prof. Dr. Ioshiaki Doi

Prof. Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho



UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	F334f
	UNICAMP
V	EX
TOMBO BCI	55722
PROC.	16-124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	17/09/03
Nº CPD	

CM001SB149-1

BIBID.300864

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

F334f Felício, Alexandre Gorni
Filmes isolantes de SiO_xN_y formados por implantação de nitrogênio em substrato de silício e posterior oxidação térmica / Alexandre Gorni Felício.--Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: José Alexandre Diniz
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica.

1. Silício. 2. Dielétricos. 3. Oxidação. 4. Transistores de efeito de campo. I. Diniz, José Alexandre. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Aos meus pais Aparecido e Marly,
meu irmão Rafael ...

...e a minha amada Débora,
dedico este trabalho.

Resumo

Este trabalho descreve a obtenção e a caracterização de filmes finos e ultra-finos de oxinitreto de silício (SiO_xN_y) através de implantação de íons moleculares de nitrogênio (N_2^+) com baixa energia em substrato de silício com posterior oxidação térmica. Os filmes foram caracterizados por elipsometria (espessura), por espectrometria de absorção do infra-vermelho (FTIR) (ligações químicas) e por espectrometria de massa do íon secundário (SIMS) (distribuição de nitrogênio). Estes filmes foram utilizados como isolantes de porta de transistores nMOSFETs e capacitores MOS. Características elétricas como mobilidade entre $390 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a $530 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, e inclinação (*slope*) na região de sub-limiar entre $70\text{mV}/\text{dec}$ e $150\text{mV}/\text{dec}$ foram obtidas nos nMOSFETs. Nos capacitores MOS foram feitas medidas de capacitância x tensão (C-V) (espessura) e de corrente x tensão (corrente de fuga). Através das curvas C-V foram obtidas espessuras equivalentes (EOT) entre 2.9nm e 15.7nm . Os filmes de oxinitreto com EOT entre 2.9nm a 4.3nm apresentaram densidades de corrente de fuga entre $4.5\text{mA}/\text{cm}^2$ e $50\text{nA}/\text{cm}^2$.

Abstract

This work describes the formation and the characterization of ultra-thin and thin silicon oxynitride (SiO_xN_y) films by low-energy molecular nitrogen (N_2^+) into silicon substrate prior to thermal oxidation. The films were characterized by ellipsometry (thickness), infra-red absorption spectrometry (FTIR) (chemical bonds) and secondary ion mass spectrometry (SIMS) (nitrogen distribution). These films have been used as gate insulators in nMOSFETs and MOS capacitors. NMOSFET electrical characteristics, such as field effect mobility between $390 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ and $530 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, and sub-threshold slope between $70 \text{ mV}/\text{decade}$ and $150 \text{ mV}/\text{decade}$, were obtained. MOS capacitors were used to obtain capacitance-voltage (C-V) and current-voltage (I-V) measurements. The Equivalent Oxide Thickness (EOT) of the films were obtained from C-V curves, resulting in values between 2.9nm and 15.7nm . SiO_xN_y gate insulators with EOT between 2.9nm and 4.3nm have presented gate leakage current densities between $4.5\text{mA}/\text{cm}^2$ and $50\text{nA}/\text{cm}^2$.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por tornar tudo possível.

Ao professor Diniz, pela amizade, excelente orientação e total apoio na realização do trabalho.

Ao professor Jacobus pela oportunidade de iniciar o trabalho.

A todos técnicos e funcionários do CCS, que contribuíram com o trabalho.

Ao pessoal do LPD-IFGW/Unicamp.

A Cláudia pelas corrosões no plasma.

A Mara pelas limpezas RCA e fotograções.

Ao Godoy pelas oxidações e deposições de alumínio.

Ao Eudócio pelas implantações de nitrogênio.

Ao Ricardo pelas deposições de Si-Poli.

Ao pessoal do LME-LSI/USP pelas medidas de FTIR e elipsometria.

Aos meus amigos Pablo, Leandro, Leo, Gleison e Roberto e todos os outros pela amizade e companhia durante todo o trabalho.

A CAPES pelo suporte financeiro.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram com o trabalho.

Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes entidades:

- CAPES
- CCS/Unicamp
- DSIF/Unicamp
- IFGW/Unicamp

Sumário

1-INTRODUÇÃO.....	1
1.1-OBJETIVO.....	2
1.2-MOTIVAÇÃO.....	3
1.3- OXINITRETO DE SILÍCIO E A IMPLANTAÇÃO DE ÍONS.....	3
1.4- PROCESSOS CONVENCIONAIS PARA A OBTENÇÃO DE OXINITRETOS DE SILÍCIO.....	4
1.4.1- NITRETAÇÃO TÉRMICA CONVENCIONAL DE FILMES DE ÓXIDO DE SILÍCIO	4
1.4.2 -PROCESSAMENTO TÉRMICO RÁPIDO.....	5
1.4.3- PROCESSO DE DEPOSIÇÃO A PARTIR DA FASE VAPOR (CVD) DOS FILMES DE SiO _x N _y	5
1.4.4- DEPOSIÇÃO CVD ASSISTIDA POR PLASMA REMOTO ECR.....	7
1.4.5- DEPOSIÇÃO CVD ASSISTIDA POR PLASMA REMOTO COM FONTE DE MICRO- ONDAS (MWRP).....	7
1.4.6- FILMES DE OXINITRETOS DE SILÍCIO OBTIDOS POR PLASMAS DE ALTA DENSIDADE DE N ₂ O, N ₂ O + O ₂ , N ₂ O + N ₂ E N ₂ + O ₂	7
1.4.7- FILMES DE NITRETOS E/OU OXINITRETOS DE SILÍCIO OBTIDOS POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA.....	8
2-PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	10
2.1-INTRODUÇÃO.....	10
2.2 -EXPERIMENTAL - PRIMEIRA PARTE.....	10
2.2.1-DESCRIÇÃO DAS ETAPAS DO PROCESSO nMOSFET.....	10
2.3- EXPERIMENTAL - SEGUNDA PARTE.....	16
2.3.1- GRUPOS DE AMOSTRAS.....	16
2.3.2 - DESCRIÇÃO DAS ETAPAS DE PROCESSO.....	18
3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	23
3.1- INTRODUÇÃO.....	23
3.2- CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	23
3.2.1- ELIPSOMETRIA.....	23
3.2.2- MEDIDAS DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO DO INFRA- VERMELHO.....	27
3.2.3- MEDIDAS DE ESPECTROMETRIA DE MASSA DO ÍON SECUNDÁRIO (SIMS).....	29
3.3- CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	30
3.3.1- MEDIDAS DE CORRENTE VERSUS TENSÃO.....	30

3.3.2- MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA VERSUS TENSÃO.....	38
4. CONCLUSÕES.....	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48
ANEXO.A- DISPOSITIVOS M.O.S. (METAL-OXIDO-SEMICONDUCTOR).....	51
A.1.CAPACITOR M.O.S.- INTRODUÇÃO.....	51
A.2-CAPACITOR MOS- CARACTERÍSTICA C-V.....	53
A.2.1- CARGAS NO ÓXIDO DE SILÍCIO.....	59
A.2.1.1 - Q_m - CARGAS MÓVEIS.....	59
A.2.1.2 - Q_{it} - CARGAS CAPTURADAS NA INTERFACE SiO_2/Si	60
A.2.1.3- Q_f - CARGAS FIXAS.....	60
A.2.1.4- Q_{ot} - CARGAS CAPTURADAS NO ÓXIDO.....	61
A.3-DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA SÉRIE (R_s).....	61
A.4- DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGAS EFETIVAS NA ESTRUTURA SiO_2/Si	63
A.4.1- PROCEDIMENTO - DETERMINAÇÃO DE Q_o/q	64
A.4.1.1- MÉTODO RECURSIVO DE OBTENÇÃO DE Q_o/q	64
ANEXO.B-ELIPSOMETRIA.....	67
B.1- INTRODUÇÃO.....	67
B.2-FORMULAÇÃO MATEMÁTICA.....	67
B.2.1- PRINCÍPIOS FÍSICOS.....	67
B.2.2-TEORIA MACROSCÓPICA (EQUAÇÕES GERAIS).....	67
B.2.3- SISTEMA DE TRÊS FASES.....	69
B.3- O ELIPSÔMETRO.....	70
ANEXO.C- MEDIDAS FTIR.....	73
C.1- INTRODUÇÃO.....	73
C.2- ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO IR.....	74
C.3. MODOS DE VIBRAÇÃO STRETCHING, BENDING E ROCKING	74
C.4- APLICAÇÃO DA TÉCNICA EM FILMES ISOLANTES DE ÓXIDO DE SILÍCIO.....	75
ANEXO.D- ESPECTROMETRIA DE MASSA DO ÍON SECUNDÁRIO (SIMS).....	77
D.1- INTRODUÇÃO.....	77
D.2- FATORES COMPLICADORES DA MEDIDA SIMS.....	78
D.3- SISTEMA DE DETECÇÃO/SENSIBILIDADE.....	78
D.4- FEIXE IÔNICO PRIMÁRIO.....	78
D.5- PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS.....	79

Lista de Símbolos

V_{DS} - tensão de dreno;
 I_G - corrente de porta;
 I_D - corrente de dreno;
 V_{GS} - tensão de porta;
 g - transcondutância;
 g_M - transcondutância máxima;
 V_T - tensão de limiar;
 J_G - densidade de corrente de porta;
 μ - mobilidade no canal;
 μ_M - mobilidade máxima no canal;
 η - índice de refração;
 λ - comprimento de onda;
 S - inclinação da curva $\log I_D \times V_{GS}$;
 τ - tempo ótimo de sinterização;
 L - comprimento de canal;
 L_{eff} - comprimento de canal efetivo;
 W - largura de canal;
Si-poli - silício policristalino;
 Q_o/q - densidade de carga efetiva no óxido;
 ϵ_{ox} - constante dielétrica ou permissividade elétrica do óxido;
 ϵ_o - permissividade elétrica do espaço livre;
 ϵ_{si} - permissividade elétrica do silício;
 R_S - resistência série;
 V_{FB} - tensão de banda plana;
 t_{on} - espessura medida por elipsometria;
 E_c - energia do limite inferior da banda de condução;
 E_{FS} - energia do nível de Fermi no semiconductor tipo-p;
 E_{FM} - energia do nível de Fermi no metal;
 E_v - energia do limite superior da banda de valência;
 E_i - energia do nível de Fermi no semiconductor intrínseco;
 $E_g = E_c - E_v$ - magnitude da energia da banda proibida;
 E_{vac} - energia de referência no nível de vácuo;
 ϕ_M - função trabalho do metal;
 ϕ_S - função trabalho do semiconductor;
 χ_s - afinidade eletrônica do semiconductor;
 χ_{ox} - afinidade eletrônica do óxido;
 ψ_s - potencial de superfície do semiconductor;
 $\psi_f = (E_i - E_{FS})/q$ - potencial de Fermi.;
 W_d - largura da região de depleção;
 C_{max} - capacitância máxima;
 C_{min} - capacitância mínima;
 C_{sd} - capacitância da região de depleção;

C_{ma} – capacitância medida na região de acumulação;
 C_c – capacitância corrigida;
 G_{ma} – condutância medida na região de acumulação;
 t_{ox} – espessura equivalente ao óxido de silício;
 C_{ox} – capacitância no óxido;
Si-poli – silício-policristalino;
Ti – titânio;
Cu – cobre.

Lista de Abreviações

MOS – metal-óxido-semicondutor;
MOSFET – metal-óxido-semicondutor, transistor de efeito de campo;
CMOS – complementar MOS;
MIS – metal-isolante-semicondutor;
CTO – oxidação térmica convencional;
CTA – recozimento térmico convencional;
RTO – oxidação térmica rápida;
RTP – processo térmico rápido;
RTN – nitretação térmica rápida;
RTA – recozimento térmico rápido;
EOT – espessura equivalente ao óxido de silício;
SIMS – espectrometria de massa do íon secundário;
FTIR – espectrometria de absorção do infra-vermelho;
CVD – deposição em fase vapor.

1-INTRODUÇÃO

Esta dissertação de mestrado foi subdividida em duas seções. A primeira, em capítulos, descreve o trabalho executado. A segunda, em anexos, apresenta os modelos teóricos envolvidos e as técnicas de medidas utilizadas. A seguir apresenta-se uma descrição sumária dos tópicos que compõe a dissertação.

CAPÍTULOS

1-INTRODUÇÃO, que apresenta o objetivo a motivação, os processos convencionais de nitretação e a nitretação obtida por implantação;

2-PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL, apresenta as seqüências de fabricação e a descrição das etapas de processo;

3-CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELÉTRICA DOS OXINITRETOS, que apresenta os resultados e discussões sobre as medidas de espectrometria de massa de íons secundários (SIMS), de espectrometria de absorção do infra-vermelho (FTIR), de elipsometria, de capacitância versus tensão (C-V) e corrente versus tensão (I-V);

4- CONCLUSÕES, que apresenta um resumo e conclusões dos resultados de caracterização sobre as estruturas dos oxinitretos, as perspectivas futuras e referências bibliográficas.

ANEXOS

A- ESTRUTURA M.O.S., que apresenta um breve histórico sobre a tecnologia MOS e um estudo sobre os capacitores MOS, a característica C-V, as cargas no óxido e na interface, a resistência série do capacitor e o método recursivo para determinação de cargas efetivas no filme;

B- ELIPSOMETRIA, que apresenta a teoria básica da elipsometria e o método para determinação dos parâmetros elipsométricos;

C- FTIR, que apresenta a teoria básica da espectrometria de absorção do infravermelho utilizando um sistema FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*);

D- SIMS, que apresenta a teoria básica da espectrometria de massa do íon secundário e discute sobre alguns fatores principais da medida SIMS.

1.1-OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo a obtenção e a caracterização de filmes finos e ultra finos de oxinitretos de silício (SiO_xN_y). Estes filmes apresentam maiores constantes dielétricas do que o dióxido de silício (SiO_2), que é o dielétrico mais utilizado nas portas de dispositivos com estrutura Metal-Óxido-Semicondutor (MOS). Alta constante dielétrica (*high K*) permite que isolantes de porta com espessuras menores que 5nm, exigidas para os atuais dispositivos com tecnologia ULSI (*Ultra Large Scale Integration*), apresentem reduzida corrente de fuga por tunelamento através do dielétrico, o que otimiza o desempenho destes dispositivos. Assim, estes filmes com *high K* estão sendo testados como isolantes de porta substitutos do SiO_2 . Os filmes finos e ultra finos de oxinitretos de silício (SiO_xN_y) são fabricados através da implantação de íons moleculares de nitrogênio N_2^+ em substratos de silício com processos posteriores de oxidações térmica convencional (CTO – *Conventional Thermal Oxidation*) ou térmica rápida (RTO – *Rapid Thermal Oxidation*).

Os filmes serão caracterizados por elipsometria (espessura e índice de refração), por espectrometria de absorção do infra-vermelho (FTIR) (ligações químicas) e por espectrometria de massa do íon secundário (SIMS) (distribuição de nitrogênio). A caracterização elétrica será executada em capacitores MOS por medidas de capacitância x tensão (C-V) (espessura e densidade de carga efetiva no isolante), corrente x tensão (I-V) (corrente de fuga) e em transistores nMOSFETs por medidas de transcondutância (g_M), extraídas das curvas corrente de dreno (I_D) versus tensão de porta (V_{GS}), e de inclinação (*slope(S)*) da curva $\log I_D$ x V_{GS} na região de sub-limiar (sub- V_t). Para aplicação como dielétrico ultra-fino de porta dos atuais transistores com estrutura MOS, os filmes deverão apresentar espessuras entre 2 nm (ultra-finos) e 20 nm (finos), ligações Si-O e Si-N que confirmam a formação do SiO_xN_y , baixa densidades de corrente de fuga de aproximadamente $10\text{nA}/\text{cm}^2$, transcondutância a mais alta possível e *slope* menor que $150\text{mV}/\text{década}$.

1.2-MOTIVAÇÃO

Desde o descobrimento do efeito transistor em 1947 e do desenvolvimento do processo planar para confecção de CI's (Circuitos Integrados) em 1959, a microeletrônica apresentou uma evolução tecnológica inigualável em qualquer outra área, apresentando um crescimento de mercado de aproximadamente 16% anuais em média durante as quatro décadas de sua vida [1]. Este desenvolvimento cresce à medida que aumentam os níveis de integração e de complexidade dos dispositivos e circuitos eletrônicos com dimensões submicrométricas evoluindo para nanométricas, tornando os dispositivos cada vez mais rápidos, confiáveis e com baixo custo de produção. Atualmente a tecnologia da microeletrônica está sendo aplicada não só em dispositivos e circuitos integrados mas também em estruturas e circuitos fotônicos, dispositivos tipo microssensores e microatuadores, estruturas e dispositivos de micromecânica, estruturas para biologia e placas de circuitos impressos [1]. Devido a esta evolução vários processos vem sendo estudados como a obtenção de filmes isolantes ultra-finos, que são fundamentais na fabricação dos transistores com estrutura MIS (Metal Isolante Semicondutor) [2].

O estudo de novos materiais, tais como os isolantes de porta com altas constantes dielétricas (*high K*), é uma das principais exigências para o desenvolvimento da tecnologia CMOS (*Complementary MOS*) com dimensões de canal menores que 100nm. Isolantes com *high-K* podem apresentar valores de constante dielétrica entre 4 e 80, que são maiores que o valor de 3.9 do óxido de silício (SiO_2). Esta característica pode reduzir o efeito da corrente de fuga por tunelamento apresentado por isolantes de porta de SiO_2 , com espessuras ultra-finas menores que 10nm. O oxinitreto de silício (SiO_xN_y) é o material alternativo mais usado atualmente [2-5,64,65], mas isolantes com elementos metálicos, tais como o Al_2O_3 , o AlN, o La_2O_3 , o Ta_2O_5 , o HfO_2 e o TiO_2 , vêm sendo pesquisados como novas alternativas na substituição do SiO_2 [6-9]. Portanto, este trabalho visa a obtenção e a caracterização de filmes finos e ultra finos de oxinitretos de silício (SiO_xN_y), que são materiais *high K* alternativos para substituição do óxido de silício. Com os dados das análises dos filmes de oxinitreto de silício, será possível otimizar os parâmetros de processo e comparar as qualidades das estruturas formadas, mostrando a viabilidade de utilização destes materiais como isolante de porta dos atuais dispositivos eletrônicos.

1.3- OXINITRETO DE SILÍCIO E A IMPLANTAÇÃO DE ÍONS

Estudos recentes [2-5,64,65] indicam que os oxinitretos de silício apresentam melhores propriedades dielétricas do que o dióxido de silício, podendo ser utilizados com vantagem nos dispositivos eletrônicos e circuitos integrados ULSI. Os filmes finos de SiO_xN_y servem como máscara em oxidações seletivas, como barreira nos processos de dopagem, e como dielétrico de porta em transistores de efeito de campo MOSFET, pois apresentam maior constante dielétrica, maior resistência à radiação e menor deslocamento da tensão limiar do que os filmes de óxido de silício [2-5,66]. Além disso, determinadas composições de oxinitretos dificultam a movimentação de impurezas como os metais pesados e alcalinos (o íon Na^+ , por exemplo), a migração de dopantes dos filmes de poli-silício dopado ao substrato de silício, e possuem características que não se deterioram sob as condições de tensão e de radiação ionizante que ocorrem nos vários processos utilizados na fabricação dos dispositivos semicondutores [2-5]. Estas propriedades dielétricas são devidas à presença de nitrogênio na

região da interface isolante/semicondutor, que substitui as ligações SiO_x tensionadas por ligações Si-N estáveis, reduzindo a tensão mecânica na região de transição da interface. No entanto, uma alta concentração de nitrogênio ($> 1\%$ atômico) no filme de oxinitreto pode ocasionar um aumento das cargas armadilhadas na interface, devido a átomos neutros de nitrogênio que atuam como centros de espalhamento, deteriorando a qualidade dielétrica do filme [6].

Neste contexto, os filmes finos e ultra finos de oxinitreto de silício com baixa concentração de nitrogênio estão assumindo um importante papel nas estruturas dos dispositivos com dimensões submicrométricas [10-18]. Neste trabalho estuda-se a síntese destes filmes através da implantação de íons N_2^+ . Este processo apresenta vantagens em relação aos outros processos convencionais de obtenção do oxinitreto, pois proporciona um controle preciso da concentração (ou dose) e da distribuição do nitrogênio introduzido na estrutura isolante/semicondutor. Além disso, permite a minimização das contaminações, pois as implantações são feitas em alto vácuo (em torno de 10^{-8} Torr) e em temperatura ambiente, o que minimiza a geração de partículas na câmara de processo e a carga térmica (*thermal budget*) sobre o substrato [19,20]. Um processo posterior à implantação de íons de nitrogênio, como a oxidação térmica rápida (RTO) e convencional (CTO), pode formar oxinitretos de alta qualidade dielétrica [15-18,20]. A oxidação RTO também reduz o *thermal budget* sobre as lâminas, pois são executadas em altas temperaturas em torno de 1000°C , mas com tempos curtos menores que 1 min. O aumento dos níveis de integração e da complexidade dos atuais dispositivos e circuitos eletrônicos com dimensões submicrométricas exige tecnologias, que possibilitem reduzido *thermal budget* sobre as lâminas. Algumas destas tecnologias serão estudadas neste trabalho, pois pretende-se adicionar as vantagens da implantação de íons de nitrogênio com as das oxidações térmicas para formar filmes ultra-finos de oxinitreto de silício para dielétrico de porta de transistores com estrutura Metal-Isolante-Silício (MOS).

1.4- PROCESSOS CONVENCIONAIS PARA A OBTENÇÃO DE OXINITRETOS DE SILÍCIO

A obtenção de filmes de SiO_xN_y apresenta problemas de controle de qualidade associados aos processos e aos materiais utilizados no processamento. Nas aplicações em circuitos ULSI de dimensões submicrométricas, estes problemas de controle de qualidade aumentam, pois severas limitações são impostas em relação às concentrações de impurezas e defeitos cristalográficos, composição do filme, controle de temperatura do processo e geração de partículas pelo processo. Vários processos são utilizados na nitretação, entre os quais se destacam: a nitretação térmica convencional [21-23] e a nitretação térmica rápida (RTN) [13-14] de filmes de óxido de silício, e o processo por deposição química a partir da fase vapor (CVD) [10,24,16].

1.4.1- NITRETAÇÃO TÉRMICA CONVENCIONAL DE FILMES DE ÓXIDO DE SILÍCIO.

No processo de nitretação térmica convencional de uma camada de óxido de silício converte-se o SiO_2 em SiO_xN_y ao se expor o substrato a um ambiente com amônia (NH_3) em

alta temperatura ($> 1000^{\circ}\text{C}$). Na estrutura destes filmes pode-se incorporar uma determinada quantidade de hidrogênio proveniente da dissociação do gás amônia [22]. Esse hidrogênio ativo pode gerar cargas fixas positivas localizadas na interface Si-SiO₂, que causam deslocamentos da tensão de banda plana nas medidas C-V.

No gás amônia, a maior impureza existente é a água, que pode-se incorporar na estrutura do filme. A tendência da água é evitar a dissociação do SiO₂, inibindo a conversão de SiO₂ em oxinitreto ou nitreto, causando variações na composição do filme, especialmente nas interfaces e superfícies, afetando significativamente as propriedades óptica e elétrica. Processos posteriores de recozimento em ambiente de N₂ podem reestruturar a camada isolante crescida, diminuindo o hidrogênio residual e a densidade de defeitos.

O equipamento e os materiais utilizados no processamento podem contribuir com uma significativa quantidade de metais pesados e alcalinos. Esta combinação de contaminantes, em forma de íons móveis, alteram as propriedades elétricas do filme. Os metais pesados e alcalinos provêm dos tubos de quartzo, dos filmes de metalização e das próprias amostras [21]. Os processos térmicos de nitretação exigem alta temperatura ($> 1000^{\circ}\text{C}$) e tempo do processo longo > 1 h, tornando difícil o controle da composição atômica do filme de oxinitreto (SiO_xN_y) e da concentração de nitrogênio na interface do oxinitreto de silício e do substrato de silício [10]. No entanto, tomando-se as devidas precauções e utilizando-se ambientes de N₂O ou NO, ao invés de amônia, o processo de nitretação térmica produz filmes de oxinitreto de boa qualidade [14].

1.4.2 -PROCESSAMENTO TÉRMICO RÁPIDO (RTP-Rapid Thermal Processing)

No processamento térmico rápido (RTP), substratos individuais colocados em uma câmara de processo são expostos a uma fonte radiante de energia e aquecidos a temperaturas altas ($> 800^{\circ}\text{C}$) ou baixas (entre 350°C e 550°C) por curtíssimos intervalos de tempo (entre 1 e 120 segundos). As fontes riantes podem ser lâmpadas halógenas, lâmpadas de arco-de-plasma, susceptores de grafite ou feixe de elétrons. Utilizam-se O₂, N₂O, NO, NH₃, N₂ ou H₂, para se executar etapas de oxidação térmica rápida (RTO), nitretação térmica rápida (RTN) de óxidos de silício ou de substrato de silício, e recozimento térmico rápido (RTA) de camadas implantadas, de filmes isolantes ou de contatos metálicos de dispositivos semicondutores.

Obtém-se filmes de SiO_xN_y por recozimento rápido do SiO₂ em ambiente de amônia (NH₃), de óxido nítrico (N₂O) ou de óxido nítrico (NO), com uma camada rica em nitrogênio na superfície do SiO₂ e na interface SiO₂/Si [13]. O RTP tem a vantagem de permitir, pela alteração dos gases ambientais, a rápida execução de etapas de processo RTO (oxidação térmica rápida) e RTN (nitretação térmica rápida), sequencialmente, na mesma câmara de processo, sem manipulação da amostra em tratamento. Pode-se, também, reoxidar os óxidos já nitretados, formando camadas de ONO (oxinitreto-reoxidado), através de ciclos sequenciais de RTO/RTN/RTO. Assim, o RTP permite a formação de filmes com grande variedade de composições. Em fornos térmicos, este procedimento torna-se difícil, devido aos longos intervalos de tempo envolvidos nos processos [13]. O RTP não produz um filme de espessura uniforme e não permite um controle preciso da concentração de nitrogênio nos filmes.

1.4.3- PROCESSO DE DEPOSIÇÃO A PARTIR DA FASE VAPOR (CVD - *Chemical Vapor Deposition*) DOS FILMES DE SiO_xN_y

Os filmes de oxinitreto (SiO_xN_y) e de nitreto (Si_3N_4) de silício servem como máscara para corrosão de Si na fabricação de microestruturas, como máscara nas deposições seletivas de metais, como barreira nos processos de dopagem, como máscara para *etching* auto-alinhado e na epitaxia seletiva, e como camada de passivação de superfícies de isolamento entre regiões ativas de transistores HBT (*Heterojunction Bipolar Transistor*), MESFET (*Metal Semiconductor Field Effect Transistor*) e MISFET (*Metal Insulator Semiconductor Field Effect Transistor*). Os filmes depositados por CVD, que empregam baixa temperatura de processamento ($T \leq 800^\circ\text{C}$), vem apresentando excelentes qualidades dielétricas, comparáveis aos filmes obtidos por oxidação e/ou nitretação térmicas convencionais [10, 16].

No processo CVD, o filme sólido é formado a partir da reação de uma mistura de gases, que contêm os elementos que compõe o filme a ser depositado em um substrato. Esta reação, que é induzida pela temperatura e pode ser assistida por plasma ou por fótons, ocorre sobre o substrato aquecido. Existem, basicamente, cinco tipos de reatores CVD [16]:

- No sistema de **LPCVD térmico**, que é um reator do tipo forno convencional aquecido por resistência elétrica, a deposição dos filmes sólidos é executada através da energia térmica fornecida pela resistência aos reagentes gasosos em temperaturas de aproximadamente 800°C e em baixa pressão (0,25 a 2,0 Torr). Neste tipo de reator toda a câmara de processo é aquecida [24].

- No sistema **RTCVD** (*Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition*), substratos individuais colocados em uma câmara de processo são expostos à uma fonte radiante, como lâmpadas halógenas, e rapidamente aquecidos em altas temperaturas ($>800^\circ\text{C}$). A deposição é executada através da reação dos gases reagentes na superfície do substrato aquecido [11].

- No sistema **PCVD** (*Photo CVD*), a deposição é executada pela exposição do substrato a fótons provenientes de LASER ou fonte de UV, que auxiliam na reação dos gases reagentes [10];

- No sistema **PECVD** (*Plasma Enhanced CVD*) emprega-se a tecnologia CVD auxiliada por plasma (gás parcialmente ionizado), que facilita a reação dos gases reagentes na região do substrato e é executada em temperaturas mais baixas ($\approx 500^\circ\text{C}$) que as exigidas por CVD térmico e RTCVD. O substrato fica imerso no plasma pois efetua-se a descarga elétrica na região de deposição, ionizando-se todos os gases que participam do processo. Portanto, o substrato fica exposto à radiação produzida pelo plasma [10, 16].

- No sistema **RPCVD** (*Remote Plasma CVD*) emprega-se a tecnologia CVD com plasma remoto em que a deposição também é auxiliada por plasma mas, neste caso, efetua-se a descarga elétrica em região afastada da região do substrato (plasma remoto). Ionizam-se somente parte dos reagentes, que são misturados com outros gases do processo e transportados para a região de deposição [10, 16].

Os dois últimos reatores, PECVD e RPCVD, empregam a tecnologia plasma-CVD. Na tecnologia plasma-CVD, o sistema RPCVD apresenta as seguintes vantagens sobre o PECVD:

- O substrato não fica sujeito ao bombardeamento dos íons, o que ocorre nos sistemas PECVD, pois, a descarga, que produz o plasma, é estabelecida em região distante da região de deposição. O bombardeamento iônico pode gerar cargas de interface nos filmes isolantes e danificar a superfície do substrato semiconductor, degradando as características dos dispositivos [10, 16].

- A ionização, em região afastada do substrato, é executada em um ou mais gases do processo, sendo independente dos demais, o que tem permitido uma taxa maior de deposição e uma redução na temperatura e/ou tempo de processamento em relação aos processos executados em reatores PECVD e em fornos térmicos convencionais de oxidação e nitretação [10, 16].

- A estequiometria dos filmes isolantes de SiO_2 e de Si_3N_4 depositados por RPCVD é semelhante à obtida por filmes crescidos termicamente em fornos convencionais. Os filmes obtidos por PECVD apresentam estequiometria diferente dos filmes formados termicamente, pois, neste processo ocorre incorporação de subprodutos da reação, como o hidrogênio, que torna o filme poroso, de baixa densidade e com baixas qualidades dielétricas [16].

Portanto, a técnica RPCVD tem demonstrado ser mais eficiente do que a técnica PECVD, suprimindo as deficiências na qualidade do filme obtido por plasma direto [16].

As principais vantagens do processo LPCVD térmico são: temperaturas de processamento baixas e excelente uniformidade dos filmes [24].

1.4.4- DEPOSIÇÃO CVD ASSISTIDA POR PLASMA REMOTO ECR (*Electron Cyclotron Resonance*)

Nas câmaras de sistemas ECR, estabelece-se uma condição de ressonância dos elétrons no plasma remoto ao se utilizar campos elétricos com frequências de microondas (GHz), campos magnéticos estáticos (≈ 875 Gauss) e baixas pressões (≈ 1 mTorr). O campo elétrico necessário para se obter a descarga é bastante reduzido [15,16,18,25]. O sistema ECR, com plasma remoto, elimina os íons de alta energia, minimizando a quantidade de defeitos produzidos nas superfícies do substrato semicondutor por radiação, produzem alta densidade de espécies reativas, permitem alta taxa de deposição e possibilitam a deposição de filmes até em temperatura ambiente [25].

1.4.5- DEPOSIÇÃO CVD ASSISTIDA POR PLASMA REMOTO COM FONTE DE MICRO-ONDAS (MWRP - *Micro Wave Remote Plasma*)

Nas câmaras de sistemas MWRP, estabelece-se o plasma remoto ao se utilizar campos elétricos com frequências de microondas (GHz) e pressões de aproximadamente 1 Torr [16,17]. O sistema com fonte de micro-ondas (MW), com plasma remoto (RP), similar ao sistema ECR, também elimina os íons de alta energia, minimizando a quantidade de defeitos produzidos nas superfícies do substrato semicondutor por radiação, produzem alta densidade de espécies reativas, permitem alta taxa de deposição e possibilitam a deposição de filmes em temperatura de 300°C [25]. A diferença básica entre os sistemas ECR e MWRP, que geram o plasma remoto por fontes de micro-ondas, é que o primeiro utiliza o movimento ordenado dos elétrons acelerados pela ressonância ciclotrônica, devido à presença do campo magnético. Este movimento ordenado aumenta as colisões entre as moléculas dos gases e estabelece um plasma mais denso que o sistema MWRP, onde não há um campo magnético auxiliar para orientar o movimento dos elétrons livres no plasma remoto. Como o plasma do sistema

MWRP não é tão denso quanto o plasma ECR, os processos executados neste sistema são feitos em temperaturas maiores que a ambiente, próximas de 300⁰C [16].

1.4.6- FILMES DE OXINITRETOS DE SILÍCIO OBTIDOS POR PLASMAS DE ALTA DENSIDADE DE N₂O, N₂O + O₂, N₂O + N₂ E N₂ + O₂

Filmes de oxinitreto de silício podem ser obtidos por oxidação de substratos de silício por plasmas de alta densidade com misturas gasosas de N₂O, N₂O + O₂, N₂O + N₂ e N₂ + O₂ [15-18]. Este processo de oxidação direta do Si por plasmas com estas misturas gasosas, como fonte de O e N, sem a presença da silana - SiH₄ e do tetraetilortosilicato - TEOS (Si(OC₂H₅)₄), é uma maneira encontrada para a formação de filmes SiO₂ e SiO_xN_y utilizando-se as vantagens de sistemas de plasma remoto de alta densidade, como o ECR e o MWRP, apresentadas nos itens 1.4.4 e 1.4.5, respectivamente, e eliminando-se os problemas de incorporação de subprodutos de H e C. Os filmes crescidos a partir da ionização de N₂O, N₂O + O₂, N₂O + N₂ e N₂ + O₂ podem apresentar ligações Si-O e Si-O-N [15-18]. A incorporação de baixa concentração de N em filmes de SiO₂ torna suas propriedades elétricas ainda melhores; campos de ruptura maiores e baixa concentração de estados de interface [15-18]. Além disso, são oxidações executadas em temperaturas baixas, menores que 350⁰C, o que reduz a tensão (*stress*) térmica sobre os substratos.

1.4.7- FILMES DE NITRETOS E/OU OXINITRETOS DE SILÍCIO OBTIDOS POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA

Filmes de nitreto de silício podem ser obtidos por implantação de íons de nitrogênio em substratos de silício [23,26].

Basicamente, o processo de implantação iônica ocorre pela penetração de íons acelerados de determinadas espécies em um alvo (substrato). Esse processo é utilizado na formação de camadas enterradas de materiais isolantes (óxidos e nitretos de silício) e como técnica de dopagem na fabricação de dispositivos eletrônicos. Pode-se controlar precisamente [20]:

- A concentração ou dose da espécie implantada, pela corrente de íons que flui pelo alvo;
- A profundidade média de penetração, pela energia fornecida aos íons;
- A espécie química dos íons implantados, pela seleção por um espectrômetro de massa;
- O perfil de uma determinada distribuição de íons implantados, pelas diversas implantações subsequentes;
- A uniformidade da implantação, pelo controle automático da varredura do feixe iônico sobre o alvo;
- O ajuste da tensão de chaveamento de transistores MOS (metal-óxido-semicondutor), pela implantação de dopantes do tipo n ou p na região do canal;
- A minimização dos contaminantes na câmara de processo, pela execução do processamento em temperatura ambiente e em alto vácuo (10⁻⁸ Torr).

O processo de implantação tornou-se importante na fabricação de dispositivos MOS com dimensões submicrométricas, devido ao controle preciso do perfil de dopagem, pela mínima redistribuição dos dopantes na temperatura de recozimento ($\approx 850^{\circ}\text{C}$), que é necessário após a implantação para reconstituição da rede cristalina, uniformidade da camada implantada e a minimização das contaminações.

Muitos trabalhos foram realizados na década de 70, detalhando os efeitos da implantação iônica de nitrogênio no substrato de silício, para energia de feixe de íons entre 1 keV e 1 MeV, e para doses entre 10^{12} e 10^{18} íons [10].

Até meados dos anos 80, a pesquisa da implantação de íons de nitrogênio em substratos de silício concentra-se principalmente em duas áreas: a formação de camadas enterradas de nitreto para a isolação dielétrica (com dose $> 10^{17}$ íons/cm² e energia do feixe > 100 keV), e a formação de camadas superficiais de nitreto estequiométrico (com dose em torno de 10^{17} íons/cm² e energia do feixe < 5 keV) e não estequiométrico (com dose entre 10^{15} íons/cm² e 10^{16} íons/cm² e energia do feixe entre 10 keV e 200 keV), utilizadas em processos de oxidação seletiva [10]. Por outro lado, íons de nitrogênio N_2^+ foram implantados através de óxidos térmicos de silício, com espessura de 0.2 μm , para melhorar a resistência deste filme à radiação ionizante [20].

Várias espécies de íons, entre elas o nitrogênio, foram implantadas em filmes de SiO_2 , com espessura entre 50 μm e 85 μm , com energias e com doses dos feixes iônicos entre 10 keV e 55 keV e $< 2 \times 10^{12}$ íons/cm², respectivamente, provocando a formação de estados na interface SiO_2/Si . Doses altas ($> 10^{16}$ íons/cm²) de implantação de nitrogênio em estruturas poli-silício/ SiO_2/Si aumentam a densidade de cargas efetivas no óxido e diminuem a integridade do óxido fino de porta [27]. Nos meados dos anos 90, pesquisas mostraram que para minimizar a densidade de cargas, as implantações devem ser efetuadas com doses da ordem de 10^{15} íons/cm² para obter baixas concentrações de nitrogênio no filme (entre 1% e 10%), minimizando a densidade de cargas efetivas no óxido [21]. Além disso, as camadas implantadas devem ser reestruturadas por recozimentos térmicos em ambiente inerte, pois doses da ordem de até 10^{12} íons/cm² provocam a formação de cargas armadilhadas na interface [8].

Neste contexto, a proposta deste trabalho é otimizar e detectar os limites de espessura destes oxinitretos de alta qualidade, formados por *Diniz* [20]. Como mencionado anteriormente, os processos escolhidos para a formação do oxinitreto de silício são a implantação de íons de nitrogênio e oxidações térmicas rápidas e convencionais.

2-PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1-INTRODUÇÃO

O trabalho experimental foi dividido em duas partes. Na primeira parte, foi testada a viabilidade dos filmes de oxinitreto de silício, com espessuras entre 5 e 12 nm, como dielétricos de porta de transistores nMOSFETs. A Segunda parte teve como finalidade a obtenção destes filmes com espessuras < 5nm, como dielétricos de capacitores MIS. Para fabricação dos dispositivos utilizaram-se substrato de silício do tipo-p, com resistividades de $\rho = 4.5 \Omega.cm$, com orientação <100>, com aproximadamente 300 μm de espessura e 3” de diâmetro.

2.2 -EXPERIMENTAL - PRIMEIRA PARTE

Foram fabricados transistores nMOSFETs com dimensões de ($L=10\mu m$ x $W=100\mu m$) e capacitores MIS com ($200\mu m$ x $200\mu m$). Na obtenção do isolante de porta foram formados oxinitretos de silício (SiO_xNy) e também (SiO_2) como óxidos de controle. Para estudar a influência do processo de formação dos dielétricos de porta, foram criados seis diferentes grupos de amostras que passaram por etapas sequenciais de implantação, recozimento, oxidação e recozimento. A figura 2.1 ilustra as etapas de processo descritas para obtenção dos transistores.

2.2.1-DESCRIÇÃO DAS ETAPAS DO PROCESSO nMOSFET

a) Limpeza com solução “piranha” + padrão RCA [28]

As lâminas passaram por um processo de limpeza inicial completa na seguinte sequência:

- H_2SO_4/H_2O_2 (4:1) em 80°C por 10 minutos. Esta solução é conhecida como “piranha” e é utilizada para remover principalmente compostos orgânicos grosseiros presentes na superfície das lâminas de silício;
- HF/H_2O (1:10) em temperatura ambiente por 10 segundos. Esta solução remove o óxido nativo da superfície do silício;
- $NH_4OH/H_2O_2/H_2O$ (1:1:5) em 80°C por 10 minutos. Esta solução remove compostos orgânicos e dissolve os íons alcalinos (Na,K) e hidróxidos de Fe^{+3} , Al^{+3} e Mg^{+3} das superfícies dos substratos;
- $HCl/H_2O_2/H_2O$ (1:1:5) em 80°C por 10 minutos. Esta solução remove a gordura e os metais do grupo IB e IIIB (Cu, Ag, Zn, Cd);
- HF/H_2O (1:10) em temperatura ambiente por 10 segundos.

Entre uma etapa e outra, as lâminas de silício foram enxaguadas com água deionizada (18 $M\Omega.cm$) durante 3 minutos e após realizadas todas as etapas, secas com nitrogênio.

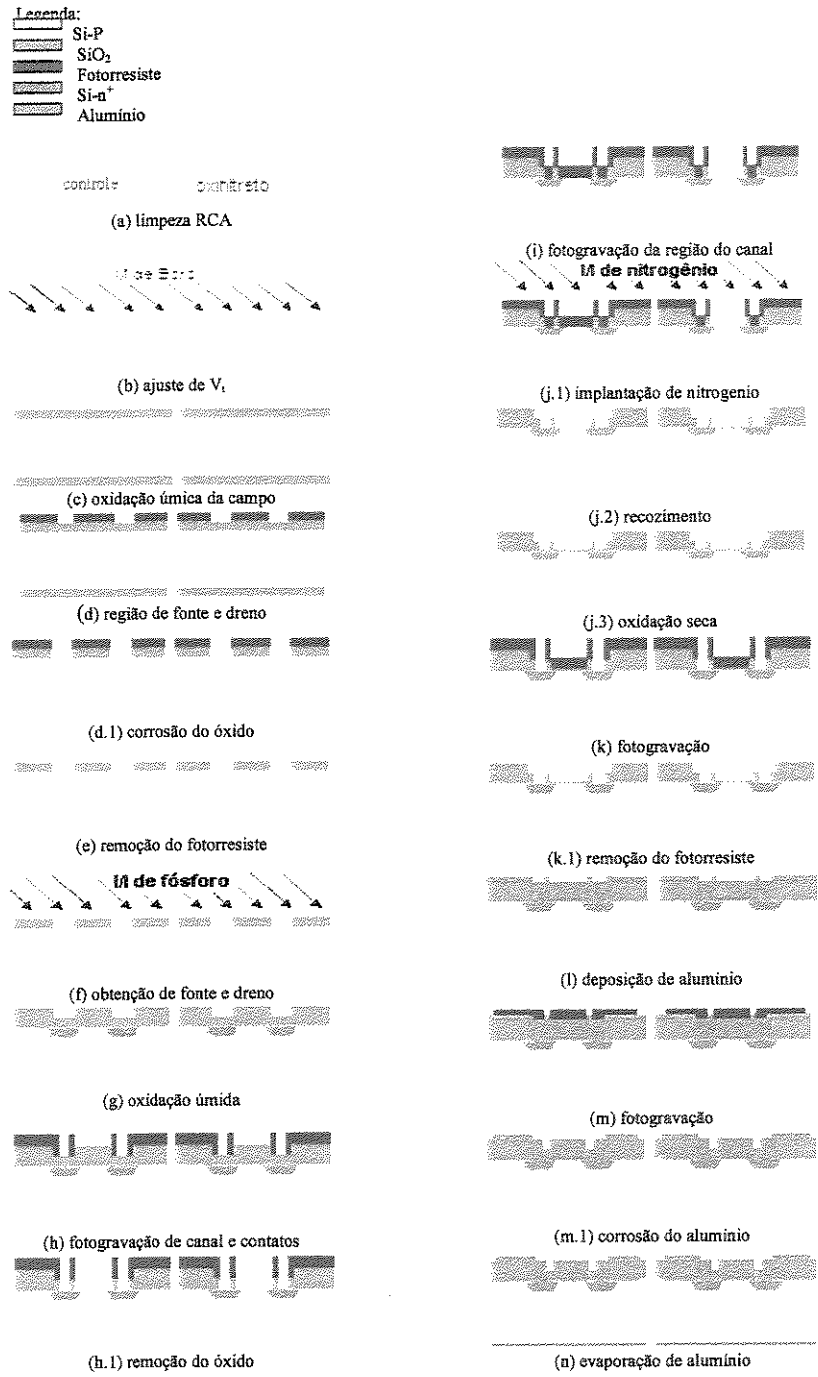


Fig. 2.1-Fabricação dos transistores nMOSFETs com porta de óxido- controle e oxinitreto

b) Ajuste da tensão de limiar (Vt)

Foi feita a implantação iônica de boro para compensar a segregação de boro (presente em substratos de silício tipo-p) no isolante de porta durante as etapas térmicas e garantir o valor esperado da tensão de limiar com os seguintes parâmetros obtidos em [66]:

- implantação de íons $^{11}\text{B}^+$, energia de 65 KeV e dose de $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.
- posicionamento da lâmina no implantador com ângulo de 7° ao feixe incidente para evitar a canalização de íons [20].

Em seguida foi realizada a limpeza padrão RCA + piranha.

c) Oxidação úmida de campo para isolação de dispositivos

A oxidação úmida é realizada colocando-se as lâminas de Si em forno térmico convencional com temperatura de 1000°C e em ambiente de H_2O (vapor) e de O_2 . Esta etapa é executada para formação do óxido de Si de campo, que isola um dispositivo do outro na lâmina. A espessura do óxido obtida foi de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ com o seguinte processo:

Gases: N_2 (1l/min), O_2 (1l/min), H_2O (63 gotas/min)

- entrada no forno em $\text{N}_2 > 3\text{min}$;
- fluxo de N_2 durante 30 minutos;
- fluxo de O_2 durante 10 minutos;
- fluxo de $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ durante 180 minutos;
- fluxo de N_2 durante 10 minutos.
- saída do forno em $\text{N}_2 > 3\text{min}$;

d) Obtenção das regiões de fonte e dreno

Primeiramente foi realizada a fotogração para transferência de padrão da máscara para o óxido através da exposição da lâmina aos raios ultra-violeta emitidos pela fonte UV/400 da fotoalinhadora, da seguinte maneira:

- aplicação do fotorresite AZ1350J (umidade relativa do ar e temperatura ambiente de 45% e 22°C , respectivamente) sobre as amostras e espalhamento por centrifugação em um sistema *spinner* com rotação de 7000 rpm durante um tempo de 30 segundos;
- cura do fotorresiste (pré-Bake) em uma estufa a 98°C durante 30 minutos;
- exposição das amostras com fotorresiste aos raios ultra-violeta durante 26 segundos no modo CP (controle de potência da fotoalinhadora);
- revelação utilizando o revelador MIF312, em solução $\text{H}_2\text{O}/\text{MIF312}$ (1:1) por 45 segundos.

Em seguida fez-se a abertura de janelas (*etch*) (Fig.2.1-d1). A corrosão do óxido foi feita utilizando-se uma solução contendo HF e NH_4F , também chamada de BHF. Esta solução ataca o óxido de silício a uma taxa de aproximadamente $170\text{nm}/\text{min}$.

e) Remoção do fotorresiste + limpeza com solução “Piranha” + RCA

Para remover o fotorresiste sobre o óxido de campo foi utilizada uma limpeza orgânica, que consiste da fervura em acetona durante 10min, seguido de fervura em isopropanol por 10 min e enxágue durante 5 min em água deionizada. Em seguida as lâminas foram limpas com o procedimento mostrado no item 2.2.1-a.

f) Implantação de íons de fósforo para obtenção de fonte e dreno

Após a abertura das regiões de fonte e dreno executou-se uma implantação iônica, realizada em um implantador GA-4204 EATON. Foram implantados íons de Fósforo, para formação de regiões n^+ nas áreas de fonte e dreno. Os parâmetros da implantação iônica são:

- Isótopo $^{31}\text{P}^+$, Energia de 80 keV e dose de $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$;
- Posicionamento da lâmina no implantador com ângulo de 7° ao feixe incidente para evitar a canalização de íons.

g) Recozimento com posterior oxidação úmida

Nesta etapa foi realizado um recozimento térmico pós-implantação para reconstrução das camadas implantadas e ativação de dopantes nas regiões n^+ . A oxidação úmida foi realizada para a formação do óxido na região n^+ de fonte/dreno. Abaixo estão as características do recozimento e da oxidação realizada à temperatura de 1000°C com fluxo de gases de 1 litro por minuto:

- Gases: N_2 (1l/min), O_2 (1l/min), H_2O (63 gotas/min)
- entrada no forno em $\text{N}_2 > 3\text{min}$;
 - fluxo de N_2 durante 20 minutos;
 - fluxo de O_2 durante 5 minutos;
 - fluxo de $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ durante 100 minutos;
 - fluxo de N_2 durante 10 minutos.
 - saída do forno em $\text{N}_2 > 3\text{min}$.

h) Fotografação de canal e contatos

Após a fotografação de canal e de contatos (mesma utilizada no item d), fez-se a remoção do óxido com a solução BHF (Fig.2.1-h1) e em seguida a remoção do fotorresiste com limpeza orgânica quente, finalizando com a limpeza RCA.

i) Fotografação da região de canal para obtenção do dielétrico de porta

Nesta etapa de fotografação foi aberta a região de canal para formação do oxinitreto de porta, da seguinte maneira:

- aplicação do fotorresiste AZ5214E, velocidade do Spinner foi de 4000 rpm com tempo de 40Seg;

- cura do fotorresiste numa placa quente (*hot plate*) com temperatura de 118°C durante 2 minutos;
- exposição em luz ultra violeta do fotorresiste durante 40 segundos no modo CI-II (controle de intensidade da luz UV da fotoalinhadora);
- revelação do fotorresiste sensibilizado com solução reveladora: H₂O/MIF312 (1:1). O tempo de revelação foi de aproximadamente 1 minuto;

j) Obtenção dos dielétricos de porta

Nesta etapa será descrito o processo de formação dos filmes oxinitretos de silício e controle a partir dos seis grupos de amostras que foram criados:

GRUPO (ON14RT9) : grupo de amostras dos oxinitretos formados por implantação de nitrogênio (dose de 1×10^{14} ions/cm², energia 5KeV) e processo térmico rápido de recozimento, oxidação e recozimento em temperatura de 960°C;

GRUPO (ON15RT9) : grupo de amostras dos oxinitretos formados por implantação de nitrogênio (dose de 1×10^{15} ions/cm², energia 5KeV) e processo térmico rápido de recozimento, oxidação e recozimento em temperatura de 960°C;

GRUPO (ON14CT10) : grupo de amostras dos oxinitretos formados por implantação de nitrogênio (dose de 1×10^{14} ions/cm², energia 5KeV) e processo térmico convencional de recozimento, oxidação e recozimento em temperatura de 1000°C;

GRUPO (ON15CT10) : grupo de amostras dos oxinitretos formados por implantação de nitrogênio (dose de 1×10^{15} ions/cm², energia 5KeV) e processo térmico convencional de recozimento, oxidação e recozimento em temperatura de 1000°C;

GRUPO (COCT10) : grupo de amostras de controle formadas por processo térmico convencional de recozimento, oxidação e recozimento em temperatura de 1000°C;

GRUPO (CORT9) : grupo de amostras de controle formadas por processo térmico rápido de recozimento, oxidação e recozimento em temperatura de 960°C.

Sub-etapas:

j.1) Implantação iônica - foram executadas implantações de íons de N₂⁺ com energia do feixe de 5 keV e doses de 1×10^{14} ions/cm² e 1×10^{15} ions/cm². O implantador de íons utilizado nos processos foi o modelo GA4204, fabricado pela EATON CORPORATION, instalado no CCS/UNICAMP. Este equipamento que opera com energias dos feixes de 5 keV a 200 keV (para íons duplamente ionizados a energia máxima pode alcançar 400 keV) e doses de 10^{11} ions/cm² a 10^{18} ions/cm². A energia de aproximadamente 5 keV, para as implantações de íons N₂⁺, foram as mínimas obtidas com feixes iônicos estáveis, em que a corrente do feixe mantém-se praticamente constante por todo o tempo do processo. Na implantação iônica a estabilidade do feixe iônico, que é monitorado pelo integrador de corrente do implantador, garante a uniformidade de implantação e as baixas energias (< 10 keV) garantem implantações rasas, necessárias à obtenção de filmes finos.

j.2) Recozimento pós-implantação - para reconstrução das camadas implantadas e formação das estruturas $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$, foram realizados recozimentos em um forno convencional, em ambiente de N_2 , com temperatura de 1000°C e tempo de 20 minutos e recozimentos térmicos rápidos também em ambiente de N_2 , a uma temperatura aproximada de 960°C por 40 segundos, em um forno RTP de fabricação local [29].

j.3) Oxidação térmica seca - os filmes isolantes foram formados por oxidação térmica convencional, em um forno de marca THERMCO, ambiente com O_2 , temperatura de 1000°C , tempo de 3 minutos, e por oxidação térmica rápida no mesmo forno utilizado durante os recozimentos térmicos rápidos, também em ambiente com O_2 , com temperatura de 960°C e tempo de 40 segundos.

j.4) Recozimento pós-oxidação - nos mesmos fornos de oxidação foram efetuados os recozimentos térmicos convencionais em ambiente de N_2 , a 1000°C em 20 minutos e recozimentos térmicos rápidos, ambiente de N_2 , temperaturas de 960°C e tempo de 40 segundos reestruturando as camadas crescidas por oxidação térmica. Recozimentos com temperaturas maiores do que as utilizadas nas oxidações causam a formação de cargas armadilhadas na interface isolante/semicondutor, degradando a qualidade do óxido [20].

k) Fotogravação de contatos de fonte e dreno seguida da remoção do óxido, remoção do fotorresiste (Fig.2.1-k.1) e limpeza rca (sem piranha)

l) Deposição por evaporação de alumínio para formação dos contatos de fonte, dreno e porta.

Os filmes de alumínio (150nm) foram depositados na parte superior (polida) dos substratos em vácuo de 10^{-6} Torr em evaporador com canhão de elétrons, fabricado pela EDWARDS, modelo E-19E.

m) Fotogravação das interconexões e remoção do alumínio

Após a metalização por evaporação térmica, foi realizada a corrosão do alumínio nas partes não protegidas pelo fotorresiste (Fig.2.1-m.1). A solução utilizada para esta corrosão é composta de ácido orto-fosfórico e nítrico, na proporção 9,5:0,5. A taxa de corrosão do Al nestas condições é de 300nm/min. Em seguida, executou-se a remoção do fotorresiste com limpeza orgânica quente.

n) Evaporação de Al para formação de contato metálico nas costas do substrato e sinterização

Evaporou-se $0.5 \mu\text{m}$ de Al sobre as costas da lâmina. No processo de sinterização executou-se o recozimento das estruturas metal/semicondutor ou metal/óxido/semicondutor

em baixa temperatura de aproximadamente 450°C por 30 minutos e ambiente de $N_2 + H_2O(v)$ [20]. A presença do vapor d'água carrega o ambiente de sinterização de hidrogênio, que consome as cargas de superfície que surgem nos óxidos e oxinitretos através da sua exposição à radiação ionizante durante as etapas de evaporação por feixe de elétrons, de implantação de íons e de fotolitografia. Além disso, os recozimentos das estruturas isolante/semicondutor em baixas temperaturas (aproximadamente 400°C) possibilitam a redução de cargas capturadas na interface, que podem surgir nos óxidos e oxinitretos durante as etapas de implantação de íons [20].

2.3- EXPERIMENTAL - SEGUNDA PARTE

Para caracterizar, tanto o processo de obtenção dos filmes de oxinitreto de silício (SiO_xN_y) como suas propriedades, foram fabricados capacitores circulares de 200µm de diâmetro. Nesta fase quatro tipos de eletrodos foram fabricados em três diferentes processos, formando estruturas Al/ SiO_xN_y /Si, Ti-Al/ SiO_xN_y /Si e Si-poli/ SiO_xN_y /Si e também estruturas com filmes de SiO_2 utilizadas como referência (controle).

2.3.1- GRUPOS DE AMOSTRAS

As amostras foram divididas em 3 grupos, mostrados na Figura 2.2, com as seguintes sequências:

- **GRUPO (I)** – amostras com estruturas Al/ SiO_2 /Si, Ti-Al/ SiO_2 /Si e Si-poli/ SiO_2 /Si utilizadas como estruturas de controle. Após a limpeza RCA do substrato, os filmes de óxido de silício foram formados por oxidação térmica do silício e em seguida recozidos;
- **GRUPO (II)** – amostras com estruturas Al/ SiO_xN_y /Si. Após a limpeza RCA, os oxinitretos foram produzidos por etapas sequenciais de implantação de íons, recozimento, oxidação térmica e recozimento;
- **GRUPO (III)** – amostras com estruturas Ti-Al/ SiO_xN_y /Si e Si-poli/ SiO_xN_y /Si. Após a limpeza RCA, os oxinitretos foram obtidos por etapas sequenciais de implantação de íons, duas etapas de recozimento, oxidação térmica e recozimento. É conhecido da literatura [30], que camadas de nitrogênio implantado em Si, quando sofrem recozimento para a reestruturação da rede cristalina, perdem nitrogênio para o ambiente (*out-diffusion*) em temperatura de 750°C, reduzindo a espessura da camada implantada para 2nm em 120 minutos de recozimento como mostra a Figura 2.3-a, o que não ocorre para uma temperatura menor de 650°C (Figura 2.3-b). Portanto neste grupo pode-se estudar se ocorre redução da camada implantada com a adição de mais um RTA pós-implantação de N_2^+ no Si.

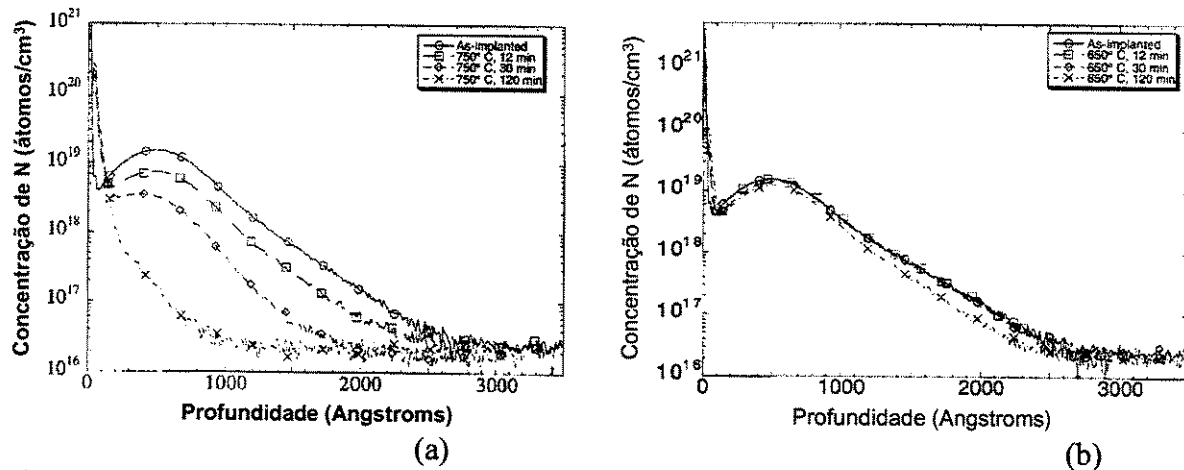


Figura 2.3-Perfil de análise SIMS de amostras implantadas com N₂⁺, energia de 40KeV, dose de 5x10¹³ íons/cm², recozidas em 650°C e 750°C [30]

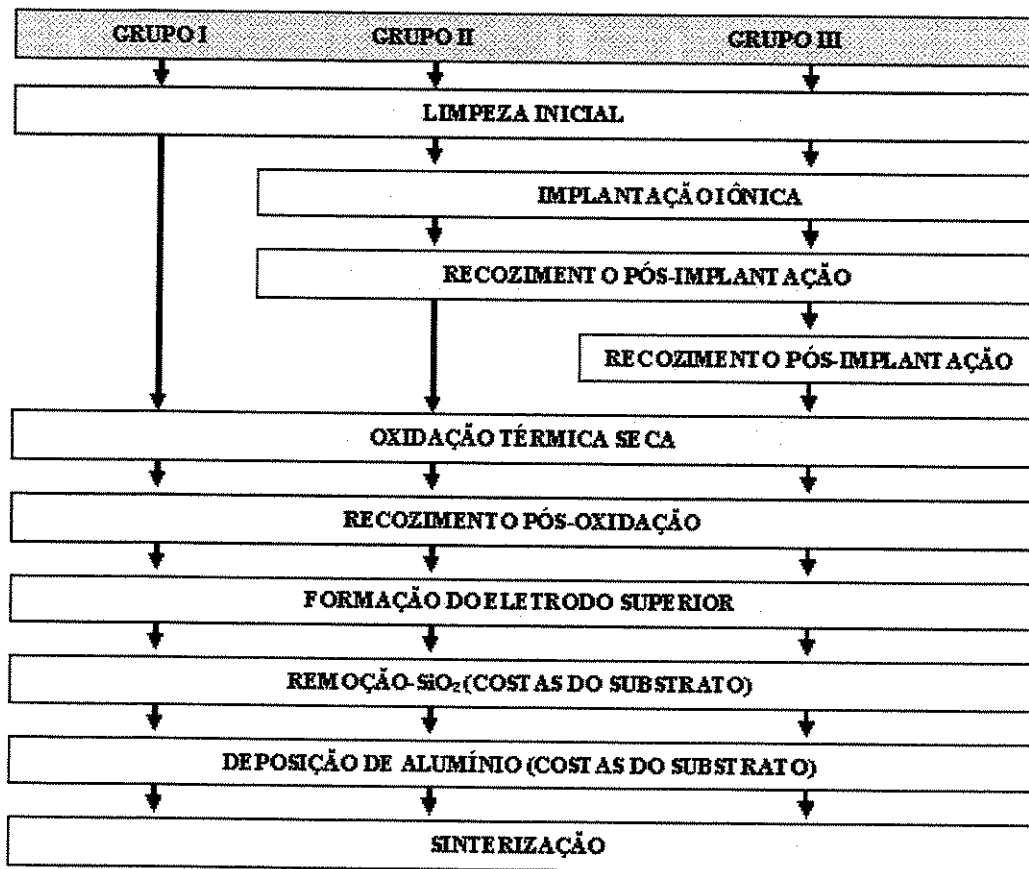


Fig.2.2-Sequência das etapas de processo de fabricação dos capacitores MIS

2.3.2 - DESCRIÇÃO DAS ETAPAS DE PROCESSO

As etapas de processos foram as seguintes:

a) Limpeza inicial - empregou-se a solução “Piranha” + RCA mostrada no item 2.2.1-a.

b) Implantação iônica - foram executadas implantações de íons de N_2^+ com energia do feixe de 5 keV e doses de 5×10^{13} íons/cm², 1×10^{14} íons/cm² e 1×10^{15} íons/cm². Os tempos das implantações variaram de 5 minutos (para doses mais baixas) a 20 minutos (para doses mais altas). O ângulo de inclinação de todos os substratos implantados foi de 7°, minimizando o efeito de canalização, principalmente nos substratos cristalinos.

c) Recozimento pós-implantação - para reconstrução das camadas implantadas e formação das estruturas SiO_xN_y/Si , foram realizados recozimentos em um forno convencional, em ambiente de N_2 , com temperaturas de 700°C e 1000°C e tempos de 30 minutos e 20 minutos e recozimentos térmicos rápidos também em ambiente de N_2 , a uma temperatura aproximada de 960°C por 40 segundos.

d) Oxidação térmica seca - os filmes isolantes foram formados por oxidação térmica convencional, em um forno de marca THERMCO, ambiente com O_2 , temperaturas de 700 e 1000°C, tempos de 10 e 2 minutos, respectivamente e por oxidação térmica rápida no mesmo forno utilizado durante os recozimentos térmicos rápidos, também em ambiente com O_2 , com temperaturas de 800 e 960°C e tempos de 45 e 40 segundos, respectivamente.

e) Recozimento pós-oxidação - nos mesmos fornos de oxidação foram efetuados os recozimentos térmicos convencionais em ambiente de N_2 , a 700 e 1000°C em 20 minutos e recozimentos térmicos rápidos, ambiente de N_2 , temperaturas de 800 e 960°C e tempos de 45 e 40 segundos respectivamente, reestruturando as camadas crescidas por oxidação térmica.

f) Formação do eletrodo superior – foram formados quatro tipos de eletrodos nos seguintes processos:

Eletrodos de Al : filmes de alumínio de 1µm foram depositados na parte superior (polida) dos substratos em alto vácuo de 10^{-6} Torr em evaporador com canhão de elétrons, fabricado pela EDWARDS, modelo E-19E. Em seguida foram efetuadas as fotograções, utilizando-se o fotorresiste AZ1350J, revelador MIF312, ácidos orto fosfórico e nítrico e água deionizada 18 MΩ.cm de acordo com a seguinte receita:

- aplicação do fotorresiste com umidade relativa do ar de 50% e temperatura de 22°C na sala, sobre as amostras e espalhamento por centrifugação em um sistema “spinner” com rotação de 7000 rpm durante um tempo de 30 segundos;
- cura do fotorresiste (pré-Bake) em uma estufa a 98°C durante 30 minutos;
- exposição das amostras com fotorresiste aos raios ultra-violeta ($S=9mW/cm^2$) durante 26 segundos no modo CP (ajuste da fotoalinhadora);
- revelação em solução $H_2O/MIF312$ (revelador) (1:1) por 45 segundos;
- pós Bake a 98°C durante 30 minutos;

- corrosão do alumínio em solução de ácido orto fosfórico + ácido nítrico (9.5:0.5) durante 35 segundos;
- remoção do fotorresiste com acetona.

As denominações das amostras seguiram o seguinte critério:

- amostras com prefixos 5N13,1N14 e 1N15 foram implantadas com N_2^+ , energia de 5KeV e doses de 5×10^{13} íons/cm², 1×10^{14} íons/cm² e 1×10^{15} íons/cm², respectivamente;
- amostras com prefixos CO são formadas por óxidos de controle de estruturas que não foram implantadas com N_2^+ ;
- amostras com sufixos R8 e R9 foram processadas por tratamentos térmicos rápidos em temperaturas de 800°C e 960°C, respectivamente;
- amostras com sufixos C7 e C10 foram processadas por tratamentos térmicos convencionais em temperaturas de 700° e 1000°C, respectivamente.

A tabela 2.1 mostra as amostras com estruturas formadas por Al/SiO₂/Si (controle/Grupo I) e Al/SiO_xN_y/Si (Grupo II).

Tabela.2.1-Amostras fabricadas com eletrodos superiores de Al , seus respectivos grupos e parâmetros utilizados nas etapas de implantação, recozimento pós-implantação (Rec.P.I), oxidação térmica e recozimento pós-oxidação (Rec.P.I)

AMOSTRAS	GRUPO	IMPLANTAÇÃO ÍON N ₂ ⁺ /5KEV DOSE ÍON/CM ²	REC.P.I	OXIDAÇÃO	REC.P.O
			N ²	SECA O ²	N ²
			TEMPO/°C	TEMPO/°C	TEMPO/°C
5N13C10	II	5×10^{13}	20min./1000	2min./1000	20min./1000
5N13C7	II	5×10^{13}	30min./700	10min./700	20min./700
5N13R8	II	5×10^{13}	50seg./960	45seg./800	45seg./800
5N13R9	II	5×10^{13}	50seg./960	40seg./960	40seg./960
1N15R8	II	1×10^{15}	50seg./960	45seg./800	45seg./800
1N15R9	II	1×10^{15}	50seg./960	40seg./960	45seg./800
1N15C7	II	1×10^{15}	30min./700	10min./700	20min./700
1N15C10	II	1×10^{15}	20min./1000	2min./1000	20min./1000
1N14R8	II	1×10^{14}	50seg./960	45seg./800	45seg./800
1N14R9	II	1×10^{14}	50seg./960	40seg./960	40seg./960
1N14C10	II	1×10^{14}	20min./1000	2min./1000	20min./1000
1N14C7	II	1×10^{14}	30min./700	10min./700	20min./700
COR8	I	controle	-	45seg./800	45seg./800
COR9	I	controle	-	40seg./960	40seg./960
COC10	I	controle	-	2min./1000	20min./1000
COC7	I	controle	-	10min./700	20min./700

Eletródos de Ti/Al : neste processo foi utilizada a técnica de *liftoff* para formação dos eletrodos da seguinte maneira:

- aplicação do fotorresiste AZ5214 com umidade relativa do ar de 45% e temperatura de 22°C . A velocidade do Spinner foi de 3000 rpm com tempo de 30Seg;
- pré cura do fotorresiste em *hot plate* com temperatura de 90°C durante 4 minutos;
- exposição em luz ultra violeta do fotorresiste durante 0,8 segundos no modo CI-II, sem máscara.;
- cura do fotorresiste em *hot plate* com temperatura de 110°C durante 1 minuto e 45 segundos;
- exposição em luz ultra violeta do fotorresiste durante 80 segundos no modo CI-II ;
- revelação do fotorresiste sensibilizado com solução reveladora: H₂O/MIF312 (1:1). O tempo de revelação foi de aproximadamente 1 minuto e 30 segundos;
- deposição dos filmes de titânio (20nm) e em seguida alumínio (200nm) utilizando o mesmo sistema de evaporação do processo anterior;
- as lâminas foram mergulhadas em um béquer com acetona durante 1 hora para remoção do fotorresiste levando junto o metal depositado sobre o fotorresiste. Para remover resíduo de fotorresiste e metal, utilizou-se o aparelho de ultra som durante 30 segundos.

As denominações das amostras processadas em tratamentos RTP, seguiram o mesmo critério já apresentado na Tabela 2.1, mas neste caso, acrescentou-se ao final dos sufixos R8 e R9 os números 1 ou 2, indicando que as amostras foram recozidas após as implantações através de 1 ou 2 etapas RTAs, respectivamente. A tabela 2.2 mostra as amostras com estruturas formadas por Ti-Al/SiO₂/Si (controle/Grupo I) e Ti-Al/SiO_xN_y/Si (Grupos II e III).

Tabela.2.2-Amostras fabricadas com eletrodos superiores de Ti/Al , seus respectivos grupos e parâmetros utilizados nas etapas de implantação, recozimento pós-implantação (Rec.P.I), oxidação térmica e recozimento pós-oxidação(Rec.P.O.).

AMOSTRAS	GRUPO	IMPLANTAÇÃO ÍON N ₂ /5KEV ÍON/CM ²	REC.P.I	OXIDAÇÃO	REC.P.O
			N ²	SECA O ²	N ²
			TEMPO/°C	TEMPO/°C	TEMPO/°C
5N13R81	II	5x10 ¹³	50seg../960	45seg../800	45seg../800
5N13R82	III	5x10 ¹³	50seg../960	45seg../800	45seg../800
5N13R91	II	5x10 ¹³	50seg../960	40seg../960	40seg../960
5N13R92	III	5x10 ¹³	50seg../960	40seg../960	40seg../960
1N14R81	II	1x10 ¹⁴	50seg../960	45seg../800	45seg../800
1N14R82	III	1x10 ¹⁴	50seg../960	45seg../800	45seg../800
1N14R91	II	1x10 ¹⁴	50seg../960	40seg../960	40seg../960
1N14R92	III	1x10 ¹⁴	50seg../960	40seg../960	40seg../960
COR8	I	controle	-	45seg../800	45seg../800
COR9	I	controle	-	40seg../960	40seg../960

Eletrodos de Si-poli: Os filmes de silício policristalino (500nm) foram obtidos por LPCVD (deposição química a fase vapor em baixa pressão) em um reator vertical tipo Pancake PMC200 em temperatura de 800°C , pressão de 5 Torr e 10 minutos de deposição. Os gases utilizados no processo LPCVD foram: 4.800 sccm de H₂ e 40 sccm de SiH₄ . Após a deposição do Si-poli as amostras foram divididas em duas partes (pedaços) sendo um dopado com boro e o outro dopado com fósforo por implantação iônica, formando assim eletrodos poli-P⁺ e poli-N⁺. As etapas de evaporação de alumínio e fotogração foram os mesmos utilizados na formação dos eletrodos de Al. O processo de fabricação dos eletrodos foi o seguinte:

- deposição do Si-poli;
- implantação de íons de ¹¹B⁺ com energia de 90 keV, dose de 1x10¹⁶ íons/cm² para formação de poli-P⁺ e ³¹P⁺ com energia de 160 Kev e dose de 2x10¹⁶ íons/cm² para formação do poli-N⁺;
- tratamento térmico para difusão dos dopantes em forno RTP (utilizado no processo de oxidação térmica rápida) em 960°C por 45 segundos;
- limpeza RCA;
- evaporação de alumínio, que foi utilizado como máscara para corrosão do Si-poli;
- fotogração para definição do alumínio evaporado sobre o Si-poli ;
- corrosão por plasma do Si-poli.

A corrosão por plasma ECR do Si-poli foi feita com o intuito de definir os capacitores MIS e corroer o Si-poli depositado nas costas das lâminas. Os parâmetros de processo utilizados foram:

- ambiente gasoso de SF₆ puro;
- fluxo = 10 sccm;
- pressão = 10 mTorr;
- potência RF = 20W;
- potência ECR = 750W;
- tempo total de corrosão na frente da lâmia = 5 minutos;
- tempo total de corrosão nas costas da lâmina = 10 minutos.

As denominações das amostras seguiram o mesmo critério já apresentado na Tabela 2.2. A Tabela 2.3 mostra as amostras com estruturas formadas por Si-poli/SiO₂/Si (controle/Grupo I) e Si-poli/SiO_xN_y/Si (Grupos II e III).

Tabela.2.3-Amostras fabricadas com eletrodos superiores de Si-poli , seus respectivos grupos e parâmetros utilizados nas etapas de implantação, recozimento pós-implantação (Rec.P.I), oxidação térmica e recozimento pós-oxidação(Rec.P.).

AMOSTRAS	GRUPO	ÍON N ₂ ⁺ /5KEV DOSE ÍON/CM ²	REC.P.I N ² TEMPO/°C	OXIDAÇÃO SECA O ² TEMPO/°C	REC.P.O N ² TEMPO/°C
5N13R81	II	5x10 ¹³	50seg./960	45seg./800	45seg./800
5N13R82	III	5x10 ¹³	50seg./960	45seg./800	45seg./800
5N13R91	II	5x10 ¹³	50seg./960	40seg./960	40seg./960
5N13R92	III	5x10 ¹³	50seg./960	40seg./960	40seg./960
1N14R81	II	1x10 ¹⁴	50seg./960	45seg./800	45seg./800
1N14R82	III	1x10 ¹⁴	50seg./960	45seg./800	45seg./800
1N14R91	II	1x10 ¹⁴	50seg./960	40seg./960	40seg./960
1N14R92	III	1x10 ¹⁴	50seg./960	40seg./960	40seg./960
1N15R81	II	1x10 ¹⁵	50seg./960	45seg./800	45seg./800
1N15R82	III	1x10 ¹⁵	50seg./960	45seg./800	45seg./800
1N15R91	II	1x10 ¹⁵	50seg./960	40Seg./960	40seg./960
1N15R92	III	1x10 ¹⁵	50seg./960	40Seg./960	40seg./960
COR8	I	-	-	45seg./800	45seg./800
COR9	I	-	-	40Seg./960	40seg./960

g) Remoção dos óxidos crescidos nas costas dos substratos: para a remoção do óxido empregou-se a solução de HF:H₂O (proporção 1:10). A aplicação desta solução nas costas dos substratos foi feita com auxílio de um cotonete e com extremo cuidado, para que a solução ácida não escorresse para a parte da frente desprotegida dos substratos.

h) Deposição de alumínio nas costas dos substratos: esta formação de contatos utilizou o mesmo processo realizado na formação dos eletrodos de Al.

i) Sinterização: os recozimentos dos contatos de alumínio foram executados em ambiente de N₂ + H₂O(v) , com temperatura de 440⁰C e tempos de 2 minutos a 30 minutos. A presença do vapor d'água carrega o ambiente de sinterização de hidrogênio, que consome as cargas de superfície que surgem nos óxidos e oxinitretos através da sua exposição à radiação ionizante durante as etapas de evaporação por feixe de elétrons, de implantação de íons e de fotolitografia. Além disso, os recozimentos das estruturas isolante/semicondutor em baixas temperaturas (aproximadamente 400⁰C) possibilitam a redução de cargas capturadas na interface, que podem surgir nos óxidos e oxinitretos durante as etapas de implantação de íons.

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1- INTRODUÇÃO

A estrutura dos filmes de oxinitreto foi caracterizada pelas técnicas de elipsometria, de espectroscopia de absorção do infravermelho (FTIR) e espectroscopia de massa do íon secundário (SIMS). A caracterização elétrica foi obtida por medidas em capacitores MIS de capacitância x tensão (C-V), corrente x tensão (I-V) e em transistores nMOSFets por medidas de transcondutância (g_M), extraídas das curvas corrente de dreno (I_D) versus tensão de porta (V_{GS}), e de inclinação (*slope*) da curva $\log I_D$ x V_{GS} na região de sub-limiar (sub- V_t). As medidas C-V dos capacitores foram realizadas após cada etapa de sinterização, cujo tempo variou entre 2 min a 30 min. Desta maneira foi possível executar um estudo sobre a relação entre o tempo de sinterização e as densidades de cargas efetivas apresentadas pelos oxinitretos e óxidos formados. As medidas I-V foram efetuadas após o término de todas as etapas de sinterização.

Para minimizar os problemas de contaminações por manipulação dos substratos, foram produzidas pelo menos duas amostras do mesmo tipo, fabricadas nas mesmas condições de processo, sendo uma delas utilizada especialmente para a fabricação de dispositivos (conseqüentemente, para a execução das medidas C-V e I-V) e a outra utilizada nas medidas elipsométricas, SIMS e FTIR. Isto minimizava a manipulação das amostras nas quais foram fabricados os capacitores.

3.2- CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

3.2.1- ELIPSOMETRIA

As medidas elipsométricas foram realizadas para a determinação das espessuras dos filmes formados. Utilizou-se um equipamento Rudolph, modelo Auto-EL NIR 3, que utiliza uma fonte de laser He-Ne de comprimento de onda $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ e de ângulo de incidência = 70° . O elipsômetro permite determinar automaticamente os ângulos Ψ e Δ (Anexo-B), e calcular a espessura e o índice de refração (η) dos filmes formados. Para verificar a calibração do equipamento, mede-se uma lâmina padrão com estrutura SiO_2/Si , em que o óxido de silício tem espessura de 100 nm e $\eta = 1.462$. Na Tabela 3.1 são apresentados as medidas elipsométricas. Os filmes de oxinitreto de silício apresentam espessuras entre 2.8 nm a 14.6 nm.

Tabela.3.1-Valores de espessura (t_{on}) dos filmes de SiO_2 e SiO_xN_y utilizados nos diferentes processos de eletrodos superiores determinados por elipsometria

AMOSTRAS	GRUPO	ELETRODO	EOT - C-V $p/\epsilon_{ox} = 3.9$ [nm]	ESPESSURA t_{on} [nm]
ON14CT10	ON14CT10	Al	11.5	11.7
ON14RT9	ON14RT9	Al	6.3	5.8
ON15CT10	ON15CT10	Al	7.0	4.8
ON15RT9	ON15RT9	Al	5.3	4.1
COCT10	COCT10	Al	12.3	12.7
CORT9	CORT9	Al	7.7	5.5
5N13C10	II	Al	14.6	13.7
5N13C7	II	Al	4.4	3.2
5N13R8	II	Al	3.6	3.5
5N13R9	II	Al	6.1	5.8
1N15R8	II	Al	2.9	2.8
1N15R9	II	Al	3.6	3.3
1N15C7	II	Al	4.1	4.8
1N15C10	II	Al	5.7	4.8
1N14R8	II	Al	3.2	3.1
1N14R9	II	Al	4.7	3.8
1N14C10	II	Al	13.7	12.3
1N14C7	II	Al	4.2	3.2
COR8	I	Al	3.8	3.7
COR9	I	Al	6.3	4.6
COC10	I	Al	15.7	11.7
COC7	I	Al	4.8	3.4
5N13R81	II	Ti/Al-Si-poli	-	4.3
5N13R82	III	Ti/Al-Si-poli	-	9.4
5N13R91	II	Ti/Al-Si-poli	-	8.6
5N13R92	III	Ti/Al-Si-poli	-	7.7
1N14R81	II	Ti/Al-Si-poli	Ti/Al - 10	5.3
1N14R82	III	Ti/Al-Si-poli	-	7.6
1N14R91	II	Ti/Al-Si-poli	-	8.9
1N14R92	III	Ti/Al-Si-poli	Ti/Al - 14.5	6.6
1N15R81	II	Si-poli - N ⁺	14.8	4.7
1N15R82	III	Si-poli - N ⁺	13.2	4.2
1N15R91	II	Si-poli - N ⁺	33.8	5.2
1N15R92	III	Si-poli - N ⁺	21.2	4.7
COR8	I	Ti/Al-Si-poli	-	3.0
COR9	I	Ti/Al-Si-poli	Ti/Al - 10.5	6.5

Para inicialização do processo, é necessário o alinhamento do sistema óptico polarizador - analisador com a amostra e a introdução de parâmetros de entrada, como espessura da ordem de 5 nm (valor esperado) e índice de refração do SiO_2 de 1.462 fixo. Este valor de 1.462, não é real para dielétricos como SiO_xN_y , pois η pode variar com a composição do filme, conforme a concentração de nitrogênio no filme, como mostra a Figura 3.1. Este valor também pode não ser real para óxidos de Si ultra-finos, com espessuras menores que 10 nm, pois são filmes não estequiométricos SiO_x (para $x < 2$), ricos em Si. Os

índices de refração para estes casos são maiores que o 1.462 fixado durante as medidas elipsométricas. Assim, podem ocorrer erros nestas medidas. Portanto, estas medidas foram executadas para se estimar as espessuras t_{on} dos oxinitretos equivalentes ao óxido de Si. Na Tabela 3.1, também foram colocados os valores das espessuras equivalentes ao óxido de Si (EOT- *Equivalent Oxide Thickness*), para constante dielétrica $\epsilon_{ox}=3.9$, extraídas das medidas C-V (Anexo-A.4.1.1) dos filmes de oxinitretos e óxidos (controle), que será discutido no item 3.3.2.

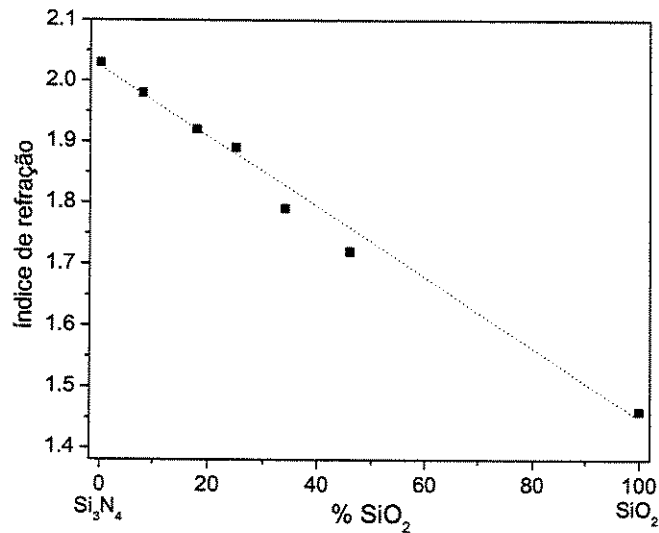


Figura 3.1- Índice de refração em função da concentração de N . [9]

Comparando os resultados de t_{on} e EOT, da Tabela 3.1, verifica-se que:

1. As amostras com oxinitretos ON14CT10, ON15CT10, ON14RT9, ON15RT9 quando comparadas com os óxidos de controle COCT10 e CORT9 apresentaram uma redução das espessuras t_{on} e EOT dos filmes, devido ao efeito da inibição da oxidação provocada pela implantação de íons de N_2^+ [9]. Com o nitrogênio implantado, formam-se ligações Si-N, sobrando menos Si para formar ligações Si-O, reduzindo a taxa de oxidação.
2. As amostras dos grupos I e II, referentes aos capacitores com eletrodo de Al, apresentaram resultados compatíveis entre as espessuras t_{on} e EOT. Para as mesmas amostras observa-se uma redução da espessura dos filmes do grupo II em relação ao grupo I (óxidos de controle), devido ao efeito da inibição da oxidação provocada pela implantação de íons de N_2^+ .
3. As amostras dos grupos I e II, referentes aos capacitores de Ti/Al e Si-poli, não apresentaram resultados compatíveis entre as espessuras t_{on} (medida por elipsômetro para $n = 1.462$) e as espessuras EOT, para constante dielétrica $\epsilon_{ox}=3.9$, extraídas das medidas C-V . Estas amostras, quando comparadas com as amostras

do grupo I e II formadas com eletrodos de Al, que foram formadas (um ano depois) por processos similares de tratamentos térmicos rápidos, também não apresentaram resultados repetitivos.

4. As amostras dos grupos III, referentes aos capacitores de Ti/Al e Si-poli, que foram formadas por duas etapas de recozimento RTA pós-implantação de nitrogênio, também não apresentaram resultados compatíveis entre as espessuras ton e EOT. A não repetibilidade apresentada pelos resultados dos itens 3 e 4, provavelmente ocorreu devido à contaminação de Cu, durante a implantação de íons (será mostrado na Figura 3.14- SIMS), e à mudança das fontes de gases oxigênio e nitrogênio de ultra-puro 4.0 para 6.0 analítico.
5. As amostras dos grupos II e III, referentes aos capacitores de Ti/Al e Si-poli, que foram formadas por uma e duas etapas de recozimento RTA pós-implantação de nitrogênio, respectivamente, e por oxidações RTO em 960°C apresentaram uma redução das espessuras ton dos filmes de oxinitreto, quando se duplica o tempo de recozimento RTA, devido a difusão do nitrogênio para o ambiente como foi mostrado na Figura 2.3.
6. As amostras dos grupos II e III, referentes aos capacitores de Ti/Al e Si-poli, que foram formadas por uma e duas etapas de recozimento RTA pós-implantação de nitrogênio, respectivamente, e por oxidações RTO em 800°C não apresentaram uma redução das espessuras ton dos filmes de oxinitreto, como no item 5, pois podem ter ocorrido erros nas medidas elipsométricas, devido a composição dos filmes.

3.2.2- MEDIDAS DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO DO INFRA-VERMELHO

As ligações químicas presentes nos filmes de SiO_xN_y e de SiO_2 foram determinadas pela análise de absorção do infra-vermelho, executada em um espectrômetro do tipo FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*), modelo BIO-RAD FTS-40. Esse equipamento permite que as medidas sejam executadas em uma câmara com ambiente inerte (nitrogênio), minimizando-se a detecção de ligações das moléculas de H_2O e de CO_2 presentes no meio ambiente (ar), que podem indicar a falsa presença de hidrogênio e de carbono nos filmes. A Figura 3.2 apresenta as medidas FTIR das amostras (a) 1N14R81, 1N14R82, 5N13R82, 5N13R81 e COR8, (b) 1N14R91, 5N13R92, 5N13R91 e COR9, (c) ON14CT10, ON15CT10 e COCT10 e (d) ON15RT9, ON14RT9 e CORT9 que passaram pelos processos térmicos em 800°C, 960°C, 1000°C e 960°C respectivamente.

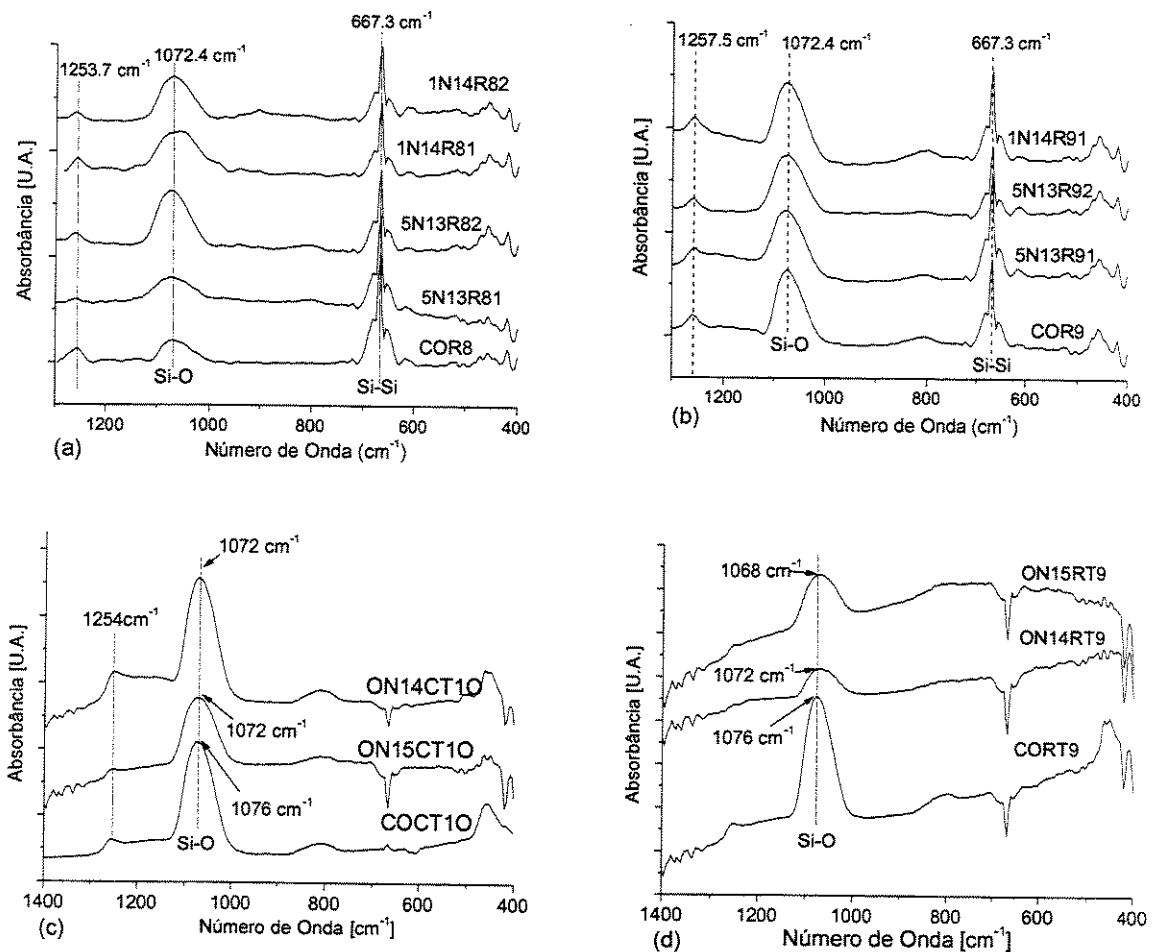


Figura 3.2- Espectros FTIR das amostras (a) R8, (b) R9, (c) CT10 e (d) RT9

O procedimento para as medidas de absorção foi o seguinte: primeiro executa-se uma medida de uma lâmina de silício, com características idênticas (orientação, resistividade e dopagem) às das lâminas com os filmes de óxido e de oxinitreto. Essa análise do corpo do substrato de silício é definida como a medida de referência (*background*). Após, executa-se a medida da lâmina com os filmes. O equipamento subtrai automaticamente da medida realizada a medida de referência. Essa subtração permite a obtenção de um espectro puro de absorção das ligações Si-O, Si-N e Si-N-O do filme.

Os picos de absorção que ocorrem a 1075 cm^{-1} (modo de vibração “stretching”-pico principal), a 456 cm^{-1} (modo de vibração *rocking*) e a 810 cm^{-1} (modo de vibração *bending*) estão relacionados com as ligações Si-O [31]. Absorções em 1256 cm^{-1} indicam a formação de filmes isolantes de boa qualidade [31]. Absorções em torno de 660 cm^{-1} são devidas as interações Si-Si.

Em todas as amostras foram verificados picos de absorção em torno de 1072 cm^{-1} , que indicam a presença de ligações Si-O. Nas amostras R8, R9 e CT10 ocorreram absorções em torno de 1256 cm^{-1} indicando a formação de filmes de boa qualidade. Todas as amostras apresentam absorção em 667.3 cm^{-1} , que é atribuída às interações *fónon-fónon* Si-Si no corpo do substrato de silício [32].

Não foi possível identificar os picos de absorção em 456 cm^{-1} e 810 cm^{-1} relacionados com as ligações Si-O, 815 cm^{-1} e 890 cm^{-1} com as ligações Si-N e entre 900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} atribuídas as ligações Si-N-O, que pode ser explicado pelo fato de termos o limite de detecção do equipamento utilizado próxima à das espessuras dos filmes medidos.

As ausências de ligações Si-N, picos (modo de vibração *stretching*) entre 815 cm^{-1} e 890 cm^{-1} , e os mínimos deslocamentos (em torno de 4 cm^{-1}) em relação ao pico principal apresentados nos espectros das ligações Si-O, indicam baixíssimas concentrações de nitrogênio (< 1% - limite de detecção da análise FTIR) [33] nas composições dos filmes de SiO_xN_y . Conforme foi visto na Introdução ítem 1.3, baixíssimas concentrações de nitrogênio são suficientes para melhorar a interface isolante-semicondutor.

3.2.3- MEDIDAS DE ESPECTROMETRIA DE MASSA DO ÍON SECUNDÁRIO (SIMS)

As análises SIMS das estruturas *oxinitreto de silício/silício* foram executadas com feixe de íons primário de O_2^+ , energia de 3 keV, corrente de 40 nA e ângulo de incidência de 60° , o que permitiu estimar a posição das interfaces das estruturas isolante/semicondutor e determinar o perfil de distribuição do nitrogênio implantado. O equipamento utilizado foi um Cameca RIBER modelo MIQ-256.

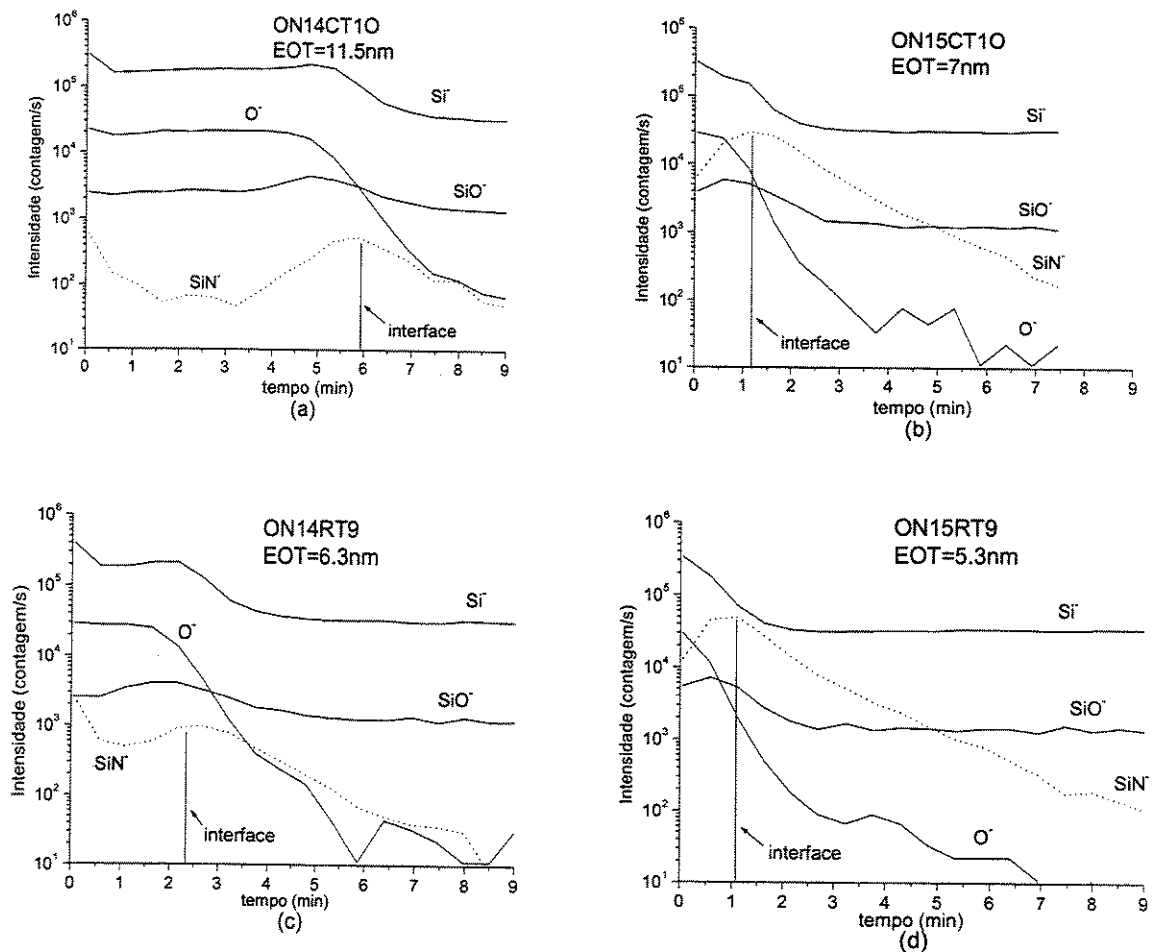


Figura 3.3-Análise SIMS das amostras (a) ON14CT10, (b) ON15CT10, (c) ON14RT9 e (d) ON15RT9.

A Figura 3.3 apresenta as medidas SIMS das amostras ON14CT10, ON15CT10, ON14RT9 e ON15RT9 (estruturas implantadas, recozidas, oxidadas e recozidas). Estes espectros mostram os perfis de SiN, SiO, Si e O. Estes resultados indicam que o pico do sinal SiN está na interface isolante/semicondutor. Pode-se observar também que a implantação de íons de N_2^+ inibe a oxidação térmica pelos dois métodos (CTO e RTO, em 1000°C e 960°C , respectivamente). A posição da interface pode indicar o efeito da inibição da oxidação através da intensidade dos picos de SiN que aumenta pela influência do nitrogênio implantado

com dose mais alta. Estes resultados estão de acordo com as espessuras dos filmes obtidas por elipsometria e C-V (Tabela 3.1). Comparando as figuras 3(a) e 3(c) ou figuras 3(b) e 3(d) que possuem a mesma dose de nitrogênio implantado, os valores de picos de SiN das estruturas formadas por RTP com tempos de oxidação e recozimento térmico bem menores comparados com o processo térmico convencional (CTP), são maiores do que as amostras obtidas por CTP, pois nos longos tempos de tratamento térmico convencional, mais nitrogênio pode se difundir para fora do substrato (*out-diffusion*). Isto está de acordo com resultados encontrados na literatura [30].

3.3- CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

3.3.1- MEDIDAS DE CORRENTE VERSUS TENSÃO

Afigura 3.4 apresenta a inclinação da curva $\log I_D \times V_{GS}$ na região de sub-limiar (sub- V_t) dos transistores nMOSFETs com dimensões de ($L=10\mu\text{m} \times W=100\mu\text{m}$) com V_{GS} (tensão de porta) variando de -0.4V a 1.2V . Para um dispositivo MOS ideal, o slope é de 60mV/dec , que indica baixa corrente de fuga e estados de interface que podem atuar armadilhando cargas. Com uma tensão $V_{DS}=0.1\text{V}$ e pelo gradiente de $\log I_D \times V_{DS}$ foram determinados os valores de slope de 75mV/dec , 68 mV/dec , 100mV/dec e 100mV/dec das amostras ON14CT10, ON15CT10, ON14RT9 e ON15RT9 que passaram pelos processos CTO/ 1000°C e RTO/ 960°C , respectivamente. Para os óxidos de controle os valores de S foram 81mV/dec e 120mV/dec das amostras COCT10 e CORT9 respectivamente. Os transistores com isolante de porta de oxinitreto de silício apresentam um menor valor de S comparados com os dispositivos de controle. Para uma tensão $V_{GS}= -0.2\text{V}$ foram encontrados valores de corrente de fuga de $0.1\mu\text{A}$ e 1nA nos filmes de oxinitreto obtidos pelos processos de RTO e CTO respectivamente, indicando que os filmes formados por RTO não apresentam boa qualidade de interface isolante-semicondutor, que pode estar relacionado com os curtos tempos de oxidação e recozimento comparados com os utilizados nos processos convencionais, que não são suficientes para minimizar a tensão na região da interface isolante-semicondutor.

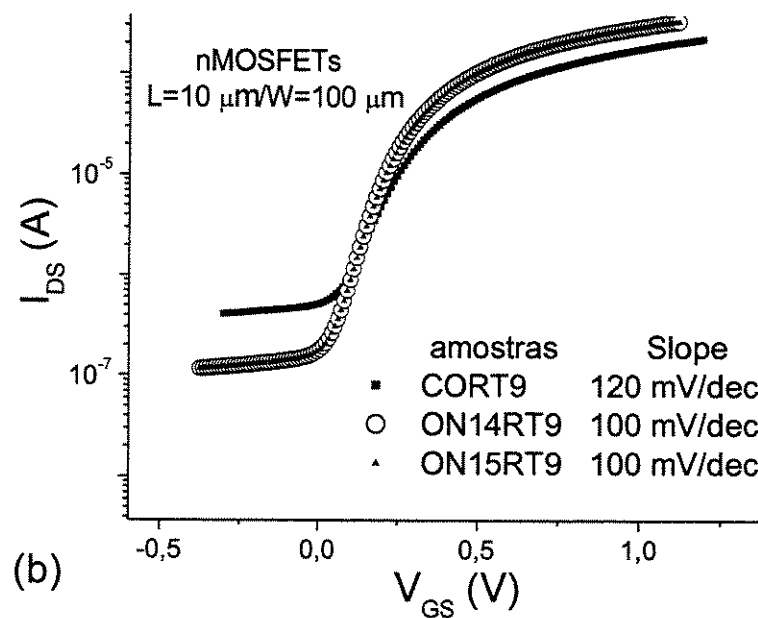
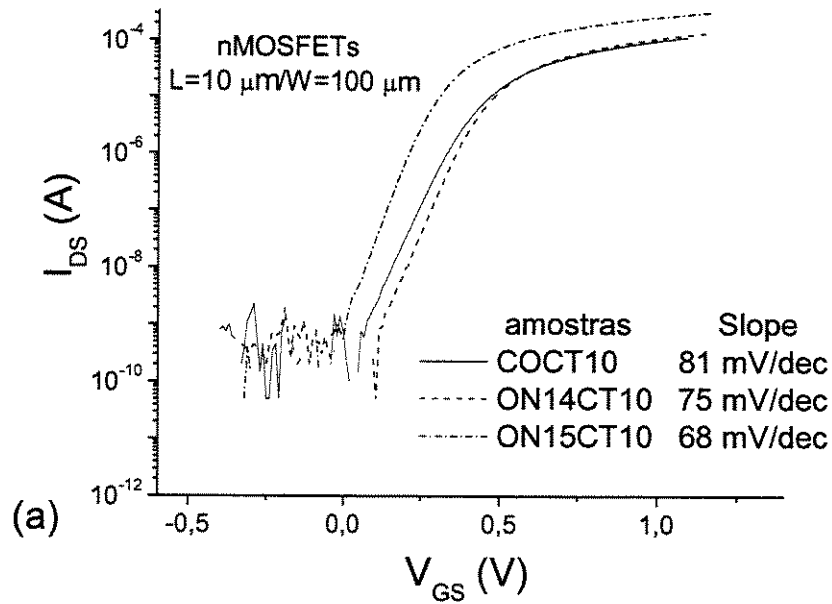


Figura 3.4-Curvas $\log I_{DS} \times V_{GS}$ ($V_{DS} = -1\text{V}$) dos transistores nMOSFETs com dielétrico de porta formados por (a) processo térmico convencional e (b) rápido em temperaturas de 1000°C e 960°C respectivamente

Através das curvas de transcondutância (g) $g \times V_{GS}$, onde g é a transcondutância (derivada da relação entre a corrente que passa pelo canal (I_{DS}) e a tensão de porta, ou seja $g = \partial I_{DS} / \partial V_{GS}$) dos transistores, foram determinados os valores de transcondutância máxima (g_M). Com uma tensão $V_{DS}=0.1V$, foram determinados os valores de transcondutância máxima de $197 \mu S$, $269 \mu S$, $396 \mu S$ e $436 \mu S$ das amostras ON14CT10, ON15CT10, ON14RT9 e ON15RT9, respectivamente. Para os óxidos de controle os valores de G_m foram $167 \mu S$ e $371 \mu S$ das amostras COCT10 e CORT9 respectivamente. Através da transcondutância foi possível calcular a mobilidade dos portadores (μ). Utilizando a equação (I) [34] e com os valores da transcondutância máxima obtidos, podemos calcular a mobilidade máxima (μ_M):

$$\mu_M = \frac{L_{eff} * g_m * A}{W * C_{ac} * V_{ds}} \quad (\text{cm}^2/\text{V.s}) \quad (I)$$

onde:

$$L_{eff} = L - 1.4 X_j$$

L = comprimento do canal

X_j = profundidade da junção = $1.75 \mu m$ (medido no laboratório)

W = largura do canal

C_{AC} = C_{max} tirada da curva $C_x V$

A = Área do capacitor em cm^2

Tendo todos os valores da equação (I) podemos obter curvas de mobilidade em função de V_{GS} . A Figura 3.5 mostra as curvas $\mu \times V_{GS}$. Com uma tensão $V_{DS}=0.1V$, foram determinados os valores de mobilidade máxima de $491 \text{cm}^2/\text{V.s}$, $586 \text{cm}^2/\text{V.s}$, $530 \text{cm}^2/\text{V.s}$ e $451 \text{cm}^2/\text{V.s}$ das amostras ON14CT10, ON15CT10, ON14RT9 e ON15RT9, respectivamente. Para os óxidos de controle os valores de μ_M foram $460 \text{cm}^2/\text{V.s}$ e $390 \text{cm}^2/\text{V.s}$ das amostras COCT10 e CORT9 respectivamente. Os transistores com dielétrico de porta de oxinitreto de silício apresentam maior mobilidade comparadas com as dos dispositivos de controle.

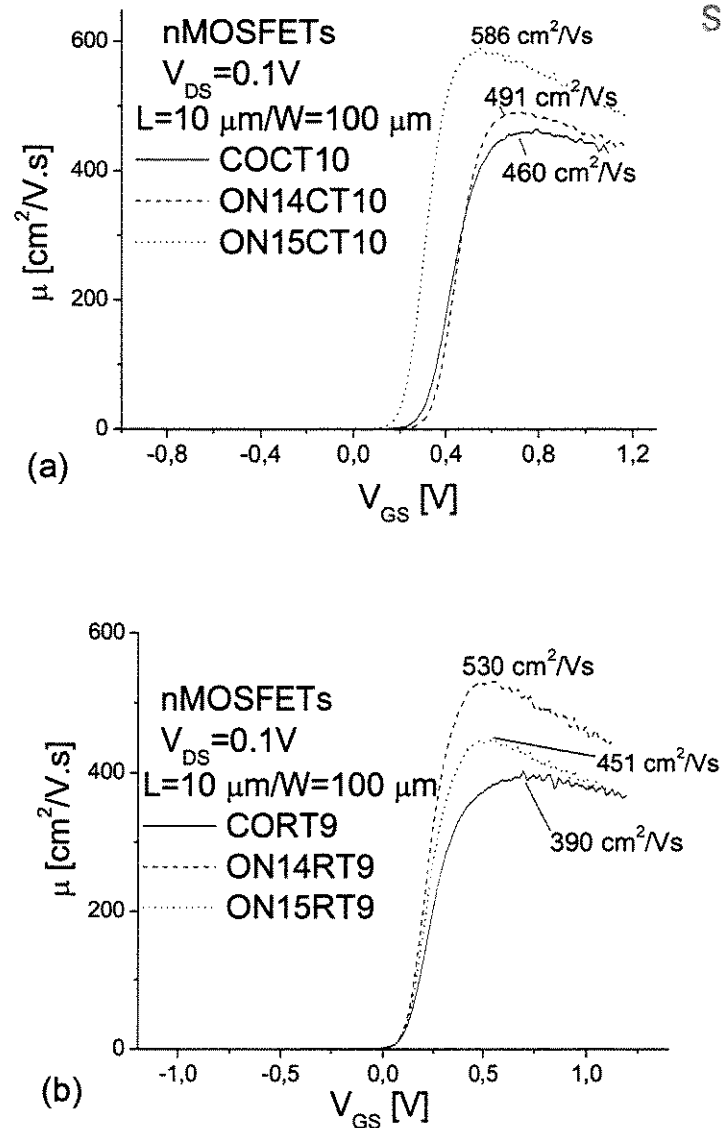


Figura 3.5-Curvas $\mu \times V_{GS}$ ($V_{DS} = 0.1V$) dos transistores nMOSFETs com dielétrico de porta formados por (a) processo térmico convencional e (b) rápido em temperaturas de 1000°C e 960°C, respectivamente

A Figura 3.5 mostra os valores de mobilidade máxima das amostras ON14CT10, ON15CT10, ON14RT9 e ON15RT9 que passaram pelos processos térmicos convencionais (CTO/100°C) e rápidos (RTO/960°C), respectivamente, obtidos nas curvas $\mu \times V_{GS}$. Estes valores de mobilidade foram relacionados com os perfis de SiN, encontradas nas estruturas SiO_xN_y/Si pelas análises SIMS na Figura 3.3. Para minimizar os efeitos de matrix [20] produzidos nos resultados SIMS, os perfis de SiN foram normalizados com os perfis de SiO, resultando em perfis [SiN]/[SiO]. Os valores de picos dos perfis [SiN]/[SiO] estão relacionados com as mobilidades máximas na Figura 3.6.

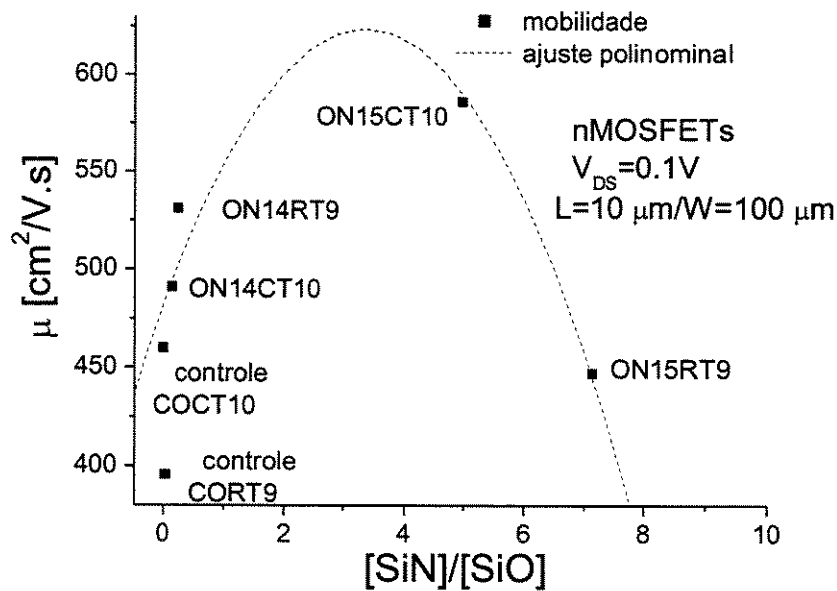


Figura 3.6-Influência da máxima concentração de nitrogênio nas estruturas $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$, obtidos pela relação do perfil dos picos $[\text{SiN}]/[\text{SiO}]$ e μ_M nos transistores nMOSFETs

Pelo gráfico da Figura 3.6 pode-se observar que a presença de baixas concentrações de nitrogênio (devido ao tratamento térmico pós-implantação), como indicado pelas medidas FTIR (Figura 3.2), reduz as ligações tensionadas na interface isolante-semicondutor, melhorando a qualidade dos filmes. Pois, os transistores com dielétrico de porta de oxinitreto de silício apresentam maiores mobilidades que as dos dispositivos de controle. O ajuste polinomial mostra que pode existir uma concentração de nitrogênio na interface isolante-semicondutor, resultando em máxima mobilidade de canal, que pode ser previsto no processo de formação do oxinitreto pelo ajuste da dose de nitrogênio implantado ou tempo de processamento térmico. Assim, este ajuste indica que, bons resultados de mobilidade podem ser obtidos para:

- isolantes formados por doses de nitrogênio entre $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ e $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ com adicional processamentos térmicos rápidos;
- isolantes formados por doses de nitrogênio implantado de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ para tempos mais curtos de processamentos térmicos convencionais.

Além disso, a Figura 3.6 indica que as amostras ON15RT9, perderam menos nitrogênio por difusão para o ambiente que as amostras ON15CT10, devido aos curtos tempos de recozimento térmico. Isto resulta em altas concentrações de nitrogênio na interface, o que reduz a mobilidade [35]. Esta redução pode ser devido ao excesso de átomos neutros de nitrogênio que, nem foram consumidos na interface, nem difundiram-se para o ambiente, atuando como centros de espalhamentos [35].

A Tabela 3.2 apresenta os resultados das medidas de corrente dos capacitores com área de $3.14 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ fabricados pelos processos térmicos rápidos e convencionais em temperaturas de 700°C, 800°C, 960°C e 1000°C. Estas medidas foram executadas após finalizadas todas as rotinas de sinterização e medidas C-V. Com estas medidas foi possível determinar a corrente de fuga nos filmes isolantes. O equipamento utilizado foi um analisador de parâmetros Keithley 4200-SCS.

Tabela 3.2- Valores das espessuras determinadas pelas medidas C-V e densidades de corrente (J_G) dos filmes de SiO_2 e SiO_xN_y determinados através das característica I-V.

AMOSTRAS	GRUPO	ELETRODO	EOT [nm] (C-V)	J_G p/V=-1V A/cm ²
5N13C10	II	Al	14.6	80n
5N13C7	II	Al	4.4	50n
5N13R8	II	Al	3.6	0.13
5N13R9	II	Al	6.1	4.8m
1N15R8	II	Al	2.9	4.5m
1N15R9	II	Al	3.6	1.6
1N15C7	II	Al	4.1	4.2μ
1N15C10	II	Al	5.7	3m
1N14R8	II	Al	3.2	70μ
1N14R9	II	Al	4.7	4.8m
1N14C10	II	Al	13.7	58n
1N14C7	II	Al	4.2	147n
COR8	I	Al	3.8	0.2
COR9	I	Al	6.3	4.8m
COC10	I	Al	15.7	42n
COC7	I	Al	4.8	0.7μ
1N14R81	II	Ti/Al	5.3	3.2m
1N14R92	III	Ti/Al	6.6	1.6
COR9	I	Ti/Al	6.5	3.2m
1N15R81	II	Si-poli N ⁺	14.8	3.2
1N15R81	II	Si-poli P ⁺	25.9	0.4
1N15R82	III	Si-poli N ⁺	13.2	3.2
1N15R82	III	Si-poli P ⁺	54.2	6.4m
1N15R91	II	Si-poli N ⁺	33.8	3.2
1N15R91	II	Si-poli P ⁺	51.6	1.6m
1N15R92	III	Si-poli N ⁺	21.2	3.2
1N15R92	III	Si-poli P ⁺	43.3	955μ
COR9	I	Si-poli P ⁺	16.7	3.2

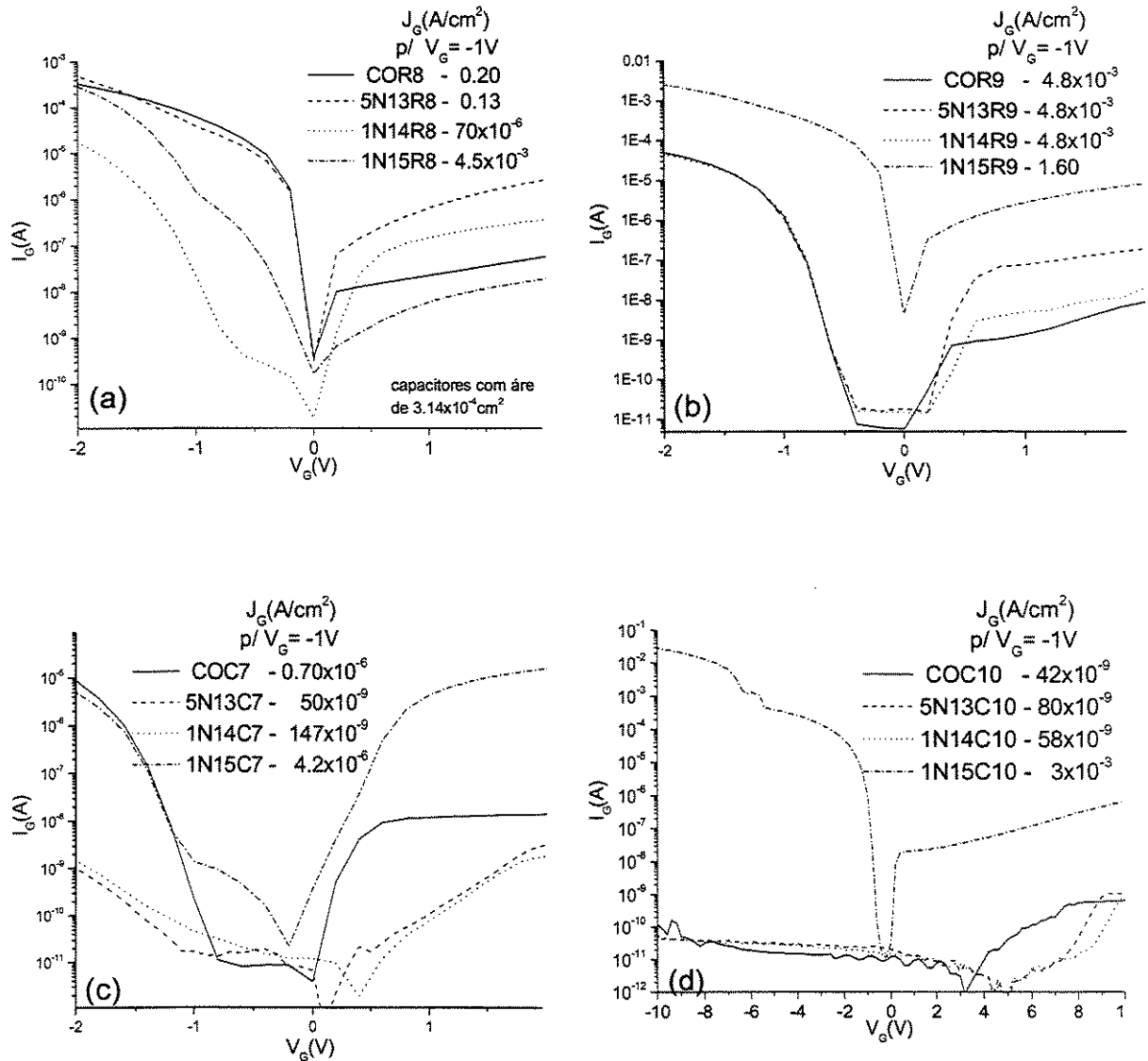


Figura 3.7- Características I-V das amostras (a) R8, (b) R9, (c) C7 e (d) C10, onde foram fabricados os capacitores com eletrodo de alumínio com área de $3.14 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$

A Figura 3.7 mostra as características I-V das amostras (a) COR8 (óxido de controle) e 5N13R8/1N14R8/1N15R8 que passaram por processo de oxidação térmica rápida (RTO) em 800°C , (b) COR9 (óxido de controle) e 5N13R9/1N14R9/1N15R9 que passaram por processo de oxidação térmica rápida em 960°C , (c) COC7 (óxido de controle) e 5N13C7/1N14C7/1N15C7 que passaram por processo de oxidação térmica convencional em 700°C e (d) COC10 (óxido de controle) e 5N13C10/1N14C10/1N15C10 que passaram por processo de oxidação térmica convencional (CTO) em 1000°C , sendo que todas amostras foram implantadas com doses de 5×10^{13} , 1×10^{14} e $1 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$, respectivamente.

Como mostra a Figura 3.7, para os óxidos de controle, os valores de J_G foram 0.7×10^{-6} A/cm², 0.2 A/cm², 4.8×10^{-3} A/cm² e 4.2×10^{-9} A/cm², das amostras COC7, COR8, COR9 e COC10, respectivamente. As amostras 1N15C7, 1N15R9 e 1N15C10, apresentaram uma maior corrente de fuga comparado com as dos dispositivos de controle, como também é mostrado na Figura 3.8 (Densidade de corrente de fuga x dose de nitrogênio). Os filmes de oxinitreto de silício pertencentes aos grupos CTO-700 e CTO-1000 (Figura 3.8) apresentaram menor corrente de fuga em relação aos outros filmes.

Assim, de acordo com a Figura 3.8 pode existir uma concentração de nitrogênio na interface isolante-semicondutor, resultando em reduzida densidade de corrente de fuga, que pode ser previsto no processo de formação do oxinitreto pelo ajuste da dose de nitrogênio implantado ou tempo de processamento térmico, como já mostrado na Figura 3.6, para o caso da mobilidade do canal.

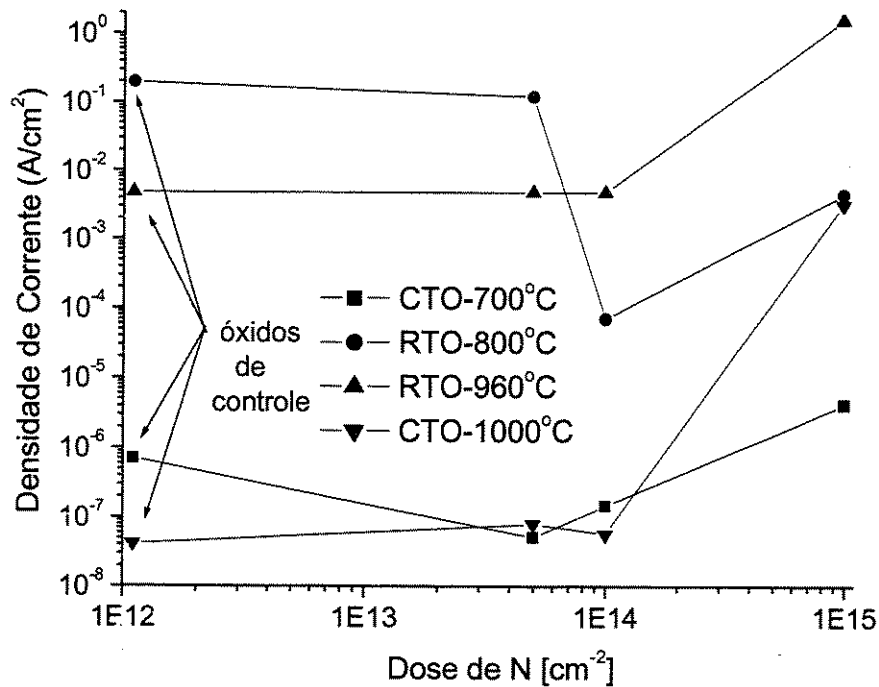


Figura 3.8-Densidade de corrente de fuga ($V_G = -1$ V) em função da concentração de nitrogênio.

3.3.2- MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA VERSUS TENSÃO

A Tabela 3.3 apresenta os valores médios das espessuras EOT (espessura equivalente do óxido), t_{on} , R_s , das tensões de banda-plana V_{FB} e das densidades de cargas efetivas Q_o/q nos isolantes, obtidos por medidas C-V e elipsometria de capacitores de área $3.14 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ e ($200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$), fabricados com eletrodos de alumínio, sendo que em cada amostra foram feitos pelo menos cinco pontos de medida após cada etapa de sinterização. Os tempos do processo de sinterização foram de 2, 5, 10 e 20 minutos. Com esta rotina de sinterização/medidas C-V foi possível estudar a relação entre o tempo de processamento e as densidades de cargas efetivas Q_o/q nos oxinitretos e óxidos formados e com isso, pode-se estimar um tempo ótimo de sinterização. Os valores de R_s correspondem ao tempo de 20 minutos de sinterização.

Tabela 3.3- Parâmetros EOT, t_{on} , R_s , V_{FB} e Q_o/q determinados por medidas C-V dos filmes de oxinitreto e de óxido de controle. Os valores de Q_o/q são os menores encontrados, que correspondem aos valores de V_{FB} que estão em negrito.

AMOSTRAS	GRUPO	t_{on} [nm]	EOT [nm]	R_s [Ω]	Q_o/q [$10^{11}/\text{cm}^2$]	V_{FB} [V]				
		Elipsometria	C-V			tempo de sinterização [min]				
						0	2	5	10	20
5N13C10	II	13.7	14.6	125	2.5	-1.7	-1.10	-1.20	-1.20	-0.68
5N13C7	II	3.2	4.4	208	2.0	-1.0	-0.98	-1.10	-0.95	-0.37
5N13R8	II	3.5	3.6	175	2.5	-0.95	-0.80	-0.85	-0.87	-0.51
5N13R9	II	5.8	6.1	235	2.5	-1.50	-1.20	-1.20	-1.00	-0.62
1N15R8	II	2.8	2.9	210	0.5	-1.00	-1.00	-1.00	-0.90	-0.65
1N15R9	II	3.3	3.6	270	3.0	-1.00	-0.92	-0.91	-0.81	-0.62
1N15C7	II	4.8	4.1	288	15	-2.50	-2.50	-2.60	-1.97	-1.40
1N15C10	II	4.8	5.7	341	3.6	-1.10	-1.00	-1.00	-0.95	-0.43
1N14R8	II	3.1	3.2	188	5.4	-0.98	-0.95	-0.85	-0.70	-0.50
1N14R9	II	3.8	4.7	130	2.2	-1.00	-0.85	-0.88	-0.98	-0.45
1N14C10	II	12.3	13.7	129	3.5	-1.75	-1.20	-1.10	-1.20	-0.53
1N14C7	II	3.2	4.2	190	10	-1.10	-1.20	-1.00	-1.70	-0.34
COR8	I	3.7	3.8	270	0.5	-1.10	-0.95	-1.00	-0.87	-0.75
COR9	I	4.6	6.3	194	1.0	-1.20	-1.10	-1.00	-0.91	-0.43
COC10	I	11.7	15.7	131	1.5	-1.65	-1.15	-1.00	-1.20	-0.60
COC7	I	3.4	4.8	127	2.5	-1.10	-1.10	-1.10	-1.00	-0.37
ON14CT10	ON14CTO		11.5							X
ON14RT9	ON14RTO		6.3							X
ON15CT10	ON15CTO		7.0							X
ON15RT9	ON15RTO		5.3							X
COCT10	COCTO		12.3							X
CORT9	CORTO		7.7							X

O tempo ótimo de sinterização é o tempo necessário para se obter o mínimo de Q_0/q , ou seja, corrigir os defeitos da interface isolante-semicondutor e metal-semicondutor e conseqüentemente obter densidade de cargas em níveis aceitáveis de 10^{10} cargas/cm² [20] e R_s tendendo a zero. Para isso, o V_{FB} tem que ser próximo ao valor da função trabalho metal-semicondutor, que é aproximadamente $-0.9V$ (Anexo-A.4.1.1).

As curvas C-V foram extraídas em alta frequência (1MHz), utilizando-se um capacitômetro BOONTON 72-B ligado a um analisador de parâmetros HP4145, interfaceado com um microcomputador através de uma placa de conversão de dados (GPIB), e também um equipamento da Keithley 590 C-V analyzer, que mede a capacitância e condutância simultaneamente, corrigindo alterações na capacitância máxima provocadas pela resistência série (R_s) do capacitor (Anexo-A3). Através da análise da curva C-V corrigida, foram determinados os parâmetros EOT, t_{on} , V_{FB} e Q_0/q pelo método recursivo que se encontra no Anexo A.

A Figura 3.9 mostra as características C-V das amostras COR8 (óxido de controle) e 5N13R8/1N14R8/1N15R8 que foram implantadas com doses de 5×10^{13} , 1×10^{14} e 1×10^{15} ions/cm² respectivamente e passaram por oxidação térmica rápida em 800°C. Estes resultados estão de acordo com as medidas elipsométricas, que também mostra a diminuição de espessura dos filmes com o aumento da concentração de nitrogênio em relação ao óxido de controle.

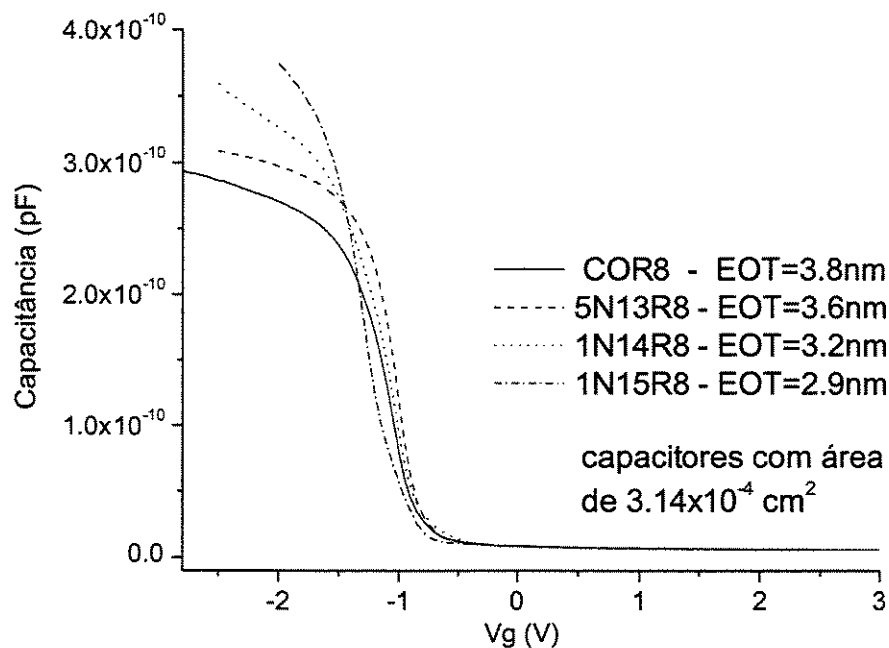


Figura 3.9- Curvas C-V das amostras obtidas por processo térmico rápido em 800°C

Da Tabela 3.3, os valores de banda-plana $V_{FBCOR8} = -0.87 V$, $V_{FB5N13R8} = -0.87 V$, $V_{FB1N14R8} = -0.85 V$ e $V_{FB1N15R8} = -0.90 V$ indicam tempos ótimos de sinterização de $\tau_{COR8} = 10$ min, $\tau_{5N13R8} = 10$ min, $\tau_{1N14R8} =$ (entre 2min. e 5min) e τ_{1N15R8} entre 10min e 20min.

A Figura 3.10 mostra as características C-V das amostras COR9 (óxido de controle) e 5N13R9/1N14R9/1N15R9 que foram implantadas com doses de 5×10^{13} , 1×10^{14} e 1×10^{15} ions/cm² respectivamente e passaram por oxidação térmica rápida em 960°C. Estes resultados estão de acordo com as medidas elipsométricas, que também mostra a diminuição de espessura dos filmes com o aumento da concentração de nitrogênio em relação ao óxido de controle.

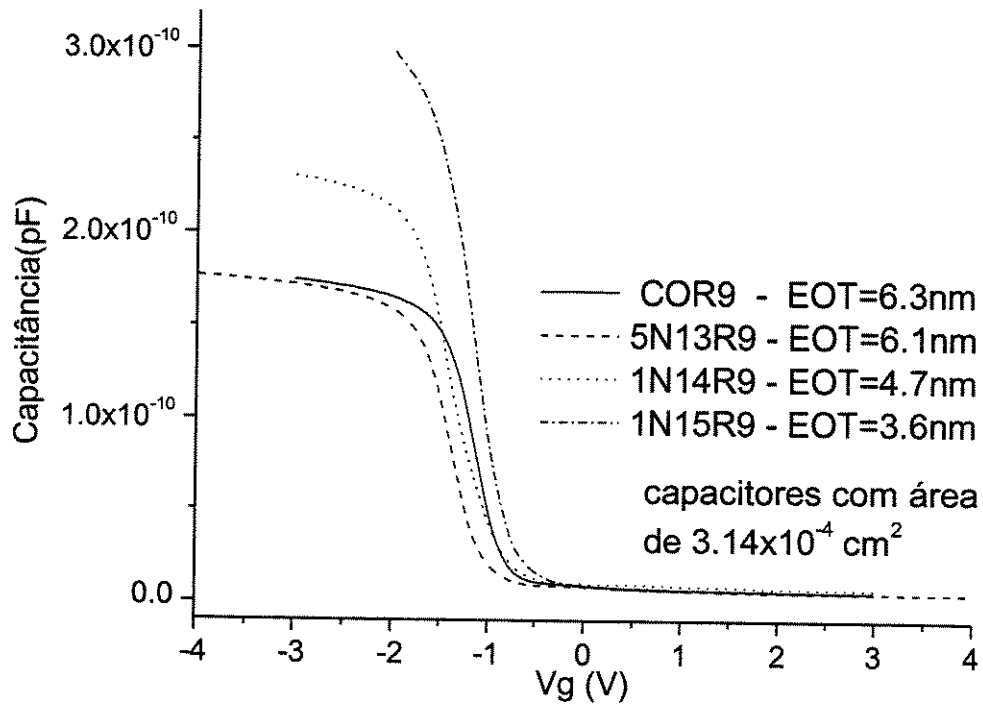


Figura 3.10- Curvas C-V das amostras obtidas por processo térmico rápido em 960°C

Da Tabela 3.3, os valores de banda-plana $V_{FBCOR9} = -0.91 \text{ V}$, $V_{FB5N13R9} = -1.00 \text{ V}$, $V_{FB1N14R9} = -0.88 \text{ V}$ e $V_{FB1N15R9} = -0.91 \text{ V}$ indicam tempos ótimos de sinterização de $\tau_{COR9} = 10 \text{ min}$, $\tau_{5N13R9} = (\text{entre } 10\text{min. e } 20\text{min.})$, $\tau_{1N14R9} = (\text{entre } 2\text{min. e } 5\text{min.})$ e $\tau_{1N15R9} = 5 \text{ min}$.

A Figura 3.11 mostra as características C-V das amostras COC7 (óxido de controle) e 5N13C7/1N14C7/1N15C7 que foram implantadas com doses de 5×10^{13} , 1×10^{14} e 1×10^{15} ions/cm² respectivamente e passaram por oxidação térmica convencional em 700°C. Estes resultados estão de acordo com as medidas elipsométricas, que também mostra a diminuição de espessura dos filmes com o aumento da concentração de nitrogênio em relação ao óxido de controle.

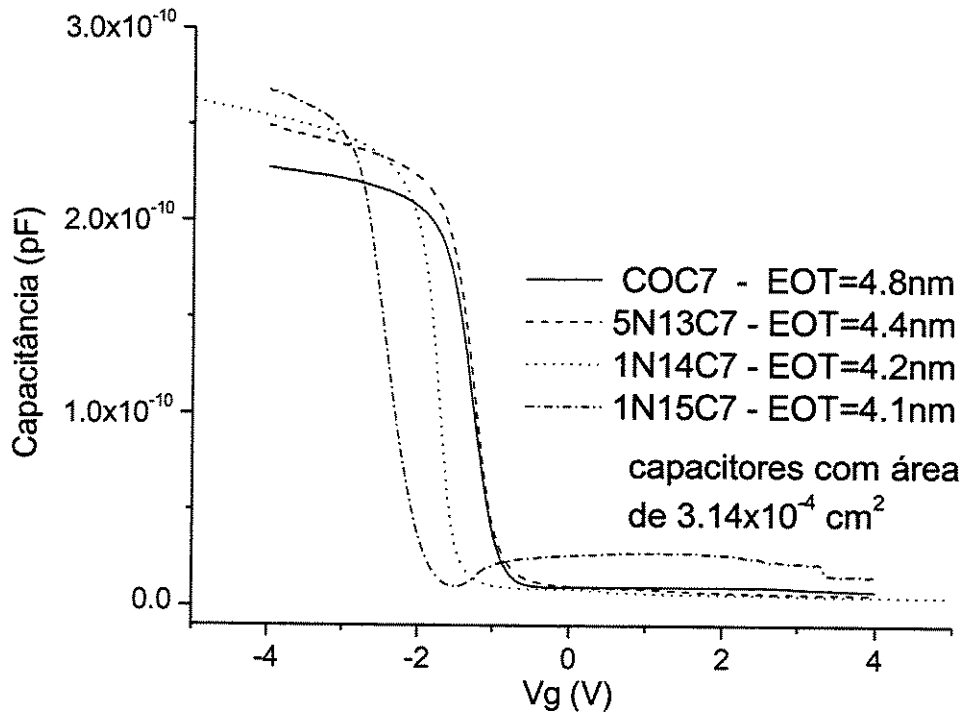


Figura 3.11- Curvas C-V das amostras obtidas por processo térmico convencional em 700°C

Da Tabela 3.3, os valores de banda-plana $V_{FB\text{COC7}} = -1.00$ V, $V_{FB\text{5N13C7}} = -0.95$ V, $V_{FB\text{1N14C7}} = -1.00$ V e $V_{FB\text{1N15C7}} = -1.40$ V, indicam tempos ótimos de sinterização de τ_{COC7} =(entre 10min. e 20min.), τ_{5N13C7} =(entre 10min. e 20min.), $\tau_{\text{1N14C7}} = 5$ min e $\tau_{\text{1N15C7}} > 20$ min.

A Figura 3.12 mostra as características C-V das amostras COC10 (óxido de controle) e 5N13C10/1N14C10/1N15C10 que foram implantadas com doses de 5×10^{13} , 1×10^{14} e 1×10^{15} ions/cm² respectivamente e passaram por oxidação térmica convencional em 1000°C. Estes resultados estão de acordo com as medidas elipsométricas, que também mostra a diminuição de espessura dos filmes com o aumento da concentração de nitrogênio em relação ao óxido de controle.

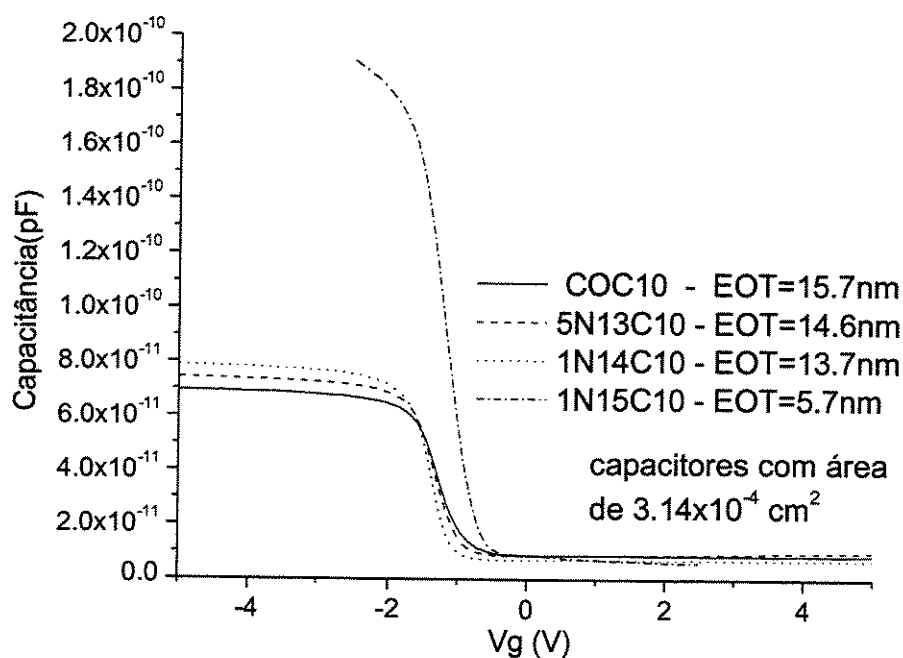


Figura 3.12- Curvas C-V das amostras obtidas por processo térmico convencional em 1000°C

Da Tabela 3.3, os valores de banda-plana $V_{FB\text{COC10}} = -1.00 \text{ V}$, $V_{FB\text{5N13C10}} = -1.10 \text{ V}$, $V_{FB\text{1N14C10}} = -1.1 \text{ V}$ e $V_{FB\text{1N15C10}} = -0.95 \text{ V}$, indicam tempos ótimos de sinterização de $\tau_{\text{COC10}} = (\text{entre } 5\text{min. e } 20\text{min.})$, $\tau_{\text{5N13C10}} = 2 \text{ min}$, $\tau_{\text{1N14C10}} = (\text{entre } 5\text{min. e } 20\text{min.})$ e $\tau_{\text{1N15C10}} = (\text{entre } 10 \text{ min. e } 20\text{min.})$.

A Tabela 3.4 apresenta os valores médios das espessuras EOT, t_{on} , das tensões de banda-plana V_{FB} , das densidades de cargas efetivas Q_o/q nos isolantes e resistências séries, extraídos por medidas C-V e elipsometria de capacitores de área $3.14 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$, fabricados com eletrodos de titânio/alumínio e silício-policristalino, sendo que em cada amostra foram feitos pelo menos cinco pontos de medida após 30 minutos de sinterização.

Tabela 3.4- Parâmetros EOT, t_{on} , V_{FB} , Q_o/q determinados e R_s por medidas C-V dos filmes de oxinitreto e de óxido de controle

AMOSTRAS	GRUPO	ELETRODO	t_{on} [nm]	EOT [nm]	V_{FB}	Q_o/q	R_s
			Elipsometria	C-V	[V]	$[10^{11}]/\text{cm}^2$	$[\Omega]$
1N14R81	II	Ti/Al	5.3	10	-0.45	10	141
1N14R92	III	Ti/Al	6.6	14.5	-0.34	8.8	501
COR9	I	Ti/Al	6.5	10.5	-0.48	8.5	576
1N15R81	II	Si-poli N ⁺	4.7	14.8	-0.53	5.3	300
1N15R81	II	Si-poli P ⁺		25.9	-0.85	2	920
1N15R82	III	Si-poli N ⁺	4.2	13.2	-0.49	6.5	302
1N15R82	III	Si-poli P ⁺	5.2	54.2	-1.17	3	3000
1N15R91	II	Si-poli N ⁺		33.8	-0.51	2.5	298
1N15R91	II	Si-poli P ⁺	5.2	51.6	-1.2	2	2000
1N15R92	III	Si-poli N ⁺	4.7	21.2	-0.55	4	723
1N15R92	III	Si-poli P ⁺	6.5	43.3	-1.17	2.4	2000
COR9	I	Si-poli P ⁺		16.7	-1.12	20	290

Os valores de EOT não são compatíveis com as medidas elipsométricas e com as medidas feitas nos capacitores com eletrodo de alumínio (Tabela 3.1). Houve também um significativo aumento na densidade efetiva de cargas nos filmes. A Figura 3.13 mostra as características C-V das amostras 1N14R92 (estrutura com eletrodo de Ti/Al) e 1N15R81 (estrutura com eletrodo de silício-policristalino dopado com boro).

As curvas apresentam um acentuado decréscimo da capacitância na região de acumulação que pode estar relacionado com uma corrente de fuga pelo dielétrico (Tabela 3.2) e também uma alta resistência série (R_s) [36,37].

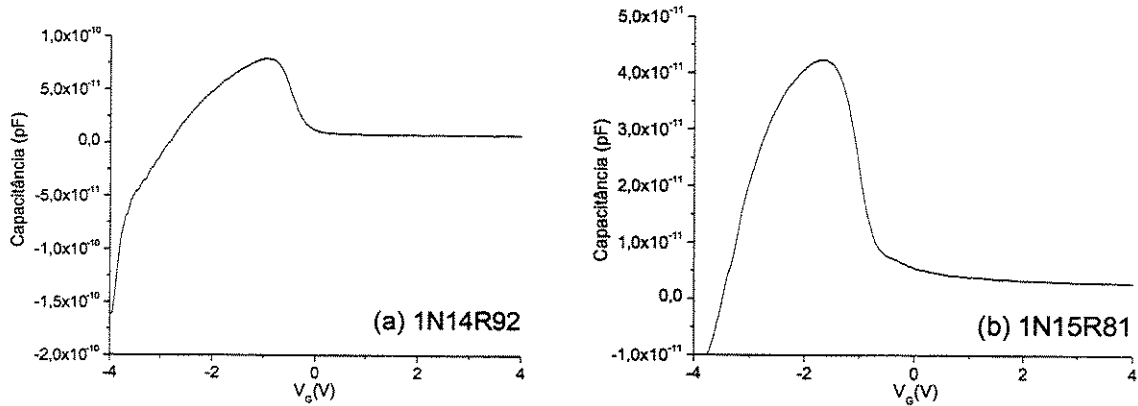


Figura 3.13- Características C-V das amostras (a) 1N14R92 e (b) 1N15R81

Devido a estas distorções nas curvas C-V, não foi possível extrair os valores corretos de espessura dos filmes e relacioná-los com os resultados obtidos dos capacitores com eletrodo de alumínio. Estes problemas podem ter ocorrido por algum tipo de contaminação durante o processo de fabricação dos dispositivos. A Figura 3.14 mostra análises SIMS de amostras que participaram do processo de fabricação dos capacitores MIS, que mostram a presença de cobre em estruturas Si-poli-N⁺/SiO₂/Si em (a) e no suporte de amostra (lâmina de Si) que foi utilizado no forno RTP durante o processo de oxidação térmica em (b), indicando a contaminação, que pode ser proveniente do implantador de íons, que conseqüentemente contaminou o RTP.

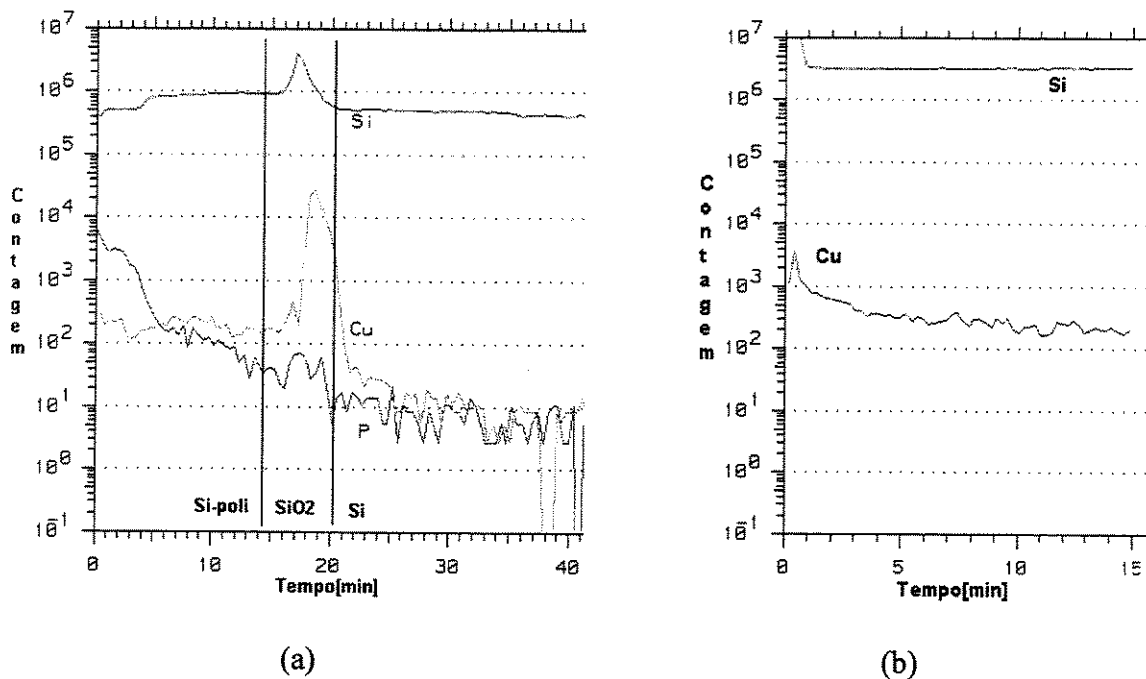


Figura 3.14- Análise SIMS das amostras que participaram do processo de fabricação dos capacitores MIS

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidos filmes finos de oxinitreto de silício, utilizando a técnica de implantação de íons em substrato de silício com posterior oxidação térmica, realizadas caracterizações físicas dos filmes obtidos através das técnicas de Elipsometria, FTIR e SIMS. Foram também construídos capacitores MIS e transistores nMOSFETs, que foram utilizados na caracterização elétrica, através de medidas CxV de alta frequência e IxV. Todas as caracterizações tiveram o objetivo de verificar a viabilidade da utilização dos filmes como dielétrico de porta de transistores MOSFETs.

Na tabela 4.1 apresenta-se um resumo dos resultados descritos no Capítulo-3, obtidos pela caracterização elétrica e física dos dispositivos MIS com eletrodo de alumínio e transistores nMOSFETs onde S é a inclinação da curva $\log I_D$ versus V_{GS} na região de sublimiar, g_M é a transcondutância máxima, μ_M é a mobilidade máxima, R_S a resistência série, EOT a espessura equivalente (elétrica) e J_G a densidade de corrente de fuga de porta.

Tabela 4.1- Características elétricas dos capacitores MIS com eletrodo de alumínio e transistores nMOSFETs (S, g_M , μ_M , R_S , EOT e I_G)

Amostras	Implantação de íons N ₂ DOSE (10 ¹⁴ cm ⁻²)	Oxidação Térmica Temp. (°C)	S (mV/dec)	g_M (μS)	μ_M (cm ² /Vs)	R_S [Ω]	t_{on} [nm]	EOT (nm)	J_G A/cm ²
*COCT10	0	1000	81	167	460			12.3	
*ON14CT10	1		72	197	491			11.5	
*ON15CT10	10		70	269	586			7.0	
COC10	0					131	11.7	15.7	42n
5N13C10	0.5					125	13.7	14.6	80n
1N14C10	1					129	12.3	13.7	58n
1N15C10	10					341	4.8	5.7	3m
*CORT9	0	960	120	371	390			7.7	
*ON14RT9	1		100	396	530			6.3	
*ON15RT9	10		100	436	451			5.3	
COR9	0					194	4.6	6.3	4.8m
5N13R9	0.5					235	5.8	6.1	4.8m
1N14R9	1					130	3.8	4.7	4.8m
1N15R9	10					270	3.3	3.6	1.6
COC7	0	700				127	3.4	4.8	0.7 μ
5N13C7	0.5					208	3.2	4.4	50n
1N14C7	1					190	3.2	4.2	147n
1N15C7	10					288	4.8	4.1	4.2 μ
COR8	0	800				270	3.7	3.8	0.2
5N13R8	0.5					175	3.5	3.6	0.13
1N14R8	1					188	3.1	3.2	70 μ
1N15R8	10					210	2.8	2.9	4.5m

* amostras que foram utilizadas na fabricação dos transistores nMOSFETs e capacitores (200 μ m x 200 μ m)

Com relação as medidas C-V podemos concluir que:

Os capacitores MIS e dispositivos nMOSFETs que foram fabricados com eletrodo de porta de alumínio, apresentaram valores médios de espessura (EOT) variando entre 2.9nm a 14.7nm , indicando a formação de filmes isolantes ultra-finos. O processo de obtenção de oxinitreto de silício por implantação de íons N_2^+ inibe o efeito de oxidação tanto no processo térmico rápido, como também no convencional, sendo que quanto maior for a dose nitrogênio implantado, o efeito se torna mais apreciável. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por elipsometria e análises SIMS, mostrados no Cap.3, e em [20].

Com relação as medidas I-V podemos concluir que:

Os transistores com isolante de porta de oxinitreto de silício apresentam:

- um menor valor de S comparados com os dispositivos de controle (CO), que indica baixa corrente de fuga e baixos estados de interface que podem atuar armadilhando cargas;

- maior transcondutância comparados com os dispositivos de controle, o que explica a dependência com a espessura dos filmes. Quanto maior é a transcondutância, mais finos são os isolantes;

- maior mobilidade comparados com os dispositivos de controle, o que indica boa qualidade da interface isolante-semicondutor. Pode existir uma concentração de nitrogênio na interface isolante-semicondutor, resultando em máxima mobilidade de canal, que pode ser previsto no processo de formação do oxinitreto pelo ajuste da dose de nitrogênio implantado ou tempo de processamento térmico. Podemos concluir que os filmes de oxinitreto de silício são viáveis como isolante de porta de dispositivos MOS.

Dos capacitores MIS, os oxinitretos que apresentaram densidade de correntes de fuga de 80nA/cm^2 (5N13C10-EOT=14.6nm), 58nA/cm^2 (1N14C10-EOT=13.7nm), 50nA/cm^2 (5N13C7-EOT=4.4nm), 147nA/cm^2 (1N14C7-EOT=4.2nm), $4.2\mu\text{A/cm}^2$ (1N15C7-EOT=4.1nm) e $70\mu\text{A/cm}^2$ (1N14R8-EOT=3.2nm), possuem isolantes de oxinitreto de alta qualidade e podem ser utilizados como dielétricos de porta de dispositivos MOS [38]. Os filmes com EOT de 3.2nm, 4.2nm e 4.4nm podem ser utilizados nas tecnologias de $0.13\mu\text{m}$ a $0.25\mu\text{m}$, como mostra a figura 4.1.

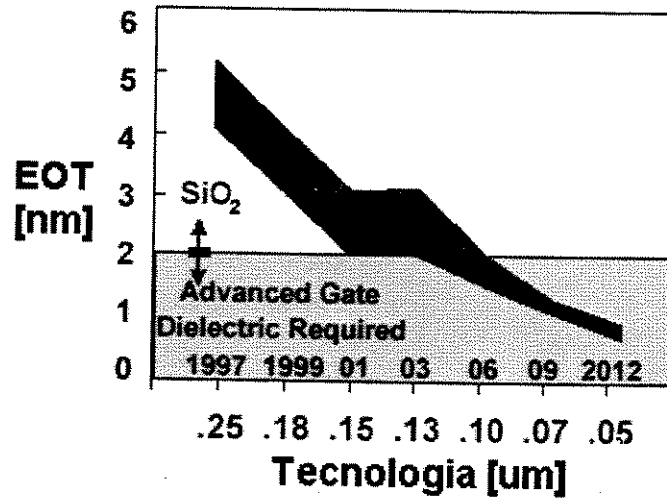


Figura 4.1- Tecnologias requeridas para os dielétricos de porta [39]

Como perspectivas futuras, pode-se propor:

- Desenvolver métodos de obtenção de densidade de estados de interface isolante-semicondutor;
- Medidas de microscopia eletrônica de transmissão, para a análise direta da rugosidade da interface isolante-semicondutor e medida de espessura dos filmes isolantes.
- Estruturas MOS com oxinitretos resistentes às radiações ionizantes;
- Obtenção de membranas de SiO_xN_y para aplicação em micromáquinas.

Referências Bibliográficas:

- [1]- “Evolução de Microeletrônica a Microssistemas”, J. W. Swart, Anais da V Escola Brasileira de Microeletrônica, pp.01 – 20, LNLS, Campinas, SP, 1999 e Anais da III Escola de Microeletrônica da SBC-Sul, Curso Avançado, pp.9-37, ISBN 85-88442-05-1, UFSM, RS, 2001.
- [2]- In-Ho Nam, J.S. Sim, S.I.Hong, B-G Park, J.D. Lee, S-Wlee, M-S.Kang, Y-W. Kim, K.-P.Suh, e W.S. Lee, IEEE Trans. Electron Device Lett.,48(40), 2310 (2001).
- [3]- Y.H. Lin, F.M. Pan, Y.C. Liao, Y.C. Chen, I. Hsieh, e A.Chin, J. Electrochem. Soc., 148(11), G 627 (2001).
- [4]-J.A.Diniz,I.Doi, J.W. Swart, Proceedings-199th Meeting of the Electrochemical Society – Sixth International Symposium on SiNx and SiO₂ Thin Insulating Films, 7, 156 (2001).
- [5]- J.A.Diniz,J. Godoy Fo., I.Doi, J.W. Swart, Proceedings-199th Meeting of the Electrochemical Society – Sixth International Symposium on SiNx and SiO₂ Thin Insulating Films, 7, 162 (2001).
- [6] - J. D. Plummer and P.G. Griffin, Proceedings of IEEE, 89(3), p.240 (2001).
- [7]- M.V. Fischetti, D.A. Neumayer, e E.A.Cartier, J. of Appl. Phys., 90(9), 4587 (2001).
- [8]- W.J.M.J. Josquin, Nuclear Instrum. and Methods, 209/210, 581 (1983).
- [9]- M.L. Green, E.P. Gusev, R. Degraeve, and E.L. Garfunkel, J. Appl. Phys., 90 (5), 2057 (2001).
- [10]- P.K. Mclarty, W.L. Hill, X.-L. Xu, V. Misra, J.J. Wortman, and G.S. Harris, Appl. Phys. Lett., 63(26), 3619 (1993).
- [11]- A.B. Joshi and D.-L. Kwong, IEEE Trans. Electron Device Lett.,13, 360 (1992).
- [12]- T. Nguyen, D.A. Carl, S.V. Nguyen, D.M. Dobuzinsky, and J.W. Korejwa, Appl. Phys. Lett., 63(14), 1972 (1993).
- [13]- J. Nulman, Microeletronic Manufacturing and Testing, 11 (12), 14 (1988).
- [14]- Y. Okada, P.J. Tobin, P.Rushbrook, and W.L. DeHart, IEEE Trans. on Electron Dev., 4, n.2 (1994).
- [15]- J.A.Diniz, A.P.Sotero, G.S. Lujan, P.J. Tatsch, J.W.Swart, Nuclear Inst. and Meth. B, 166-167,64-69 (2000).
- [16]-A.P.SOTERO, Tese de Doutorado-FEEC/UNICAMP (1999).
- [17] A.P.Sotero, J.A.Diniz, P.J. Tatsch, J.W.Swart 14th International Conference on Microelectronics and Packaging, vol.1, p.160 – Campinas/SP- Brasil (1999).
- [18]- J.A.Diniz, A.L.Couto, I.Danilov, P.J. Tatsch, J.W.Swart, 14th International Conference on Microelectronics and Packaging, vol.1, p.164 – Campinas/SP- Brasil (1999).
- [19]- F. Damiani e N. Marranghello, “Implantação de Íons”, Processos de Microeletrônica, p.4-1, Editado por V. Baranauskas/UNICAMP (1990).
- [20]- J.A. Diniz, Tese de Doutorado-FEEC/UNICAMP (1996).
- [21]- G.D. O'clock Jr., M.W. Huck, M.S. Peters, M.J. Turner, B.A. Carlson and W. Katz, IEEE Trans. on Semic. Manuf., 1(4), 133 (1988).
- [22]- M. Severi, L. Dori and M. Impronta, IEEE Electron Dev. Lett., EDL-6, 3 (1985).
- [23]- J.A. Kilner and R.J. Chater, Nuclear Instr. and Methods, B15, 214 (1986).
- [24]- M.J.C. Bonfim, Tese de Mestrado-FEEC/UNICAMP (1992).
- [25]- S.A.Moshkalyov, J.A.Diniz, P.J. Tatsch, J.W.Swart, J. Vacuum Science and Technology B, 15(6) p.2682 (1997).

- [26]- L. Nesbit, S. Stiffler, G. Slusser and H. Vinton, *J. Electrochem. Soc.*, 132(11), 2713 (1985).
- [27]- S. Haddad and M.S. Liang, *IEEE Electron Dev. Lett.*, EDL-8(2), 58 (1987).
- [28]- Kern, *RCA Review*,31,187 (1970)
- [29]- J.A.Diniz, Tese de Mestrado – FEEC/UNICAMP (1992).
- [30]- L.S.Adam, Mark E. Law, Kevin S. Jones, *J. Appl. Phys.*,87 (5) 2282 (2000).
- [31]- P Lange, H. Bernt, E. Hartmannsgruber and F. Naumann, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1), 259 (1994).
- [32]- H.Mito and A.Sekiguchi, *J. Vac.Sci. Technol. A*4(3),475 (1986).
- [33]- R. A Levy, *Microelectronic Materials and Processes*, AT & T Bell Laboratories, pp.962 (1986).
- [34]- L. T. Manera, Determinação de Regras de Projeto e de Parâmetros de Simulação de um Processo nMOS para Fabricação de Circuitos Integrados, Tese de Mestrado-FEEC/UNICAMP (2002).
- [35]- A. Kamgar, J.T. Clemens, A. Ghetti, C.T. Liu and E.J. Lloyd, *IEEE Electron Dev. Lett.*, 21(5), 227 (2000).
- [36]-Eric.M.Vogel , W.Kirklen Henson, Curt A Richter, *IEEE Trans. On Electron Dev.* 47 (3) 601 (2000).
- [37]-Navia A R., Estudo Experimental da Deposição Autocatalítica de Níquel sobre Silício Policristalino ou Alumínio Visando a Fabricação de Microeletrodos e Portas MOS, Tese de Mestrado-USP (2002).
- [38]-Xin Guo, *IEEE Electron Dev. Lett.* 19 (6) 207 (1998).
- [39]- Scott Thompson, *MOS Scaling: Transistor Challenges for the 21st Century*, Intel Technology Journal (1998).
- [40]- J.E. Lilienfeld, U.S. Patent, 475175 (1926), 1877140 (1928) e 190018 (1928).
- [41]- O. Heil, British Patent, 439457 (1935).
- [42]- W. Shockley and G.L. Pearson, *Phys. Review*, 74, 547 (1945).
- [43]- G.J. Frosch and L. Derrick, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 547 (1957).
- [44]- J.A. Hoerni, “Planar Silicon Transistors and Diodes”, IRE Electron Devices Meeting - Washington D.C. (1960).
- [45] D. Khang and M.M. Atalla, “Silicon-Silicon Dioxide Field-Induced Surface Devices”, IRE-AIEE Solid-State Device Research Conference, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa. (1960).
- [46]- S.R. Hofstein and F.P. Heiman, *Proc. IEEE*, 51, 1190 (1963).
- [47]- E.H. Snow, *J. Appl. Phys.*, 36(5), 1664 (1965).
- [48]- D.F. Takeuti, Tese de Mestrado-FEEC/UNICAMP (1992).
- [49]- N.G. Fontela, Tese de Mestrado- LME/USP (1978).
- [50]- William C. Mariano, “Elipsometria”, Relatório da Disciplina: Medidas de Caracterização para Microeletrônica, FEEC/UNICAMP, 1994.
- [51]- W. R. Runyan, “Semiconductor Measurements and Instrumentation”, Texas Instruments Electronics Series, Mcgraw-Hill Company, p.158, 1975.
- [52]-J.R. Anderson, K.C.Pratt. “Introduction to Characterization and testing of catalysis”, p.407 (1985).
- [53]-V. Baranauskas, “Técnicas Instrumentais de Caracterização de Semicondutores”, Editora UNICAMP (1989).
- [54]-M.W. Hobart, L.M. Lynn J. A. DeanJr. “Instrumental Methods of Analysis”; Wadsworth P.Company, Cap 11 (1988).

- [55]-J. W. Robinson., "Undergraduate Instrumental Analysis", Marcel Dekker. INC., Cap5. (1987).
- [56]-J. R. Ferraro, L. J. Basile., "Fourier Transform Infrared Spectroscopy" (1978)
- [57]-S. R. Chia, , "Basic techniques and Experiments in Infrared and FTIR Spectroscopy", (1984).
- [58]-Manual do Espectrômetro BIO-RAD FTS-40 (1990).
- [59]- G.A. McGuire, "Semiconductor Materials and Process Technology Handbook", Noyes Publications, Cap. 10, p.654, (1988).
- [60]- G. M. Alves, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR", Relatório da Disciplina: Medidas de Caracterização para Microeletrônica - FEEC/UNICAMP (1990).
- [61]- G. Lucovisky, J. Vac. Sci. and Technol., A4(3), 681 (1986).
- [62]-V.I. Veksler and M.B. B, Soviet Phys. Tech. Phys, 1, 1626 (1957).
- [63]- G.L. Raeder, "SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy)", Relatório da Disciplina : Medidas de Caracterização para Microeletrônica-FEEC/UNICAMP (1990).
- [64]- L.S. Adam, C. Bowen, and M.E. Law, IEEE Transactions on Electron Devices, 50 (3), 589 (2003).
- [65]- T. Sasaki, K. Kuwazawa, K. Tanaka, J. Kato, and D.-L. Kwong, IEEE Electron Device Letters, 24 (3) 150 (2003).
- [66]-Diniz J.A, Fo J.G., Zakia M.B.P, Ioshiaki Doi, Swart J.W, Radiation and Its Effects on Components and Systems, 2001. 6th European Conference on , 10-14, p.229-233 Sep 2001.

ANEXO-A

DISPOSITIVOS M.O.S. (METAL-OXIDO-SEMICONDUCTOR)

A.1. CAPACITOR M.O.S. : INTRODUÇÃO

A estrutura de um capacitor MOS apresenta três interfaces: metal-óxido, óxido-semicondutor e semicondutor-metal, como ilustra a Figura.A.1(a). A Figura.A.1(b) apresenta o diagrama de faixas (ou bandas) de energia de um capacitor MOS ideal em equilíbrio termodinâmico. Um capacitor é considerado ideal quando: não há presença de cargas no óxido ou na interface Si/SiO₂, as funções trabalho do semicondutor e do metal são idênticas, e a distribuição de dopantes no substrato (semicondutor) é uniforme.

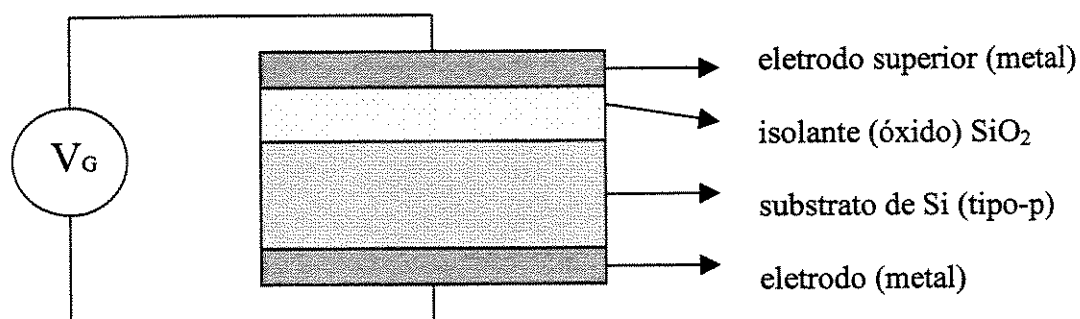


Figura.A.1(a) Estrutura de um capacitor MOS, com substrato de Si tipo-p

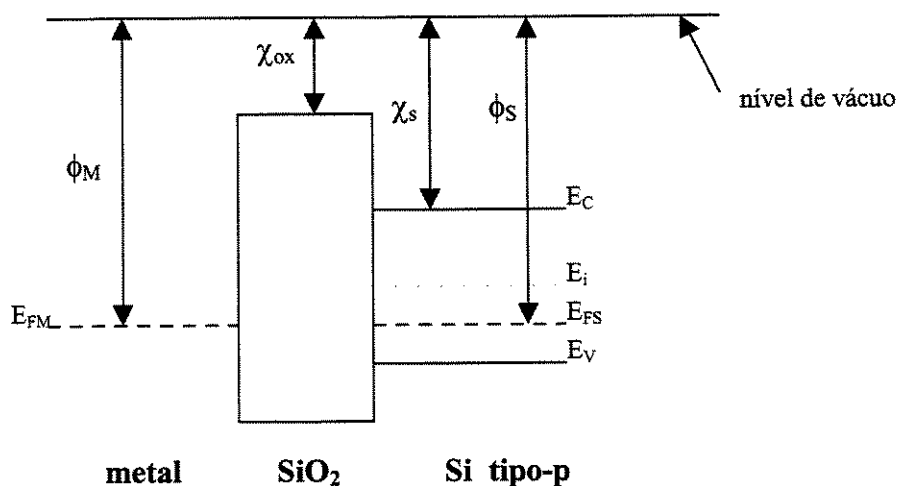


Figura.A.1(b) Diagrama de bandas de energia de um capacitor M O S ideal, com substrato tipo-p [29]

onde:

E_c - energia do limite inferior da banda de condução;
 E_{FS} - energia do nível de Fermi no semiconductor tipo-p;
 E_{FM} - energia do nível de Fermi no metal;
 E_v - energia do limite superior da banda de valência;
 E_i - energia do nível de Fermi no semiconductor intrínseco;
 $E_g = E_c - E_v$ - magnitude da energia da banda proibida;
 E_{vac} - energia de referência no nível de vácuo;
 ϕ_M - função trabalho do metal;
 ϕ_S - função trabalho do semiconductor;
 χ_s - afinidade eletrônica do semiconductor;
 χ_{ox} - afinidade eletrônica do óxido;
 ψ_s - potencial de superfície do semiconductor;
 $\psi_f = (E_i - E_{FS})/q$ - potencial de Fermi.

Um capacitor MOS é fabricado da seguinte forma: sobre uma lâmina (substrato) semicondutora é depositada ou crescida (oxidação térmica) uma camada fina de material isolante (óxido). Utilizando-se material condutor (metal), são formados dois eletrodos: o primeiro sobre a camada de óxido (denominado eletrodo superior) e o segundo sob a lâmina (denominado eletrodo do substrato), como ilustra a Figura.A.1(a).

Basicamente, os dispositivos com estrutura metal-óxido-semiconductor (MOS), quando polarizados por um sinal de tensão elétrica aplicado entre seus eletrodos, operam sob o efeito do campo elétrico resultante na superfície do semiconductor. Em 1926, Lilienfeld [40] apresentou o primeiro estudo sobre estes dispositivos. Em 1935, Heil [41] sugeriu que dispositivos amplificadores de estado sólido poderiam ser obtidos, utilizando-se este efeito de campo. Shockley [42] demonstrou experimentalmente o efeito da modulação da condutância em semicondutores através da aplicação de campos elétricos em filmes finos de semicondutores.

A partir de 1957, a tecnologia planar revolucionou a fabricação dos dispositivos semicondutores. Esta tecnologia foi desenvolvida pela primeira vez por Frosch e Derrick [43], que utilizaram filmes de dióxido de silício (SiO_2) como camada de proteção e também como máscara para etapas de processo de difusão. Mas esta tecnologia só foi concretizada em 1960 por Hoerni [44], que obteve diodos e transistores planares de silício.

A partir de 1960, com o processo de oxidação térmica, Khang e Atalla [45] obtiveram uma camada de dióxido de silício de boa qualidade crescida termicamente e produziram o primeiro transistor MOS. Baseando-se neste trabalho, o transistor MOS foi aperfeiçoado por Hofstein e Heiman [46] em 1963 e a sua fabricação foi iniciada imediatamente. No entanto, estes transistores apresentaram variações nas características elétricas devido ao deslocamento de cargas no óxido de porta sob condições de elevado campo elétrico e alta temperatura, obrigando a paralisação da produção pouco depois.

A partir de 1965, compreendeu-se a causa da instabilidade dos dispositivos M.O.S., com a publicação do primeiro trabalho sobre contaminação do óxido por íons sódio (Na^+) [47]. Demonstrou-se que as cargas contaminantes do dióxido de silício eram íons móveis, principalmente íons de sódio de carga positiva. Algumas soluções para a redução da contaminação foram propostas :

i) a utilização de óxido de silício de porta dopado com fósforo - esta técnica permite diminuir bastante a mobilidade dos íons móveis, mas causa polarização do óxido, que não diminui as variações na característica elétrica;

ii) a incorporação de cloro ao óxido de silício de porta - esta técnica permite a fixação dos íons móveis, sendo bastante utilizada em processos de oxidação térmica em temperaturas $> 1000^{\circ}C$;

3) $V_G > 0$ - $\psi_f > \psi_s > 0$ - formação da camada de depleção de lacunas (portadores majoritários);

4) $V_G >> 0$ - $\psi_s = \psi_f$ - condição de superfície intrínseca, ou seja, superfície do semiconductor com concentração de portadores majoritários (lacunas) igual a de minoritários (elétrons);

5) $V_G >>> 0$ - $2\psi_f > \psi_s > \psi_f$ - condição de inversão fraca - concentração de portadores minoritários (elétrons) maior que a de majoritários (lacunas);

6) $V_G >>>> 0$ - $\psi_s > 2\psi_f$ - condição de inversão forte - concentração de elétrons muito maior que a de lacunas;

As características C-V (Figs.A.2) podem ser divididas em três regiões:

(i) Região de acumulação: aplicando-se uma tensão negativa na eletrodo superior ($V_G \ll 0$), as lacunas, que são os portadores majoritários (substrato tipo-p), são atraídas à superfície do substrato (interface óxido/semiconductor). A concentração de lacunas aumenta na superfície do silício, formando-se uma região de acumulação de portadores majoritários. O nível de energia de Fermi (E_{FS}) aproxima-se da banda de valência. Como este nível mantém-se constante em equilíbrio térmico, há um encurvamento das bandas de energia de valência (E_v) e condução (E_c) (Figura.A.3(b)). A camada de acumulação, para uma concentração alta de portadores majoritários, pode ser considerada como o segundo eletrodo de um capacitor de placas paralelas, pois o primeiro é o eletrodo superior, resultando em um campo elétrico $E_p = -V_G/t_{ox}$ no óxido, como ilustra a Figura.A.3(a). Em condição de acumulação forte, desde que ocorra um contato ôhmico direto entre o substrato tipo-p e a região de acumulação das lacunas, a capacitância da estrutura MOS é máxima e aproximadamente igual a capacitância no óxido, que é:

$$C_{max} = C_{ox} = (\epsilon_o \cdot \epsilon_{ox} \cdot A) / t_{ox} \quad (A.1),$$

onde:

C_{ox} - capacitância no óxido; ϵ_o - permissividade elétrica no espaço livre;

ϵ_{ox} - permissividade elétrica do óxido; t_{ox} - espessura equivalente ao óxido;

A - área do eletrodo superior.

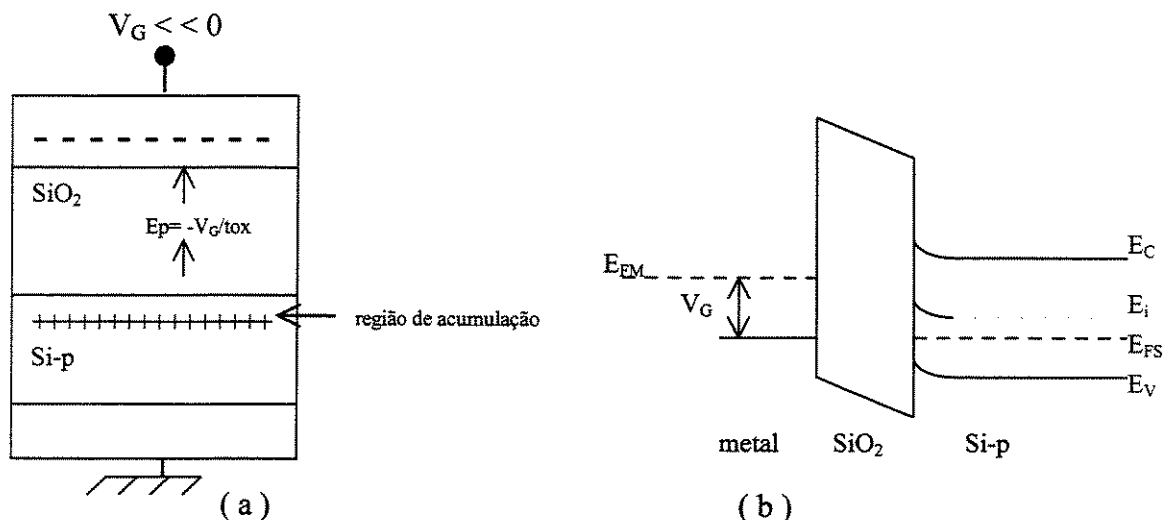


Figura.A.3 (a) Esquemática da região de acumulação no capacitor; (b) Diagrama de bandas de energia na estrutura MOS, com o encurvamento nos níveis de energia E_c , E_v e E_i .

Diminuindo-se a tensão negativa no eletrodo superior ($V_G < 0$), a camada de acumulação de portadores majoritários é reduzida, pois o campo elétrico no óxido fica menos intenso. Diminuindo-se ainda mais a tensão na eletrodo superior para $V_G = 0$, a camada de acumulação é extinta, tornando as concentrações de portadores na superfície semelhante as do corpo do substrato. Nesta condição não há encurvamento das bandas de energia (condição de banda plana – *flat band*)- Figs.A.4(a) e (b)) e a tensão aplicada no eletrodo superior é denominada tensão de banda plana (V_{FB}), sendo C_{FB} a capacitância de banda plana correspondente. Para o capacitor MOS ideal, a tensão V_{FB} é nula.

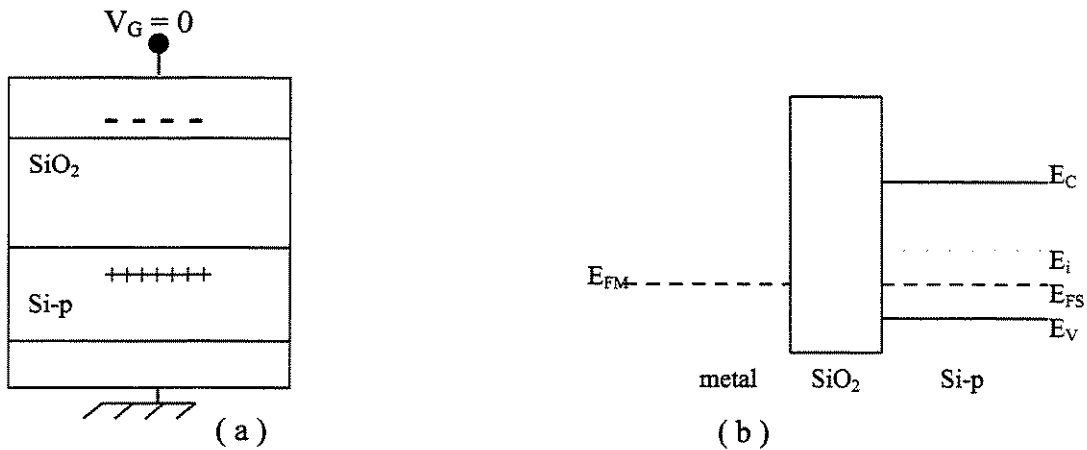


Figura.A.4(a)- Esquematização da condição de banda plana no capacitor; (b) Diagrama de bandas de energia na estrutura MOS - não há encurvamento das bandas de energia.

(ii) Região de depleção: para uma tensão no eletrodo superior maior que a tensão de banda plana ($V_G > V_{fb}$), ocorre um deslocamento dos portadores majoritários (lacunas) da superfície do substrato, expondo os íons das impurezas aceitadoras (cargas negativas). Assim, forma-se uma região de depleção de portadores na superfície, com largura W_d , constituída pelos íons aceitadores, que compensa o campo elétrico aplicado (Figura.A.5(a)). Na condição de depleção, ocorre a aproximação do nível de Fermi em direção ao meio da banda proibida do semiconductor e o encurvamento de bandas, como é esquematizado na Figura.A.5(b). Ressalta-se que a largura W_d é proporcional ao potencial de superfície ψ_s (V_G), que está relacionado com o encurvamento das bandas, ou seja, é função da tensão V_G aplicada na eletrodo superior. W_d é dado por [48]:

$$W_d = [(2 \cdot \epsilon_{si} \cdot \psi_s) / (q \cdot N_{A,D})]^{1/2} \quad (A.2),$$

onde:

ϵ_{si} - coeficiente de permissividade elétrica do silício; q - carga do elétron;

$N_{A,D}$ - concentração de dopantes aceitadores ou doadores no silício.

A esquematização da região de depleção e o respectivo diagrama de bandas de energia da estrutura MOS estão nas Figs.A.5(a) e (b).

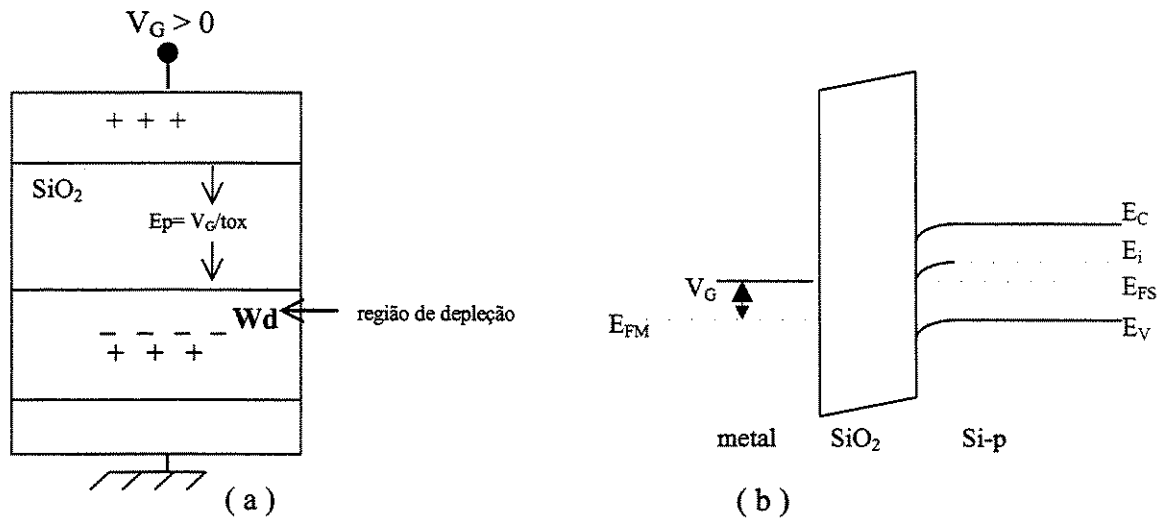


Figura.A.5(a) Esquematização da região de depleção no capacitor;(b) Diagrama de bandas do silício, com o encurvamento dos níveis E_c , E_v e E_i .

A capacitância relacionada a região de depleção (C_{sd}) é associada em série com a capacitância do óxido do eletrodo superior, resultando em uma capacitância total da estrutura do capacitor MOS:

$$C_t(V_G) = [(1/C_{ox}) + (1/C_{sd}(V_G))]^{1/2} \quad (A.3),$$

onde:

$C_t(V_G)$ - capacitância total da estrutura MOS;

C_{ox} - capacitância do óxido (Eq.A.1);

$C_{sd}(V_G)$ - capacitância da região de depleção, que é dada por:

$$C_{sd}(V_G) = \epsilon_{si}/W_d(V_G) \quad (A.4),$$

onde:

ϵ_{si} - constante dielétrica do silício.

(iii) Região de inversão: aumentando-se ainda mais a tensão V_G aplicada na eletrodo superior da estrutura MOS ($V_G \gg V_{fb}$), consegue-se igualar as concentrações de portadores (minoritários e majoritários) com a concentração do nível intrínseco do semiconductor ($n=p=n_i$). Neste caso, os níveis intrínseco e o de Fermi no diagrama de bandas assumem valores iguais. Ocorre a atração de portadores minoritários (elétrons) em direção a superfície do substrato. Forma-se uma camada de inversão do tipo-n na interface Si/SiO₂. Com um valor maior de V_G (mantendo-se as condições de equilíbrio), há um aumento na concentração de elétrons na superfície do substrato, $\psi_s(V_G)$ torna-se saturado e W_d torna-se constante, alcançando um valor máximo. Esta é a condição de inversão forte ($V_G > 2V_{fb} \Rightarrow \psi_s > 2\psi_f$), com $W_d = W_{max}$ (região de depleção com largura máxima). O nível de Fermi aproxima-se da banda de condução próxima da superfície, como mostra as Figs.A.6(a) e (b).

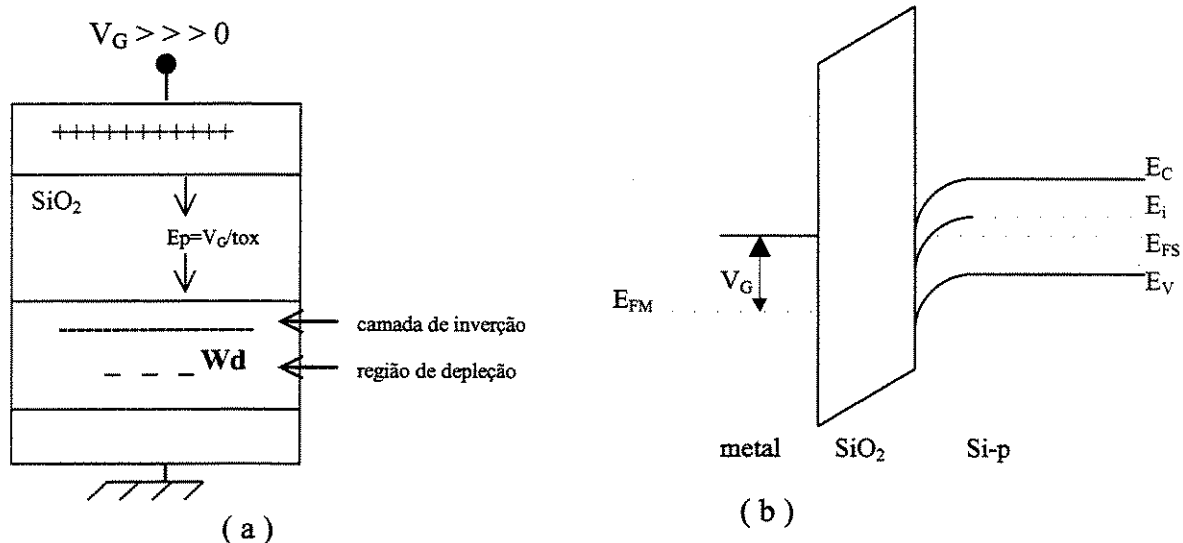


Figura.A.6(a) Esquemática da região de inversão forte no capacitor; (b) Diagrama de bandas de energia com os encurvamentos dos níveis de energia E_c , E_v e E_i .

O valor da capacitância da estrutura MOS, em condição de inversão, é função da frequência do sinal ac de polarização aplicado na eletrodo superior [48]. Para as medidas C-V em baixa frequência, tipicamente entre 5 a 100 Hz, o período de um sinal ac é muito maior que o tempo de resposta dos portadores minoritários. Então, quando formada a camada de inversão, ocorre a geração de pares elétron-lacuna suficiente para compensar o sinal aplicado, ou seja, os elétrons (portadores minoritários) em alta concentração acompanham o sinal ac de baixa frequência, mantendo-se um estado de equilíbrio. Assim, a capacitância total para a condição de inversão torna-se igual a C_{ox} (Eq.A.1).

Para medidas C-V em alta frequência (> 1 kHz), em condições de acumulação e depleção, há portadores majoritários em concentração suficiente para responder à um sinal ac deste tipo. Mas, na inversão, a capacitância é determinada pelo tempo de resposta dos portadores minoritários. Para um sinal de polarização em alta frequência, há um atraso dos portadores minoritários em relação a este sinal ac, ou seja, estes portadores não são gerados em taxa alta suficiente para compensar o sinal aplicado na eletrodo superior. Ocorre a modulação da camada de depleção de largura máxima e constante. Na condição de inversão forte, portanto, a capacitância total da estrutura MOS torna-se mínima:

$$C_{min} = [(1/C_{ox}) + (W_{dmax}/\epsilon_{si})]^{1/2} \quad (A.5),$$

onde:

C_{min} - capacitância total mínima para condição de inversão; utilizando-se sinal de polarização de alta frequência;

W_{dmax} - largura máxima da camada de depleção;

C_{ox} - capacitância no óxido;

ϵ_{si} - constante dielétrica do silício.

Numa estrutura MOS não ideal, há a presença de cargas no óxido e na interface Si/SiO₂, e as funções trabalho do metal e do semiconductor são diferentes. Isto provoca um deslocamento da curva C-V da estrutura MOS real em relação a ideal [43], pois a diferença de potencial entre os eletrodos do capacitor MOS (V_G) depende diretamente da diferença das funções trabalho (φ_{MS}), da tensão no óxido (V_{ox}), que é relacionada com as cargas efetivas no óxido Q_o, e do potencial de superfície ψs:

$$V_G = V_{ox} + \phi_{MS} + \psi_s \quad (A.6),$$

(a) Para um capacitor MOS ideal, a Eq.A.6 torna-se:

$$V_G = \psi_s, \text{ pois } V_{ox} = 0 \text{ e } \phi_{MS} = 0.$$

Para V_G = V_{FB} (condição de banda plana); ψs = 0, portanto, V_{FB} = 0

(b) Para um capacitor MOS real:

$$V_{ox} = Q_o \cdot A / C_{ox},$$

onde:

C_{ox} é dado pela Eq.A.1;
A - área do dispositivo;
Q_o- carga efetiva no óxido.

Para condição de banda plana:

$$\psi_s = 0; V_G = V_{fb} = \phi_{MS} + Q_o \cdot A / C_{ox} \quad (A.7).$$

Da expressão A.7, tem-se que:

$$Q_o = [\phi_{MS} - V_{fb}] \cdot C_{ox} / A \quad (A.8)$$

Desta maneira, verifica-se um deslocamento no eixo da tensão (de V_{FB}=0 para V_{FB}=V_G) da curva C-V experimental (real) em relação a teórica (ideal) (Figura A.9). A técnica C-V permite determinar importantes propriedades elétricas das estruturas MOS, através de comparação das curvas experimentais e teóricas [29]. Diferentes procedimentos de medidas e métodos (recursivo, gráficos e de deslocamentos de curvas C-V) são utilizados para determinar estas propriedades, como: capacitância de banda plana (C_{fb}), tensão de banda-plana (V_{FB}), largura da camada de depleção (W_d), espessura do óxido (t_{ox}), concentração efetiva de dopantes eletricamente ativos (N_{A,D}, A-para dopantes aceitadores de elétrons e D-para dopantes doadores de elétrons), densidade de carga efetiva no óxido (Q_o), densidade de cargas capturadas na interface (Q_{it}), densidade de cargas móveis (Q_m), densidade de cargas fixas (Q_f) e densidade de cargas capturadas (Q_{ot}) no óxido [48].

A.2.1- CARGAS NO ÓXIDO DE SÍLCIO [10-14]

Há quatro tipos de cargas que normalmente são observadas na estrutura do SiO_2 e na interface SiO_2/Si como mostrado na Figura A.7 [48]: cargas móveis, cargas capturadas no óxido, cargas fixas e cargas capturadas na interface. A carga efetiva Q_o no óxido compreende estes quatro tipos de cargas. A presença delas no óxido ou na interface óxido/semicondutor ajuda a diminuir a integridade do filme isolante e aumenta a instabilidade do comportamento dos dispositivos MOS, gera ruídos, aumenta as correntes de fuga das junções e da superfície, diminui a tensão de ruptura dielétrica, altera o potencial de superfície ψ_s , afeta a tensão de limiar V_t . Níveis aceitáveis de densidade de carga efetiva no óxido em circuitos ULSI são da ordem de 10^{10} cm^{-2} .

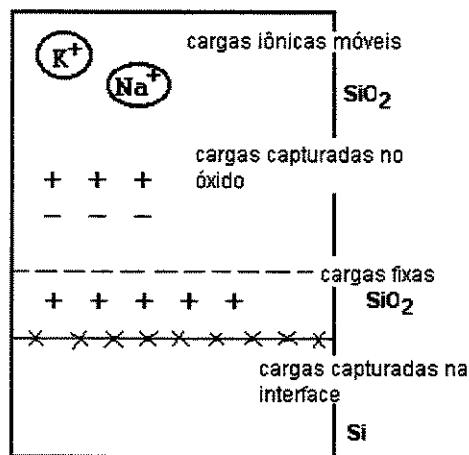


Figura A.7 - Cargas no Silício Termicamente Oxidado [10]

A.2.1.1 - Q_m - CARGAS MÓVEIS

As cargas móveis Q_m são associadas a contaminação do óxido de silício por íons dos metais alcalinos Na^+ , K^+ e Li^+ e íons H^+ e H_3O^+ . Estes íons são móveis no óxido sob efeito de campo elétrico à temperaturas $T \geq$ temperatura ambiente. Alteram o potencial de superfície ψ_s e provocam instabilidade das características elétricas dos dispositivos MOS.

As cargas móveis Q_m , principalmente os íons de sódio Na^+ , podem incorporar-se ao óxido de silício nos processos de evaporação, oxidação térmica, recozimento térmico, aplicação de fotoresiste e em qualquer etapa da fabricação, em que se utiliza o manuseio das lâminas. A contaminação do óxido por cargas móveis pode ser reduzida para níveis aceitáveis da ordem de 10^{10} cm^{-2} , através da utilização de [20]:

- * tubos e borbulhadores de quartzo com alta pureza;
- * oxidação seca ou em ambiente clorado, com recozimento pós-oxidação para obtenção de óxido de eletrodo superior;
- * oxidação pirogênica ao invés da úmida (em ambiente com H_2O) para obtenção de óxido de campo;
- * limpeza do tubo de quartzo do forno de processamento térmico em ambiente clorado em altas temperaturas, antes da oxidação;
- * óxido de silício dopado com fósforo (passivação com fosforosilicato);
- * reagentes, nas etapas químicas, com baixos níveis de Na^+ ;
- * água D.I. $18 \text{ M}\Omega$ para último banho de cada etapa química;
- * evaporação com alumínio de alta pureza;

- * filamentos para evaporação livres de Na^+ ;
- * evaporação por canhão de elétrons ou por “sputtering” ao invés de evaporação térmica;
- * luvas, máscaras e roupas adequadas para manuseio geral das lâminas;
- * processo automático de transporte das lâminas.

A.2.1.2 - Q_{it} - CARGAS CAPTURADAS NA INTERFACE SiO_2/Si

Por localizar-se na interface entre o SiO_2 (material amorfo) e o Si (material cristalino), as cargas capturadas na interface Q_{it} ocorrem devido aos defeitos de posicionamento atômico de uma estrutura silício-oxigênio (Si parcialmente oxidado ou Si não saturado) e a presença de impurezas metálicas. Estados quânticos de energia são introduzidos na banda proibida do silício por estas cargas Q_{it} , permitindo uma maior facilidade de comunicação elétrica entre as bandas de valência e condução do silício. Conforme o potencial de superfície, esta facilidade de comunicação elétrica permite variar o estado da carga Q_{it} capturando (carregando) ou emitindo (descarregando) portadores [10,20]. Portanto, estas cargas são positivas ou negativas.

A presença de Q_{it} na interface SiO_2/Si depende de vários parâmetros das etapas de fabricação dos dispositivos MOS [10-14], tais como: orientação cristalográfica dos substratos de silício), que determina a densidade relativa de ligações na interface, sendo $Q_{it}(111) > Q_{it}(110) > Q_{it}(100)$; temperatura de oxidação; ambiente de oxidação (Q_{it} de ambiente de $\text{H}_2\text{O} > Q_{it}$ de ambiente de O_2); recozimento pós-oxidação em N_2 em alta temperatura por tempo prolongado; contaminação por impurezas interfaciais (em ambientes de difusão, oxidação e implantação); recozimento a baixa temperatura em ambientes sem a presença de hidrogênio; e processos radioativos (litografia por feixe de elétrons, raio-X e UV, evaporação por feixe de elétrons, implantação iônica, plasma e “sputtering”) que quebram ligações atômicas.

A neutralização efetiva das cargas Q_{it} é executada por processos de recozimento pós-metalização (sinterização) em baixa temperatura (aproximadamente 450°C) em ambientes com a presença de hidrogênio [20]. O hidrogênio reduz a presença de Q_{it} pois satura as ligações dos átomos de oxigênio e de silício e remove os defeitos estruturais na interface SiO_2/Si . A unidade de densidade de cargas capturadas na interface D_{it} é normalmente representada por número de cargas/ $\text{cm}^2\text{-eV}$ e valores da ordem de $10^{10}/\text{cm}^2\text{-eV}$ são aceitáveis para tecnologia ULSI.

A.2.1.3- Q_f - CARGAS FIXAS

As cargas fixas Q_f localizam-se na camada do óxido a menos de 2.5 nm da interface SiO_2/Si , que é a região de óxido tensionado (óxido não-estequiométrico, com composição do tipo SiO_x). As cargas fixas Q_f não se comunicam eletricamente entre as bandas de valência e condução do silício (não há troca de portadores com o semiconductor) e mantêm seu estado de carga (são cargas positivas).

A presença de Q_f no óxido depende de vários parâmetros, que são: a orientação cristalina dos substratos de silício ($Q_f(111) > Q_f(110) > Q_f(100)$), o ambiente de oxidação (seco ou úmido), a temperatura de oxidação, as condições de resfriamento dos substratos de silício após a oxidação e a pressão de O_2 no ambiente de oxidação [20].

A.2.1.4- Q_{ot} - CARGAS CAPTURADAS NO ÓXIDO

As cargas capturadas no óxido Q_{ot} localizam-se por todo o volume do filme de SiO_2 e são lacunas ou elétrons em armadilhas (“traps”) no corpo do óxido. Estas armadilhas são impurezas e ligações atômicas quebradas (provocadas por tensões e defeitos no óxido). Normalmente são neutras, mas tornam-se carregadas quando elétrons ou lacunas são introduzidos no óxido por: tunelamento de portadores do substrato de silício ou da eletrodo superior (pode ocorrer para dispositivos MOS com óxidos de eletrodo superior ultra-finos); injeção de portadores por avalanche (pode ocorrer quando há grande diferença de potencial entre as várias regiões de um dispositivo em operação, provocando a aceleração de portadores por avalanche para dentro do óxido); e exposição a radiação ionizante (com energia > 8.8 eV(energia da banda proibida (“gap”) do SiO_2)) [20]. Além disso, as cargas capturadas no óxido Q_{ot} não variam com a polarização de eletrodo superior, como ocorre com as cargas capturadas na interface.

Recozimentos em ambiente com hidrogênio em aproximadamente $450^{\circ}C$ são eficazes na minimização das cargas Q_{ot} .

A.3-DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA SÉRIE (R_S)

No modelo paralelo de medição, onde a capacitância e a condutância são medidos simultaneamente, é possível haver distorções no valor real de capacitância máxima, extraída da curva C-V, que pode dar uma informação errada da espessura do isolante, como mostra a Figura A.8. Este efeito é causado devido ao elevado valor da resistência série[36,37].

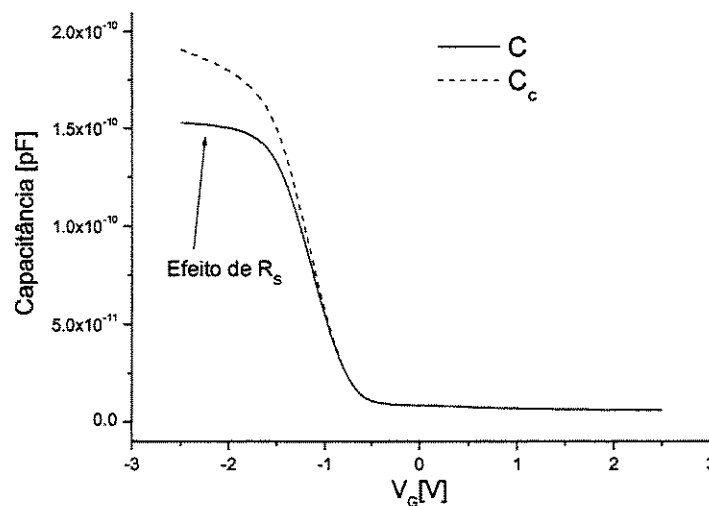


Figura A.8-Efeito da resistência série (R_S), onde C é a capacitância medida e C_C a capacitância corrigida.

As possíveis fontes de resistência série num capacitor MOS são [37]:

- o contato entre a ponta de prova e o eletrodo de porta;
- o contato das costas da lâmina com o pedestal de apoio;
- um filme contaminante entre as costas da lâmina e o pedestal;
- a desuniformidade da dopagem no substrato de silício.

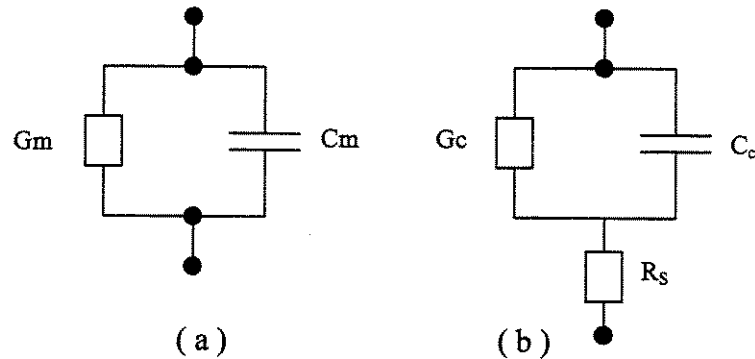


Figura A.9-Modelo de medição paralelo em (a) G_m -condutância medida, C_m -capacitância medida e modelo incluindo R_s (b) G_c -condutância corrigida e capacitância corrigida[36].

A partir da relação entre os modelos (a) e (b) mostrados na Figura A.9, obtém-se as seguintes expressões:

$$R_s = G_m a / (G_m a^2 + \omega^2 \cdot C_m a) \quad (A.9)$$

$$C_c = C_m / [(1 - G_m \cdot R_s)^2 + \omega^2 C_m^2 \cdot R_s^2] \quad (A.10)$$

onde: $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$

f = frequência utilizada na medida C-V

$C_m a$ = capacitância medida na região de acumulação

$G_m a$ = condutância medida na região de acumulação

C_c = capacitância corrigida

Com as medidas de capacitância ($C_m a$) e condutância ($G_m a$) na região de acumulação, pode-se calcular a resistência série (R_s) em A.9. A partir da resistência série, é possível corrigir a curva C-V experimental, utilizando a fórmula de correção para os pontos de capacitância em função da tensão na porta (V_G), da equação A.10 [36].

A.4- DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGAS EFETIVAS NA ESTRUTURA SiO₂/Si.

Na estrutura MOS real ocorre a presença de cargas no óxido e na interface SiO₂/Si, o que causa um deslocamento no eixo da tensão (de $V_{FB}=0$ para $V_{FB}=V_G$) da curva C-V experimental (real) em relação a teórica (ideal) (Figura A.9.1). A neutralidade global de cargas na estrutura MOS é alcançada pela presença de uma carga imagem no semiconductor ou no metal correspondente às cargas no óxido e na interface SiO₂/Si. Define-se como densidade de cargas efetivas no óxido Q_o/q , a densidade da carga imagem induzida no semiconductor [49]. Portanto, pode-se assumir que a carga efetiva Q_o no óxido compreende os quatro tipos de cargas apresentados.

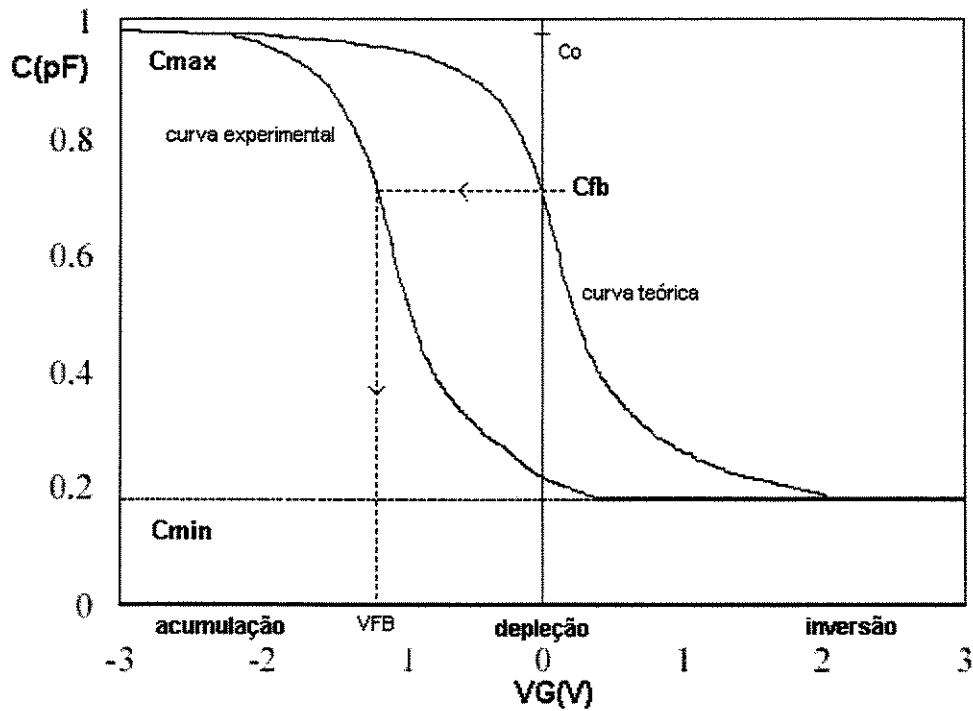


Figura A.9.1- Deslocamento no eixo da tensão (de $V_{FB}=0$ para $V_{FB}=V_G$) da curva C-V experimental (real) em relação a teórica (ideal) [49].

A.4.1- PROCEDIMENTO - DETERMINAÇÃO DE Q_o/q .

Na medida C-V de alta frequência (1 MHz), obtêm-se a capacitância diferencial em função da polarização no capacitor MOS. Neste tipo de medida, aplica-se uma tensão em rampa com velocidade baixa entre os eletrodos do capacitor e determina-se Q_o/q através da comparação entre as curvas C-V experimental e teórica na condição de banda-plana (potencial de superfície nulo). Utilizando-se o valor de C_{FB} ideal obtêm-se na curva C-V experimental o valor de V_{FB} (Figura A.9.1). Com o valor de V_{FB} , tem-se pela expressão (A.8) o valor de Q_o . O método mais usado para determinar C_{FB} e conseqüentemente V_{fb} e Q_o emprega o cálculo recursivo da concentração de dopantes $N_{A,D}$.

A.4.1.1- MÉTODO RECURSIVO DE OBTENÇÃO DE Q_o/q [12].

Considerando-se a curva C-V experimental da Figura A.9.1, determina-se Q_o/q pelo método recursivo utilizando-se a seguinte sequência de expressões:

- Da expressão A.1, obtêm-se o valor da espessura equivalente ao óxido de silício (EOT) ou t_{ox} :

$$t_{ox} = (\epsilon_o \cdot \epsilon_{ox} \cdot A) / C_{ox} \quad (A.11)$$

onde:

C_{ox} - capacitância no óxido = C_{max} -capacitância máxima na condição de acumulação ou C_c =capacitância máxima corrigida pelo efeito de resistência série (A.10);
 ϵ_o - permissividade no vácuo - $\epsilon_o = 8.854 \times 10^{-14}$ F/cm;
 ϵ_{ox} - permissividade elétrica do óxido;
 t_{ox} - espessura do óxido;
A - área do eletrodo superior do capacitor MOS.

- Da expressão A.5, obtêm-se a largura da camada de depleção W_d :

$$W_d = [(C_{max}/C_{min}) - 1] \cdot (\epsilon_{Si} \cdot \epsilon_o \cdot A) / C_{ox} \quad (A.12)$$

onde:

C_{min} - capacitância total mínima para condição de inversão; utilizando-se sinal de polarização de alta frequência;
 ϵ_{Si} - constante dielétrica do silício - $\epsilon_{Si} = 11.9$.

• **Da equação A.2 obtém-se a concentração de dopantes aceitadores ou doadores no silício $N_{A,D}$:**

$$N_{A,D} = (4 \cdot \epsilon_{si} \cdot \phi_F) / q \cdot W_d^2 \quad (A.13)$$

onde:

ϵ_{si} - constante dielétrica do silício;
 q - carga do elétron - $q = 1.602 \times 10^{-19}$ C;
 W_d - largura da camada de depleção;

ϕ_F - potencial de Fermi, dado por [14]:

$$\phi_F = (kT/q) \cdot \ln[N_{A,D}/n_i] \quad (A.14)$$

onde:

(kT/q) - energia térmica (300 K) = 0.0258 V;
 $N_{A,D}$ - concentração de dopantes aceitadores ou doadores no silício;
 n_i - concentração de portadores intrínseco no silício - $n_i = 1.45 \times 10^{10} / \text{cm}^3$.

e $\phi_F > 0$, para substrato tipo-p;

$\phi_F < 0$, para substrato tipo-n.

• **Substituindo-se a expressão A.12 em A.11, tem-se a expressão para determinação de $N_{A,D}^*$ recursivamente:**

$$N_{A,D} = \{ [(4 \cdot \epsilon_{si} \cdot \epsilon_o \cdot kT) / q] \cdot \ln[N_{A,D}^* / n_i] \} / q \cdot W_d^2 \quad (A.15)$$

onde:

ϵ_{si} - coeficiente de permissividade elétrica do silício;
 q - carga do elétron - $q = 1.602 \times 10^{-19}$ C;
 W_d - largura da camada de depleção;
 (kT/q) - energia térmica (300 K) = 0.0258 V;
 $N_{A,D}$ - concentração de dopantes obtida recursivamente;
 n_i - concentração de portadores intrínseco no silício - $n_i = 1.45 \times 10^{10} / \text{cm}^3$.

• **O valor de $N_{A,D}^*$ é substituído na expressão da capacitância de banda-plana C_{FB} , dada por [14]:**

$$C_{FB} = (\epsilon_o \cdot \epsilon_{ox} \cdot A) / \{ t_{ox} + (\epsilon_{ox} / \epsilon_{si}) \cdot [(kT/q) \cdot \epsilon_o \cdot \epsilon_{si} / (q \cdot N_{A,D})]^{1/2} \} \quad (A.16)$$

onde:

t_{ox} - espessura do óxido; ϵ_{ox} - permitividade do óxido;
 A - área do eletrodo superior do capacitor MOS
 q - carga do elétron - $q = 1.602 \times 10^{-19}$ C;
 (kT/q) - energia térmica (300 K) = 0.0258 V;
 $N_{A,D}$ - concentração de dopantes obtida recursivamente;
 n_i - concentração de portadores intrínseco no silício - $n_i = 1.45 \times 10^{10} / \text{cm}^3$.

• Substituindo-se este valor de C_{fb} na curva C-V (Figura A.9), obtém-se o valor correspondente da tensão de banda-plana V_{fb} , que substituído na expressão:

$$Q_o/q = [\phi_{MS} - V_{FB}] \cdot C_{ox}/q \cdot A \quad (A.17),$$

que é similar a expressão A8,

onde:

C_{ox} - capacitância no óxido = C_{max} - capacitância máxima para condição de acumulação;

q - carga do elétron - $q = 1.602 \times 10^{-19}$ C;

A - área do eletrodo superior do capacitor MOS;

e $\phi_{MS} = \phi_M - \phi_S$ - diferença entre as funções trabalho do metal e do semiconductor;

com $\phi_S = -\phi_F$ e para diferentes eletrodos de porta : Al $\Rightarrow \phi_M = -0.6$ V

Si-poli N^+ $\Rightarrow \phi_M = -0.55$ V

Si-poli P^+ $\Rightarrow \phi_M = 0.55$ V

ANEXO- B ELIPSOMETRIA

B.1- INTRODUÇÃO

A elipsometria é uma técnica utilizada para determinar o índice de refração, o coeficiente de absorção e a espessura de um filme transparente de uma ou mais camadas e de um ou mais materiais sobre um substrato a partir da mudança das características de polarização da luz refletida por sua superfície [50,51].

A mudança de estado da polarização da luz depois da reflexão pode ser expressa em função da razão ρ entre os coeficientes de reflexão R^p e R^s para a luz paralela e perpendicular ao plano de incidência, respectivamente [51]. A expressão complexa:

$$\rho = R^p/R^s = tg \Psi . e^{i\Delta} \quad (B.1),$$

define os dois ângulos elipsométricos Ψ e Δ , que são denominados ângulo azimutal e de diferença de fase, respectivamente. Estes dois ângulos determinam completamente as duas constantes ópticas n (índice de refração) e k (coeficiente de absorção) num meio refletor.

B.2- FORMULAÇÃO MATEMÁTICA

B.2.1- Princípios Físicos [51]

A onda eletromagnética ao incidir em um meio permite que os elétrons pertencentes aos átomos do meio oscilem na frequência da onda. Isto retarda a onda de tal forma que sua velocidade u no meio seja diferente à velocidade c no vácuo. O índice de refração do meio é uma medida desta mudança de velocidade ($n = c/u$). Além disso, quando as ondas são de alta frequência, os elétrons podem ser excitados a estados superiores de energia, absorvendo portanto a radiação. Assim, também pode-se medir a absorção característica do meio. Define-se o índice complexo como $N = n + jk$, onde k é a constante de absorção de meio.

B.2.2- Teoria macroscópica (equações gerais) [51]

Quando uma onda eletromagnética é refletida pela superfície de um material, a amplitude da onda refletida depende das propriedades do material, do ângulo de incidência, e da polarização da onda. Uma onda p tem seu vetor de campo elétrico E_{ip} paralelo ao plano de incidência, enquanto as ondas s têm seu vetor campo elétrico E_{is} perpendicular ao plano de incidência. Para uma superfície refletora, as componentes da onda incidente, E_{is} e E_{ip} , e refletida, E_{rs} e E_{rp} relacionam-se de acordo com:

$$E_{rp} = r_p E_{ip} \quad (B.2)$$

$$E_{rs} = r_s E_{is} \quad (B.3)$$

onde r_p e r_s são os coeficientes de Fresnel (números complexos) de reflexão entre os meios envolvidos.

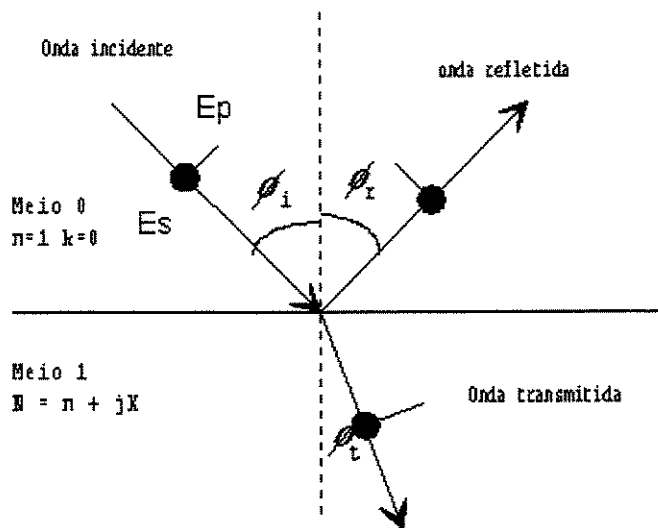


Figura B.1- Ondas eletromagnéticas incidente, refletida e transmitida na superfície do material. A onda s está polarizada perpendicularmente ao plano da página [50]

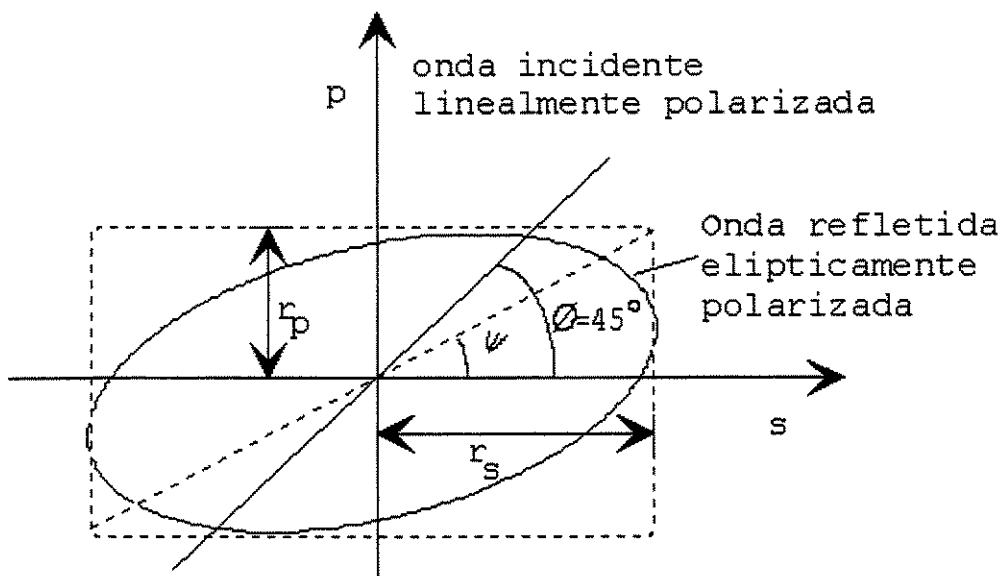


Figura C.2. Onda incidente linearmente polarizada e onda refletida elípticamente polarizada [50]

A elipsometria é a espectrometria de polarização, pois mede a mudança na polarização da luz refletida de uma superfície. Geralmente, define-se o ângulo $\phi_i = 45^\circ$ entre s e p para a luz incidente linearmente polarizada, assim as amplitudes de s e p do campo incidente são iguais e estão em fase. O vetor campo elétrico da luz refletida em geral traça uma elipse (Figura B.2), onde a orientação e as dimensões do eixo maior e menor dependem da razão ρ entre os valores de r_p e r_s , e da diferença de fase relativa Δ entre as duas ondas. Assim ρ , é dado por:

$$\rho = r_p / r_s = [E_{rp}/E_{ip}]/[E_{rs}/E_{is}] = \text{tg } \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (\text{B.4})$$

Esta expressão (B.4) é a mesma que a (B.1), sendo que utiliza-se os símbolos R^p e R^s para a reflexão do sistema geral constituído de multi-camadas e r_p e r_s para a reflexão do sistema com apenas uma interface (Figura B.1). As expressões (B.1) e (B.4) definem os dois ângulos elipsométricos Ψ e Δ . Estes dois ângulos determinam completamente as duas constantes ópticas n (índice de refração) e k (coeficiente de absorção) em um meio isotrópico refletor.

Será estudado a medida elipsométrica de um sistema de três fases, constituído de um substrato coberto por um filme.

B.2.3- SISTEMA DE TRÊS FASES (substrato coberto por um filme)

Para o caso de uma amostra com uma estrutura ar (meio 0)/filme (meio 1)/substrato (meio 2), os coeficientes complexos de Fresnel são definidos considerando-se a contribuição das reflexões da camada inferior (substrato) e a mudança de fase múltipla que ocorre (Figura B.3), assim [1]:

$$R^p = [r_{01}^p + r_{12}^p \exp(-j2\beta)]/[1 + r_{01}^p r_{12}^p \exp(-j2\beta)] \quad (\text{B.5})$$

$$R^s = [r_{01}^s + r_{12}^s \exp(-j2\beta)]/[1 + r_{01}^s r_{12}^s \exp(-j2\beta)] \quad (\text{B.6})$$

onde r_{01}^p , r_{01}^s , r_{12}^p e r_{12}^s , correspondem aos coeficientes de amplitude para as interfaces ar/filme(01) e filme/substrato (12). Com:

$$\beta = 2\pi(d/\lambda) \{N_1^2 - N_0^2 \text{Sin}^2(\phi_1)\} \quad (\text{B.7})$$

sendo N_0 , N_1 , e N_2 os índices de refração complexos do meio, do filme e do substrato respectivamente. ϕ_0 é o ângulo de incidência na superfície e ϕ_1 e ϕ_2 são os ângulos de refração do meio 0 para o meio 1 e do meio 1 para o meio 2, respectivamente. β representa a diferença de fase gerada pelas diversas reflexões nas interfaces do filme, sendo função do ângulo de incidência ϕ_0 , da espessura d do filme, do índice de refração N_1 do filme e do

comprimento de onda no vácuo da luz incidente λ . Para o caso do sistema ar-filme (não absorvente) considera-se o coeficiente de extinção do ar e do filme igual a zero. Isto facilita o tratamento das equações acima, o que permite obter uma solução analítica das equações elipsométricas com as constantes ópticas em função de r .

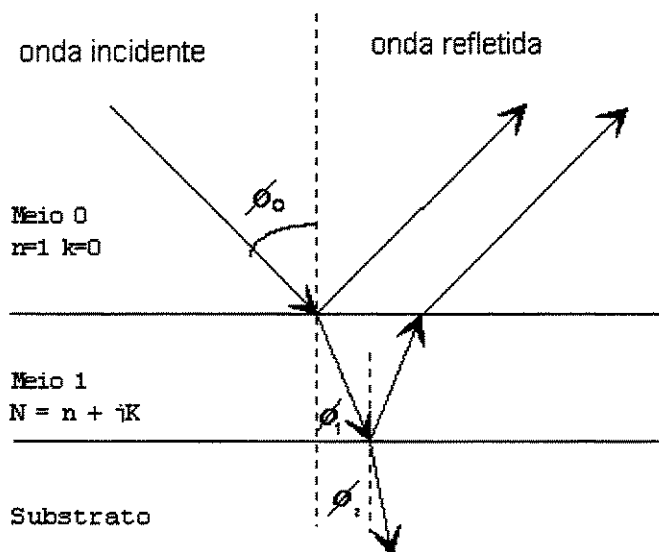


Figura C.3. Substrato coberto por um filme [50]

Para calcular a espessura do filme, conhecendo-se seu índice de refração, utiliza-se a equação:

$$\rho = R_p / R_s \quad (B.8)$$

cujas incógnitas são a variável d contida em β . Explicitando-se a espessura d , tem-se:

$$d = (\lambda\beta/2\pi) \{N_1^2 - N_0^2 \sin^2(\phi_0)\} \quad (B.9)$$

B.3- O ELIPSÔMETRO

Um arranjo tradicional de um elipsômetro está representado na Figura B.4. Um feixe de luz monocromático (L) incide em um polarizador (P), que produz luz de polarização conhecida e controlada. O feixe interage com o sistema óptico (S) e tem o seu estado de polarização alterado. O feixe resultante é então medido por um segundo polarizador (A) e pelo fotodetector (D).

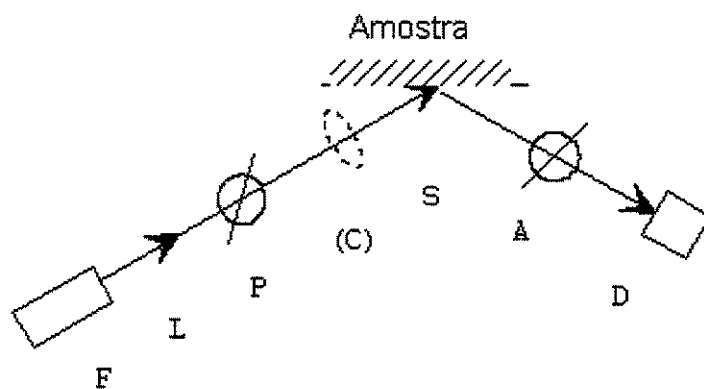


Figura C.4- Elipsômetro [50]

Tabela B.1 - Relação entre A, P, a_p , a_s e p [51]

Zona	Compensado r	p	a_p	a_s	P	A
I	-45^0	P P - 180^0 P P - 180^0	A A A - 180^0 A - 180^0		p $p - 180^0$ p $p - 180^0$	a_p a_p $a_p + 180^0$ $a_p + 180^0$
III	-45^0	P - 90^0 P - 270^0 P - 90^0 P - 270^0		$180^0 - A$ $180^0 - A$ $360^0 - A$ $360^0 - A$	$p + 90^0$ $p + 270^0$ $p + 90^0$ $p + 270^0$	$180^0 - a_s$ $180^0 - a_s$ $360^0 - a_s$ $360^0 - a_s$
II	$+45^0$	$90^0 - P$ $270^0 - P$ $90^0 - P$ $270^0 - P$		A A A - 180^0 A - 180^0	$90^0 - p$ $270^0 - p$ $90^0 - p$ $270^0 - p$	a_s a_s $a_s + 180^0$ $a_s + 180^0$
IV	$+45^0$	$180^0 - P$ $360^0 - P$ $180^0 - P$ $360^0 - P$	$180^0 - A$ $180^0 - A$ $360^0 - A$ $360^0 - A$		$180^0 - p$ $360^0 - p$ $180^0 - p$ $360^0 - p$	$180^0 - a_s$ $180^0 - a_s$ $360^0 - a_p$ $360^0 - a_p$

Em elipsometria de extinção os parâmetros ópticos do sistema em estudo são calculados a partir dos azimutes dos elementos do sistema óptico (P-C-A) quando o feixe se extingue na saída do analisador; o feixe linearmente polarizado passa pelo compensador (ou retardador) de um quarto de onda (C), que estabelece uma defasagem de $\pm 45^0$ na polarização, obtendo-se um feixe elipticamente polarizado.

O polarizador é ajustado de tal forma que o feixe refletido seja linearmente polarizado, e ao ser analisado em (A) o feixe se extingue totalmente. Se o retardador (C) estabelecer uma defasagem de $\pm 45^0$ na polarização (um quarto de onda), obtêm-se quatro zonas de medida para β (expressão B.7) defasadas de aproximadamente 90^0 e os valores de Ψ e Δ serão :

$$\Psi = a_p = a_s \quad (B.10)$$

$$\Delta = 2p + 90^0 \quad (B.11)$$

onde: a_p , a_s e p são definidos na Tabela C.1.

A tabela B.1 mostra um grande número de possibilidades para determinar os valores de Ψ e Δ . O elipsômetro mede através do analisador (A) os valores de A_I , A_{II} , A_{III} e A_{IV} , e através do polarizador (P) os valores de P_I , P_{II} , P_{III} e P_{IV} para cada zona determinada pela defasagem de $\pm 45^0$ estabelecida pelo retardador (C). Para cada valor de A e P são obtidos valores correspondentes de Ψ e Δ e, conseqüentemente, valores de espessura e índice de refração. Exigem-se rotinas de cálculos para minimizar os erros na determinação da espessura e do índice de refração. Como os cálculos são trabalhosos para se executar manualmente, utiliza-se um programa de computador [51].

ANEXO-C MEDIDAS FTIR

C.1. INTRODUÇÃO

A espectrometria FTIR é uma técnica que permite analisar as ligações químicas existentes em uma amostra. As ligações dos átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração, que variam de acordo com a estrutura, a composição e o modo de vibração [57].

No espectrômetro FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*), que utiliza um interferômetro de Michelson (Figura C.1), um feixe de radiação monocromática infravermelha passa por um divisor de feixe, sendo uma parte da luz refletida e a outra transmitida através dele. Estes feixes incidem e refletem em dois espelhos, sendo um fixo e outro móvel, e retornam para o divisor, atravessando-o, na direção da amostra. A recombinação da radiação realizada pela reflexão dos dois espelhos e pelo posicionamento do espelho móvel (transladado com uma velocidade constante) produz um padrão de interferência, com sucessivas interferências construtivas e destrutivas. Parte da radiação passa pela amostra em análise antes de chegar em um detector [59].

A modulação do comprimento de onda da radiação de infra-vermelho com a frequência característica senoidal correspondente às sucessivas interferências construtivas e destrutivas é analisada pelo detector, que utilizando-se de um programa do computador acoplado ao equipamento, estabelece automaticamente a transformada de Fourier do espectro. Por isso, a técnica é denominada espectrometria FTIR [59].

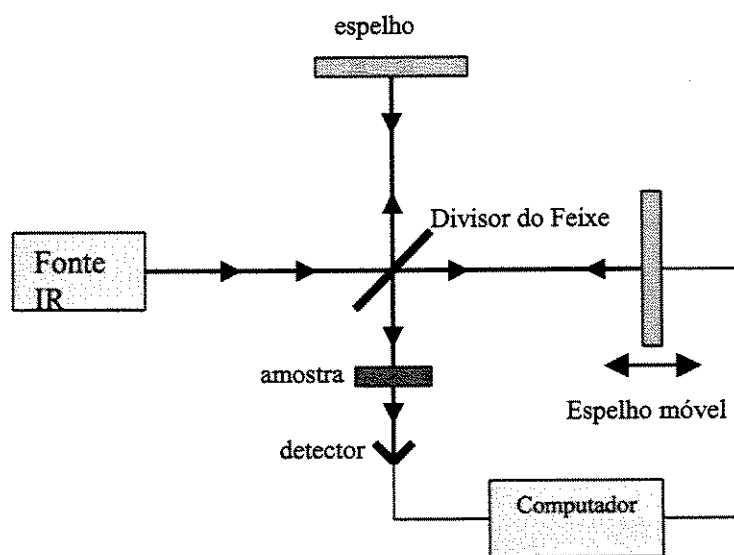


Figura D.1- Esquema do Interferômetro de Michelson [59].

C.2. ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO IR [52-61]

Uma molécula absorverá energia sempre que a frequência de radiação se iguale a frequência de vibração natural da sua ligação química. O movimento vibracional ou rotacional desta ligação causa uma variação do momento dipolar da molécula. O momento dipolar é determinado pela posição relativa dos centros de gravidade das cargas elétricas, positiva e negativa, em cada modo de vibração. A absorção da energia radiante nas frequências de vibração, dependendo da vibração, permite estabelecer um campo elétrico oscilante. A intensidade da banda de absorção IR é proporcional ao quadrado da velocidade de variação do momento dipolar em relação à distância dos átomos.

Para cada modo vibracional nem sempre se obtém um pico de absorção no espectro. O número de picos pode ser menor do que os números de modos de vibração existentes devido:

- à energia quase idêntica das vibrações;
- à simetria da vibração, que não provoca a variação do momento dipolar;
- ao acoplamento e às combinações de vibrações.

C.3. MODOS DE VIBRAÇÃO *STRETCHING*, *BENDING* E *ROCKING* [60-61]

As vibrações de ligações similares unidas por um átomo comum, como a molécula de óxido de silício (Si-O-Si), normalmente produzem bandas de absorção, devido aos movimentos simétrico e assimétricos de vibrações de estiramento (*stretching*), que movimentam os átomos na direção da ligação. No estiramento simétrico os átomos de silício se afastam e se aproximam com distâncias iguais do átomo central de oxigênio, alterando a distância entre os átomos sem alterar o ângulo de valência. Portanto não ocorre variação do momento polar e a vibração é inativa para o IR. No estiramento assimétrico um átomo de silício se aproxima e o outro se afasta do átomo de oxigênio, ocorrendo variação do momento polar (Figuras C.2 (a) e (b)).



Figura C.2- (a) estiramento simétrico; (b)- estiramento assimétrico

Quando os átomos ligados ao átomo central se aproximam e se afastam do centro com alteração do ângulo de valência, tem-se a deformação no eixo das ligações. Este modo é denominado de *Bending* (Figura.C.3).

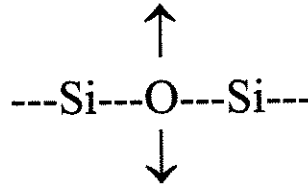


Figura C.3. Vibração de deformação no eixo.

Quando a unidade estrutural da molécula oscila de um lado para outro em um plano de simetria da molécula, ocorre uma flexão no plano, denominada de modo de vibração *Rocking* (Figura C.4).

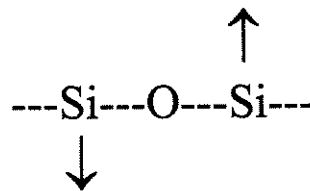


Figura.C.4. Vibração da flexão no plano.

C.4- APLICAÇÃO DA TÉCNICA EM FILMES ISOLANTES DE ÓXIDO DE SILÍCIO.

A Figura D.5 mostra um exemplo de um típico espectro FTIR do óxido de silício. Este espectro foi obtido por um espectrômetro automático modelo BIO-RAD FTS-40, com fonte de laser de He-Ne. Esse equipamento permite que as medidas sejam executadas em uma câmara com ambiente inerte (nitrogênio), minimizando-se a detecção de ligações das moléculas de H₂O e de CO₂ presentes no meio ambiente (ar) [58].

O procedimento para obtenção das medidas de absorção do filme de SiO₂ é o seguinte: primeiro executa-se uma medida de uma lâmina de silício, com características idênticas (de orientação, de resistividade e de dopagem) dos substratos nos quais foram crescidos os filmes de óxido. Essa medida do corpo do substrato de silício é definida como a medida de referência (*background*). Após, executa-se uma medida da lâmina com estrutura isolante/semicondutor.

O equipamento subtrai automaticamente dessa medida a medida de referência. Essa subtração permite obter um espectro puro de absorção das ligações Si-O do filme sobre o substrato de silício [58].

Os espectros FTIR (Figura C.5) de óxidos térmicos de silício (SiO_2) apresentam três picos principais de absorção em torno de 1075 cm^{-1} , 810 cm^{-1} e 450 cm^{-1} , que correspondem aos modos de vibração *stretching*, *bending* e *rocking* [61].

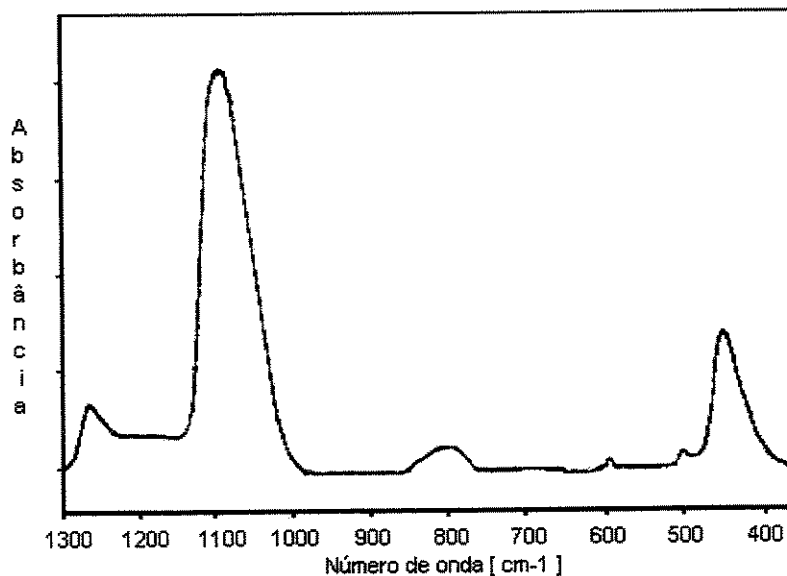


Figura D.5- Espectro FTIR do SiO_2 .

ANEXO-D ESPECTROMETRIA DE MASSA DO ÍON SECUNDÁRIO (SIMS)

D.1- INTRODUÇÃO

Na espectrometria de massa do íon secundário (SIMS) um feixe de íons primários energéticos (de 1 keV a 20 keV), formado em um ambiente de ultra-alto vácuo, incide em um material (amostra a ser analisada) removendo da superfície átomos e complexos moleculares em estado neutro, excitado ou ionizado. Os íons removidos, denominados íons secundários, são detectados e separados em espectrômetro de massa (Figura D.1).

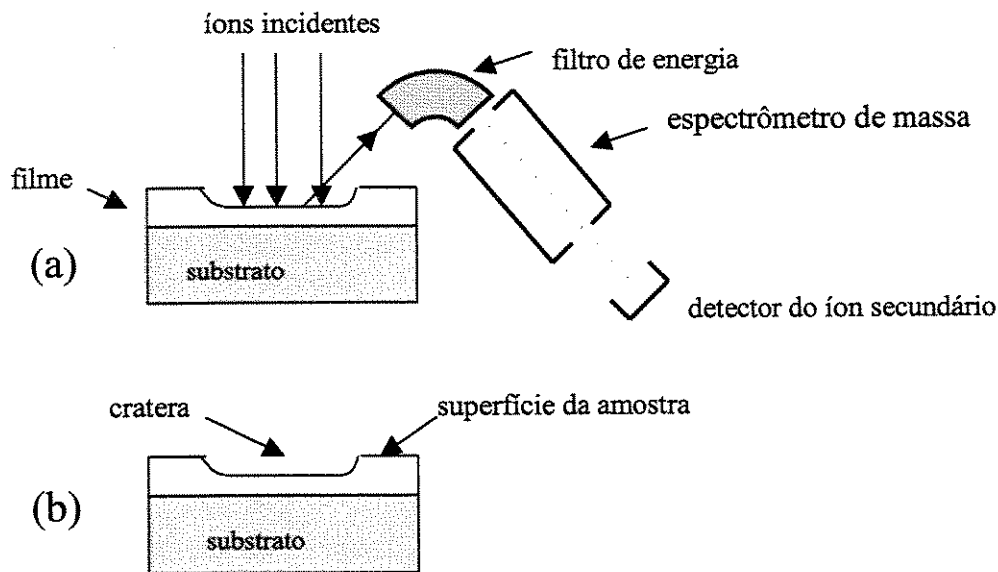


Figura D.1- (a) Esquema de um sistema SIMS; (b) cratera formada pela remoção (*sputtering*) dos átomos e complexos moleculares da superfície da amostra [20]

O fenômeno da remoção dos átomos e complexos moleculares da superfície, entre eles os íons secundários, pelo feixe energético de íons primários incidentes no material é denominado de *sputtering*. O *sputtering* ocorrerá se os átomos e complexos moleculares tiverem energia suficiente para escaparem da superfície da amostra. Os átomos arrancados da superfície em estado neutro, excitado ou ionizado, que formam um feixe secundário, são das camadas mais externas do sólido em análise. A separação das espécies do feixe secundário se dá de acordo com a razão massa e carga de cada íon e permite uma análise qualitativa e quantitativa das camadas mais externas do sólido em análise [62].

O processo de remoção é contínuo e aprofunda-se cada vez mais no sólido com o tempo. A composição do sólido poderá ser obtida com o monitoramento dos sinais dos íons removidos (secundários) ao longo do tempo [20].

Uma grande vantagem da técnica SIMS é que ela possui limites de detecção bem menores que outras técnicas tais como a Auger. Dependendo das espécies, sensibilidades da ordem de 1 parte em 1 bilhão podem ser obtidas. Essa sensibilidade é aplicada a maioria dos elementos químicos [20].

D.2- FATORES COMPLICADORES DA MEDIDA SIMS

Provavelmente o problema mais comum em uma medida SIMS é o da interferência espectral, que ocorre quando a espécie em análise é isóbara de um outro elemento que não aquele de interesse ou isóbara de um íon molecular (íons de mais de um átomo). Essas interferências implicam em [20]:

- análise qualitativa incorreta pela interpretação errada da interferência;
- redução dos limites de detecção do íon de interesse, mesmo no caso da interferência ser interpretada corretamente.

A formação do íon secundário é um processo de troca de elétrons entre os átomos que deixam a superfície e a superfície que o emitiu. A emissão de íons positivos é determinada pela probabilidade do átomo que parte da amostra deixar na superfície um elétron (potencial de ionização do átomo) e a facilidade da superfície em aceitar tal elétron, inibindo por consequência a recombinação. A emissão de íons negativos exige que um elétron se junte a um átomo que deixa a superfície. A superfície deve fornecer tal elétron e o átomo deverá ser capaz de aceitar o elétron (afinidade eletrônica) .

A condutividade da amostra pode influenciar na taxa de extração dos íons. Quando a amostra é bombardeada por um feixe iônico positivo (+) ou negativo (-), os íons primários são na verdade elementos de corrente que atingem a amostra. Portanto, os elétrons secundários serão emitidos da ou atraídos para a superfície. Se a resultante dessas correntes não for ZERO tem-se então um potencial de superfície local, variável no tempo, que influenciará na extração [20].

D.3- SISTEMA DE DETECÇÃO/SENSIBILIDADE

O nível mínimo de detecção de uma espécie de uma certa amostra está associado às características do elemento, à composição do material do qual faz parte, ao feixe iônico primário, ao ângulo sólido de aceitação, à eficiência da transmissão dos íons secundários do analisador e à eficiência do detector. Todos os itens acima, a menos dos dois primeiros, dependem diretamente do equipamento e devem ser otimizados para uma maior sensibilidade. Uma forma de se verificar a sensibilidade de um SIMS é medir o número de íons detectados pela quantidade de íons primários incidentes. Um equipamento SIMS que detecta 10^6 ions/seg de um certo elemento com uso de um feixe iônico de 10^{-9} A é considerado apto para analisar micro áreas [63].

D.4- FEIXE IÔNICO PRIMÁRIO

O feixe iônico primário é um dos elementos vitais de um sistema SIMS. O sistema deve ser capaz de [63]:

1- produzir feixes estáveis de gases inertes como o Argônio, bem como de gases reativos, positivos e negativos, como o Cs^+ , O_2^+ e O^- . Os gases reativos são importantes em análise de sólidos e os íons negativos reduzem os efeitos de "carregar" a superfície. O grau de

"carregar" a superfície é função do feixe iônico (gás utilizado como fonte de íons), da carga, da densidade de corrente, das dimensões da superfície em análise e da espessura do material isolante utilizado. Uma alteração no potencial de superfície resultará em vários efeitos como :

- a- Deslocamento do feixe iônico;
- b- Migração do elemento na região implantada;
- c- Mudança da energia dos íons secundários resultando numa redução da eficiência na detecção dos íons secundários.

2- obter feixes com alto grau de pureza.

3- obter uma densidade de corrente do feixe uniforme na área em análise.

4- permitir a visualização (através do sistema óptico do equipamento) do ponto de impacto do feixe com a superfície com grande resolução para análises de microáreas.

D.5- PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS

O procedimento geralmente utilizado para produzir um perfil de distribuição de uma espécie consiste em monitorar o sinal do íon secundário da espécie em função do tempo. Quando o material é uniforme, pode-se usar, ao invés do tempo, a profundidade da cratera formada pela remoção (Figura D.1(b)) desde que se conheça alguns parâmetros da análise tais como [63]:

a- espessura do filme;

b- taxa de remoção de material.