

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FEEC – FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE  
COMPUTAÇÃO  
DMCSI – DEPARTAMENTO DE MÁQUINAS, COMPONENTES E  
SISTEMAS INTELIGENTES**

**Tecnologia LOCOS Utilizando Nitretos de Silício  
Depositados por ECR-CVD**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

**Autor: Marcus Aníbal Pereira  
Orientador: Prof. Dr. Ioshiaki Doi**

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Ioshiaki Doi – FEEC/UNICAMP (orientador)  
Prof. Dr. Sebastião Gomes dos Santos – DESE/EPUSP  
Prof. Dr. José Alexandre Diniz – FEEC/UNICAMP  
Prof. Dr. Peter Jurgen Tatsch – FEEC/UNICAMP

**Campinas – SP, Brasil**

**Dezembro – 2005**

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

P414t Pereira, Marcus Aníbal  
Tecnologia LOCOS utilizando nitretos de silício depositados por ECR-CVD / Marcus Aníbal Pereira. -- Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Ioshiaki Doi  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Microeletrônica. 2. Processos de fabricação. 3. Semicondutores completos de oxido metálico. 4. Oxido de silício. 5. Nitreto de silício. 6. Filmes finos. 7. Deposição química de vapor. I. Doi, Ioshiaki. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Título em Inglês: LOCOS technology using silicon nitride deposited by ECR-CVD  
Palavras-chave em Inglês: LOCOS, Isolation technology, CMOS, ECR-CVD, Silicon nitride, Microelectronics

Área de concentração: Microeletrônica

Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Sebastião Gomes dos Santos, José Alexandre Diniz e Peter Jurgen Tatsch

Data da defesa: 05/12/2005

**Esse trabalho foi realizado com o apoio das seguintes entidades:**

- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq ;
- Depto. de Máquinas, Componentes e Sistemas Inteligentes da Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação – DMCSI/FEEC/UNICAMP ;
- Centro de Componentes Semicondutores – CCS/UNICAMP ;
- Laboratório de Pesquisas em Dispositivos do Instituto de Física “Gleb Wataghin” - LPD/IFGW/UNICAMP.

*Dedico este trabalho a minha Mãe,  
Cleusa, que me fez o que sou  
dando-me sempre muito mais que o necessário para que eu o fosse.*

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Ioshiaki Doi pela orientação, oportunidade, amizade, confiança e paciência no decorrer deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. José Alexandre Diniz pelas discussões e preciosas sugestões no decorrer deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Jacobus W. Swart pela oportunidade e colaboração acadêmica.
- Ao Centro de Componentes Semicondutores – CCS/UNICAMP por possibilitar a realização deste trabalho.
- Ao LPD/DFA/IFGW/UNICAMP pela utilização do RP/RTCVD e ECR-CVD para deposição de filmes de Óxido de Silício e Nitretos de Silício (em especial ao amigo Celso pela ajuda nas deposições).
- Ao LME da Universidade de São Paulo – USP, pelas medidas de elipsometria e espectroscopia FTIR.
- Ao LME/LNLS pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura (SEM), em especial aos amigos Jefferson e Sydney pelas muitas horas de ajustes e procura das estruturas.
- A todos os funcionários e colegas do CCS pela amizade e ajuda nos trabalhos e nos procedimentos de laboratório (em especial aos colaboradores Godoy, Mara e Regina e aos amigos Roberto e Regis).
- A amiga Noêmia do CPG/FEEC/UNICAMP pela paciência, simpatia e disposição para resolver as pendências referentes à bolsa de estudos, documentações, etc.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro.
- A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado.
- A Deus, a quem sem, nada é possível.

## RESUMO

Isolantes de nitreto de silício ( $\text{SiN}_x$ ) para aplicação na tecnologia de isolamento LOCOS foram depositados por ECR-CVD a temperatura ambiente e RP/RTCVD, a baixa pressão (5mTorr), com fluxos de gás de  $\text{N}_2$  de 2.5, 5, 10 e 20sccm, com fluxos de gases de  $\text{SiH}_4/\text{Ar}$  fixos de 200sccm/20sccm, e potência de microondas de 1000W em substratos de  $\text{SiO}_2\text{-Pad}/\text{Si}$  e  $\text{Si}$ . As estruturas de  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2\text{-Pad}/\text{Si}$  e  $\text{SiN}_x/\text{Si}$  obtidas foram utilizadas para analisar as características físicas do nitreto de silício. Análises de espectroscopia de infravermelho (FTIR) revelaram a presença de trocas de posição do pico principal das ligações Si-N, das ligações N-H e das ligações Si-N (modo de vibração stretching) nos filmes de nitreto de silício, que está relacionado aos fluxos de  $\text{N}_2$  na mistura de gases. Os índices de refração entre 1.88 e 2.48 e as espessuras entre 120nm e 139nm foram determinados através de elipsometria. Com estes valores de espessura e com os tempos de ataque em *Buffer* de HF, foram determinadas as taxas de deposição de 9,6 a 11,1nm/min e taxas de corrosão de 2 a 86nm/min. O processo LOCOS, com etapas sequenciais de fotolitografia e oxidação térmica, foi executado nas estruturas de  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2\text{-Pad}/\text{Si}$  e também de  $\text{SiN}_x/\text{Si}$  (sem a presença de óxido “almofada”), com a espessura de cada tipo de nitreto entre 110nm a 215nm e espessura do óxido “almofada” de 0 a 124nm. Análises de microscópio óptico e de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram utilizadas respectivamente para investigar a resistência dos nitretos de silício à oxidação térmica, executada sob altas temperaturas (1000°C) e o efeito “bico de pássaro” formado nas estruturas LOCOS. O nitreto depositado com fluxo de  $\text{N}_2$  de 10sccm (N10) foi o que apresentou a menor invasão lateral por parte do óxido de campo dentre os nitretos estudados, tanto com quanto sem a camada de óxido de “almofada” sob o nitreto. O efeito “bico de pássaro” formado nas estruturas LOCOS teve comprimento de avanço lateral variando de 330nm a 2160nm tomando como base a oxidação local executada em temperatura de 1000°C durante 180 minutos.

## ABSTRACT

Silicon nitride ( $\text{SiN}_x$ ) insulators for LOCOS applications have been deposited by RP/RTCVD and ECR-CVD at room temperature, at low pressure (5mTorr), with  $\text{N}_2$  flows of 2.5, 5, 10 and 20sccm with fixed  $\text{SiH}_4/\text{Ar}$  flows of 200/20sccm with a microwave power of 1000W on  $\text{SiO}_{2\text{-pad}}/\text{Si}$  and Si substrates.  $\text{SiN}_x/\text{Si}$  structures were obtained to analyze the physical characteristics of silicon nitride. Fourier transform infrared (FTIR) spectrometry analyses revealed the main peak position shifts of Si-N, N-H and Si-N (stretching mode) bonds for each silicon nitride films, which is related to  $\text{N}_2$  flows in gas mixture. The refractive indexes between 1.88 and 2.48 and the thickness between 120nm and 139nm were determined by ellipsometry. With these thickness values and with *buffered* HF etching times, it was also determined the deposition rates of 9,6 – 11,1nm/min and etch rates of 2 - 86nm/min. On the  $\text{SiN}_x(110 - 215\text{nm})/\text{SiO}_{2\text{-pad}}(0 - 124\text{nm})/\text{Si}$  and  $\text{SiN}_x/\text{Si}$  (without pad oxide) structures, the LOCOS process, with sequential photolithography and thermal wet oxidation steps, was performed. Optical and scanning electron microscopy (SEM) analysis were used to investigate the silicon nitride to thermal oxidation accomplishment at high temperature of 1000 °C, and bird's beak in the obtained LOCOS structures. On both structures (with and without pad oxide), the smallest lateral extension of the field oxide (bird's beak) was observed for the nitride films obtained with  $\text{N}_2$  flows of 10sccm (N10). The lengths of the bird's beak, in the obtained LOCOS structure, have resulted between 330nm and 2160nm.

## SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	i
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	v
<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>01</b>
1.1 Isolamento de Dispositivos MOS.....	02
1.2 Técnica LOCOS ( <i>LOC</i> al <i>O</i> xidation of <i>S</i> ilicon) .....	04
1.2.1 Etapas básicas da Técnica LOCOS Convencional.....	05
1.2.2 Variantes da Técnica LOCOS.....	10
1.3 Técnicas de Isolação Alternativas.....	12
1.4 Motivação.....	13
1.5 Objetivos.....	14
1.6 Desenvolvimento do Trabalho.....	14
1.7 Organização da Tese.....	15
<b>CAPÍTULO 2 – ÓXIDO DE SILÍCIO.....</b>	<b>16</b>
2.1 Oxidação Térmica.....	16
2.2 Deposição de óxido por CVD ( <i>C</i> hemical <i>V</i> apor <i>D</i> eposition).....	17
2.3 Cinética de crescimento.....	17
2.4 Reação química e modelo matemático.....	19
<b>CAPÍTULO 3 – DEPOSIÇÃO DE FILMES.....</b>	<b>22</b>
3.1 Nitreto de Silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).....	22
3.2 Deposição de Filmes por CVD.....	24
3.2.1 RP/RTCVD ( <i>R</i> emote <i>P</i> lasma/ <i>R</i> apid <i>T</i> hermal <i>C</i> VD).....	24
3.2.2 ECR-CVD ( <i>E</i> lectron <i>C</i> yclotron <i>R</i> esonance – <i>C</i> VD).....	26
3.3 Forno Convencional .....	28
<b>CAPÍTULO 4 – TÉCNICAS, MATERIAIS E PROCEDIMENTOS UTILIZADOS..</b>	<b>30</b>
4.1 Lâminas utilizadas.....	30
4.2 Processos de Fotolitografia.....	32
4.2.1 Máscaras utilizadas.....	33
4.2.2 Corrosão por <i>Buffer</i> de HF.....	34
4.2.3 Corrosão por Plasma.....	35
4.3 Crescimento de Óxido “almofada”.....	36

4.4	Deposições de Nitreto de Silício .....	37
4.4.1	Deposições por RT/PCVD.....	37
4.4.2	Deposições por ECR-CVD.....	39
4.4.2.1	Deposições por ECR-CVD diretamente em Si.....	42
4.5	Crescimento de Óxido de Campo.....	44
4.6	Métodos de Caracterização dos Nitretos.....	45
4.6.1	Teste de resistência à temperatura.....	45
4.6.2	Elipsometria.....	45
4.6.3	Ataque com <i>Buffer</i> .....	47
4.6.4	Espectroscopia FTIR ( <i>Fourier Transform Infrared</i> ).....	48
 <b>CAPÍTULO 5 – CARACTERIZAÇÃO E RESULTADOS.....</b>		<b>49</b>
5.1	Caracterização dos Nitretos.....	49
5.1.1	Nitretos depositados por RT/PCVD.....	49
5.1.2	Nitretos depositados por ECR-CVD.....	54
5.2	Análise de estruturas LOCOS.....	64
5.2.1	Estruturas LOCOS com Nitreto N5.....	66
5.2.2	Estruturas LOCOS com Nitreto N10.....	69
5.2.3	Estruturas LOCOS com Nitreto N20.....	71
5.2.4	Estruturas LOCOS sem a camada de Óxido “almofada”.....	74
5.2.4.1	Nitreto N5 diretamente em Si.....	74
5.2.4.2	Nitreto N10 diretamente em Si.....	75
5.2.4.3	Nitreto N20 diretamente em Si.....	76
5.3	Resumo dos Resultados das Estruturas LOCOS estudadas.....	76
 <b>CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES.....</b>		<b>78</b>
6.1	Conclusões.....	78
6.2	Publicações.....	80
6.3	Trabalhos Futuros.....	81
 <b>Referências Bibliográficas.....</b>		<b>82</b>
 <b>ANEXOS.....</b>		<b>86</b>
<b>ANEXO A - Preparação de Amostras para Microscopia SEM</b>		<b>87</b>

## Lista de Figuras

**Fig.1.1** – Seqüência de etapas da técnica planar para o isolamento de dispositivos: (a) crescimento do óxido de campo, (b) aplicação de fotoresiste, (c) fotogração, (d) corrosão do óxido, (e) remoção do fotoresiste, definindo as áreas ativas e concluindo a etapa de isolação.

**Fig.1.2** – Deposição de  $\text{SiO}_2$  para formação do óxido “almofada”.

**Fig.1.3** – Deposição de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  por LPCVD.

**Fig.1.4** – Ataque ao  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  para formação das regiões ativas.

**Fig.1.5** – Oxidação de campo.

**Fig.1.6** – Corrosão do nitreto e óxido “almofada” para abertura das regiões ativas.

**Fig.1.7** – Secção transversal de uma estrutura CMOS.

**Fig.1.8** – (a) Perfil esperado para uma oxidação seletiva, com o comprimento da área ativa ideal ( $L_{\text{ideal}}$ ), e (b) perfil obtido com a isolação LOCOS, com o “Efeito efeito “bico de pássaro”” invadindo lateralmente a área ativa, diminuindo seu comprimento ( $L_{\text{obtido}}$ ).

**Fig.1.9** – Seqüência de etapas da técnica LOCOS *polybuffered*: (a) Deposição de óxido de “almofada”; (b) deposição de Si-poli; (c) deposição de nitreto; (d) fotogração; (e) crescimento do óxido de campo; (f) remoção do nitreto/Si-poli, definindo as áreas ativas.

**Fig.1.10** – Seqüência de etapas da técnica LOCOS com interface selada – SILO: (a) Deposição da primeira camada de nitreto; (b) deposição de óxido “almofada”; (c) deposição da segunda camada de nitreto; (d) fotogração; (e) crescimento do óxido de campo; (f) remoção do nitreto/óxido “almofada”, definindo as áreas ativas.

**Fig.1.11** – Seqüência de etapas da técnica STI: (a) Deposição da primeira camada de nitreto; (b) deposição de óxido “almofada”; (c) deposição da segunda camada de nitreto; (d) fotogração; (e) crescimento do óxido de campo; (f) remoção do nitreto/óxido “almofada”, definindo as áreas ativas.

**Fig.2.1** – Espécies oxidantes difundem através do  $\text{SiO}_2$  até a interface com o silício, onde ocorre a reação e a formação de uma nova camada.

**Fig.2.2** – Arranjo das moléculas de óxido durante o crescimento.

**Fig.2.3** – Expansão em volume gerada no crescimento de óxido de silício.

**Fig.3.1** – Sistema de deposição RT/PCVD, desenvolvido na Unicamp [41].

**Fig.3.2** – Sistema de deposição ECR-CVD convencional.

**Fig.3.3** – Montagem experimental esquemático de um forno convencional.

**Fig.4.1** – Máscara M1. (a) Esquema das estruturas em cada célula da máscara e (b) foto da máscara.

**Fig.4.2** – Máscara M2. (a) Disposição das linhas paralelas de 50 $\mu$ m de espessura e (b) foto da máscara.

**Fig.4.3** – Esquema de variação de espessuras aproximadas Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2-Pad</sub>.

**Fig.4.4** – Esquema experimental típico de um elipsômetro.

**Fig.5.1** – Espectro FTIR de amostras de SiN<sub>x</sub> depositados por RT/PCVD.

**Fig.5.2-A** – Fotos de microscopia óptica das amostras de nitretos de silício N6 e N12 depositadas por RT/PCVD, fotogravadas com a máscara M2, antes e após a oxidação úmida de campo.

**Fig.5.2-B** – Fotos de microscopia óptica das amostras de nitretos de silício N24 e N48, depositadas por RT/PCVD, fotogravadas com a máscara M2, antes e após a oxidação úmida de campo.

**Fig. 5.3** – Espectros FTIR dos filmes de SiN<sub>x</sub> depositados em Si/SiO<sub>2-Pad</sub> por RT/PCVD com diferentes fluxos de N<sub>2</sub>.

**Fig. 5.4** – Fotos de microscopia óptica dos filmes de SiN<sub>x</sub> com diferentes fluxos de N<sub>2</sub>, depositados em Si/SiO<sub>2-Pad</sub> por ECR-CVD, após a oxidação úmida de campo.

**Fig. 5.5** – Fotos de microscópio ótico com aumento de 100 vezes dos filmes de SiN<sub>x</sub> com diferentes fluxos de N<sub>2</sub>, depositados em Si/SiO<sub>2-Pad</sub> por ECR-CVD, antes e após a oxidação úmida de campo.

**Fig. 5.6** – Foto de microscopia óptica com aumento de 150 vezes de uma amostra de nitreto N2.5 sem estruturas.

**Fig. 5.7** – Fotos de microscópio ótico com aumento de 50 e 150 vezes dos filmes de  $\text{SiN}_x$  com diferentes fluxos de  $\text{N}_2$ , depositados em  $\text{Si/SiO}_{2\text{-Pad}}$  por ECR-CVD, após a oxidação úmida de campo.

**Fig. 5.8** – Taxas de deposição de Nitreto de Silício e de ataque em *Buffer* em função do Fluxo de  $\text{N}_2$ .

**Fig. 5.9** – Espectros FTIR dos filmes de  $\text{SiN}_x$  depositados por ECR-CVD, com fluxos de  $\text{N}_2$  de 2.5, 5, 10 e 20sccm.

**Fig. 5.10** – Índices de refração dos nitretos de silício em função das posições de pico das ligações Si-N.

**Fig. 5.11** – Seqüência de processo para obtenção de estruturas LOCOS. (1) Lâmina de silício limpa; (2) deposição de óxido “almofada” por ECR-CVD; (3) deposição de nitreto por RT/RCVD ou ECR-CVD; (4) aplicação de fotoresiste; (5) fotografação do padrão da máscara M2 e revelação do fotoresiste; (6) corrosão do nitreto; (7) remoção do fotoresiste; (8) oxidação úmida de campo.

**Fig. 5.12** – Esquema de corte das lâminas para a observação por microscópio eletrônico do comprimento do “efeito efeito “bico de pássaro”” nas estruturas.

**Fig. 5.13** – (a) Comprimento da área ativa sem invasão lateral do óxido de campo ( $L_{ideal}$ ), e (b) perfil obtido com a isolação LOCOS ( $L_{obtido}$ ), com o comprimento do “efeito efeito “bico de pássaro”” ( $L_{bb}$ ) sendo medido entre a área plana da região ativa e do óxido de campo.

**Fig. 5.14** – Imagem SEM de amostra com nitreto N5 depositado sobre óxido OX1 por ECR-CVD. Esquerda, a imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.

**Fig. 5.15** – Imagem SEM de amostra com nitreto N5 depositado sobre óxido OX2 por ECR-CVD. Esquerda, a imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.

**Fig. 5.16** – Imagem SEM de amostra com nitreto N5 depositado sobre óxido OX3 por ECR-CVD. Esquerda, a imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.

**Fig. 5.17** – Imagem SEM de amostra com nitreto N5 depositado sobre óxido OX4 por ECR-CVD. Esquerda, a imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.

**Fig. 5.18** – Imagens SEM de amostra com nitreto N10 depositado sobre óxido OX1 por ECR-CVD. Esquerda, as imagens originais e à direita, as imagens tratadas graficamente.

**Fig. 5.19** – Imagem SEM de amostra com nitreto N10 depositado sobre óxido OX2 por ECR-CVD. Esquerda, a imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.

**Fig. 5.20** – Imagem SEM de amostra com nitreto N10 depositado sobre óxido OX3 por ECR-CVD. Esquerda, a imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.

**Fig. 5.21** – Imagem SEM de amostra com nitreto N10 depositado sobre óxido OX4 por ECR-CVD. Esquerda, a imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.

**Fig. 5.22** – Imagem SEM de amostra com nitreto N20 depositado sobre óxido OX1 por ECR-CVD. Esquerda, imagem original e a direita, imagem tratada graficamente.

**Fig. 5.23** – Imagem SEM de amostra com nitreto N20 depositado sobre óxido OX2 por ECR-CVD. Esquerda, imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.

**Fig. 5.24** – Imagens SEM de amostra com nitreto N20 depositado sobre óxido OX3 por ECR-CVD. Esquerda, a imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.

**Fig. 5.25** – Imagem SEM de amostra com nitreto N20 depositado sobre óxido OX4 por ECR-CVD. Esquerda, a imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.

**Fig. 5.26** – Imagem SEM de amostra com nitreto N5 depositado diretamente sobre Silício por ECR-CVD. Esquerda, a imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.

**Fig. 5.27** – Imagem SEM de amostra com nitreto N10 depositado diretamente sobre Silício por ECR-CVD. Esquerda, a imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.

**Fig. 5.28** – Imagem SEM de amostra com nitreto N20 depositado diretamente sobre Silício por ECR-CVD. Esquerda, a imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.

## Lista de Símbolos e Abreviações

$C^*$  : Concentração de equilíbrio do oxidante no óxido;

CI : Circuito integrado;

CMOS ; complementary metal oxide semiconductor;

CVD : Sistema de deposição química por fase vapor;

D : Coeficiente de difusão das espécies oxidantes no óxido;

$\Delta$  : Ângulo de diferença de fase;

ECR : Sistema de deposição por ressonância ciclotônica do elétron (Electron Cyclotron Resonance);

EDS : Espectroscopia de dispersão de energia.

$\epsilon_N$  : Constante dielétrica;

FET : Transistor de efeito de campo (*Field-Effect Transistor*);

$^{\circ}\text{C}$  : Graus Celsius;

FTIR : Espectroscopia de infra-vermelho por transformada de Fourier (Fourier Transform Infra-red);

h : Coeficiente de transporte de massa em fase gasosa;

HBT : Transistor bipolar de junção (*Heterojunction Bipolar Transistor*);

$I_d$  : Corrente de Dreno (em transistores MOS);

k : Coeficiente de absorção;

$K_s$  : Taxa de oxidação superficial do silício;

$\lambda$  : Comprimento de onda;

$L_{bb}$  : medida do comprimento do efeito “bico de pássaro” (*bird's beak* );

$L_{bb}$  : medida do comprimento do efeito “bico de pássaro” (*bird's beak* );

$L_{ideal}$  : Comprimento ideal;

$L_{obtido}$  : Comprimento obtido;

LPCVD : Sistema de deposição química por fase vapor a baixa pressão (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*);

LOCOS : Oxidação local do silício (*Local Oxidation of Silicon*);

MESFET : Transistores de efeito de campo em metal e semicondutor (*Metal Semiconductor Field-Effect Transistor*);

$\mu\text{m}$  : Micrômetro ( $10^{-6}$  metros);  
MISFET : : Transistores de efeito de campo em metal, isolante e semicondutor (*Metal Insulator Semiconductor Field-Effect Transistor*);  
 $n$  : Índice de refração;  
MOS : metal-oxide-semiconductor;  
nMOS : Transistor de metal, óxido e semicondutor de poço tipo n;  
nm : Nanômetro ( $10^{-9}$  metros);  
pA : Pico-Ampere ( $10^{-10}$  Amperes);  
PECVD : Sistema de deposição química por fase vapor assistidos por plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition);  
 $\Psi$  : Ângulo azimutal;  
pMOS : Transistor de metal, óxido e semicondutor de poço tipo p;  
 $R_p$  : Coeficiente de reflexão para luz paralela ao plano de incidência;  
RP/RT : remote plasma/rapid thermal;  
RP/RTCVD : Sistema de deposição com aquecimento rápido e plasma remoto (Rapid Thermal/Remote Plasma CVD);  
 $R_s$  : Coeficiente de reflexão para luz perpendicular ao plano de incidência;  
sccm : (standard cubic centimeters per minute) - unidade de fluxo de gás;  
SEM : Microscópio eletrônico de varredura (Scanning Electron Microscope);  
SILO : Sealed-Interface Local Oxidation;  
 $\text{SiO}_2\text{-Pad}$  : Óxido de Silício para efeito de amortecimento (“almofada”);  
Si-poli : Silício Policristalino;  
STI : rasa (*Shallow Trench Isolation*) Isolação por trincheira  
TFT : Transistores de filmes finos;  
U.V. : Ultra violeta;  
 $V_T$  : Tensão de limiar  
 $x_0$  : Espessura inicial do óxido;  
 $x_i$  : Espessura de uma camada de óxido já existente;

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO [1]

Dentre as inúmeras etapas de processo de fabricação de circuitos integrados desenvolvidos para as mais diversas aplicações, existem algumas que podem ser consideradas como críticas para o funcionamento do circuito e dos dispositivos que o integram. Circuitos eletricamente implementados envolvem conexões entre dispositivos isolados através de caminhos elétricos específicos. Portanto, quando os circuitos integrados são fabricados em silício, deve ser possível fazer o *isolamento* de um dispositivo dos outros construídos sobre a mesma lâmina, de modo que o funcionamento de um não interfira no desempenho de outro. Dentro desta perspectiva, a tecnologia de isolamento é uma destas etapas de aspecto crítico na fabricação de circuitos integrados.

Antes da invenção dos circuitos integrados, apenas diodos discretos, transistores bipolares e transistores de efeito de campo (FETs) podiam ser fabricados. No começo dos anos 50, esses dispositivos exibiam uma corrente reversa de fuga de junção relativamente alta e uma baixa tensão de ruptura elétrica, causada pela grande densidade de defeitos de superfície do cristal de silício.

Em 1958 os pesquisadores dos Laboratórios Bell Telecommunications descobriram que quando uma fina camada de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) era crescida na superfície do silício no ponto de interface da junção *pn*, a corrente de fuga da junção tornava-se 10 vezes menor. Chegou-se a conclusão de que o óxido estabilizava bastante a interface e reduzia as armadilhas de cargas no óxido. A partir disso, os dispositivos passaram a serem fabricados com características significativamente melhores, em vista da redução efetiva dos caminhos de correntes de fuga. Dessa forma, foi desenvolvida uma das capacidades necessárias fundamentais para a isolamento de dispositivos e circuitos integrados. Esta descoberta é considerada como um dos mais importantes avanços tecnológicos em microeletrônica dos anos 50 e é o que originou o atual desenvolvimento dos circuitos integrados em silício [2].

Para a tecnologia de circuitos integrados ser desenvolvida, era necessário providenciar uma isolamento elétrica entre os dispositivos fabricados na mesma lâmina de silício. A tecnologia para isolar as regiões de coletor dos dispositivos bipolares, chamada de *Isolamento de Junção*, foi a primeira a ser desenvolvida. Os circuitos integrados pMOS e nMOS não necessitavam de isolamento de junção, mas era necessário providenciar uma estrutura de isolamento para prevenir o

estabelecimento de canais parasitários entre dispositivos adjacentes.

Até o presente, várias técnicas foram desenvolvidas para isolar dispositivos em circuitos integrados. O principal motivo para isso é que circuitos integrados diferentes, nMOS, CMOS, Bipolares, etc., requerem isolações um pouco distintas. Além disso, as várias tecnologias de isolação exibem diferentes atributos no que diz respeito ao espaçamento mínimo de isolação, a planaridade de superfície, a complexidade de processo e a densidade de defeitos gerados durante a fabricação da estrutura de isolação. A escolha da técnica de isolação a ser empregada em um projeto deve ser feita com base nestas características, conforme a disponibilidade de recursos e a geometria dos dispositivos que serão isolados.

## 1.1 Isolamento de Dispositivos MOS [1]

Os transistores MOS podem ser considerados auto-isolados desde que as junções *pn* de fonte/substrato e dreno/substrato sejam seguras quanto a correntes reversas e a corrente de dreno ( $I_d$ ) seja apenas devido ao fluxo de corrente da fonte para o dreno através de um canal debaixo da porta. Isto implica que nenhuma corrente significativa entre dispositivos MOS adjacentes deva existir se não existe canal entre eles.

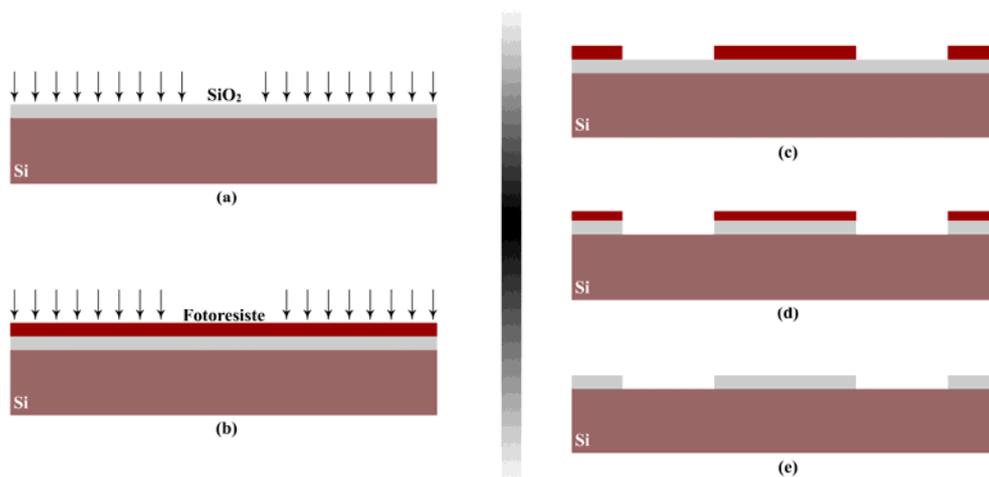
Porém, a interconexão dos componentes em um circuito integrado envolve a fabricação de linhas de metal através do óxido nas regiões entre transistores (regiões de campo) que formam portas de transistores MOS parasitários, com o óxido crescido formando um óxido de porta e as regiões de difusão agindo como fonte e dreno, respectivamente. Para que falsos canais não se formem entre os dispositivos, a tensão limiar ( $V_T$ ) para tais transistores parasitários deve ser mantida mais alta que qualquer tensão operacional possível. Portanto, para isolar os transistores MOS é necessário prevenir a formação de canais nas regiões de campo, sendo necessário para isso um alto valor de  $V_T$  nessas regiões. Na prática, o valor de  $V_T$  em regiões de campo deve ser de 3 a 4V acima da tensão de alimentação para assegurar fluxo de corrente entre dispositivos MOS isolados menores que 1pA. Esta condição deve ser mantida também para um espaçamento mínimo de isolação usado em uma determinada tecnologia, pois desde que se diminua a região de campo,  $V_T$  deve aumentar na mesma proporção. Além disso,  $V_T$  pode também diminuir com elevações de temperatura.

Conduções parasitárias entre dispositivos adjacentes devido a *punchthrough* também devem ser prevenidas. Em circuitos MOS, as regiões de fonte e dreno de cada transistor devem ser construídas distantes o bastante das regiões ativas de qualquer outro dispositivo vizinho, de forma que as regiões de depleção de ambos não se encontrem. Também deve ser considerada a dopagem do substrato, pois dopagens leves permitem maiores larguras de região de depleção e o *punchthrough* está mais propenso a ocorrer em baixas tensões em substratos levemente dopados.

Vários métodos podem ser usados para elevar a tensão de limiar e prevenir a formação de canais nas regiões de campo. Dois desses processos envolvem aumento da espessura do óxido de campo e elevação da dopagem. Apenas o fato do óxido de campo ser suficientemente espesso já é o bastante para gerar uma alta tensão de limiar no campo parasitário do dispositivo. Infelizmente, os grandes degraus de óxido produzidos por este método originam problemas de cobertura.

O óxido de campo é tipicamente de 7 a 10 vezes mais espesso que o óxido de porta nas regiões ativas. Este óxido espesso também reduz a capacitância parasitária entre as interconexões e o substrato, diminuindo o atraso RC nas linhas de interconexão. Normalmente, a implantação iônica é usada para aumentar a dopagem debaixo do óxido de campo. Este passo é chamado implantação de *parada-de-canal*. A combinação de óxido espesso e implantação de *parada-de-canal* promove um isolamento adequado para CI's pMOS e nMOS.

O óxido de campo espesso pode ser fabricado de várias maneiras. Até aproximadamente 1970 [3], este óxido era crescido até a espessura desejada em uma superfície plana de silício e depois removida das regiões ativas, deixando o óxido espesso nas regiões de campo. Este método constitui a tecnologia *Planar* de fabricação de dispositivos e circuitos integrados, representada na Figura 1.



**Fig. 1.1 – Sequência de etapas da técnica planar para o isolamento de dispositivos: (a) crescimento do óxido de campo, (b) aplicação de fotoresiste, (c) fotogravação, (d) corrosão do óxido, (e) remoção do fotoresiste, definindo as áreas ativas e concluindo a etapa de isolamento.**

Embora este método de crescer o óxido e atacá-lo permita que as regiões de isolamento sejam mais precisamente definidas, uma desvantagem que limita esta aplicação é que os degraus formados pelo óxido de campo são altos e com cantos superiores pontiagudos devido à camada de  $\text{SiO}_2$  ser crescida inteiramente sobre a superfície da lâmina, o que origina problemas nas etapas de deposições de camadas subseqüentes, fotogravação, etc..

## 1.2 Técnica LOCOS (*LOC*al *O*xidation of *S*ilicon)

O processo de oxidação seletiva denominado de **LOCOS** (*LOC*al *O*xidation of *S*ilicon) foi introduzida por Appels e Kooi [4-7] em 1970. Este método tornou-se a mais popular e importante técnica de isolamento desenvolvida e deu origem a tecnologia *Isoplanar* de construção de circuitos MOS, eliminando algumas dificuldades existentes na fabricação desses circuitos. Além de obter um óxido de campo espesso, conseqüentemente, promover uma boa isolamento entre dispositivos, propiciou uma maior confiabilidade, integração e desempenho dos CIs através da melhor planaridade obtida em relação à tecnologia empregada anteriormente (planar) [3].

A técnica LOCOS é fundamentada na oxidação seletiva da lâmina, isto é, o crescimento do óxido é realizado em locais pré-determinados, sem a necessidade do ataque químico para remoção deste das áreas ativas, onde a presença do óxido não é necessária. A eliminação da etapa de ataque ao óxido reflete em uma menor altura de degrau do óxido de campo e, em adição, a formação de um degrau com inclinação mais suave, que o torna mais facilmente coberto por camadas que serão posteriormente depositadas.

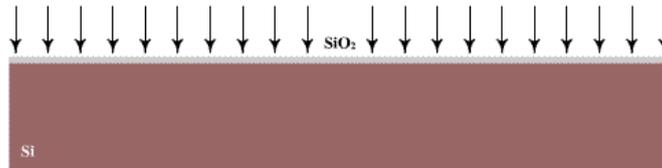
Para obter a seletividade desejada é usada como máscara contra a oxidação uma camada de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), sobre uma fina camada de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) chamada de “óxido almofada ( $\text{SiO}_2\text{-Pad}$ )”. O nitreto de silício é um material de baixíssima taxa de oxidação com ótima cobertura de degrau, mas apresenta altas tensões tensivas sobre silício, tende a curvar-se e gerar defeitos de superfície, principalmente quando depositado sob altas temperaturas. A composição do nitreto, principalmente a incorporação de hidrogênio durante o processo de deposição, é um dos parâmetros que pode estabelecer características básicas para o seu uso como máscara contra oxidação. Esta composição também é um dos parâmetros que podem interferir no desempenho do nitreto em inibir a oxidação lateral por baixo de suas bordas, ocasionada pelo crescimento do óxido de campo, que diminui a porção de área ativa e interfere nas características elétricas dos dispositivos. Essa oxidação lateral é chamada de efeito “bico de pássaro” (*bird's beak*) e é a principal limitação da técnica LOCOS [8].

### **1.2.1 Etapas básicas da Técnica LOCOS Convencional**

A técnica LOCOS convencional, também conhecida como *LOCOS Parcialmente Encaixado*, é uma evolução da técnica planar e constitui a técnica *Isoplanar* de fabricação de dispositivos e circuitos integrados. As características desta técnica fizeram com que ela se tornasse a tecnologia de isolamento mais utilizada em dispositivos MOS de geometria até aproximadamente  $1,5\mu\text{m}$ , onde as desvantagens da técnica têm pouca influência devido as grandes dimensões dos dispositivos [5]. As etapas de processo onde a tecnologia de isolamento LOCOS convencional é utilizada podem ser descritas da seguinte forma [3]:

➤ Formação do Óxido “almofada” (*Pad Oxide*):

Uma lâmina de silício é devidamente limpa e uma camada, geralmente de 20 a 60nm de espessura de  $\text{SiO}_2$  é crescida sobre ela (Figura 1.2).

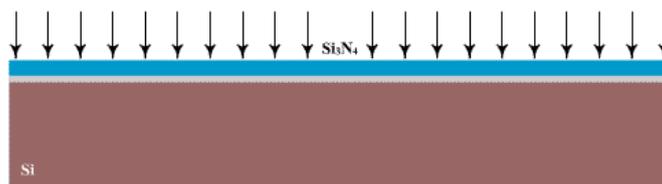


**Fig.1.2 – Deposição de  $\text{SiO}_2$  para formação do óxido “almofada”.**

A função desta camada, chamada de óxido “almofada” (*pad oxide* ou  $\text{SiO}_{2-Pad}$ ), é a de aliviar a tensão (estresse) gerada na interface do silício com o nitreto de silício posteriormente depositado. Sem este óxido “almofada”, os esforços mecânicos gerados na interface  $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$ , devido a diferença entre os coeficientes de dilatação dos dois materiais, podem originar defeitos de superfície.

Este óxido é depositado geralmente por um sistema LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) que permitem obter filmes de melhores características e um menor número de defeitos que os depositados em forno convencional [1,5].

➤ Deposição de Nitreto de Silício por CVD:



**Fig.1.3 – Deposição de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  por LPCVD.**

Uma camada de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) de 100 a 200 nm de espessura é depositada geralmente por LPCVD convencional de baixa pressão (Figura 1.3), a temperaturas superiores a  $600^\circ\text{C}$  [1, 5, 9-12].

A deposição do nitreto é realizada sobre o óxido “almofada” e tem a função de atuar como máscara para a oxidação seletiva. O nitreto de silício é eficaz para isso devido ao oxigênio e o vapor d’água apresentarem uma difusão muito lenta, impedindo que as espécies oxidantes alcancem a superfície do silício (debaixo do nitreto). A taxa de oxidação na superfície do nitreto também é bastante baixa enquanto o óxido de campo é crescido. Geralmente, apenas algumas dezenas de nanômetros de nitreto são convertidas em óxido durante o crescimento do óxido de campo [13].

➤ Fotogravação :

As regiões ativas são definidas por fotolitografia (Figura 1.4), onde um fotoresiste padrão é utilizado para proteger a área onde os dispositivos ativos serão formados. O nitreto e o óxido “almofada” são então atacados e em seguida o fotoresiste é retirado.



**Fig.1.4 – Ataque ao Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> para formação das regiões ativas.**

Após esta etapa de processo a lâmina está apta para a formação do óxido de campo.

➤ Oxidação de Campo :



**Fig.1.5 – Oxidação de campo.**

Em seguida o óxido de campo é termicamente crescido (Figura 1.5), geralmente por meio de oxidação úmida, à temperatura em torno de 1000°C, durante 180 minutos (para uma espessura de óxido de aproximadamente 0,7  $\mu\text{m}$ ).

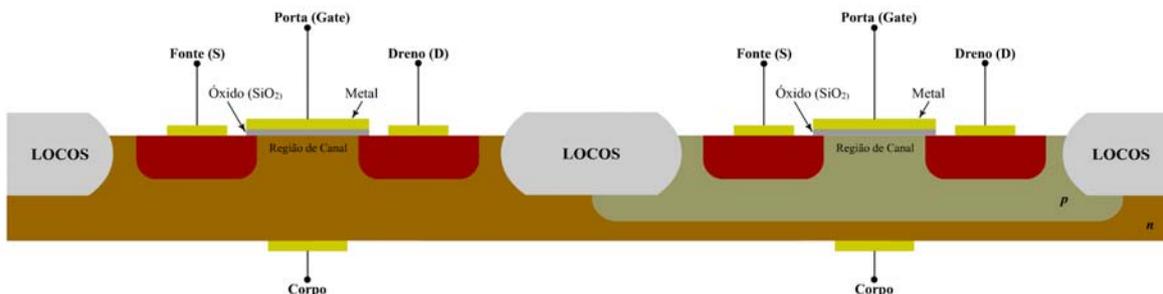
➤ Remoção do Nitreto e Óxido “almofada” :

O nitreto de silício é removido juntamente com o óxido “almofada” (Figura 1.6), deixando as áreas ativas prontas para as demais etapas de processo, de acordo com os dispositivos desejados.



**Fig.1.6 – Corrosão do nitreto e óxido “almofada” para abertura das regiões ativas.**

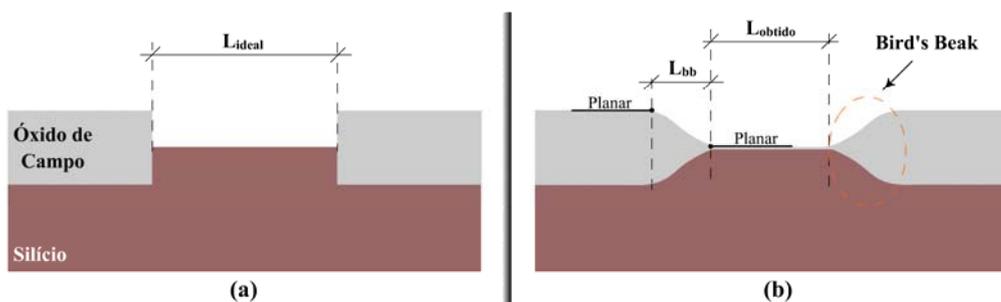
A Figura 1.7 mostra em corte transversal uma estrutura CMOS com todas as etapas subsequentes realizadas após a etapa de isolamento.



**Fig.1.7 – Secção transversal de uma estrutura CMOS.**

Conforme mencionado anteriormente, o óxido de silício cresce onde não há máscara de nitreto. Mas, algum óxido também cresce lateralmente devido à cinética de crescimento do óxido de silício. Isto resulta em um óxido crescido debaixo do nitreto, elevando suas extremidades, formando uma cunha cônica de óxido que se afina levemente unindo-se ao óxido “almofada”, chamada em vista de sua semelhança, de *bird's beak* (efeito “bico de pássaro”).

O efeito “bico de pássaro” é uma extensão lateral do óxido de campo dentro da área ativa dos dispositivos. O seu comprimento pode ser representado de diversas formas, dependendo da referência utilizada para a sua medida. A forma mais utilizada é apresentada na Figura 1.8, onde a medida do comprimento do *bird's beak* ( $L_{bb}$ ) é realizada utilizando como referência o ponto onde, a partir dali, o óxido de campo ou a área ativa passam a ter planaridade.



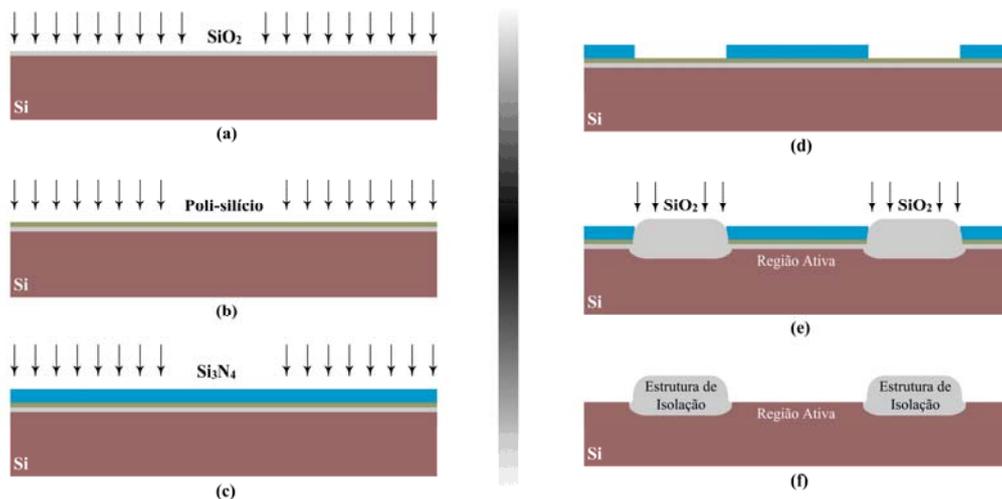
**Fig. 1.8 – (a) Perfil esperado para uma oxidação seletiva, com o comprimento da área ativa ideal ( $L_{ideal}$ ), e (b) perfil obtido com a isolamento LOCOS, com o efeito “bico de pássaro” invadindo lateralmente a área ativa, diminuindo seu comprimento ( $L_{obtido}$ ).**

Um dos parâmetros que influencia fortemente o comprimento do *bird's beak* é a relação entre as espessuras do óxido “almofada” e do nitreto de silício [14]. Quanto maior a camada de óxido “almofada”, menor é a tensão entre o substrato de silício e o nitreto. Em contrapartida, um óxido “almofada” muito grosso pode tornar a camada de nitreto ineficaz como máscara para oxidação, permitindo um avanço lateral demasiado por parte do óxido de campo nas regiões ativas. A relação de espessura  $Si_3N_4/SiO_2-Pad$  de 3:1, com nitretos depositados por LPCVD, tem se mostrado a mais apropriada para minimizar os efeitos de tensão nos filmes e também o comprimento do *bird's beak* [15, 16]. Embora o *bird's beak* seja a principal limitação da técnica LOCOS, as dificuldades com a planaridade também fazem parte dos problemas oriundos nas etapas subseqüentes de fabricação de dispositivos e devem ser consideradas.

## 1.2.2 Variantes da Técnica LOCOS [1]

Outras tecnologias de isolamento derivadas da técnica LOCOS convencional tem sido propostas e estudadas com o objetivo de sanar ou minimizar as limitações originadas principalmente pelo *bird's beak* e pela falta de planaridade que levam a diminuição da área ativa dos dispositivos.

A técnica LOCOS com ataque por baixo do óxido (*Etch-Back LOCOS*) é uma destas variantes utilizadas para obter uma melhor planaridade e reduzir o *bird's beak* [17]. Isso é possível através do ataque ao óxido de campo, depois de sua deposição.



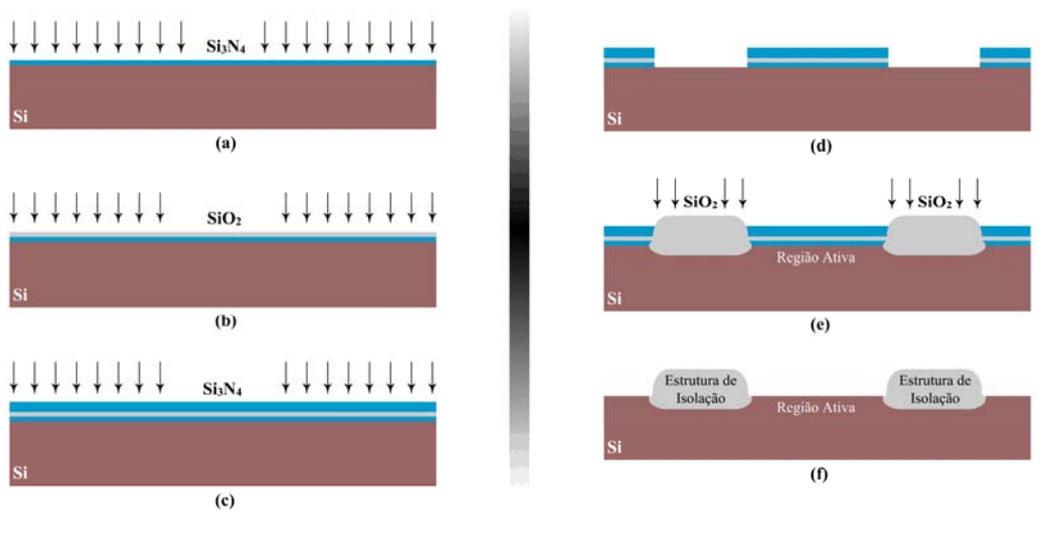
**Fig.1.9 – Sequência de etapas da técnica LOCOS polybuffered: (a) Após deposição de óxido de “almofada”; (b) Após deposição de Si-poli; (c) Após deposição de nitreto ; (d) Após fotogração ; (e) Após crescimento do óxido de campo; (f) Após remoção do nitreto/Si-poli, definindo as áreas ativas.**

Outra variante é a técnica *Polybuffered LOCOS* [18-19] que explora a utilização do si-poli com uma camada de óxido de “almofada” mais fina, resulta em um *bird's beak* menor. A sequência de etapas desta técnica é ilustrada na Figura 1.9. A camada de óxido “almofada” usualmente espessa é substituída nesta técnica por uma camada bastante reduzida de 5 a 10nm. Entre esta camada de óxido “almofada” e o nitreto é acrescentada uma camada de Si-poli de aproximadamente 50nm. A camada subsequente de nitreto também é mais fina que a habitual

(100 a 240nm).

Esta variante permite reduzir consideravelmente o comprimento do efeito “bico de pássaro” [19-23]. Com respeito a planaridade, a técnica exhibe os mesmos problemas que a técnica LOCOS convencional [24].

Outra modificação da técnica LOCOS é a oxidação local com interface selada (*Sealed-Interface Local Oxidation – SILO*) que utiliza uma outra camada fina de nitreto antes da camada de óxido de “almofada” (Figura 1.10), “selando” a interface silício/nitreto, procurando com isso a diminuição da oxidação lateral [25].



**Fig.1.10 – Sequência de etapas da técnica LOCOS com interface selada – SILO : (a) Após deposição da primeira camada de nitreto; (b) Após deposição de óxido “almofada”; (c) Após deposição da segunda camada de nitreto; (d) Após fotogravação; (e) Após crescimento do óxido de campo; (f) Após remoção do nitreto/óxido “almofada”, definindo áreas ativas.**

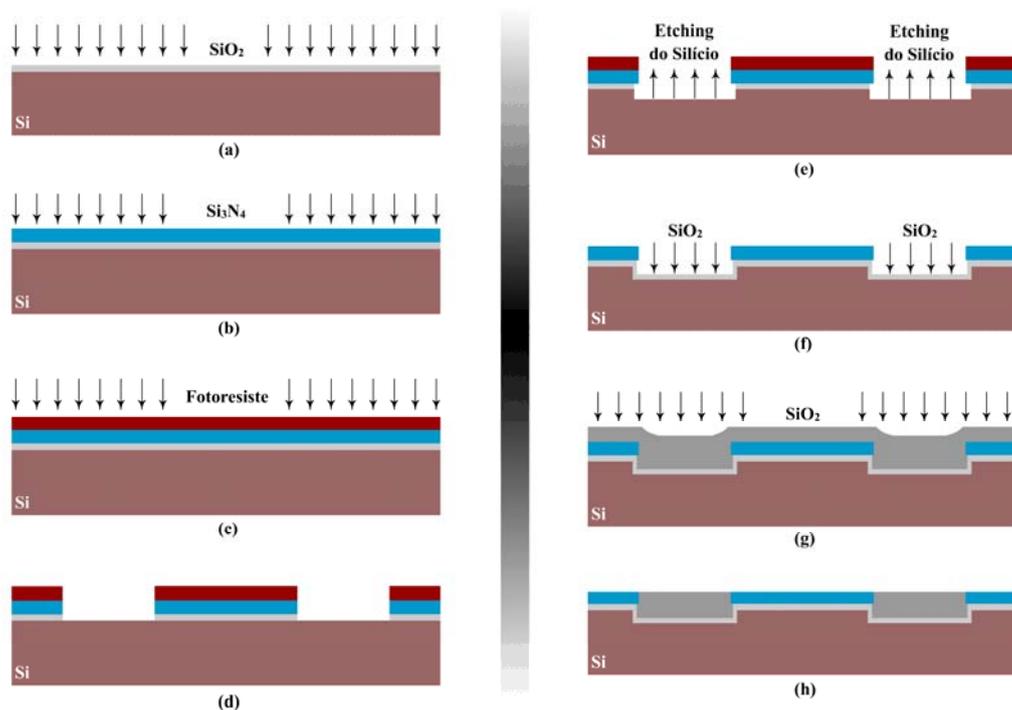
Outra técnica parecida, chamada de LOCOS selado lateralmente (*Laterally Sealed LOCOS Isolation*) [14, 24-25] propõem o uso de uma “parede” de nitreto nas bordas da região ativa para evitar a oxidação nestas regiões.

Uma modificação da técnica LOCOS, chamada de LOCOS completamente encaixado (*Fully Recessed LOCOS*) [1, 26], utiliza um ataque no silício nas regiões onde serão formadas as estruturas de isolamento, para melhorar a planaridade. Uma das maiores limitações desta técnica consiste no aumento da complexidade do processo em relação aos demais, além de possuir muitas variações de processo que por sua vez aumentam esta complexidade.

### 1.3 Técnicas de Isolação Alternativas

Atualmente são utilizadas algumas técnicas que não são consideradas variações da técnica LOCOS, chamadas de isolamento por ataque de trincheira (*Trench Etch and Refill*) [1, 27]. Dentre essas técnicas relativamente novas, podemos citar a tecnologia de isolamento por ataque de trincheira rasa (*Shallow Trench Isolation - STI*), que é uma das técnicas mais utilizadas na atualidade. Ela utiliza um ataque no silício para a formação de trincheiras (Figura 1.11) que são posteriormente preenchidas de óxido de silício e em seguida planarizados, criando estruturas de isolamento planas sem a ocorrência de oxidação lateral.

A obtenção de trincheiras com formas adequadas (levemente inclinadas e com cantos arredondados) e os defeitos do óxido que preenche as trincheiras são algumas das dificuldades da técnica STI.



**Fig.1.11 – Sequência de etapas da técnica STI: (a) Deposição de óxido “almofada”; (b) deposição da camada de nitreto; (c) aplicação fotoresiste; (d) fotogravação e ataque ao nitreto/óxido “almofada”; (e) etching do silício; (f) deposição camada de óxido por CVD; (g) oxidação de campo; (h) planarização.**

## 1.4 Motivação

Normalmente, os filmes de nitreto de silício utilizados nas etapas de processo da tecnologia de isolamento LOCOS, são obtidos através de deposição química por fase vapor de baixa pressão (LPCVD) convencional, a temperaturas mais altas que 600°C [1, 6, 9-12]. Como uma recente alternativa, nitretos de silício obtidos através de deposição química por fase vapor assistidos por plasma (PECVD) tem sido utilizado em LOCOS, sem a etapa de implantação de campo dos circuitos integrados CMOS [1, 10-12].

Dentre os processos de plasma, o sistema de deposição ECR (*Electron Cyclotron Resonance*) têm sido amplamente utilizados nas deposições químicas por fase vapor (CVD) de filmes de nitreto de silício sob baixa temperatura (que reduz a contaminação no processo) e baixa pressão (que permite uma boa cobertura de degrau), com uma menor geração de defeitos [28-31]. Um alto grau de dissociação das moléculas de gás de silana ( $\text{SiH}_4$ ) sob altas potências de descarga pode ser obtido através dos plasmas de ECR, além de uma alta taxa de deposição para incorporações intermediárias de radicais de hidrogênio (como  $\text{SiH}_2$ ). No que diz respeito à taxa de deposição, para uma otimização do processo, um certo grau de dissociação de gás de silana (intermediário, ao invés do mais alto) deve ser alcançado. Por outro lado, para aperfeiçoar a composição e a microestrutura dos filmes de nitreto depositados, o nível de incorporação de hidrogênio deve ser minimizado. O  $\text{SiH}_4$  diluído em 98% de Argônio permite uma baixa concentração de Silana no plasma de ECR que, com alto grau de dissociação, pode reduzir as ligações Si-H, diminuindo a incorporação nos filmes depositados. Isolantes depositados por ECR-CVD a baixas temperaturas (<200°C) apresentam alta qualidade, com baixos níveis de incorporação de hidrogênio, e boa uniformidade [32].

O objetivo deste trabalho consiste na obtenção e análise física de estruturas de isolamento utilizadas nas etapas de processo da técnica LOCOS sem a etapa de implantação de campo, com a utilização de filmes de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) depositados por sistema ECR-CVD a temperatura ambiente (20°C) e baixa pressão. A análise de estruturas, juntamente com a definição da composição química do nitreto de silício que apresente as melhores propriedades para suportar as etapas de processo de fabricação de dispositivos, possibilita verificar se os nitretos ECR são

adequados para se realizar uma isolação aceitável de dispositivos em circuitos integrados CMOS, que futuramente podem ser utilizados na fabricação de tais circuitos, bem como fornecer informações básicas necessárias para o desenvolvimento de técnicas de isolação mais avançadas, como o *STI*.

A escolha desta tecnologia de isolação desenvolvida neste trabalho está relacionada com os recursos disponíveis no grupo CCS/FEEC e LPD/IFGW da Unicamp, bem como das dimensões dos dispositivos fabricados atualmente no CCS, que são de dimensões que permitem o uso desta tecnologia.

## 1.5 Objetivos

Através do uso da técnica de deposição de filmes com processamento CVD (*Chemical Vapor Deposition*), com reatores ECR (*Electron Cyclotron Resonance*), pretende-se obter, caracterizar e classificar filmes de nitreto de silício quanto a sua composição, ligações químicas, índices de refração, taxas de deposição, resistência a altas temperaturas e definição de estruturas fotogravadas, e também compará-los com filmes obtidos em reatores RT/RPCVD (*Rapid Thermal/Remote Plasma CVD*). Com essas informações pretende-se definir os nitretos que possam ser utilizados como máscara para oxidação seletiva na tecnologia de isolação LOCOS, suportando as etapas de processo de oxidação de campo que são realizadas a temperatura de 1000°C e definindo perfeitamente as regiões desejadas. Estes nitretos serão utilizados na fabricação de estruturas de isolação LOCOS, caracterizando também a mínima invasão lateral (*bird's beak*) por parte do óxido de campo para cada nitreto.

## 1.6 Desenvolvimento do Trabalho

Partiu-se inicialmente da obtenção de óxidos de silício utilizados como “almofada” ( $\text{SiO}_{2\text{-Pad}}$ ) depositados por ECR-CVD e de nitreto de silício ( $\text{SiN}_x$ ) depositados por RT/RPCVD e ECR-CVD respectivamente, com condições de reprodutibilidade lâmina a lâmina > 95%.

Na seqüência foram realizadas as caracterizações dos  $\text{SiO}_{2\text{-Pad}}$  e dos  $\text{SiN}_x$  depositados por

ECR-CVD através de testes de resistência à temperatura, elipsometria, ataque com *Buffer* e espectroscopia FTIR, além da análise de fotos obtidas por microscópio óptico e eletrônico.

Em seguida, foram realizadas oxidações úmidas de campo sobre as camadas de nitreto e óxido “almofada”, seguida de fotogração para obtenção de estruturas LOCOS. Variações nas espessuras de  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_{2\text{-Pad}}$  também foram executadas para cada tipo de nitreto estudado.

Por fim, fotos de microscópio eletrônico de varredura (SEM) foram obtidas para a análise da formação do *bird's beak* nas estruturas LOCOS.

## **1.7 Organização da Tese**

A tese foi estruturada em 6 capítulos, sendo este o primeiro onde descrevemos a motivação e o objetivo do trabalho, bem como detalhes da técnica de isolamento LOCOS, base deste estudo.

O capítulo 2 trata do processo de oxidação do silício, etapa importante no processo de isolamento LOCOS.

No capítulo 3 são apresentadas as técnicas de deposição utilizadas no trabalho, bem como os equipamentos utilizados.

O capítulo 4 descreve os procedimentos utilizados em cada etapa, os parâmetros utilizados e as técnicas de caracterização utilizadas.

No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos.

O capítulo 6 traz as conclusões que permitem determinar os nitretos de melhores características para a utilização na isolamento de dispositivos.

## CAPÍTULO 2 – ÓXIDO DE SILÍCIO

A formação do óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) sobre áreas pré-determinadas da superfície do substrato de silício foi um avanço fundamental no desenvolvimento da tecnologia planar de fabricação de circuitos integrados [1]. A formação de  $\text{SiO}_2$  em silício pode ser realizada de diversas formas. Isto se deve a grande compatibilidade entre as tecnologias de obtenção dos materiais que permitiu o desenvolvimento de suas técnicas de obtenção [33, 34]. Dentre as mais utilizadas, podemos citar:

- Oxidação térmica ;
- Deposição de óxido por CVD;

Para cada um destes métodos temos um óxido com propriedades diferentes que pode ser utilizado em aplicações específicas.

### 2.1 Oxidação Térmica

A oxidação térmica é o método que apresenta óxidos com as melhores propriedades elétricas e estruturais para o uso em tecnologias que utilizam substratos de silício, embora a alta temperatura empregada no processo (em torno de  $1000^\circ\text{C}$ ) seja um fator limitante as demais etapas de processo na fabricação de dispositivos MOS.

O método permite a escolha entre *oxidação seca*, que produz um óxido estequiométrico de maior densidade e melhor qualidade, e *oxidação úmida*, que utiliza vapor d'água no ambiente oxidante, com maior taxa de crescimento mas que resulta em um óxido relativamente menos denso [35].

As principais características do método de oxidação térmica são:

- o óxido resultante geralmente é denso e livre de armadilhas (defeitos);
- permite um alto grau de controle de espessura ;
- o óxido possui boas propriedades de interface (de fácil ligação química);
- a elevada temperatura de processo ( $\cong 1000^\circ\text{C}$ );
- baixa taxa de crescimento (em torno de  $0,5 \mu\text{m/h}$ , para oxidação úmida);
- consumo do substrato de silício durante o crescimento.

O silício é um material propenso a formação de um óxido estável ( $\text{SiO}_2$ ) em sua superfície. Camadas finas de óxido ( $<200\text{nm}$ ) podem ser formadas em silício sob temperatura ambiente apenas em contato com o ar. Em ambientes oxidantes, sob altas temperaturas, o crescimento é mais rápido e a espessura da camada é maior. A oxidação térmica não permite a utilização de outros materiais como substrato para crescimento do óxido, limitando-se apenas ao silício.

## 2.2 Deposição de óxido por CVD

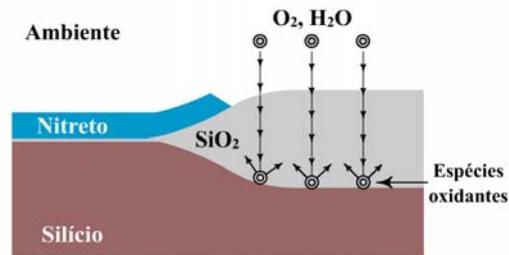
Para crescimento de óxido por CVD, geralmente utiliza-se a reação química silana/oxigênio/argônio, que resulta em um  $\text{SiO}_2$  de qualidade próxima ao dos crescidos por oxidação térmica [36]. Algumas das vantagens do crescimento de  $\text{SiO}_2$  com a utilização de CVD são:

- Não há consumo de substrato;
- Crescimento sobre qualquer material;
- Baixas temperaturas de processo (200 a 500°C);
- Uniformidade  $\cong 98\%$ .

## 2.3 Cinética de crescimento do Óxido

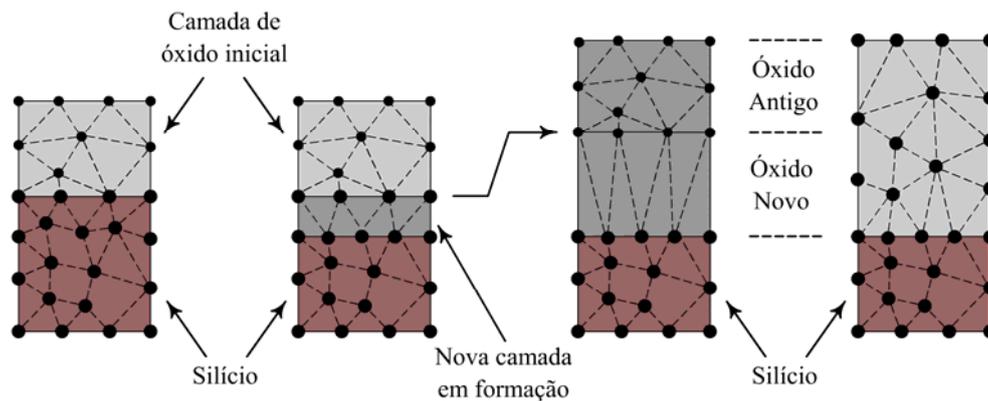
A formação do *bird's beak*, a maior limitação da técnica de isolamento LOCOS, está diretamente relacionada com a forma com que o  $\text{SiO}_2$  cresce sobre o substrato de silício. Portanto, para uma melhor interpretação e análise das estruturas LOCOS obtidas neste trabalho, faz-se necessário um conhecimento básico da cinética de crescimento do  $\text{SiO}_2$ .

Para formação do óxido de silício por processo térmico, o silício é exposto em um ambiente oxidante ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) a altas temperaturas. A partir da formação de uma camada de óxido inicial, espécies oxidantes difundem através desta camada e reagem com os átomos de silício na interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (Figura 2.1) [37].



**Fig.2.1 – Espécies oxidantes difundem através do SiO<sub>2</sub> até a interface com o silício, onde ocorre a reação e a formação de uma nova camada [37].**

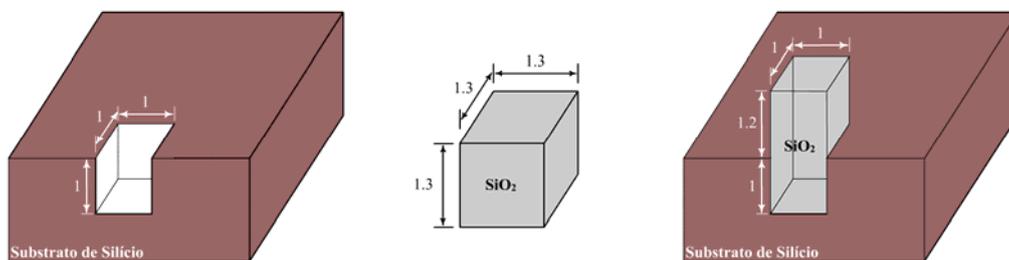
Desta forma, a cada reação é constituída uma nova interface, que desloca a interface antiga, formando um acréscimo na camada de óxido já existente (Figura 2.2).



**Fig.2.2 – Arranjo das moléculas de óxido durante o crescimento**

Na superfície do substrato de silício (ou na interface Si/SiO<sub>2</sub>), ligações químicas entre átomos de silício devem ser quebradas para que átomos de oxigênio possam se alojar e formar ligações Si-O. Um átomo de silício possui aproximadamente 0,042μm de raio, enquanto uma molécula de óxido de silício possui um raio de aproximadamente 0,132μm. Portanto, na reação química entre o oxigênio e o silício se verifica uma expansão de aproximadamente 120% do volume, a medida que o silício é consumido durante a reação. Baseada na densidade relativa e no peso molecular do Si e do SiO<sub>2</sub>, temos que a porção de silício consumido durante o processo de oxidação é de 44% da espessura final do óxido crescido.

Devido a grande expansão de volume, o óxido necessita de espaço físico para seu crescimento. Na formação de estruturas onde o óxido é confinado em uma área determinada por um ataque no substrato de silício (Figura 2.3), as paredes que delimitam o espaço a ser preenchido são pressionadas lateralmente. Como o substrato de silício impede essa expansão lateral, a única opção do óxido é expandir em uma única direção, isto é, para cima (Figura 2.3) [37].

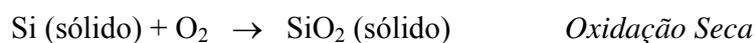


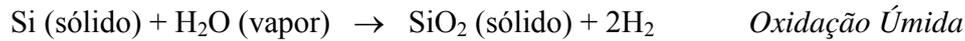
**Fig.2.3 – Expansão em volume gerada no crescimento de Óxido de silício [37]**

Quando a área a ser oxidada é delimitada por outro material não-oxidante (nitreto de silício, por exemplo), a interface entre o substrato de silício e o material torna-se um ponto crítico, pois espécies oxidantes reagem também nesta região, expandindo-se, causando oxidação por debaixo das bordas do material. Este fenômeno no crescimento do óxido é a causa da formação do *bird's beak* em estruturas LOCOS [37].

## 2.4 Reação química e modelo matemático

A reação química para a formação do SiO<sub>2</sub> é dada por:





O mecanismo básico para a formação de SiO<sub>2</sub> sobre silício descrito acima foi proposto por Deal e Grove [38, 39] juntamente com um modelo matemático que descreve a cinética de crescimento de filmes de óxido, que pode ser aplicado para crescimento térmico. As três etapas básicas do modelo, que equaciona os fluxos das espécies oxidantes no gás, no óxido e na interface óxido/silício, podem ser descritas da seguinte forma:

- 1) Transporte das espécies oxidantes do meio para a superfície do óxido de silício e adsorção;
- 2) Difusão das espécies oxidantes através da camada de óxido existente;
- 3) Reação na superfície do silício.

A relação entre a espessura do óxido ( $x_0$ ) com o tempo de crescimento ( $t$ ) é dada pela equação:

$$x_0^2 + A \cdot x_0 - B \cdot (t + \tau) = 0 \quad (\text{I})$$

que pode ser desenvolvida para:

$$x_0 = \frac{A}{2} \cdot \left[ \sqrt{\left( \frac{t_0 + \tau}{A^2 / 4B} + 1 \right)} - 1 \right] \quad (\text{II})$$

onde:

- $A=2D(1/K_s+1/h)$  e  $B=2DC^*/N_0$  são constantes relacionando a espessura do óxido com o tempo de oxidação;
- $\tau = (x_i^2+Ax_i)/B$  é um fator de correção para a presença de uma camada inicial de óxido;
- $K_s$  é a taxa de oxidação superficial do silício;
- $h$  é o coeficiente de transporte de massa em fase gasosa;
- $D$  é o coeficiente de difusão das espécies oxidantes no óxido;
- $N_0$  é a concentração de moléculas do oxidante incorporadas no óxido;

- $C^*$  é a concentração de equilíbrio do oxidante no óxido;
- $x_i$  é a espessura de uma camada de óxido já existente.

Pela equação II (ou I) podemos definir dois casos limites, como sendo:

- $(t + \tau) \ll A^2/4B$  : para tempos pequenos, a espessura do óxido aumenta linearmente com o tempo, sendo  $x_0 = (B/A)(t + \tau)$  ;
- $t \gg A^2/4B$  : para longos tempos de oxidação, o regime torna-se de forma parabólica, sendo  $x_0^2 = Bt$  .

O mecanismo que limita a oxidação também sofre alterações no decorrer do processo. A velocidade de reação das espécies oxidantes com o silício é o mecanismo limitante quando o óxido ainda possui uma pequena espessura, no início da reação. Após decorrido certo tempo, a oxidação passa a ser limitada pela difusão das espécies oxidantes através da camada de  $\text{SiO}_2$ , pois a concentração do gás na interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  é reduzida devido ao aumento da espessura.

Este modelo não se aplica para espessuras finas de óxido ( $<20\text{nm}$ ). Vários outros modelos foram propostos para explicar o complexo comportamento do crescimento destes óxidos finos [38, 40].

## CAPÍTULO 3 – DEPOSIÇÃO DE FILMES

As etapas de deposição de filmes são de grande importância no processo de isolamento de dispositivos, principalmente as que dizem respeito ao nitreto de silício, onde a tecnologia LOCOS é fundamentada. A variação dos parâmetros de deposição deste material pode alterar sua composição química, bem como seu índice de refração, taxas de deposição e de corrosão e ainda determinar a eficiência ou não do filme como máscara contra oxidação, visto que a sua resistência a altas temperaturas também depende da composição do filme.

Neste capítulo são descritas as características dos filmes de nitreto que foram utilizados nos experimentos realizados, bem como as técnicas e equipamentos utilizados nas deposições.

### 3.1 Nitreto de Silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )

Os filmes de nitreto de silício são largamente utilizados em processos de microfabricação. Além de seu uso como máscara para oxidação seletiva em processos de isolamento de dispositivos CMOS, os filmes de nitreto de silício são amplamente utilizados como material de passivação de superfície e isolamento de regiões ativas de transistores HBT (*Heterojunction Bipolar Transistor*) e MESFET (*Metal Semiconductor Field-Effect Transistor*) formados em substratos de GaAs [41], como dielétrico ou isolante de porta alternativo em dispositivos formados em substratos de silício como o MISFET (*Metal Insulator Semiconductor Field-Effect Transistor*) e em transistores de filmes finos (TFTs) [42], membranas e pontes suspensas em microsistemas [43, 44], como material de guia de onda em circuitos optoeletrônicos [45, 46], entre outros. O nitreto de silício possui algumas características que possibilitam o seu uso em diversas aplicações. Dentre elas, podemos citar:

- amorfo ;
- dielétrico ( $\epsilon_N = 7$  a  $9$ );
- isolante ;
- ótima cobertura de degrau ;
- baixíssima taxa de oxidação e alta impermeabilidade ao oxigênio e ao vapor d'água, mesmo em ambientes com altas temperaturas ( $\cong 1000^\circ\text{C}$ );
- apresentam altas tensões (para processos de temperaturas elevadas).

Sua condutividade térmica é da ordem de  $0,45 \text{ W}^\circ\text{C}/\text{cm}$  e a sua densidade em torno de 3 a  $3,3 \text{ g}/\text{cm}^3$  [36].

O nitreto de silício pode ser obtido a temperaturas de deposição relativamente baixas (250 – 500 °C) com taxa de deposição próxima a  $0,1\mu\text{m}/\text{minuto}$ , portanto com baixos tempos de processo. Dependendo do equipamento utilizado, das condições e parâmetros de processo, os filmes depositados podem ser estequiométricos ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ou não-estequiométricos quando apresentam incorporação de hidrogênio atômico proveniente do gás silana ( $\text{SiH}_4$ ), utilizado na deposição [43].

O átomo de hidrogênio completa ligações químicas incompletas do nitreto amorfo, ligando-se aos átomos de nitrogênio e silício, podendo constituir até 20% dos filmes depositados por CVD [43]. A incorporação de hidrogênio influencia as características do filme de nitreto de silício, principalmente as mecânicas, diminuindo a tensão e aumentando a flexibilidade [36]. Filmes de nitreto não-estequiométrico são geralmente representados como  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{Si}_x\text{N}_y$  ou  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ .

A deposição de filmes de nitreto de silício é realizada, geralmente, pelos métodos:

- LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) – em temperaturas maiores que  $600^\circ\text{C}$  ;
- PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Depositon*) – em temperaturas menores que  $400^\circ\text{C}$ , que podem ser:
  - RP/CVD (*Remote Plasma*) ;
  - ECR – CVD (*Electron Cyclotron Resonance CVD*)

Em função da grande variação na construção dos reatores, tipos de gases utilizados, vazão gasosa, temperatura e forma de obtenção do plasma, ocorre uma grande variação no tipo e na concentração de espécies intermediárias (precursores) que tomam parte nas reações químicas envolvidas na formação do Nitreto de Silício [47]. Por esta razão, a taxa de deposição é bastante dependente do equipamento e parâmetros de deposição utilizados.

## 3.2 Deposição de Filmes por CVD

A técnica de deposição química de filmes a partir da fase vapor (*Chemical Vapor Deposition – CVD*) consiste na formação de filmes sólidos a partir da reação de gases que contém o elemento a ser depositado. Esta reação é basicamente promovida por temperatura e ocorre preferencialmente sobre o substrato aquecido. Podem ser obtidos filmes amorfos, policristalinos ou monocristalinos (epitaxiais), de acordo com as condições de deposição.

A deposição de filmes por CVD é largamente utilizada em etapas de processo de CI's devido a suas vantagens em relação a outras técnicas [48], tais como:

- boa cobertura de degrau ;
- alta taxa de deposição ;
- fácil controle de estequiometria do filme ;
- deposição seletiva ;
- crescimento de camadas epitaxiais.

O sistema de deposição por CVD pode ser caracterizado pelo tipo de reator ou sua configuração. Dentre os diversos tipos existentes, os mais utilizados são:

- CVD Térmico;
- RTCVD (*Rapid Thermal CVD*);
- PECVD (*Plasma Enhanced CVD*);
- RPCVD (*Remote Plasma CVD*);
- ECR-CVD (*Electron Cyclotron Resonance*).

### 3.2.1 RT/RPCVD (Remote Plasma/Rapid Thermal CVD)

Um dos sistemas de deposição CVD utilizados neste trabalho foi um RT/RP (*Rapid Thermal / Remote Plasma*) “caseiro”, desenvolvido na Unicamp [49]. Este sistema tem como característica principal sua alta versatilidade, possibilitando o aquecimento/resfriamento rápido do substrato (RT), fazendo uso das vantagens do CVD assistido por plasma remoto (RP).

O sistema permite através de uma antecâmara, isolar a câmara de reação do meio ambiente, minimizando a contaminação ambiental. Este equipamento permite uma temperatura final do substrato, entre 200° C a 500° C, e esta temperatura pode ser atingida em poucos segundos. Além disso, pode ser executado o recozimento térmico rápido das estruturas depositadas, possibilitando uma reestruturação cristalina na região de transição da interface filme isolante/substrato semiconductor, sem a necessidade de retirar o substrato do ambiente de processo, para obtenção de filmes de alta qualidade. O rápido tempo de processamento e o auxílio do plasma remoto nas deposições possibilitam a formação de filmes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, com baixa incorporação de outros elementos e com estequiometria semelhante a dos filmes crescidos termicamente em fornos convencionais.

As características do RP/RT podem ser descritas da seguinte forma:

➤ Aquecimento rápido do substrato – RT (*Rapid Thermal*):

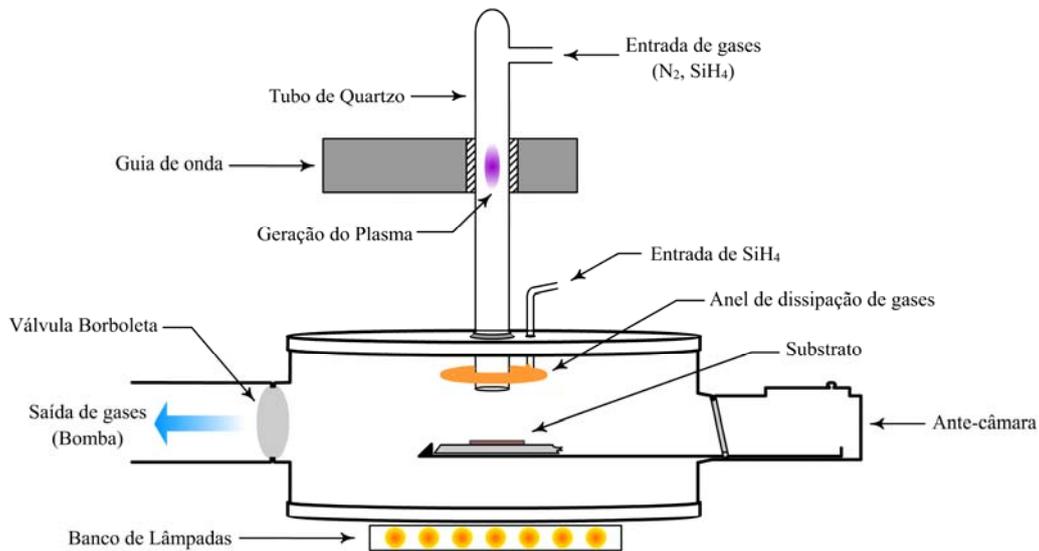
Permite o aquecimento rápido do substrato com um controle de tempo de processamento e da temperatura, com fluxos de gases e pressão pré-estabelecidos. O controle de processo por temperatura permite uma maior estabilidade e reprodutibilidade do processo, com a temperatura final do substrato sendo atingida em pouco tempo, o que minimiza a energia térmica total gasta com o processo. Também é possível o recozimento do filme depositado “*in situ*”, após sua deposição, bem como uma menor degradação superficial de materiais compostos pela alta temperatura, já que o período de exposição a altas temperaturas é menor.

➤ Plasma Remoto – RP (*Remote Plasma*):

Permite a ionização de um ou mais gases do processo independente dos demais, em região afastada do substrato. A ionização dos reagentes deste sistema, permite um aumento significativo na taxa de deposição com temperatura consideravelmente mais baixa ou com menor tempo de processo. Devido ao plasma estar localizado em região afastada do substrato, o mesmo não sofre os danos provocados pelo bombeamento dos íons, o que acontece em outros tipos de sistemas CVD assistidos por plasma.

A Figura 3.1 mostra esquematicamente o sistema CVD desenvolvido na Unicamp [49].

Os gases responsáveis pelo processo chegam até a câmara através de um tubo de quartzo, que atravessa um guia de onda onde em uma de suas extremidades está instalada a fonte de microondas. As microondas geradas passam pelo guia, ionizando os gases que passam pelo tubo de quartzo. Os gases ionizados são direcionados até a câmara, onde se encontra o substrato, pelo fluxo da bomba de vácuo. Os gases  $\text{SiH}_4$  são introduzidos na câmara através do anel de dispersão. O aquecimento do substrato é feito por meio de um banco de lâmpadas conectado a uma janela de quartzo na parte inferior da câmara.



**Fig.3.1 – Sistema de deposição RT/RPCVD, desenvolvido na Unicamp [41].**

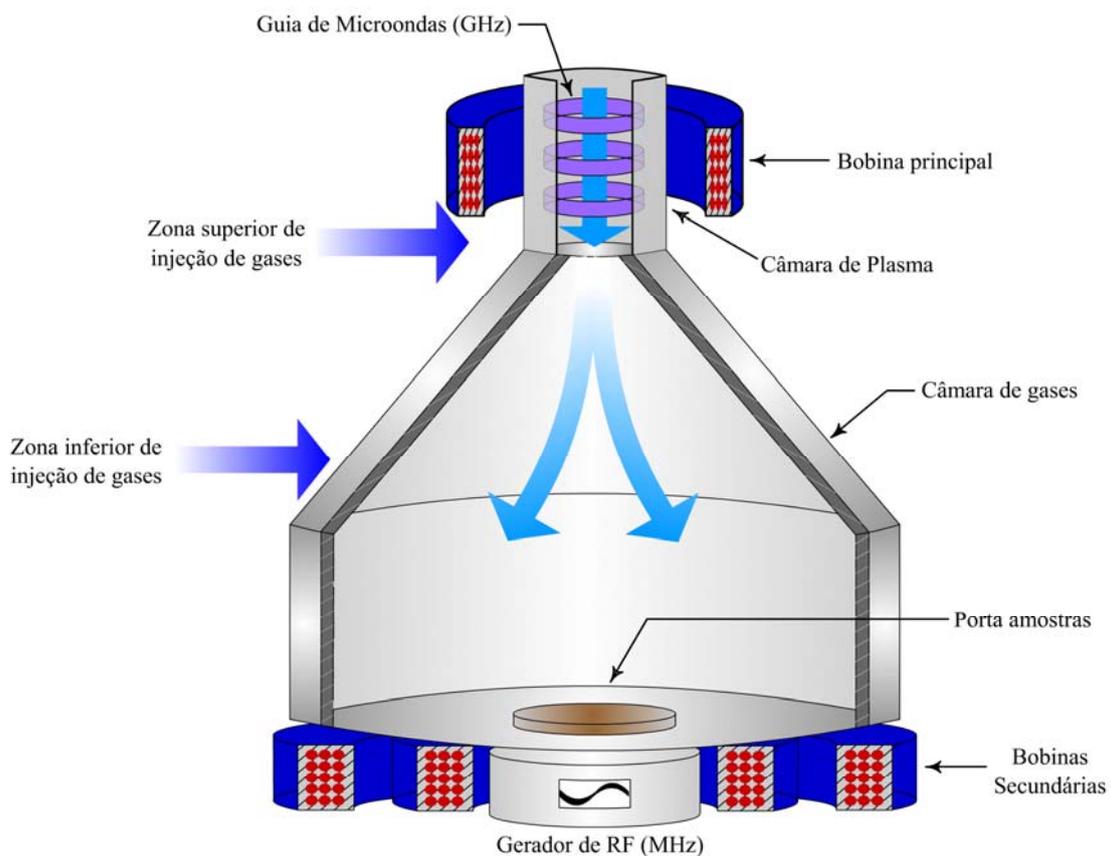
### 3.2.2 ECR-CVD (*Electron Cyclotron Resonance - CVD*)

Outro sistema de deposição utilizado neste trabalho foi o ECR-CVD “Plasma Therm Inc – SLR 770”, um equipamento comercial de alta qualidade.

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 (2,54GHz), campos magnéticos estáticos e baixas pressões ( $\cong 0,1\text{mTorr}$ ).

O campo elétrico necessário para se obter a descarga é bastante reduzido. O sistema ECR com plasma remoto elimina os íons de alta energia, minimizando a quantidade de defeitos produzidos nas superfícies do substrato semiconductor por radiação, produz alta densidade de espécies reativas, permite alta taxa de deposição e possibilita a deposição de filmes até em temperatura ambiente.

A produção de elétrons seguindo uma órbita circular em uma fonte de íons é possível através do componente perpendicular dos campos magnético e elétrico. A ressonância ocorre quando a frequência do elétron atinge o mesmo valor da frequência do campo elétrico, em resposta ao campo magnético. Ressonâncias mais intensas são possíveis com a utilização de pressões mais baixas [33].



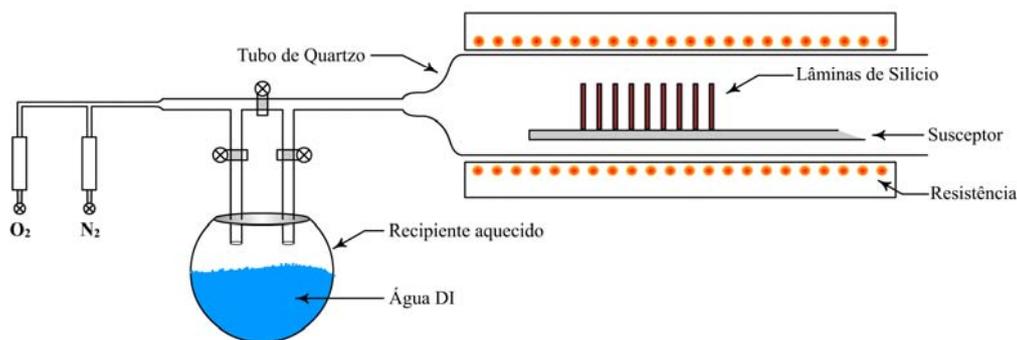
**Fig.3.2 – Sistema de deposição ECR-CVD convencional.**

A Figura 3.2 ilustra esquematicamente um sistema ECR onde a potência de microondas é alimentada pelo guia de onda até a janela de quartzo na entrada da câmara. Um campo magnético de 875 Gauss na fonte que diverge para fora do sistema é gerado pelas bobinas magnéticas principais. Um campo magnético ao redor do substrato formado pelas bobinas secundárias, garante uma boa uniformidade no que se refere a perpendicularidade dos íons que chegam na amostra e a diminuição de defeitos (*pin-holes*) no filme depositado [50]

### 3.3 Forno Convencional

O crescimento de filmes de óxido de silício por forno convencional é realizado através de um processo térmico entre o material do substrato (silício) e gases que possuem a combinação de elementos que se deseja reagir. Seu principal uso é na deposição de óxidos de campo, isto é, de óxidos espessos que são utilizados na isolação de dispositivos.

A figura 3.3 mostra esquematicamente a montagem experimental de um forno convencional do tipo resistivo instalado no CCS/Unicamp, utilizado neste trabalho.



**Fig.3.3 – Montagem experimental esquemático de um forno convencional.**

O sistema consiste basicamente de um tubo de quartzo, que é utilizado como câmara de reação, onde se encontram as lâminas de silício aquecidas, geralmente, de 900 a 1200°C. Um gás contendo as espécies oxidantes é injetado no tubo de quartzo, formando um ambiente oxidante.

Os gases mais comumente utilizados são  $O_2$  e  $N_2O$ . Ambientes com  $N_2O$  apresentam óxidos com qualidade semelhante aos crescidos em ambientes com  $O_2$  [51]. Oxidação térmica em  $N_2O$  também apresenta uma baixa incorporação de N, que reduz a densidade de armadilhas na interface através de ligações Si-N [52].

Para o crescimento de óxidos de campo, pode ser utilizada uma oxidação úmida (com a presença de vapor d'água) ou uma oxidação seca (sem a presença de vapor d'água). Em ambos os casos as lâminas são alojadas no tubo de quartzo onde são submetidas a um ambiente com diferentes gases, por tempos determinados de acordo com a espessura do óxido pretendida.

Detalhes sobre as oxidações úmidas de campo realizadas neste trabalho são descritos no *Capítulo 4.5*.

## CAPÍTULO 4

### TÉCNICAS, MATERIAIS E PROCEDIMENTOS UTILIZADOS

Neste capítulo são detalhados os procedimentos utilizados para a obtenção e caracterização dos filmes de nitreto de silício e de óxido de silício, as etapas de fotolitografia e os métodos de limpeza das lâminas executados antes de cada deposição.

Durante toda a seqüência de trabalho, foram executados vários processos de limpeza e de deposição. Como a grande maioria desses processos é repetitivo, os casos em que houver alguma mudança nas características do processo em questão, estes serão devidamente relatados durante a apresentação dos resultados.

#### 4.1 Lâminas Utilizadas

As lâminas utilizadas em todos os experimentos foram de substrato de silício com 280 $\mu$ m de espessura, tipo *p*, com orientação cristalográfica (100), que originam menor número de defeitos no óxido de silício posteriormente crescido. Em geral, foram utilizados ¼ de lâminas de duas e três polegadas de diâmetro para deposição de Nitretos por RP/RTCVD e ECR-CVD, respectivamente. Isso se deve a maior uniformidade dos materiais depositados por ECR-CVD em relação aos depositados por RT/RTCVD.

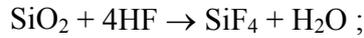
Para a limpeza das lâminas foram utilizados basicamente dois tipos de limpeza padrão: *Limpeza RCA* e *Limpeza Orgânica*.

##### Limpeza RCA

Para a limpeza inicial de cada lâmina utilizada, empregou-se o método RCA, que consiste na seguinte seqüência:

- Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4:1) a 80°C – utiliza-se esta solução, denominada “Piranha”, onde se mergulham as lâminas por 10 minutos para a remoção de gordura da superfície do silício;

- Solução HF/H<sub>2</sub>O (1:10) a temperatura ambiente – nesta etapa as lâminas são mergulhadas por 30 segundos nesta solução para remover o óxido nativo da superfície do silício. A reação química do processo é dada por:



- Solução NH<sub>4</sub>OH/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /H<sub>2</sub>O (1:1:5) a 80°C – a imersão das lâminas nesta solução por 10 minutos é necessário para se remover gordura e metais do grupo IB e IIIB (Cu, Ag, Zn, Cd);
- Solução HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (1:1:5) a 80°C – as lâminas são mergulhadas nesta solução por 10 minutos para a remoção de íons alcalinos e hidróxidos de Fe<sup>+3</sup>, Al<sup>+3</sup> e Mg<sup>+3</sup> da superfície do substrato.

Entre cada etapa de mergulho das lâminas nas respectivas soluções, é feito um enxágüe em água corrente deionizada (DI) 18MΩ durante 3 minutos e um descanso em béquer com água DI por mais 3 minutos. Após todas as etapas da limpeza, as lâminas são secas com Nitrogênio e devidamente armazenadas em caixas para o transporte.

### **Limpeza Orgânica**

Quando as deposições dos materiais nas lâminas foram executadas com mais de 24 horas depois de efetuada a limpeza RCA, foi executada antes das deposições uma Limpeza Orgânica, que pode ser descrita da seguinte forma:

- Solução de Tricloroetileno:
  - mergulho das lâminas na solução a 80°C por 10 minutos;
- Solução de Acetona:
  - mergulho das lâminas na solução a 80°C por 10 minutos;
- Solução de Isopropanol:
  - mergulho das lâminas na solução a 80°C por 10 minutos;
- *Dip* em HF para retirada de óxido nativo.

Após todas as etapas de limpeza, as lâminas são secas com Nitrogênio e devidamente guardadas em caixas para o transporte.

○ **Processos de Fotolitografia**

Após as deposições dos materiais nas lâminas (nitretos/óxidos “almofada”), foram realizadas fotolitografias para se transferir padrões de máscaras para as lâminas.

Os procedimentos padrões utilizados para este processo foram os seguintes:

➤ Condicionamento da sala

- Umidade relativa do ar mantida em torno de 50%;
- Temperatura ambiente de 23 a 25°C;

➤ Aplicação do fotoresiste

- Condicionamento das amostras em estufa a temperatura de 92°C durante 30 minutos para que se retire toda a umidade das mesmas e não se tenha problema de aderência do fotoresiste;
- Aplicação do fotoresiste AZ-1350;
- Rotação das lâminas em Spinner a 7000rpm durante 30 segundos;
- “Pré-Baking” executado em estufa a temperatura de 98°C durante 30 minutos;

➤ Fotogravação

- Fotogravação executada na foto-alinhadora Carl Suss MBJ3;
- Tempo de exposição em luz U.V. por 24 segundos, em modo CP;

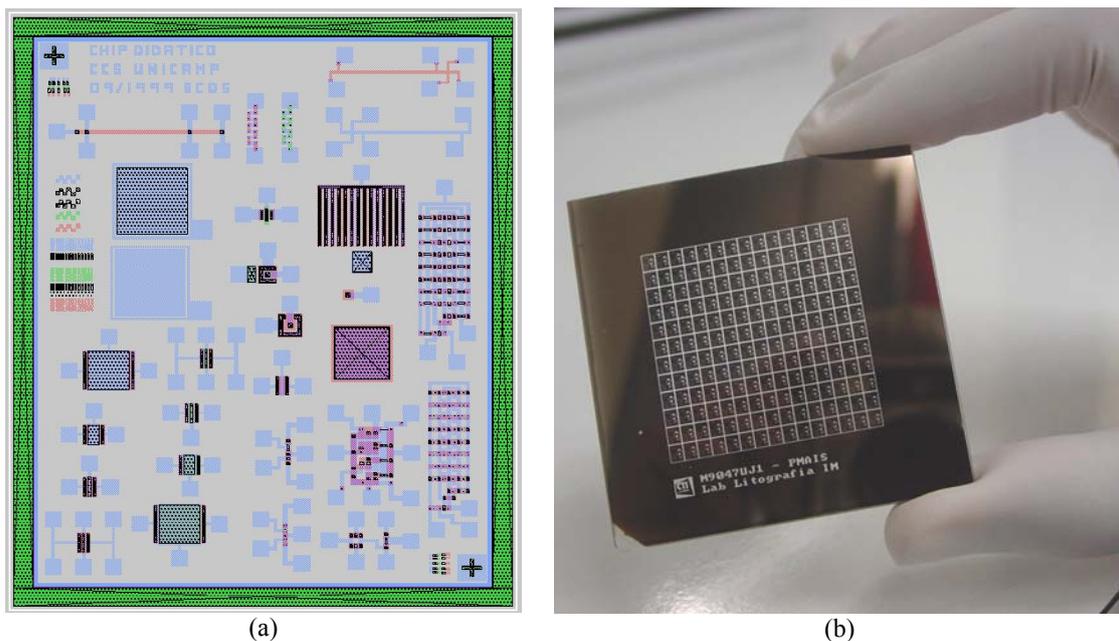
➤ Revelação

- Revelação do fotoresiste utilizando revelador MIF-312 e água na proporção (1:1), com tempo de revelação de 1 minuto e 15 segundos;
- “Pós-Baking” executado em estufa a temperatura de 118°C durante 30 minutos;

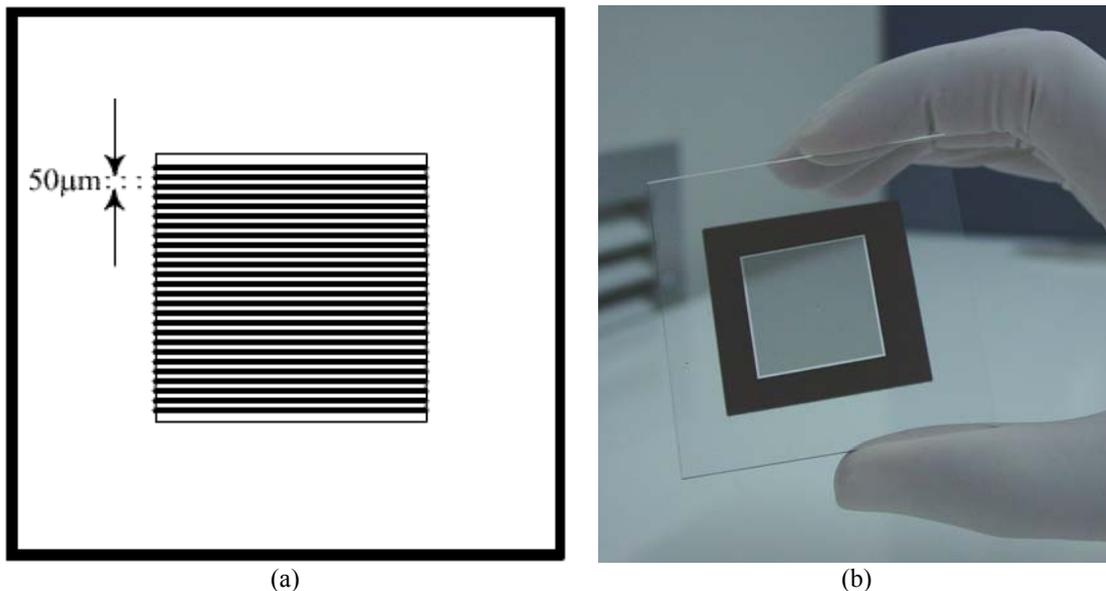
Após a revelação, as áreas determinadas estão protegidas contra o ataque por substâncias não reagentes com o fotoresiste. O fotoresiste deixado nestas áreas mencionadas é retirado após a abertura das vias por corrosão dos materiais depositados.

#### 4.2.1 Máscaras utilizadas

Para definir as áreas a serem ou não protegidas pelo fotoresiste, foram utilizados basicamente dois tipos de máscaras com o propósito de facilitar a identificação das características necessárias para que os nitretos possam ser utilizados na isolamento de dispositivos. Para avaliar a resistência de cada nitreto a temperatura, qualquer tipo de máscara (ou até mesmo a ausência de uma) pode ser utilizada, pois a avaliação é feita apenas em porções do nitreto, sem a necessidade de uma estrutura propriamente dita. Já a avaliação da definição das regiões fotogravadas no nitreto, exige a utilização de uma máscara que contenha estruturas de diversas geometrias para que se possa estabelecer uma medida mínima que cada nitreto consegue definir. Com essa finalidade foi utilizada a máscara denominada de *M1*, mostrada na Figura 4.1.



**Fig.4.1** Máscara M1. (a) Esquema das estruturas em cada célula da máscara e (b) foto da máscara.



**Fig.4.2 Máscara M2. (a) Disposição das linhas paralelas de 50µm de espessura e (b) foto da máscara.**

Outra questão importante é a utilização de uma máscara que facilite a obtenção de imagens de microscópio eletrônico, isto é, que apresente uma seqüência de estruturas de tal forma que possa identificar as interfaces nitreto/óxido, ponto de formação do *bird's beak*, com maior facilidade. Com essa finalidade foi utilizada a máscara denominada de *M2*, mostrada na Figura 4.2, com linhas de 50µm de espessuras e espaçadas também de 50µm.

#### **4.2.2 Corrosão por *Buffer* de HF**

Após a etapa de fotolitografia, as áreas onde o nitreto deverá ser retirado para posteriormente fazer a oxidação do substrato de silício já estão expostas e as áreas que deverão ser protegidas contra a oxidação, estão cobertas por fotoresiste sobre o nitreto.

Um dos métodos utilizados para retirar o nitreto das áreas onde será crescido o óxido de campo é a corrosão por uma solução de HF e NH<sub>4</sub>F, também conhecida como "*Buffer*". O *Buffer* ataca o nitreto e o óxido de silício sem atacar o substrato de silício substancialmente. O fotoresiste também é resistente ao *Buffer* e pode assim proteger a superfície onde se encontra, mas dependendo do tipo ou método utilizado para a aplicação, tal resistência somente se verifica por um tempo determinado em contato com a substância.

O método utilizado consiste em mergulhar as amostras em solução de *Buffer*, em temperatura ambiente (20°C na maioria dos processos), sendo observadas em média a cada 20 segundos (ou menos, dependendo da taxa de corrosão) por microscópio óptico, onde pode se perceber a remoção do nitreto e o aparecimento da superfície da lâmina de silício devido ao escoamento da água (ou do próprio HF) nos locais onde o silício está exposto. Isto se deve ao fato do nitreto reter água em sua superfície (hidrofílico) e o silício não reter água em sua superfície (hidrofóbico).

Lâminas de acompanhamento foram previamente submetidas à corrosão por *Buffer* para obter uma taxa base de corrosão para cada nitreto estudado, facilitando assim as etapas de remoção dos nitretos.

#### 4.2.3 Corrosão por Plasma

Outro método utilizado para a remoção do nitreto foi a corrosão por plasma de SF<sub>6</sub> realizado no equipamento ECR-CVD que, diferentemente da corrosão por *Buffer*, ataca tanto o nitreto e o óxido bem como o substrato de silício. Os parâmetros utilizados neste processo são mostrados na tabela 4.1.

**Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados nas corrosões por plasma no ECR-CVD.**

Fluxo (sccm)		Potência (W)		Temperatura (°C)	Pressão (Torr)
SF <sub>6</sub>	Ar	ECR	RF		
10	5	500	50	26	<1,5x10 <sup>-5</sup>

A taxa de corrosão do nitreto por plasma é de aproximadamente 30nm/minuto.

### 4.3 Crescimento de Óxido “Almofada”

O óxido “almofada” ( $\text{SiO}_{2\text{-Pad}}$ ), como já descrito anteriormente, trata-se de uma fina camada de óxido que tem a função de amortecer a tensão gerada na interface silício/nitreto, pois a diferença entre os coeficientes de dilatação do silício e do nitreto gera esforços mecânicos que podem originar defeitos de superfície.

Nos processos onde foram utilizados, os óxidos “almofada” foram depositados por sistema ECR-CVD, após a execução de limpeza RCA, com os parâmetros fixos indicados na tabela 4.2:

Utilizando os parâmetros descritos na tabela 4.2, foram executados 5 processos de deposição de  $\text{SiO}_2$  intercalados para cada espessura pretendida para se obter confiabilidade nos resultados.

**Tabela 4.2 – Parâmetros utilizados nas deposições de óxido “almofada”.**

Fluxo (sccm)			Potência (W)		Temperatura (°C)	Pressão (Torr)
$\text{O}_2$	$\text{SiH}_4$	Ar	ECR	RF		
20	200	20	750	5	20 a 25	$<1,5 \times 10^{-5}$

Ao todo foram realizados 4 grupos de 5 processos com diferentes tempos de deposição, obtendo em média 4 espessuras diferentes, entre 20 e 100nm, conforme a tabela 4.3.

**Tabela 4.3 – Variação de espessura do Óxido “almofada”.**

Nome da Amostra	Tempo de Deposição (min)	Espessura Esperada (nm)
OX1	1:30	20
OX2	4:00	50
OX3	6:30	80
OX4	8:00	100

#### 4.4 Deposições de Nitreto de Silício

Neste capítulo são apresentados os procedimentos utilizados nas deposições de nitreto de silício para cada um dos reatores utilizados neste trabalho, ou seja, RT/PCVD e ECR-CVD.

##### 4.4.1 Deposições por RT/PCVD

Utilizando o equipamento descrito no Capítulo 3.1.2, foram inicialmente realizados 26 processos de deposição, com os parâmetros apresentados na tabela 4.4.

**Tabela 4.4 – Parâmetros fixos de processo para as primeiras deposições por RT/PCVD**

Potência (W)		Temperatura (°C)	Pressão (mTorr)	Tempo (minutos)	Espessura esperada (nm)
Ref.	Inc.				
0,2	0,9	200	1,5	20	150

Os gases utilizados para a deposição foram nitrogênio ( $N_2$ ) e silana ( $SiH_4$ ) diluída em argônio (2% silana em 98% argônio) devido a reação silana/oxigênio ser altamente reativa, embora o oxigênio não faça parte dos gases utilizados para obtenção do filme.

Os fluxos desses gases foram variados conforme mostrados na tabela 4.5:

Nesta primeira etapa de deposições, após a realização de caracterização das amostras, foi constatado que o sistema RT/PCVD utilizado apresentava problemas. Um estudo detalhado do equipamento mostrou a existência de pontos de vazamento em sua câmara de vácuo. O equipamento foi então totalmente desmontado e com a ajuda de um detector de Hélio, os vazamentos foram identificados e solucionados através da troca dos anéis de vedação do reator.

**Tabela 4.5 - Valores dos fluxos de N<sub>2</sub> e de SiH<sub>4</sub> utilizados na primeira etapa de deposições por RT/TPCVD.**

Nome das Amostras (onde x pode ser 1, 2, 3, ... etc.)	Fluxos (sccm)	
	N <sub>2</sub>	SiH <sub>4</sub>
N70 / 140 – x	70	140
N70 / 330 – x	70	330
N70 / 450 – x	70	450
N70 / 700 – x	70	700
N140 / 140 – x	140	140
N140 / 330 – x	140	330
N140 / 450 – x	140	450
N140 / 700 – x	140	700
N330 / 140 – x	330	140
N330 / 330 – x	330	330
N330 / 450 – x	330	450
N330 / 700 – x	330	700
N600 / 140 – x	600	140
N600 / 330 – x	600	330
N600 / 450 – x	600	450
N600 / 700 – x	600	700

Quatro tipos diferentes de nitreto foram depositados em 3 lâminas para cada tipo, em 5 rodadas distintas, num total de 15 lâminas para cada nitreto. Minutos antes das deposições foram realizadas a limpeza RCA e limpeza orgânica nas lâminas. Os parâmetros utilizados para estas deposições foram modificados em relação aos processos anteriores. O fluxo de silana foi fixado em 600 sccm e o fluxo de nitrogênio variado de 6 à 48 sccm, baseado nas melhores condições obtidas por Mariano [33].

Os novos parâmetros utilizados para a obtenção dos nitretos estão resumidos na tabela 4.6.

**Tabela 4.6 – Parâmetros do processo de deposição de Nitreto por RT/PCVD.**

Fluxo (sccm)		Potência (W)		Temperatura (°C)	Pressão (Torr)	Tempo de Deposição (min)
N <sub>2</sub>	SiH <sub>4</sub> /Ar	Ref.	Inc.			
6	600	0,2	0,9	350	1,5	7
12	600	0,2	0,9	350	1,5	7
24	600	0,2	0,9	350	1,5	7
48	600	0,2	0,9	350	1,5	7

Nesta segunda etapa, as lâminas utilizadas já possuíam uma camada de óxido “almofada” OX4 (100nm de espessura) previamente depositada por ECR-CVD.

Em cada processo também foi realizada a deposição de nitretos em uma lâmina de acompanhamento sem óxido “almofada” para ser utilizada na caracterização.

Após as deposições foram realizados processos de fotolitografia nas lâminas utilizando a máscara M2 (descritas no item 4.3) e em seguida realizado a oxidação úmida de campo, para a obtenção de estruturas LOCOS.

Os resultados obtidos nestas deposições de nitreto por RT/PCVD sobre óxido “almofada”, bem como os resultados das caracterizações e dos testes realizados, são descritos no *Capítulo 5*.

#### **4.4.2 Deposições por ECR-CVD**

Nas deposições de nitreto utilizando o equipamento ECR-CVD, descrito no Capítulo 3.1.3, foram utilizados parâmetros fixos para todos os processos realizados. Conforme a tabela 4.7, o fluxo de gás de nitrogênio (N<sub>2</sub>) foi variado de 2,5 a 20sccm, enquanto as potências de microondas (com frequência de 2,45GHz) e de RF (com frequência de 13,56MHz), a temperatura de substrato, a pressão de processo e o fluxo do gás de silana (SiH<sub>4</sub>) foram fixados nos valores apresentados, baseados nos resultados de Moshkalyov et al [32]. O gás de silana é o mesmo utilizado nas deposições por RT/PCVD, com 2% de silana diluído em 98% de argônio.

**Tabela 4.7 – Parâmetros fixos utilizados nas deposições de nitreto por ECR-CVD.**

Fluxo (sccm)			Potência (W)		Temperatura	Pressão base	Pressão de processo
N <sub>2</sub>	SiH <sub>4</sub>	Ar	ECR	RF	(°C)	(Torr)	(mTorr)
2,5	200	20	1000	1	20	<1,5x10 <sup>-5</sup>	5
5	200	20	1000	1	20	<1,5x10 <sup>-5</sup>	5
10	200	20	1000	1	20	<1,5x10 <sup>-5</sup>	5
20	200	20	1000	1	20	<1,5x10 <sup>-5</sup>	5

Um processo preliminar foi realizado inicialmente para cada tipo de nitreto para a análise das condições e familiarização do equipamento, bem como para a caracterização de cada tipo de nitreto depositado. Em todos os processos de deposição, foram realizadas 5 deposições intercaladas para cada tipo de nitreto para se obter confiabilidade nos resultados. O tempo de deposição utilizado foi de 25 minutos. Optou-se por um tempo de deposição mais longo para a obtenção de estruturas relativamente maiores, acima das usualmente utilizadas em isolações LOCOS, uma vez que o objetivo desta primeira etapa foi observar o comportamento dos nitretos e não as estruturas.

Os nitretos foram depositados sobre óxido “almofada” OX4 (100nm de espessura, aproximadamente) e as amostras obtidas foram designadas da seguinte forma:

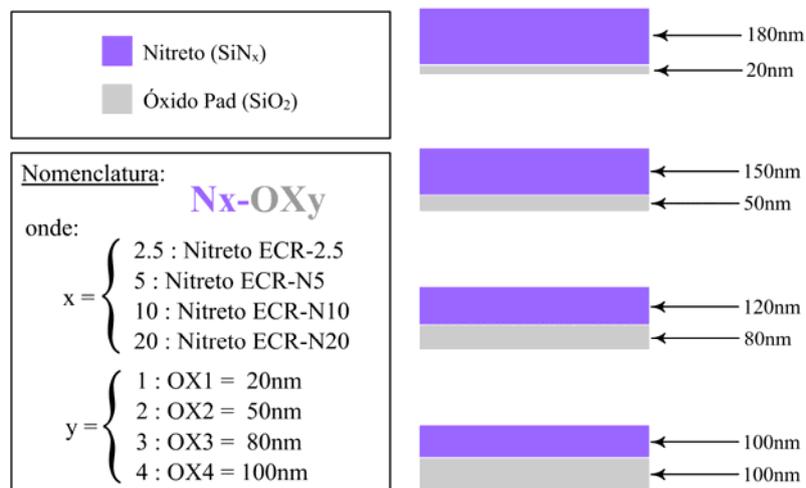
- **N2.5** – nitretos depositados com fluxo de nitrogênio de 2,5 sccm;
- **N5** – nitretos depositados com fluxo de nitrogênio de 5 sccm;
- **N10** – nitretos depositados com fluxo de nitrogênio de 10 sccm;
- **N20** – nitretos depositados com fluxo de nitrogênio de 20 sccm;

Após as deposições, foram feitas etapas de fotolitografia nas lâminas para a transferência do padrão da máscara M1, conforme descrito no item 4.3 e em seguida realizado a oxidação úmida de campo (180 minutos à temperatura de 1000°C, resultando em um óxido de aproximadamente 0,8µm de espessura), para a obtenção de estruturas LOCOS.

Na seqüência do trabalho, foi realizado um outro grupo preliminar de deposição de nitretos com tempo de 12 minutos e 30 segundos, sobre o óxido “almofada” OX2 (4 minutos de crescimento para uma espessura esperada de 50nm). A partir deste processo, em todas as deposições foram utilizadas lâminas de acompanhamento, sem a camada de óxido “almofada”, para facilitar a caracterização dos nitretos.

A partir dos resultados destes primeiros grupos de processos (descritos no *Capítulo 5*), foi montada a estratégia de deposição de nitretos e óxidos “almofada” de diferentes espessuras para obtenção de estruturas LOCOS. Optou-se por variar o tempo de deposição que determina a espessura dos nitretos, procurando obter uma maior espessura de nitreto para uma menor espessura do óxido “almofada”, de forma a possibilitar um estudo sobre o comportamento da relação de espessura entre óxido “almofada” e cada nitreto depositado.

A Figura 4.3 mostra o esquema de relação de espessuras utilizado. Seguindo este esquema de trabalho, foram executados 3 processos diferentes de deposição para cada um dos 4 nitretos estudados, sobre 4 espessuras diferentes de óxido “almofada”, conforme Figura 4.3.



**Fig.4.3 – Esquema de variação de espessuras aproximadas  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2\text{-Pad}$**

Assim como nos processos realizados por RT/PCVD, em cada processo de deposição por ECR-CVD foi realizada a deposição de nitreto em uma lâmina de acompanhamento sem óxido “almofada” para ser utilizada na caracterização.

Após a deposição dos nitretos, foram definidos os padrões das máscaras M1 e M2 nas lâminas através de fotogração e ataque com *Buffer* as partes de nitreto desprotegidas de fotoresiste, definindo assim as regiões da oxidação úmida de campo, seguindo o mesmo esquema de processo utilizado nos nitretos depositados por RT/PCVD.

#### 4.4.2.1 Deposições por ECR-CVD diretamente em Si

Após análise dos resultados deste segundo grupo de processo (mostrados no *Capítulo 5*), foram realizados alguns experimentos com o objetivo de analisar o comportamento dos nitretos de silício depositados por ECR-CVD sem a presença do óxido “almofada”.

Conforme foi mencionado anteriormente, a camada de óxido “almofada” auxilia na diminuição da tensão gerada entre a camada de nitreto e o substrato de silício, que possuem coeficientes de dilatação diferentes, mas não elimina completamente o crescimento do óxido de campo por debaixo do nitreto. Depositando os nitretos diretamente sobre o substrato de silício é possível verificar a qualidade dos nitretos ECR assim como quantificar a influência da camada de óxido “almofada” no crescimento do *bird's beak*. Não encontramos na literatura utilizações de nitretos depositados por ECR-CVD em processos de isolamento de dispositivos, mais ainda sem o emprego de camada de óxido “almofada”.

No processo executado sem a camada de óxido “almofada”, os parâmetros e procedimentos utilizados no processo foram os mesmos dos nitretos N5, N10 e N20 com aproximadamente 150nm de espessura cada um. Os resultados são mostrados no *Capítulo 5.2.4*.

Para a análise de corrosão dos nitretos/silício por ECR-CVD, outros dois grupos de processo foram executados com deposições de nitreto utilizando os parâmetros e procedimentos até aqui apresentados. A diferença entre estes grupos está no tempo de deposição utilizado, conseqüentemente, na espessura dos nitretos. No primeiro grupo a deposição foi de 2 minutos e no segundo de 8 minutos, sendo esperada uma espessura de aproximadamente 20nm e 80nm, respectivamente.

Após as deposições, as lâminas foram divididas em 5 grupos diferentes, sendo:

➤ Grupo A

- Lâminas contendo cada um dos tipos de nitreto estudados com fotolitografia do padrão da máscara M2, definição do padrão no nitreto através de corrosão por plasma e ataque ao substrato de silício para formação de trincheiras;

➤ Grupo B

- Lâminas contendo cada um dos tipos de nitreto estudados com fotolitografia do padrão da máscara M2, definição do padrão no nitreto através de corrosão por plasma, ataque ao substrato de silício para formação de trincheiras e oxidação úmida de campo;

➤ Grupo C

- Lâminas contendo cada um dos tipos de nitreto estudados com fotolitografia do padrão da máscara M2, definição do padrão no nitreto através de corrosão por *Buffer* e oxidação úmida de campo;

➤ Grupo D

- Lâminas de acompanhamento, contendo cada um dos tipos de nitreto estudados;

➤ Grupo E

- Lâminas de acompanhamento, contendo cada um dos tipos de nitreto e posterior oxidação úmida de campo por toda a lâmina;

A tabela 4.8 resume as condições experimentais de cada grupo de amostras.

**Tabela 4.8 – Resumo dos processos realizados em cada grupo de amostras.**

Nomenclatura	Fotolitografia	Ataque por Buffer	Ataque por Plasma	Trincheira	Oxidação Úmida de Campo
Nx-tA	Sim	Não	Sim	Sim	Não
Nx-tB	Sim	Não	Sim	Sim	Sim
Nx-tC	Sim	Sim	Não	Não	Sim
Nx-tD	Não	Não	Não	Não	Não
Nx-tE	Não	Não	Não	Não	Sim

Na denominação utilizada para as amostras,  $x$  refere-se ao tipo do nitreto utilizado (N5, N10 ou N20) e  $t$  o tempo de deposição (2 ou 8 minutos). Por exemplo, uma amostra de acompanhamento apenas com a deposição de nitreto N5 por 2 minutos, sem crescimento de óxido de campo é denotada por  $N5-2D$ .

**Tabela 4.9 – Parâmetros de processo utilizados no ECR-CVD para corrosão de  $\text{SiN}_x$  e Si.**

Fluxo (sccm)		Potência (W)		Temperatura (°C)	Pressão (Torr)
$\text{SF}_6$	Ar	ECR	RF		
10	5	500	50	26	$<1,5 \times 10^{-5}$

Os parâmetros utilizados nas corrosões do nitreto e do substrato de silício realizadas no ECR-CVD, são apresentados na tabela 4.9.

#### 4.5 Crescimento de Óxido de Campo

Para o crescimento de óxido de campo foi utilizado o forno convencional descrito no Capítulo 3.2. A temperatura utilizada nos processos foi de aproximadamente 1000°C. As lâminas foram introduzidas lentamente no tubo de quartzo sob fluxo de nitrogênio de 1000sccm/min, permanecendo neste fluxo por 10 minutos. Na seqüência é adicionado um fluxo de oxigênio de 1000sccm/min, onde as lâminas também permaneceram por 10 minutos.

Em seguida, iniciou-se o processo de oxidação úmida com a presença de fluxo de oxigênio de 1000sccm/min e vapor d'água ( $\cong 63$  gotas/min) por 180 minutos, para uma espessura esperada de 0.75 $\mu$ m. Após a oxidação as lâminas permaneceram por mais 10 minutos sob fluxo de nitrogênio de 1000sccm/min durante 10 minutos e então lentamente retiradas do forno.

## **4.6 Métodos de caracterização dos nitretos**

Uma das etapas mais importantes deste trabalho consiste na caracterização dos nitretos depositados, pois através desta caracterização é feita a escolha do(s) nitreto(s) que possui as melhores características para ser usado como máscara para oxidação seletiva.

Para essa caracterização, foram utilizados os seguintes recursos:

### **4.6.1 Teste de resistência a alta temperatura**

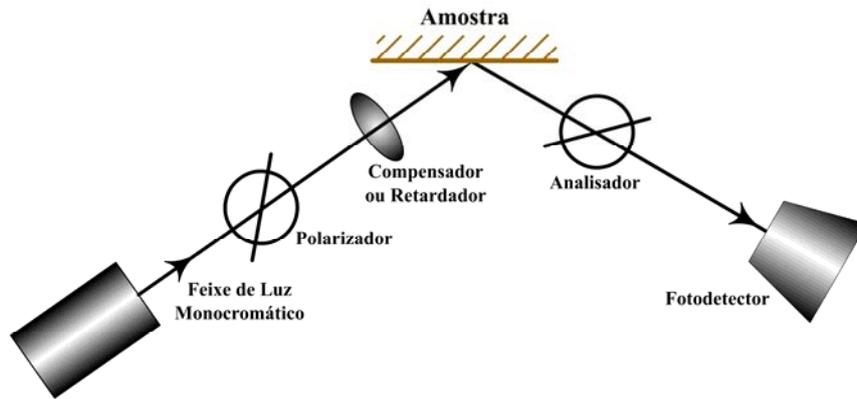
Dentre as etapas de processo para fabricação de dispositivos, a etapa de oxidação de campo é a que mais afeta o nitreto devido a alta temperatura utilizada neste processo. Portanto, para caracterizar os nitretos quanto a resistência a altas temperaturas, a forma mais adequada é submetê-los a uma oxidação úmida de campo, a 1100°C, por 90 minutos e obter fotos com aproximações suficientes para que se possa analisar os efeitos causados no nitreto. A densidade de defeitos gerados na superfície do nitreto também está relacionada com a resistência à alta temperatura e pode ser analisada da mesma forma. As etapas de oxidação de campo realizadas são as descritas no Capítulo 4.8.

### **4.6.2 Elipsometria**

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.

O equipamento utilizado neste trabalho foi o Elipsômetro Rudolph Auto-EL, do laboratório LME da Universidade de São Paulo – USP.

Um esquema típico do funcionamento do elipsômetro é apresentado na Figura 4.4.



**Fig.4.4 - Esquema experimental típico de um elipsômetro.**

A mudança de estado da polarização da luz depois da reflexão pode ser expressa em função da razão  $\rho$  entre os coeficientes de reflexão  $R_p$  e  $R_s$  para a luz paralela e perpendicular ao plano de incidência, respectivamente. A expressão complexa abaixo define os dois ângulos elipsométricos  $\Psi$  e  $\Delta$ , que são denominados ângulo azimutal e de diferença de fase, respectivamente.

$$\rho = R_p/R_s = \text{tg}\Psi \cdot e^{i\Delta}$$

Estes dois ângulos determinam completamente as duas constantes ópticas  $n$  (índice de refração) e  $k$  (coeficiente de absorção) num meio refletor.

Espessuras e índices de refração ( $n_N$ ) do Nitreto de silício depositado diretamente em substratos de Si foram medidos através de elipsometria. Foi utilizado um comprimento de onda fixo de 632,8nm e um ângulo de incidência de 70°. Um índice de refração complexo ( $n_s$ ) de 3.858-i,0.018 foi utilizado para o substrato.

### 4.6.3 Ataque com *Buffer*

Cronometrando-se o tempo de ataque dos filmes de nitreto em uma solução de *Buffer*, conhecendo-se a espessura do filme que se está atacando, é possível determinar as taxas de deposição e de ataque de cada filme. O tempo de ataque com *buffer* também revela a porosidade do nitreto de silício, que está relacionado com a concentração de hidrogênio nos filmes.

O processo consiste em mergulhar lâminas com nitreto depositado em sua superfície em um recipiente com a solução *Buffer*, medindo o tempo de ataque da solução no nitreto, de modo que este seja totalmente retirado.

Os procedimentos utilizados para realizar o ataque foram:

➤ Limpeza:

- Limpeza Orgânica;

➤ Etapa de fotolitografia:

A etapa de fotolitografia realizada antes do ataque por *Buffer* foi um pouco diferente da utilizada nos outros processos deste trabalho. Isto se deve a maior facilidade e rapidez do método empregado neste caso e a não necessidade de uma proteção rigorosa do nitreto que não deve ser exposto ao ataque, pois o objetivo não é a formação de estruturas e sim a retirada do nitreto de uma área da amostra. A etapa de fotolitografia foi realizada da seguinte forma:

- Condicionamento da sala:
  - Umidade relativa do ar em torno de 50%;
  - Temperatura ambiente de 23°C;
- Fotogração:
  - Aquecimento das amostras em *hot plate* com temperatura de 98°C durante 10 minutos para retirar a umidade;
  - Aplicação do fotoresiste AZ-1318;
  - *Spinner* a 7000 rpm durante 30 segundos;
  - *Pré Baking* executado em *hot plate* na temperatura de 98°C durante 6 minutos;

- Fotogravação executada na foto-alinhadora Carl Suss MBJ3, usando como máscara uma proteção para metade da lâmina, isto é, protegendo o filme de nitreto em parte da lâmina e expondo-o em outra;
- Revelação do fotoresiste utilizando revelador MIF-312 e água na proporção 1:1, com tempo de revelação de 30 segundos;
- *Pós Baking* executado em *hot plate* na temperatura de 98°C durante 2 minutos;

Após os procedimentos citados, as amostras foram mergulhadas em solução de *Buffer* em temperatura ambiente (20°C no momento do processo), sendo vistoriadas a cada 30 segundos em microscópio óptico, onde se percebe a remoção do Nitreto e aparecimento da superfície da lâmina de silício devido a diferença entre as cores dos materiais.

#### **4.6.4 Espectroscopia FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*)**

A espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica usada na identificação de ligações químicas entre materiais, que mede a absorção de vários comprimentos de onda ( $\lambda$ ) do infravermelho pelo material analisado. Através das bandas de absorção infravermelhas é possível identificar composições e estruturas moleculares específicas que formam o material.

O equipamento utilizado neste trabalho foi o espectrômetro FTIR FTS-40 BIO-RAD, do laboratório LME, da Universidade de São Paulo – USP.

O método é baseado no interferômetro de Michelson e utiliza a propriedade que os átomos que formam as moléculas possuem de vibrar em frequências específicas, de acordo com a estrutura e composição de cada material. Os picos de absorção detectados pelo equipamento correspondem aos modos de vibração das moléculas do material e são mais bem identificados após ser realizada uma transformada de Fourier, que filtra o sinal do espectro de absorção eliminando possíveis ruídos.

## CAPÍTULO 5 – CARACTERIZAÇÃO E RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados das caracterizações dos nitretos obtidos e das estruturas LOCOS fabricadas.

- caracterização de cada nitreto quanto a:
  - resistência à etapa de oxidação de campo (alta temperatura);
  - índices de refração, espessuras e taxas de deposição dos filmes;
  - análise de ligações químicas e estequiometria;
  - porosidade e concentração de hidrogênio nos filmes;
- caracterização de estruturas LOCOS quanto a:
  - definição das estruturas fotogravadas;
  - relação entre as espessuras do óxido “almofada” e do nitreto de silício;
  - profundidade de oxidação lateral, isto é, formação de *Bird's Beak*.

### 5.1 Caracterização dos Nitretos

A caracterização de cada nitreto utilizado neste trabalho é apresentada nos itens que seguem divididos por reator empregado para a sua obtenção, ou seja, nitretos depositados por RT/PCVD e por ECR-CVD.

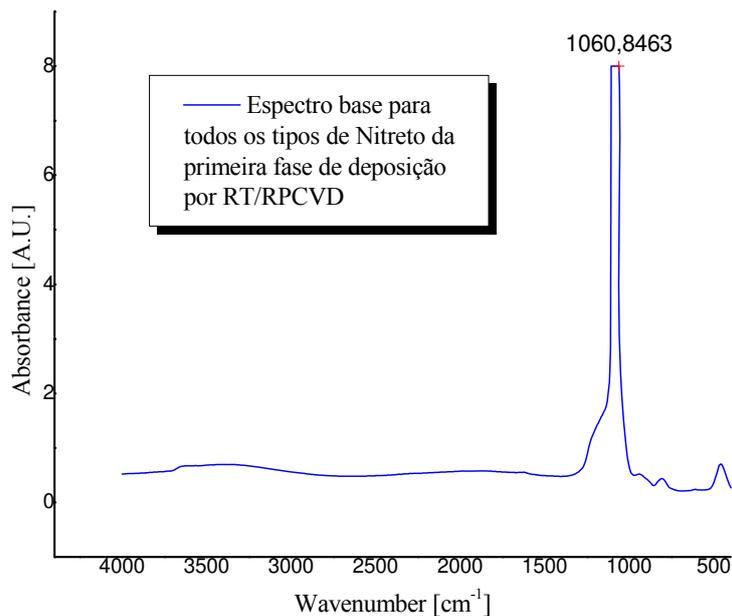
#### 5.1.1 Nitretos depositados por RT/PCVD

Conforme descritos no Capítulo 4.4.1, os nitretos obtidos na primeira etapa de deposições por RT/PCVD apresentaram características diferentes, indicando a possibilidade de problemas durante a deposição. A primeira característica preocupante observada para estes nitretos, constatada após a análise por elipsometria, foi o seu índice de refração ( $n$ ) de :

$$n_{\text{CVD}} = 1,445$$

Este índice é referente a uma média dos índices de refração obtidos através da análise por elipsometria dos 26 processos realizados nesta etapa. A variação do valor do índice entre as amostras foi muito pequena, independente dos parâmetros utilizados na deposição. Não houve nenhuma variação marcante entre os nitretos depositados com diferentes valores de nitrogênio e silana.

Pela literatura o índice de refração do nitreto estequiométrico ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) é igual a 2,0. Portanto, os valores dos índices de refração dos nitretos depositados deveriam ser ao menos próximos desse valor, o que não foi verificado com esses filmes. Valores em torno de 1,4 correspondem a óxidos de silício ( $\text{SiO}_2$ ), ou seja, os nitretos depositados nesta fase mostraram os índices de refração semelhantes aos de óxidos em vez de nitretos. Nas análises feitas por FTIR, obteve-se um espectro base muito semelhante para todas as amostras, apresentando um pico bastante evidente, como mostra a Figura 5.1.

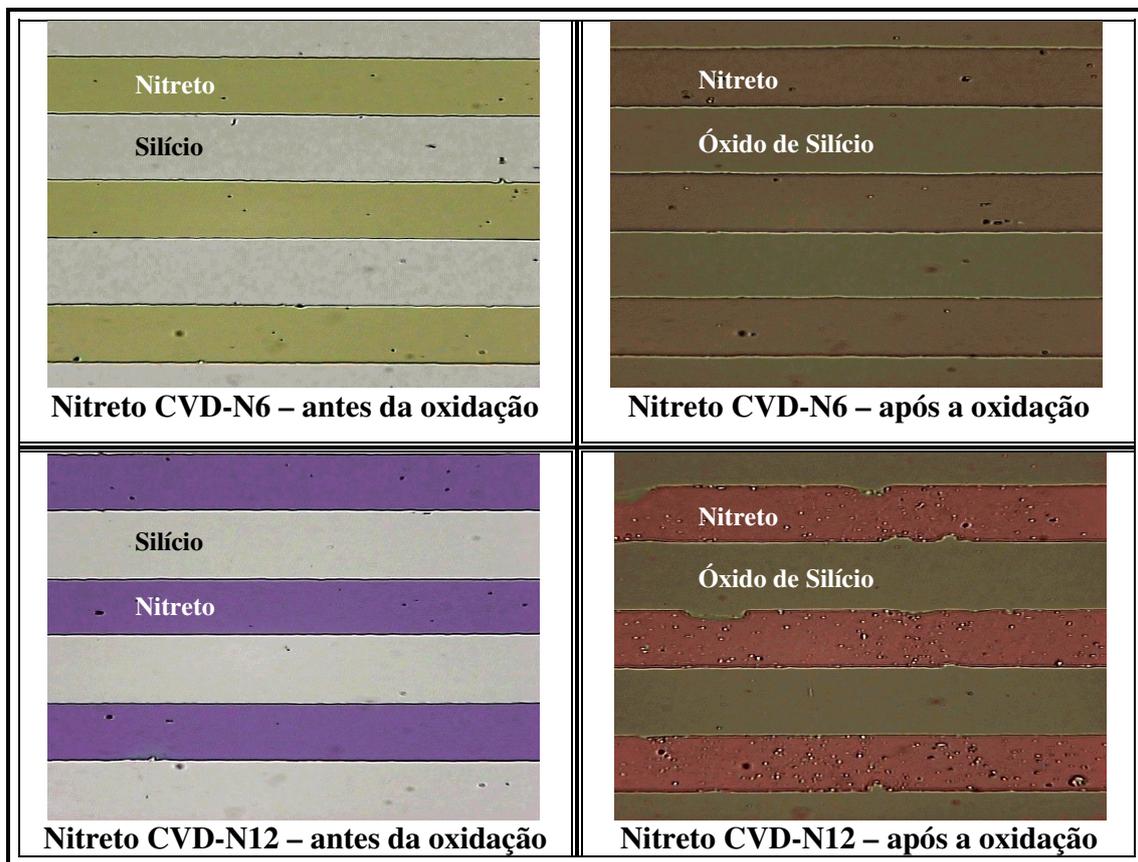


**Fig.5.1 – Espectro FTIR de amostras de  $\text{SiN}_x$  depositados por RT/PCVD.**

Os espectros FTIR apresentaram picos com número de onda em torno de  $1060 \text{ cm}^{-1}$ , que correspondem à ligação química Si-O, mostrando a presença de oxigênio no filme, o que descaracteriza o material como nitreto, podendo ser considerado como um oxinitreto de silício.

O oxinitreto é um material de características diferentes do nitreto, inclusive no que diz respeito à taxa de oxidação ( $\gg \text{Si}_3\text{N}_4$ ), sendo por isso, ineficiente como máscara contra oxidação, que é a característica primeira necessária de um nitreto para aplicação no processo de isolamento de dispositivos LOCOS.

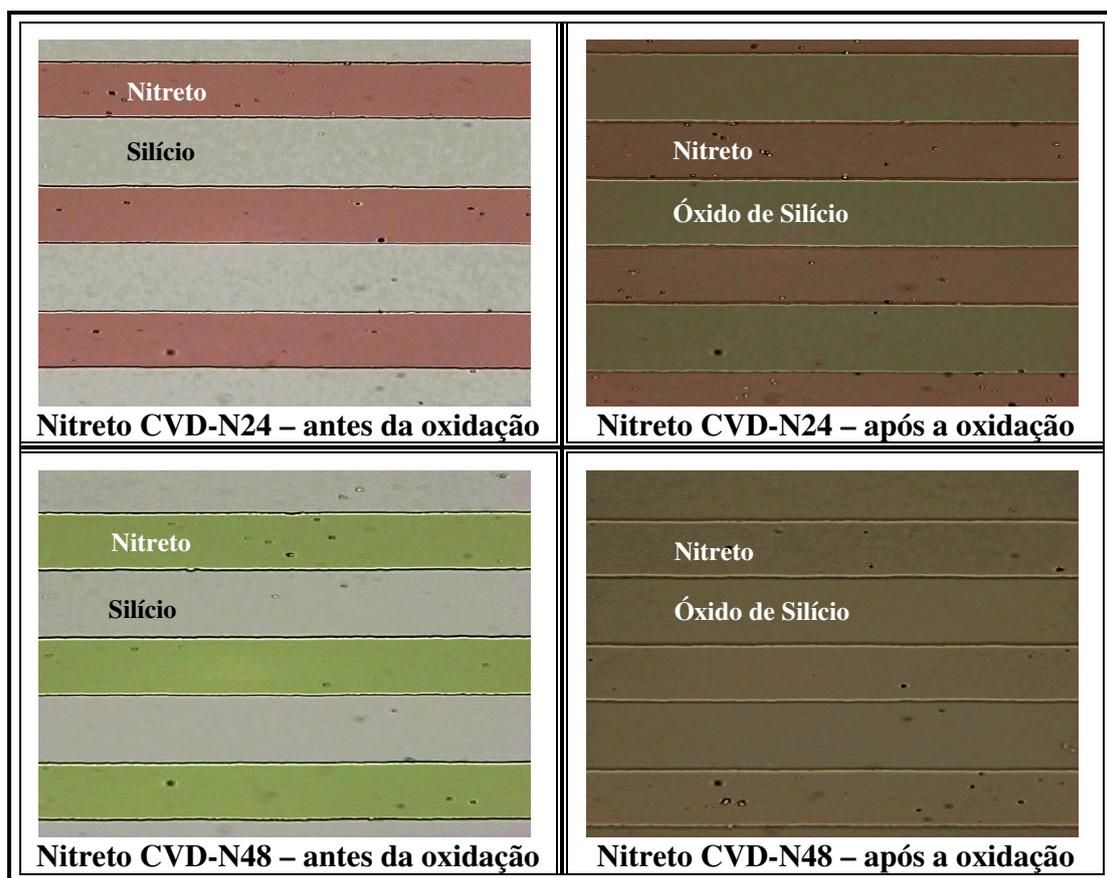
Conforme mencionado no Capítulo 4.7.1, a presença do oxigênio nestas amostras se deve a existência de vazamentos de vácuo no reator de deposição. Desta forma, uma nova etapa de deposições, também descrita no Capítulo 4.7.1, foi realizada, seguida de etapas de fotogração e oxidação úmida de campo. As fotos de microscopia óptica, Figuras 5.2-A e B, mostram o comportamento destas lâminas antes e após a etapa de oxidação térmica úmida.



**Fig.5.2-A – Fotos de microscopia óptica das amostras de nitretos de silício N6 e N12 depositadas por RT/RPCVD, fotograçadas com a máscara M2, antes e após a oxidação úmida de campo.**

As fotos obtidas por microscópio óptico antes da oxidação úmida de campo mostram uma forte diferença de coloração em relação às fotos das lâminas tiradas depois de serem feitas a oxidação.

Devido ao tratamento térmico que as lâminas com nitreto são submetidas durante o processo de oxidação úmida de campo (180 minutos/ 1000°C), é esperado um rearranjo entre as moléculas de nitreto que pode interferir na espessura do filme e, conseqüentemente, em sua coloração. Esta mudança de coloração pode também ser devida a pequena oxidação que ocorre no nitreto.



**Fig.5.2-B – Fotos de microscopia óptica das amostras de nitretos de silício N24 e N48, depositadas por RT/RPCVD, fotografadas com a máscara M2, antes e após a oxidação úmida de campo.**

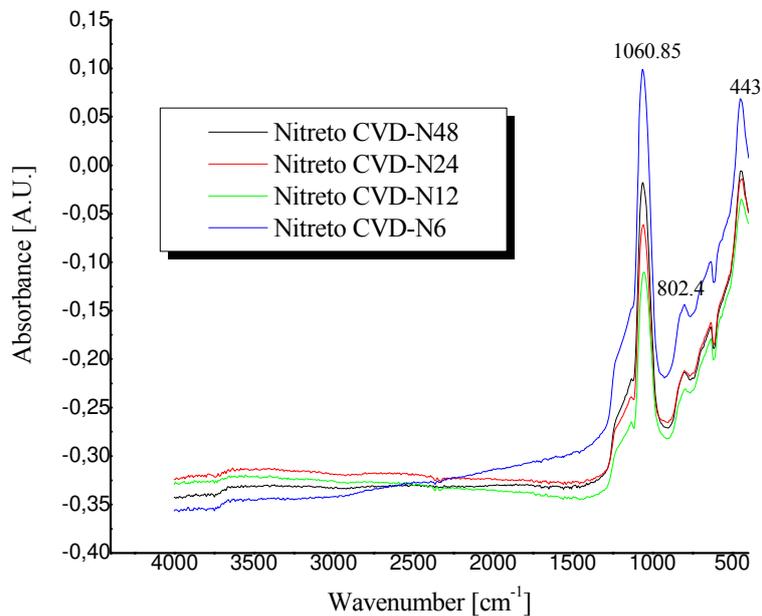
Entretanto, ao comparar essas fotos com as de outros processos realizados em ECR-CVD, nota-se uma diferença de coloração entre nitretos, antes e após a oxidação úmida de campo, muito maior que a normalmente observada, em especial na amostra CVD-N48 (Figura 5.2-B), onde a diferença de tonalidade entre as faixas de nitreto e as faixas de óxido de silício é muito pequena.

Tal semelhança nas colorações após a oxidação sugere que o óxido tenha crescido não somente nas janelas abertas no nitreto, mas também no próprio nitreto.

Utilizando as lâminas de acompanhamento foram realizadas medidas por elipsometria para a obtenção dos respectivos índices médios de refração, espessuras, taxas de deposição e taxas de ataque em *Buffer*, mostrados na Tabela 5.1. A Figura 5.3 mostra os espectros FTIR das quatro amostras de nitretos estudados e mencionados na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1 - Características dos filmes de SiN<sub>x</sub> depositados em Si/SiO<sub>2-Pad</sub> por RT/RPCVD com diferentes fluxos de N<sub>2</sub>.**

Amostra	Espessura (nm)	Índice de Refração	Taxa de Deposição (nm/min)	Taxa de Ataque (nm/min)
CVD-N6	340	1,48	34	203
CVD-N12	400	1,87	40	200
CVD-N24	520	1,81	52	260
CVD-N48	660	1,70	66	283



**Fig. 5.3 – Espectros FTIR dos filmes de  $\text{SiN}_x$  depositados em  $\text{Si/SiO}_2\text{-pad}$  por RT/PCVD com diferentes fluxos de  $\text{N}_2$ .**

Novamente, os espectros obtidos por FTIR (Figura 5.3) apresentaram picos com número de onda em torno de  $1060\text{ cm}^{-1}$ , referente à ligação química Si-O e bastante similares para todas as amostras de nitretos analisadas.

Com esta caracterização dos nitretos obtidos por RT/PCVD, a suspeita do crescimento do óxido em toda a lâmina e não apenas nas regiões abertas no nitreto ficou praticamente confirmada.

Como não foi possível identificar a origem da presença do oxigênio nas amostras, para sanar o problema e obter nitretos de qualidade aceitável, a obtenção de nitretos neste equipamento RT/PCVD para os estudos de LOCOS foi totalmente descartada.

### 5.1.2 Nitretos depositados por ECR-CVD

Conforme descrito no Capítulo 4.4.2, um primeiro grupo de processos foi realizado para a análise das condições e familiarização do equipamento, bem como para a caracterização de cada tipo de nitreto depositado.

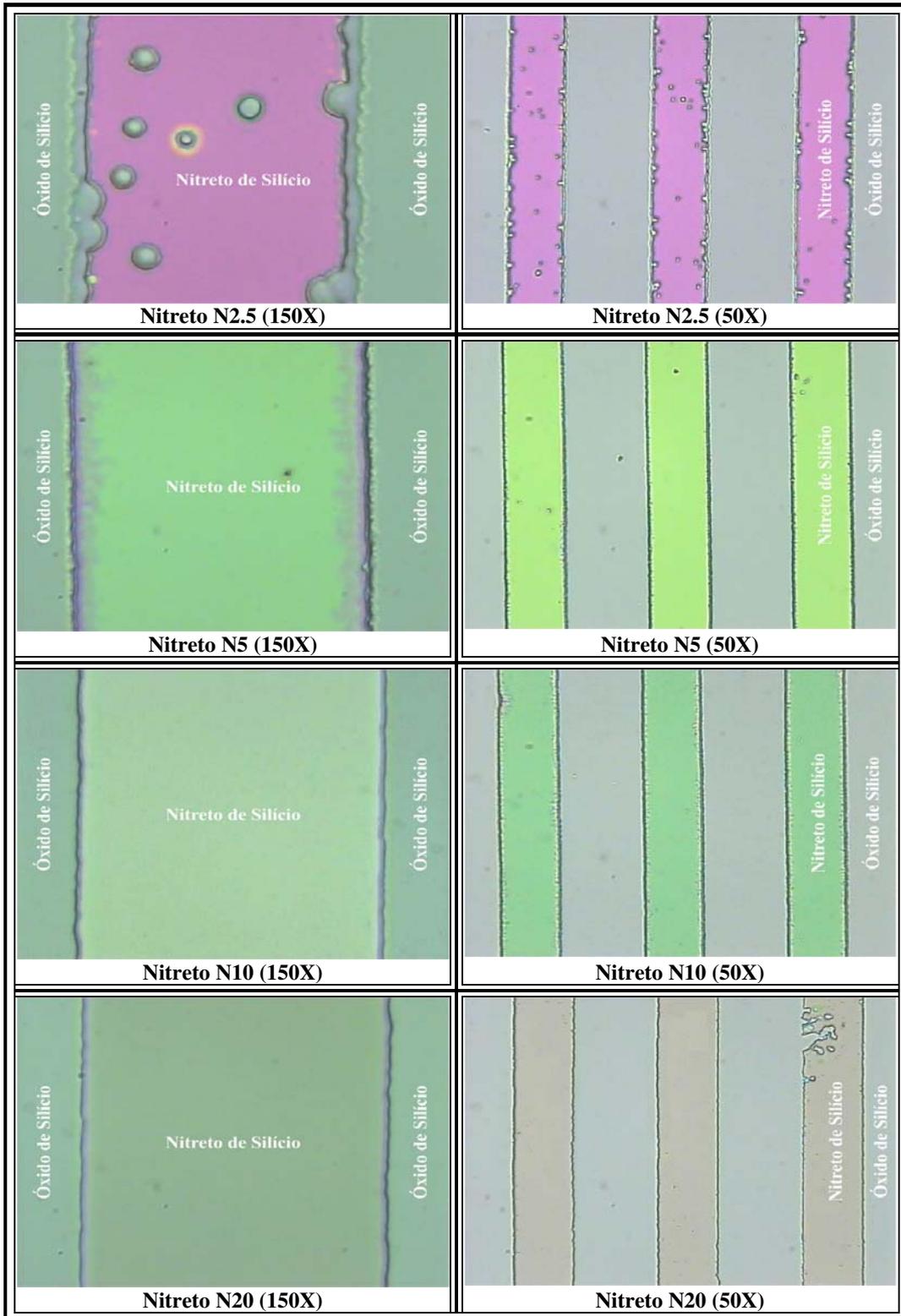
O teste inicial realizado nas amostras foi quanto à resistência a altas temperaturas, que são comuns nos processos de fabricação de circuitos integrados. A Figura 5.4 mostra fotos das amostras fotogravadas com a máscara M2, depois do crescimento do óxido de campo no substrato de silício nas áreas não protegidas por um dos 4 tipos de nitreto. O tempo de deposição para cada nitreto foi de 25 minutos (para uma espessura esperada de 300nm) e para o óxido “almofada” foi de 8 minutos (espessura esperada de 100nm).

Em todos os casos foram realizados 5 processos de deposição diferentes para cada nitreto/óxido, a fim de obter uma maior confiabilidade dos resultados. Os resultados apresentados sempre se referem a uma média das amostras analisadas, e as fotos mostradas no decorrer do trabalho são de amostras que mais se aproximaram desta média.

Nas fotos apresentadas temos a via interna protegida pelo nitreto e nas laterais o óxido de campo crescido. Apesar da qualidade das fotos obtidas através de uma máquina fotográfica simples, não ser excelente, podemos notar que as amostras com os nitretos N5, N10 e N20, que foram obtidos com fluxos mais elevados de gás de nitrogênio, resistiram bem à alta temperatura, pois os padrões das estruturas fotogravadas foram mantidos após a etapa de oxidação úmida de campo.

As amostras com os nitretos N2.5, depositadas com fluxos de gás de nitrogênio mais baixos, não mostraram a mesma resistência, apresentando uma alta quantidade de defeitos. A não resistência ao tratamento térmico dos nitretos obtidos com condições de deposição de menor fluxo de gases de nitrogênio pode estar relacionada com a tensão gerada no filme. Quando o nível de tensão no filme é muito grande, as ligações moleculares são rompidas gerando defeitos em sua estrutura, fazendo com que trinque ou até se danifique por completo. Em geral, um filme mais poroso apresenta menor nível de tensão.

Numa outra rodada de deposição do nitreto, as amostras foram fotogravadas com o padrão da máscara M1 e os tempos de deposição utilizados foram de 12,5 minutos para o nitreto e de 4 minutos para o crescimento de óxido “almofada”, reduzindo pela metade as espessuras dos materiais. Com este tempo de deposição e crescimento, é esperada uma espessura de aproximadamente 150nm para o nitreto e 50nm para o óxido “almofada”, preservando a relação de espessuras entre  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2\text{-Pad}$  de 3:1, considerada ideal quando se utiliza o nitreto LPCVD para o LOCOS.



**Fig. 5.4 – Fotos de microscopia óptica dos filmes de SiN<sub>x</sub> com diferentes fluxos de N<sub>2</sub>, depositados em Si/SiO<sub>2</sub>-Pad por ECR-CVD, após a oxidação úmida de campo.**

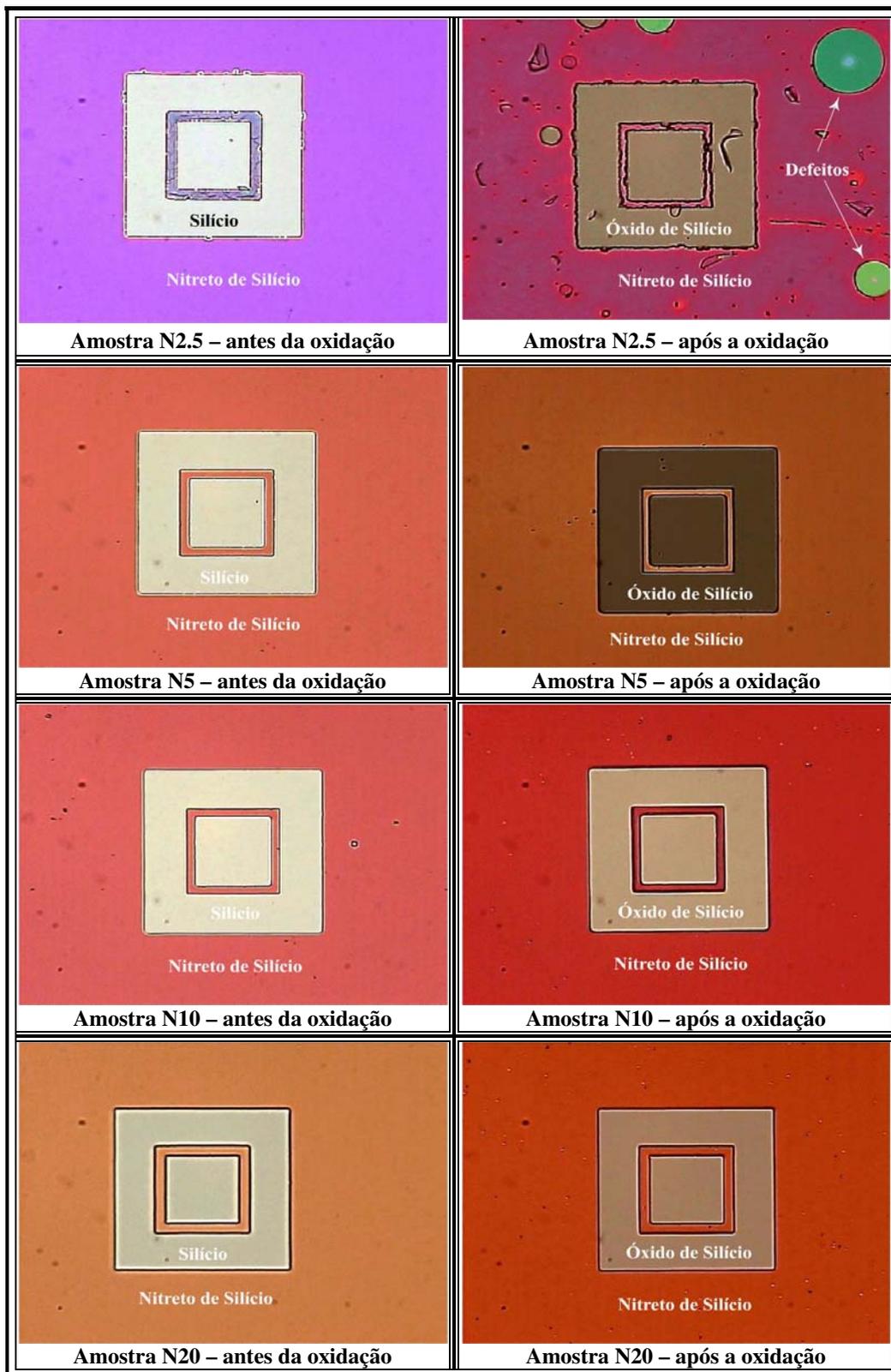
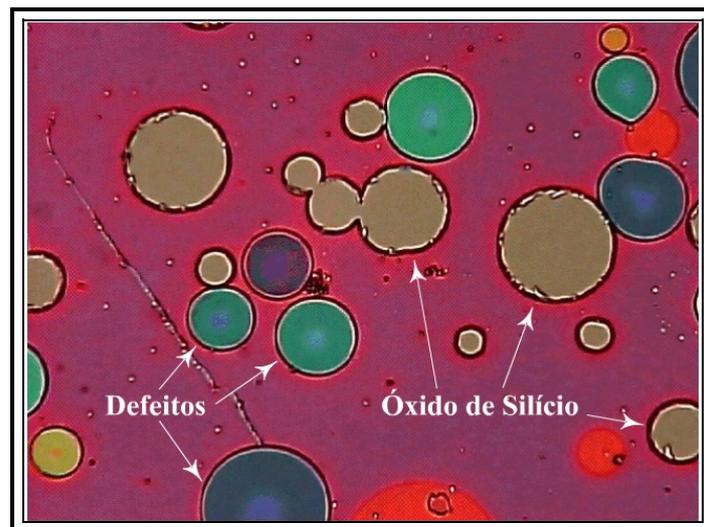


Fig. 5.5 – Fotos de microscópio óptico dos filmes de  $\text{SiN}_x$  com diferentes fluxos de  $\text{N}_2$ , depositados em  $\text{Si/SiO}_2\text{-Pad}$  por ECR-CVD, antes e após a oxidação úmida de campo.

Conforme mostra a Figura 5.5, os nitretos deste segundo grupo de processos, mantiveram as mesmas características do primeiro grupo, nos testes de resistência a alta temperatura. Podemos notar, como no grupo de processos anterior, que as amostras com os nitretos N5, N10 e N20, fabricadas com fluxos mais elevados de gás de nitrogênio, resistiram bem à alta temperatura, pois os padrões das estruturas fotogravadas foram mantidos após a etapa de oxidação úmida de campo. As amostras com os nitretos N2.5, depositadas com fluxos de gás de nitrogênio mais baixos, mantiveram o mau desempenho verificado anteriormente, apresentando defeitos por toda sua extensão.

A Figura 5.6 mostra uma área da amostra com nitreto N2.5, sem estruturas fotogravadas, onde pode se observar o elevado grau de defeitos na sua superfície.



**Figura 5.6 – Foto de microscopia óptica com aumento de 150 vezes de uma amostra de nitreto N2.5 sem estruturas.**

Outra estrutura presente na máscara M1 permite observar a propriedade de cada nitreto na definição das regiões a serem ou não oxidadas. A Figura 5.7 mostra fotos de microscópio ótico da estrutura de alinhamento com duas aproximações diferentes (50 e 150 vezes).

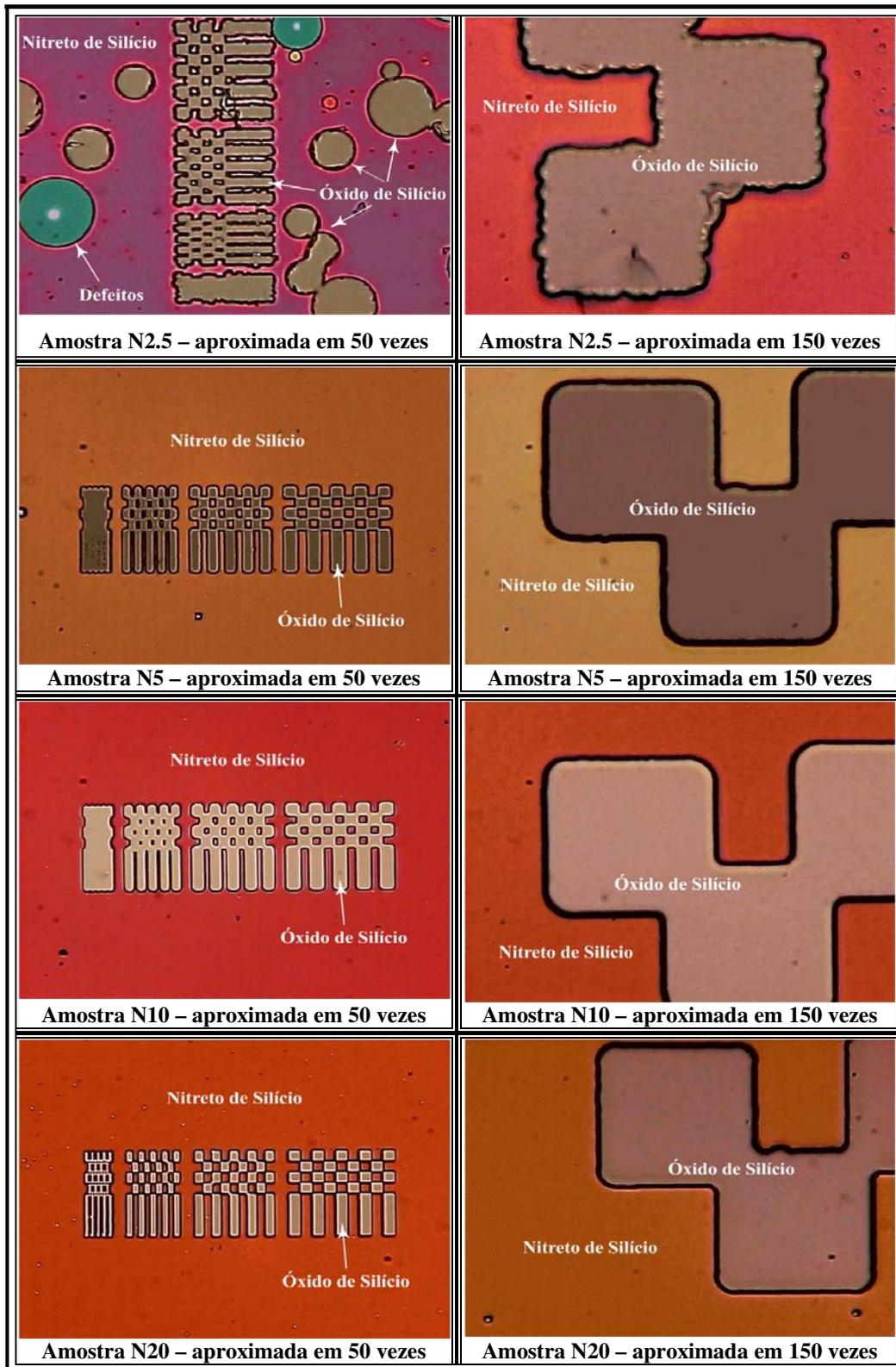


Figura 5.7 – Fotos de microscópio óptico com aumento de 50 e 150 vezes dos filmes de  $\text{SiN}_x$  depositados em  $\text{Si/SiO}_2\text{-Pad}$  por ECR-CVD, após a oxidação úmida de campo.

Os índices de refração ( $n_N$ ) e espessuras das amostras de nitreto utilizadas nestes estudos, foram obtidos através da técnica elipsometria. Com os valores obtidos por elipsometria, foi realizado o ataque em *Buffer*, a fim de determinar as taxas de ataque e de deposição para cada nitreto. A tabela 5.2 mostra os valores destes parâmetros obtidos para as amostras de nitretos utilizadas.

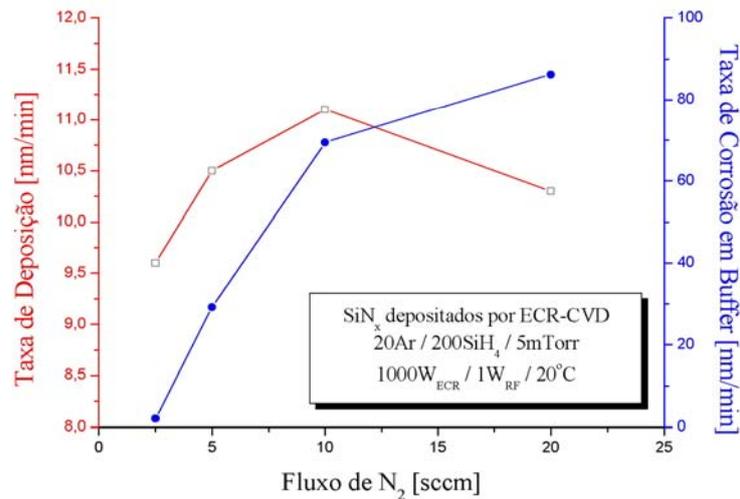
**Tabela 5.2 - Características dos filmes de  $\text{SiN}_x$  depositados diretamente sobre Si por ECR-CVD com diferentes fluxos de  $\text{N}_2$ .**

Amostra	Espessura (nm)	Índice de Refração	Taxa de Deposição (nm/min)	Taxa de Ataque (nm/min)
N2.5	120	2.48	9.6	<2
N5	132	1.94	10.5	29.2
N10	139	1.90	11.1	69.4
N20	130	1.88	10.3	86.2

Em geral, os índices de refração e as taxas de deposição e ataque para um mesmo tipo de nitreto, tanto para os filmes de maior quanto para os de menor espessura, ficaram bem próximos das médias apresentadas na Tabela 5.2, caracterizando uma boa reprodutibilidade do processo. Com relação ao índice de refração, o valor deste parâmetro para o nitreto estequiométrico ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) é de exatamente 2.0. Para um índice de refração abaixo de 2.0, os filmes são ricos em nitrogênio e acima de 2.0, ricos em silício. As amostras N20, N10, N5 e N2.5, exibiram respectivamente, índices de refração de 1.88, 1.90, 1.94 e 2.48, indicando a formação de filmes ricos em nitrogênio para todos os casos, exceto as amostras N2.5 que foram formadas com baixo fluxo de  $\text{N}_2$ , de 2.5sccm. A relação entre o fluxo de nitrogênio empregado no processo, as taxas de ataque e de deposição é apresentada na Figura 5.8.

Pela Figura 5.8 podemos notar que a taxa de deposição aumenta proporcionalmente com fluxo de  $\text{N}_2$  até aproximadamente 10sccm e diminui para um fluxo de  $\text{N}_2$  de 20sccm, indicando a saturação do processo de deposição. Quanto a taxa de ataque, este é proporcional ao fluxo de  $\text{N}_2$  por toda a faixa estudada. Valores altos de taxa de ataque em *Buffer* indicam a formação de nitreto com alta porosidade que pode ser devido a alta concentração de hidrogênio nos filmes. Pelos resultados da taxa de ataque em *Buffer* (tabela 5.2), os nitretos N5, N10 e N20, que são filmes ricos em nitrogênio, possuem alta porosidade enquanto que o filme crescido com menor

fluxo de gás de nitrogênio, o N2.5, possui baixa porosidade, o que implica em um filme com mais tensão. Este fato explica a não resistência deste filme a alta temperatura da oxidação úmida de campo, mostrada nas fotos das Figuras 5.2 e 5.4.

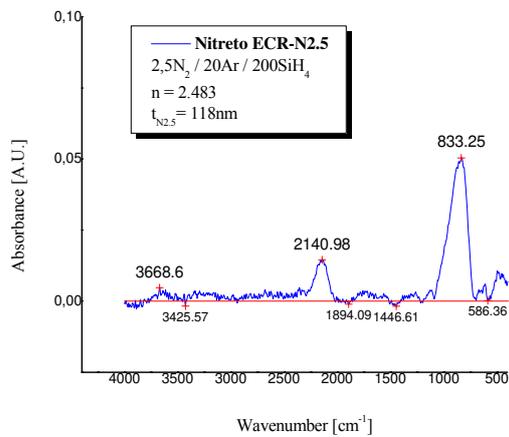


**Fig. 5.8 – Taxas de deposição de Nitreto de Silício e de ataque em Buffer em função do Fluxo de N2.**

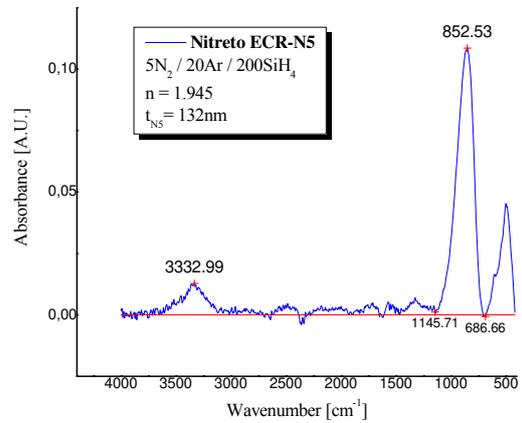
Espectros obtidos por FTIR, possibilitam uma análise das ligações químicas de cada nitreto, bem como um estudo sobre a incorporação de hidrogênio nos filmes. A Figura 5.9 mostra os espectros FTIR das amostras de nitreto utilizadas e a Tabela 5.3 compara os números de onda das posições de pico de absorção relacionados com as ligações Si-N (modo stretching) para cada nitreto depositado sobre silício em relação aos índices de refração de fluxos de gás de nitrogênio.

**Tabela 5.3 – Relação entre números de onda de posições de pico de ligações Si-N com fluxo de N<sub>2</sub> e índices de refração.**

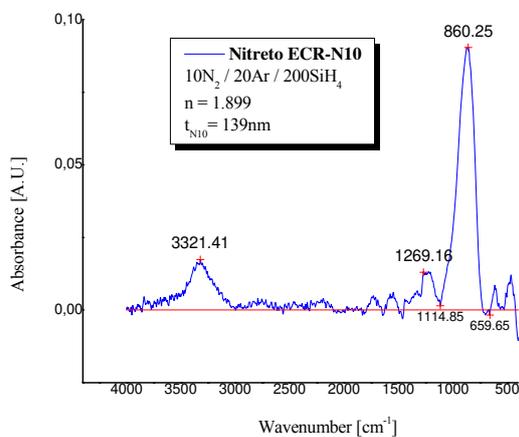
Amostra	Fluxo de N <sub>2</sub> (sccm)	Índice de Refração	Posição de pico das ligações Si-N (cm <sup>-1</sup> )
N2.5	2,5	2.48	833
N5	5	1.94	852
N10	10	1.90	860
N20	20	1.88	864



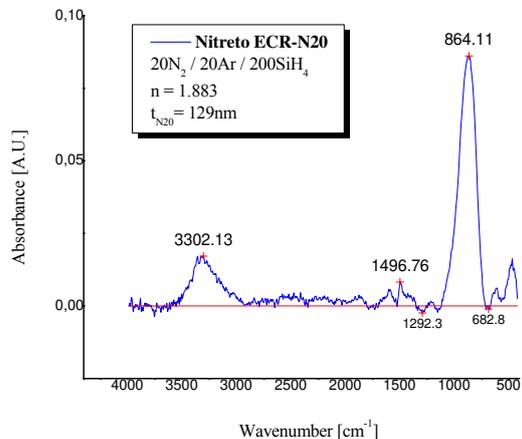
**Espectro FTIR para Nitreto ECR-N2.5**



**Espectro FTIR para Nitreto ECR-N5**



**Espectro FTIR para Nitreto ECR-N10**



**Espectro FTIR para Nitreto ECR-N20**

**Fig. 5.9 – Espectros FTIR dos filmes de SiN<sub>x</sub> depositados por ECR-CVD, com fluxos de N<sub>2</sub> de 2.5, 5, 10 e 20sccm.**

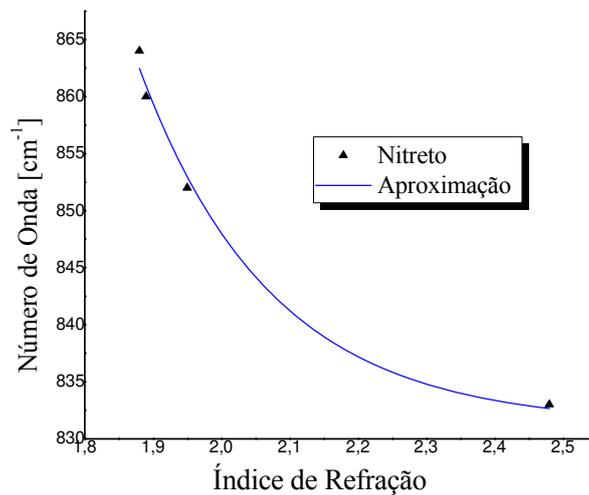
Analisando os resultados da tabela 5.3 e Fig.5.9, observa-se que os picos de absorção ocorreram entre 833 e 864cm<sup>-1</sup> (modo *stretching*) e em 470cm<sup>-1</sup> (modo *wagging*) que dizem respeito às ligações de Si-N. Pode-se observar também a presença de absorções entre 3340 e 3350cm<sup>-1</sup> que estão relacionados às ligações N-H em modo *stretching*, e a presença de absorções entre 2000 e 2300cm<sup>-1</sup> relacionadas às ligações Si-H apenas nas amostras de N2.5 que foram depositadas com baixo fluxo de gás de nitrogênio de 2.5sccm.

Para o nitreto de silício depositado por ECR, estequiométrico, com índice de refração de 2.0, o número de onda da posição de pico da ligação Si-N (modo *stretching*) é de aproximadamente de 847 cm<sup>-1</sup>. Para posições de pico de Si-N acima de 847cm<sup>-1</sup>, os filmes são

ricos em nitrogênio (tabela 5.3 - nitretos N5, N10 e N20). Para posição de pico da ligação Si-N abaixo de  $847\text{cm}^{-1}$ , os filmes são ricos em silício (nitreto N2.5).

Pelos espectros mostrados na Figura 5.9 podemos observar que as intensidades de pico para as ligações N-H para os nitretos N5, N10 e N20 são mais altas que as intensidades de pico para as ligações Si-H para o nitreto N2.5. Isso indica que os nitretos ricos em nitrogênio apresentam uma concentração de hidrogênio mais alta que os nitretos ricos em silício. Estas considerações confirmam o resultado da taxa de ataque em *Buffer* apresentados na tabela 5.2 e Figura 5.8, que indicam uma porosidade mais alta para os nitretos N5, N10 e N20. Isto pode ser explicado pelo alto grau de dissociação de moléculas de gás de silana sob as condições de altas potências de descarga em plasmas de ECR, rico em nitrogênio, que permite uma alta incorporação de ligações N-H e baixa incorporação de ligações Si-H nos filmes depositados.

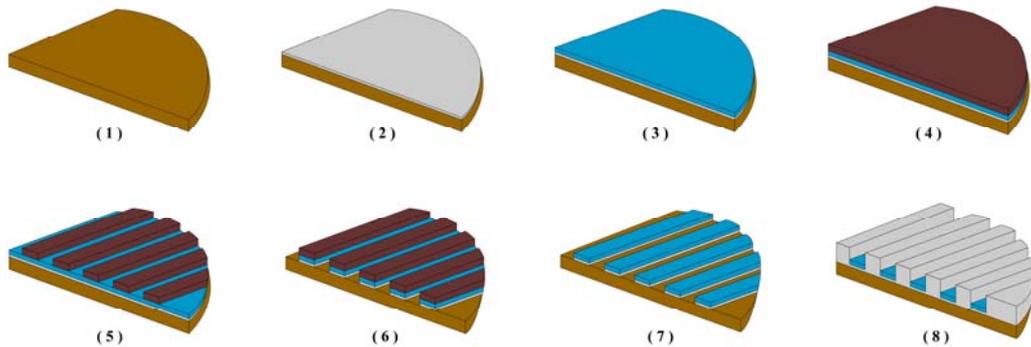
A Figura 5.10 apresenta o comportamento do índice refração do nitreto de silício em relação às trocas de posição de pico de Si-N (modo *stretching*) que foram observadas nos espectros mostrados na Figura 5.9.



**Fig. 5.10 – Índices de refração dos nitretos de silício em função das posições de pico das ligações Si-N.**

## 5.2 Análise de estruturas LOCOS

Conforme mencionado anteriormente, o processo LOCOS foi executado para a formação de estruturas de  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2\text{-Pad}/\text{Si}$ . A Figura 5.11 resume a seqüência de processo realizada.



**Fig.5.11 – Seqüência de processo para obtenção de estruturas LOCOS. (1) Lâmina de silício limpa; (2) deposição de óxido “almofada” por ECR-CVD; (3) deposição de nitreto por RT/PCVD ou ECR-CVD; (4) aplicação de fotoresiste; (5) fotogravação do padrão da máscara M2 e revelação do fotoresiste; (6) corrosão do nitreto; (7) remoção do fotoresiste; (8) oxidação úmida de campo.**

**Tabela 5.4 – Variação das espessuras de  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2\text{-Pad}$ .**

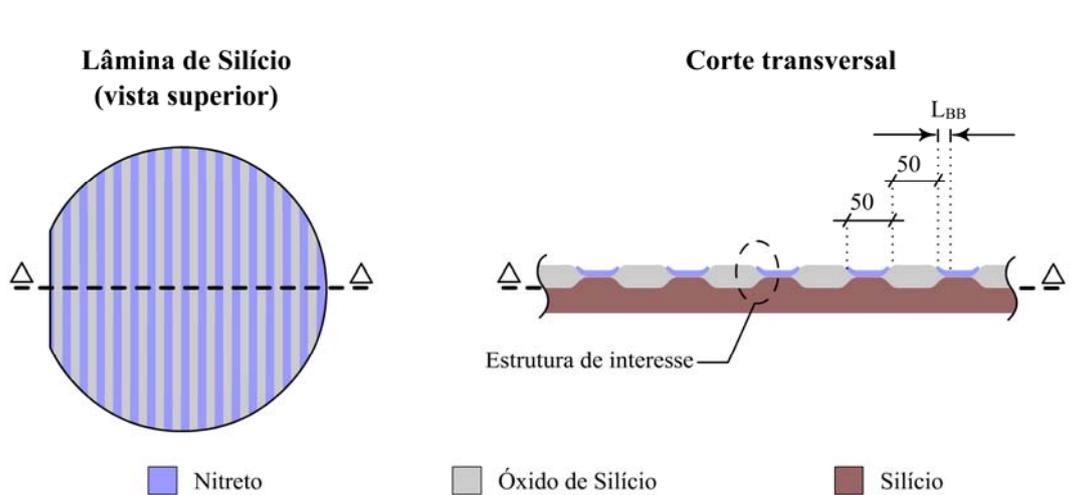
Amostra	Espessura esperada da camada $\text{SiN}_x$ (nm)	Espessura esperada da camada $\text{SiO}_2\text{-Pad}$ (nm)	Relação esperada $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2\text{-Pad}$
N5-Ox1	180	20	9:1
N5-Ox2	150	50	3:1
N5-Ox3	120	80	3:2
N5-Ox4	100	100	1:1
N10-Ox1	180	20	9:1
N10-Ox2	150	50	3:1
N10-Ox3	120	80	3:2
N10-Ox4	100	100	1:1
N20-Ox1	180	20	9:1
N20-Ox2	150	50	3:1
N20-Ox3	120	80	3:2
N20-Ox4	100	100	1:1

Com a constatação de que o equipamento RT/PCVD apresentava problemas, as estruturas LOCOS fabricadas com nitretos depositados neste reator não foram consideradas, sendo o estudo realizado apenas com estruturas fabricadas com nitretos depositados por ECR-CVD.

A tabela 5.4 mostra as relações de espessura  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2\text{-Pad}$  que foram testadas. Para cada relação de espessuras foram obtidas fotos de microscópio eletrônico da estrutura de interesse, localizada na interface nitreto/óxido de campo, que é a região onde se observa o efeito “bico de pássaro”.

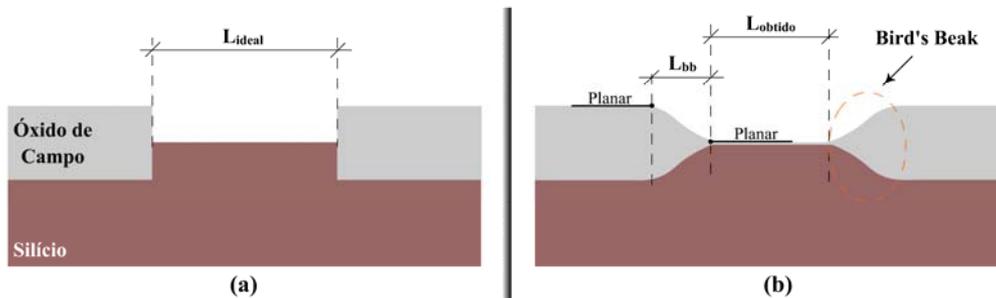
Todas as amostras foram cortadas perpendicularmente às linhas formadas pelo padrão da máscara M2 de  $50\mu\text{m}$ , a fim de analisar a invasão lateral do óxido de campo.

A Figura 5.12 mostra esquematicamente o corte realizado nas amostras, a região de interesse que foi fotografada pelo microscópio eletrônico e a localização do efeito “bico de pássaro” e seu comprimento ( $L_{BB}$ ).



**Fig. 5.12 – Esquema de corte das lâminas para a observação por microscópio eletrônico do comprimento do efeito “bico de pássaro” nas estruturas.**

Levou-se em consideração na regra utilizada para a medição do efeito “bico de pássaro”, os pontos onde o óxido de campo deixa de ser planar, isto é, do início da curvatura característica da invasão sob o nitreto ao ponto onde novamente a estrutura se torna plana ou os pontos onde, a partir dali, o óxido de campo ou a área ativa passam a ter planaridade. A Figura 5.13 mostra o esquema de medição utilizado.



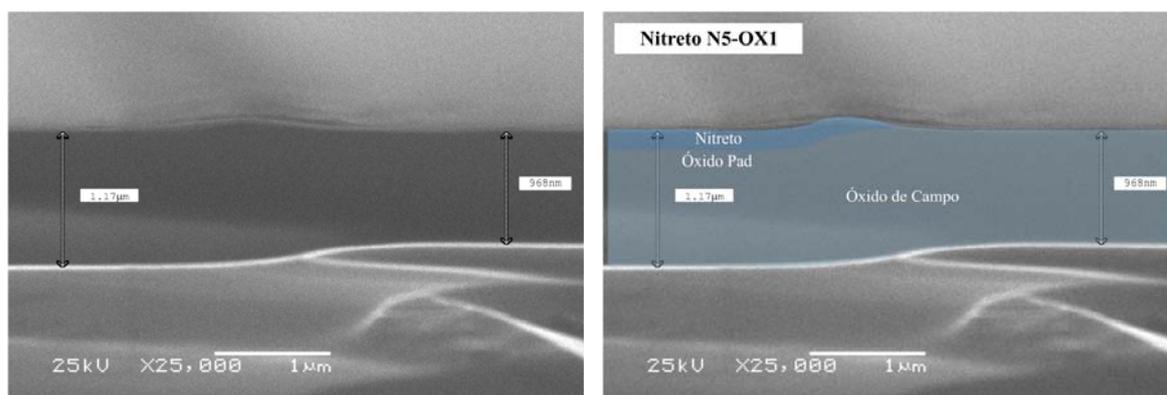
**Fig. 5.13 – (a) Comprimento da área ativa sem invasão lateral do óxido de campo ( $L_{ideal}$ ), e (b) perfil obtido com a isolamento LOCOS ( $L_{obtido}$ ), com o comprimento do efeito “bico de pássaro” ( $L_{bb}$ ) sendo medido entre a área plana da região ativa e do óxido de campo.**

Fotos de microscópio eletrônico de varredura (SEM) em corte transversal do padrão da estrutura  $SiN_x/SiO_{2-Pad}/Si$  após a etapa de oxidação úmida de campo foram obtidas para cada nitreto depositado e são apresentadas nos próximos capítulos.

### 5.2.1 Estruturas LOCOS com Nitreto N5

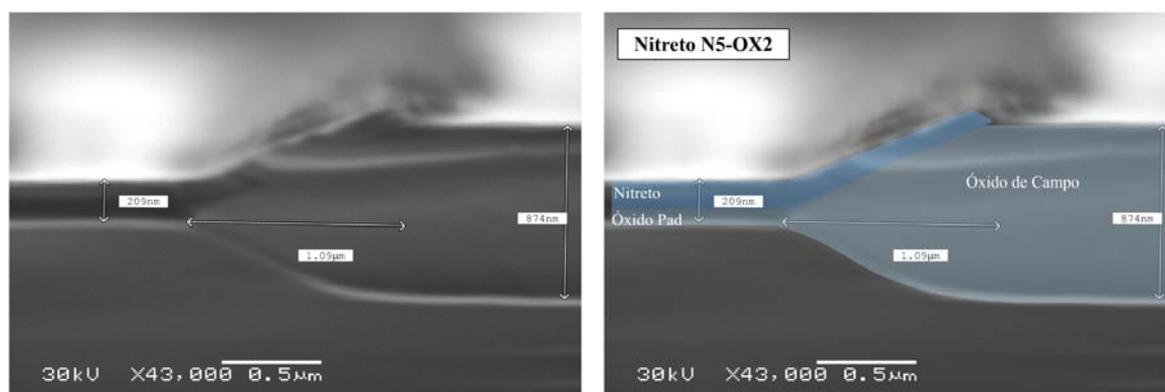
O nitreto N5 é a amostra mais rica em silício e menos poroso que os nitretos N10 e N20. Mas, ao contrário do nitreto N2.5, mostrou um bom desempenho na proteção das áreas selecionadas com óxidos “almofada” maiores que 50nm.

Na Figura 5.14 é apresentada a imagem de microscópio eletrônico de uma amostra com deposição de 200nm (em média) de nitreto N5 sobre óxido “almofada” OX1 de 27nm, após oxidação úmida de campo para crescimento de aproximadamente  $0,75\mu m$  de  $SiO_2$ . Observa-se que o nitreto resistiu a oxidação úmida de campo, isto é, não foi danificado pela alta temperatura como verificado com as amostras de nitreto N2.5. Mas, não coibiu a oxidação nas áreas em que estava presente. A oxidação por toda a amostra pode ser notada na imagem, onde é mostrado o ponto de interseção entre nitreto/óxido de campo. A diferença entre as espessuras dos materiais foi aproximadamente igual a espessura do nitreto (200nm), evidenciando a oxidação tanto das áreas expostas do substrato de silício quanto das áreas que estavam “protegidas” pelo nitreto.



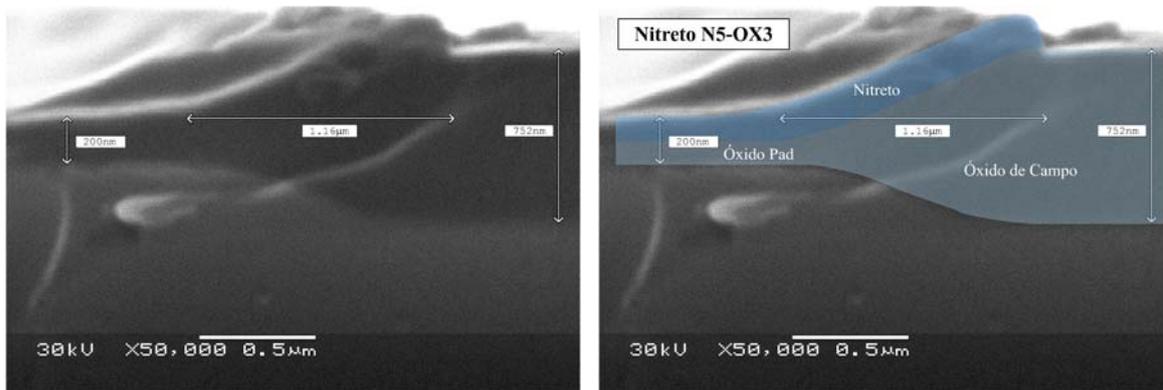
**Fig. 5.14 – Imagem SEM de amostra com nitreto N5 depositado sobre óxido OX1 por ECR-CVD. Esquerda, a imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.**

Em outra relação de espessuras testada com o nitreto N5, foram depositados 110nm deste nitreto sobre óxido “almofada” OX2 de 68nm. Ao contrário da amostra anterior, o nitreto resistiu a alta temperatura da oxidação úmida de campo e não permitiu o crescimento do óxido sobre as áreas onde este estava presente. O efeito “bico de pássaro” observado sob o nitreto foi de 1,09µm, conforme mostrada na Figura 5.15.



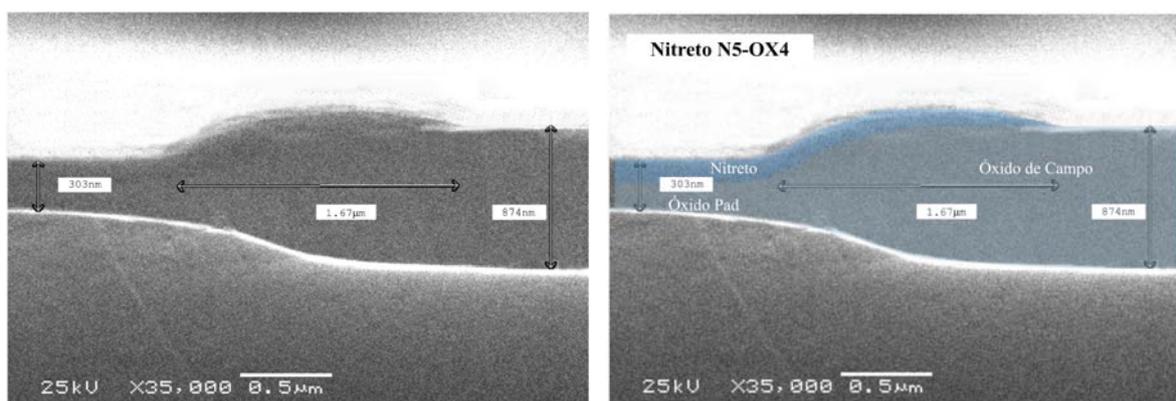
**Fig. 5.15 – Imagem SEM de amostra com nitreto N5 depositado sobre óxido OX2 por ECR-CVD. Esquerda, a imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.**

A Figura 5.16 mostra a estrutura LOCOS formada com 130nm de nitreto N5 depositados sobre óxido “almofada” OX3 de 102nm de espessura. Esta amostra também mostrou uma boa resistência por parte do nitreto à alta temperatura usada no crescimento do óxido. O efeito “bico de pássaro” observado nesta amostra aumentou um pouco em relação a amostra anterior, sendo de 1,16µm.



**Fig. 5.16 – Imagem SEM de amostra com nitreto N5 depositado sobre óxido OX3 por ECR-CVD. Esquerda, a imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.**

Na última relação de espessuras testada com o nitreto N5, foram depositados 135nm deste nitreto sobre óxido “almofada” OX4 de 125nm. As resistências à alta temperatura e ao crescimento do óxido se mantiveram semelhantes das amostras anteriores. Entretanto, o efeito “bico de pássaro” observado foi maior que o das amostras anteriores utilizando este nitreto, alcançando a dimensão de 1,67µm de comprimento, conforme mostra a Figura 5.17.

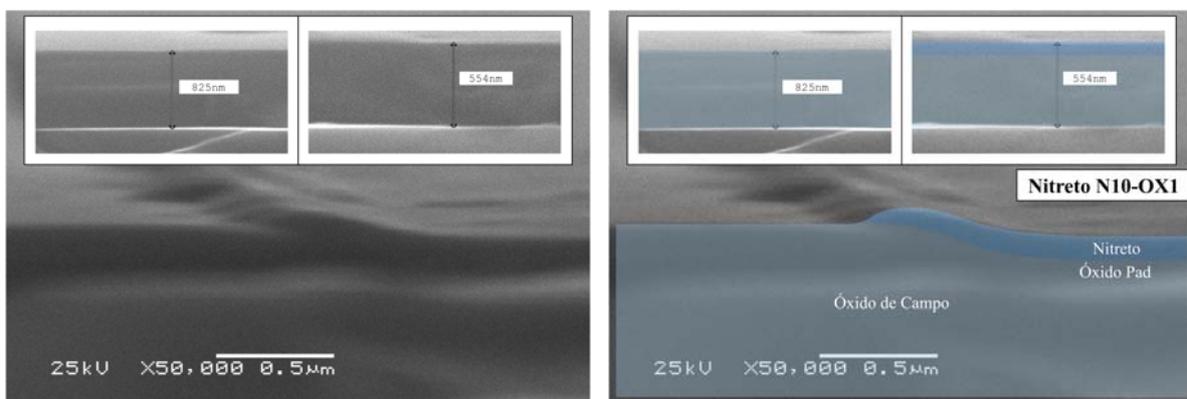


**Fig. 5.17 – Imagem SEM de amostra com nitreto N5 depositado sobre óxido OX4 por ECR-CVD. Esquerda, a imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.**

## 5.2.2 Estruturas LOCOS com Nitreto N10

O nitreto N10 pode ser considerado o nitreto intermediário dentre os estudados. Por ser mais rico em nitrogênio, é mais poroso que os nitretos N2.5 e N5 e menos poroso e menos rico em nitrogênio que o nitreto N20. Estes nitretos mostraram um bom desempenho na proteção das áreas selecionadas com óxidos “almofada” entre 50nm e 80nm.

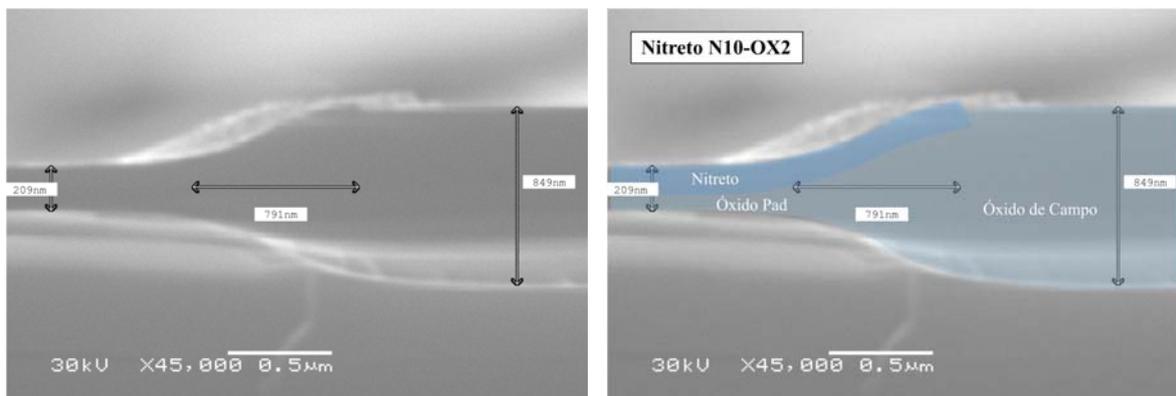
A Figura 5.18 mostra uma foto de microscópio eletrônico de uma amostra com deposição de 213nm (em média) de nitreto N10 sobre óxido “almofada” OX1, de 27nm, após oxidação úmida de campo para crescimento de aproximadamente  $0,75\mu\text{m}$  de  $\text{SiO}_2$ . Observa-se que o nitreto não resistiu a oxidação úmida de campo, isto é, não coibiu a oxidação nas áreas em que estava presente. A oxidação por toda a amostra é evidenciada através das fotos menores localizadas na parte superior da foto principal onde pode ser notada a diferença entre espessuras de dois pontos diferentes da amostra. A foto principal mostra o ponto de interseção entre nitreto/óxido de campo.



**Fig. 5.18 – Imagens SEM de amostra com nitreto N10 depositado sobre óxido OX1 por ECR-CVD. Esquerda, as imagens originais e à direita, as imagens tratadas graficamente.**

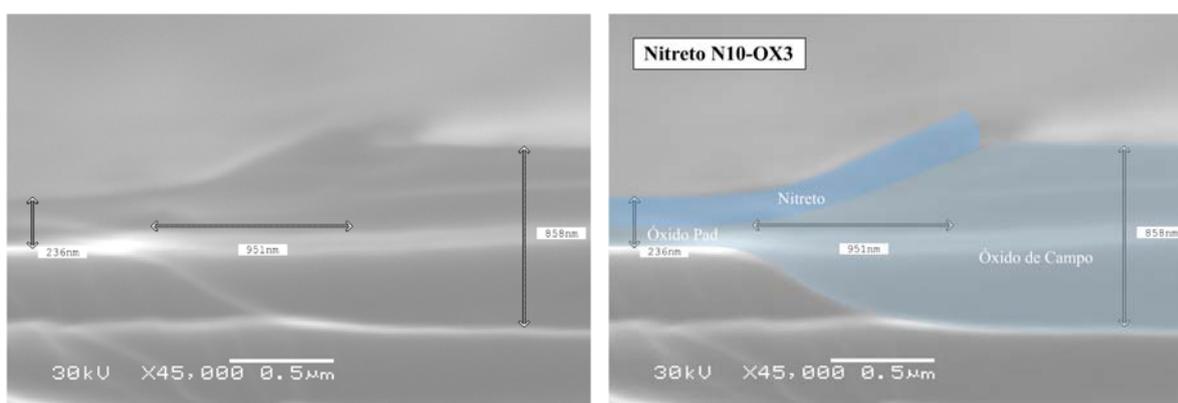
Em outra relação de espessuras testada com o nitreto N10, foram depositados 120nm deste nitreto sobre óxido “almofada” OX2 de 68nm. O nitreto N10 mostrou-se eficiente como máscara contra a oxidação nas áreas onde estava presente.

O efeito “bico de pássaro” foi o menor obtido neste trabalho dentre as estruturas fabricadas usando a camada de óxido “almofada”. Seu comprimento foi de 791nm, conforme mostra a Figura 5.19.



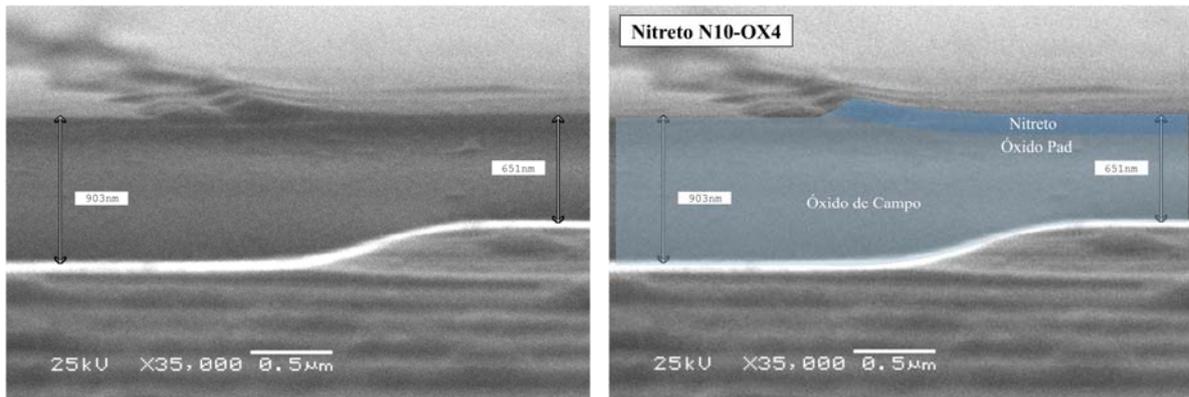
**Fig. 5.19 – Imagem SEM de amostra com nitreto N10 depositado sobre óxido OX2 por ECR-CVD. Esquerda, a imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.**

A Figura 5.20 mostra as imagens SEM de estrutura LOCOS fabricada usando 139nm de nitreto N10 depositados sobre óxido “almofada” OX3 de 102nm de espessura, aproximadamente. O nitreto também apresentou uma boa resistência à alta temperatura e ao crescimento do óxido de campo nesta relação de espessuras. O efeito “bico de pássaro” aumentou em relação a amostra anterior para 951nm.



**Fig. 5.20 – Imagem SEM de amostra com nitreto N10 depositado sobre óxido OX3 por ECR-CVD. Esquerda, a imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.**

Na relação de espessuras final testada com o nitreto N10, foram depositados 150nm deste nitreto sobre óxido “almofada” OX4 de 125nm. Com esta relação de espessuras, não houve resistência por parte do nitreto, ocorrendo o crescimento do óxido nas regiões protegidas. A Figura 5.21 mostra as imagens SEM do ponto de interseção do nitreto/óxido de campo desta estrutura LOCOS.



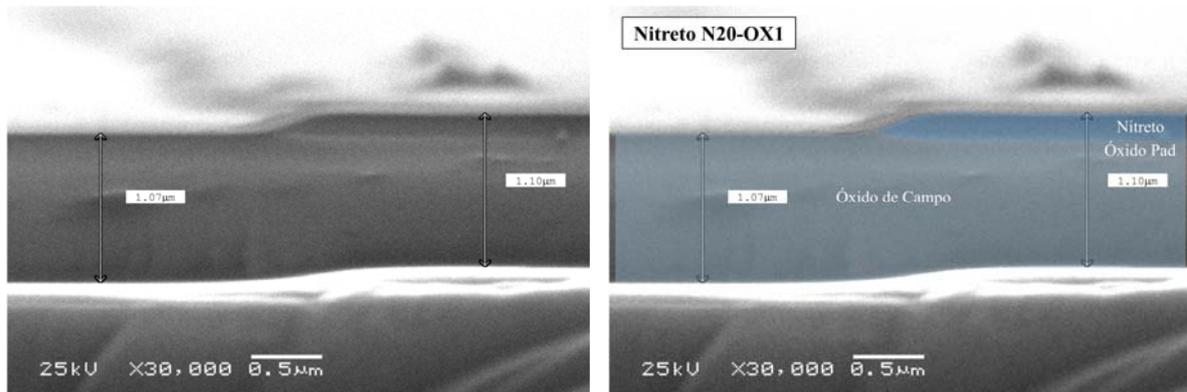
**Fig. 5.21 – Imagem SEM de amostra com nitreto N10 depositado sobre óxido OX4 por ECR-CVD. Esquerda, a imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.**

### 5.2.3 Estruturas LOCOS com Nitreto N20

O nitreto N20 é o mais rico em nitrogênio, conseqüentemente, com a maior concentração de hidrogênio com ligações N-H que tornam o nitreto mais poroso, entre todas as amostradas de nitretos estudados. Este nitreto mostrou um desempenho semelhante ao N10 no que diz respeito à proteção das áreas selecionadas, utilizando óxidos “almofada” entre 50nm e 100nm aproximadamente. Mas, não apresentou a capacidade em coibir a invasão lateral do óxido de campo. O nitreto N10 mostrou um resultado melhor neste quesito, ao passo que o nitreto N20 apresentou muita deficiência, mostrando a formação de grandes bicos de pássaro.

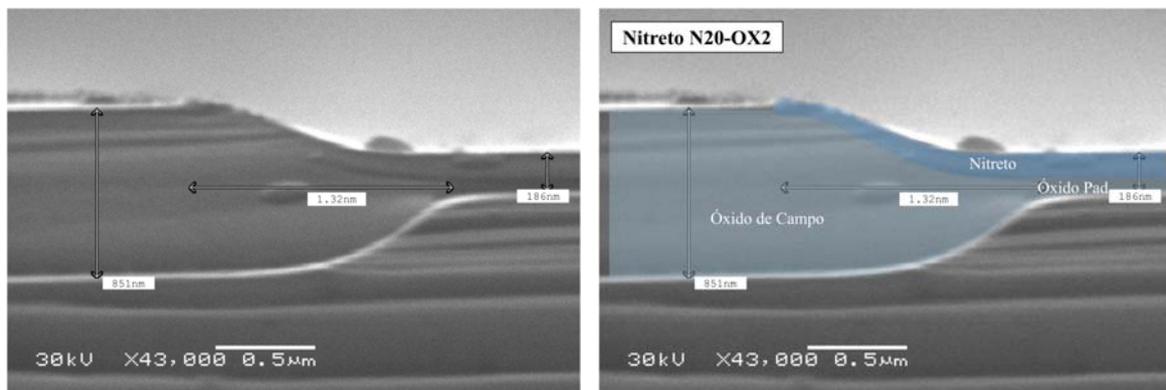
A Figura 5.22 mostra a foto de microscópio eletrônico de uma amostra com deposição de 215nm de nitreto N20 sobre óxido “almofada” OX1 de 27nm, após oxidação úmida de campo para crescimento de aproximadamente 0,75µm de SiO<sub>2</sub>. Observa-se que o nitreto N20 resistiu a oxidação úmida de campo, mas não coibiu a oxidação nas áreas em que este estava presente. Todos os outros nitretos testados com esta relação de espessuras mostraram mesmas

características. A oxidação por toda a amostra pode ser notada nesta imagem, onde é mostrado o ponto de interseção da estrutura nitreto/óxido de campo.



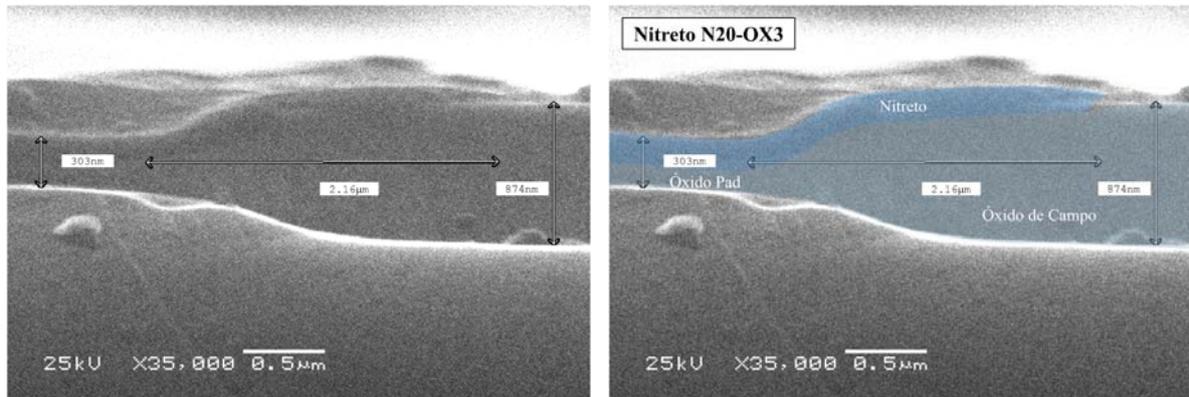
**Fig. 5.22 – Imagem SEM de amostra com nitreto N20 depositado sobre óxido OX1 por ECR-CVD. Esquerda, imagem original e a direita, imagem tratada graficamente.**

Na segunda relação de espessuras testada com o nitreto N20, foram depositados 120nm deste nitreto sobre óxido “almofada” OX2 de 68nm. O nitreto resistiu a alta temperatura da oxidação úmida de campo e não permitiu o crescimento do óxido sob as áreas onde este estava presente. O efeito “bico de pássaro” observado sob a camada de nitreto foi bastante considerável de 1,32µm, conforme mostra a Figura 5.23.



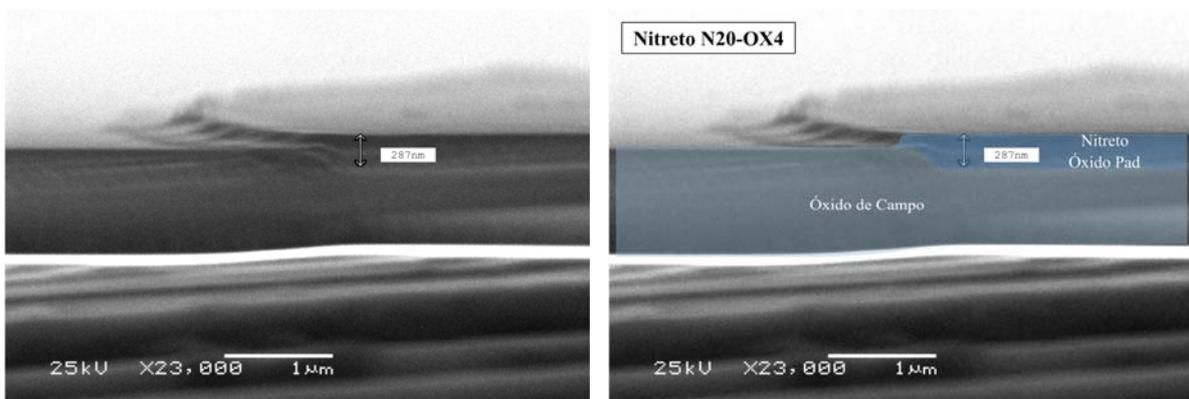
**Fig. 5.23 – Imagem SEM de amostra com nitreto N20 depositado sobre óxido OX2 por ECR-CVD. Esquerda, imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.**

A Figura 5.24 mostra a imagem de microscopia eletrônica da amostra de 130nm de nitreto N5 depositados sobre óxido “almofada” OX3 de 102nm de espessura. Esta amostra também mostrou a existência de resistência por parte do nitreto à alta temperatura e ao crescimento do óxido nas regiões protegidas, mas o efeito “bico de pássaro” aumentou substancialmente para 2,16 $\mu$ m.



**Fig. 5.24 – Imagens SEM de amostra com nitreto N20 depositado sobre óxido OX3 por ECR-CVD. Esquerda, a imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.**

Na última relação de espessuras testada com o nitreto N20, as amostras foram depositadas com 150nm deste nitreto sobre óxido “almofada” OX4 de 125nm. Esta amostra não mostrou resistência a oxidação por parte do nitreto, conforme mostra a Figura 5.25.



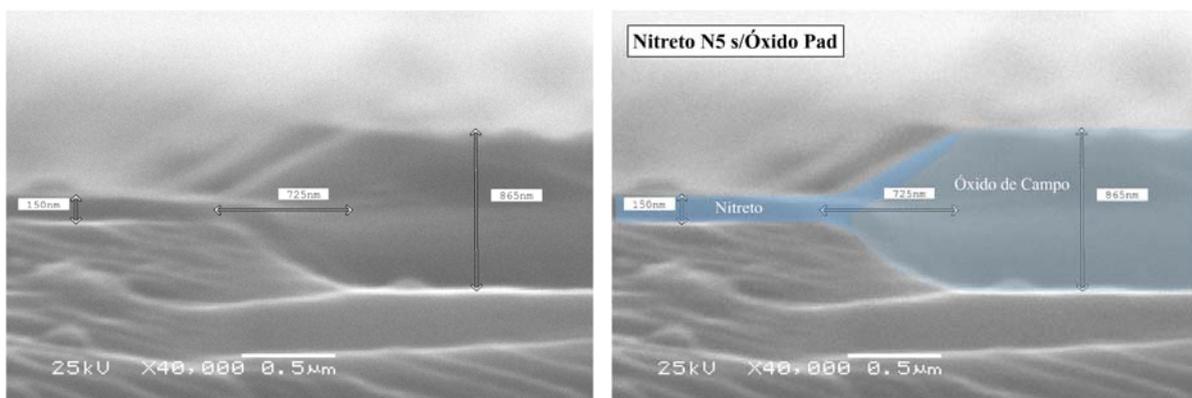
**Fig. 5.25 – Imagem SEM de amostra com nitreto N20 depositado sobre óxido OX4 por ECR-CVD. Esquerda, a imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.**

## 5.2.4 Estruturas LOCOS sem a camada de Óxido “Almofada”

Conforme resultados mostrados nos itens anteriores, o birds beak é uma das limitações da tecnologia de isolamento LOCOS, para a aplicação em CMOS de tecnologias mais avançadas, pois ele reduz apreciavelmente as áreas da região ativa. Tendo em vista este problema e as boas características mostradas pelos nitretos depositados por ECR-CVD, estudamos a possibilidade de empregar estes nitretos na formação de estruturas de isolamento sem a necessidade de utilizar a camada de óxido “almofada”. Estes experimentos foram realizados com os nitretos N5, N10 e N20 e os resultados obtidos descritos nos itens abaixo.

### 5.2.4.1 Nitreto N5 diretamente em Si

Conforme mencionado anteriormente, o nitreto N5 é o mais rico em silício e menos poroso que os nitretos N10 e N20. Como nos processos utilizando óxido “almofada”, esta característica não interferiu no bom desempenho na proteção das áreas selecionadas. Conforme esperávamos, devido as características dos nitretos ECR-CVD serem bem diferentes dos nitretos depositados por LPCVD, a ausência do óxido “almofada” permitiu a obtenção de estruturas LOCOS com o *Bird's Beak* formado no crescimento do óxido de campo de menor comprimento em comparação com as estruturas obtidas usando o óxido “almofada”. O *Bird's Beak* observados para este nitreto N5 foi de 725nm de comprimento.

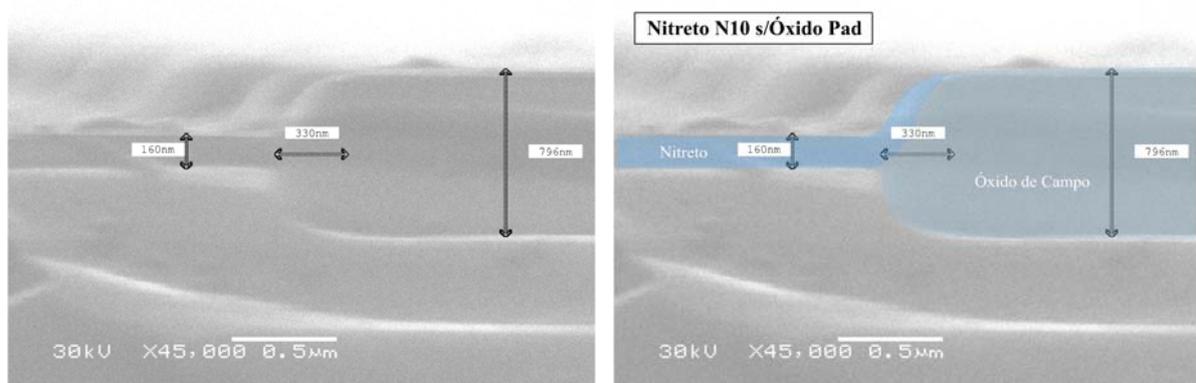


**Fig. 5.26 – Imagem SEM de amostra com nitreto N5 depositado diretamente sobre Silício por ECR-CVD. Esquerda, a imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.**

A Figura 5.26 mostra a imagem SEM de microscópio eletrônico de uma amostra com deposição de 150nm de nitreto N5, após oxidação úmida de campo para crescimento de aproximadamente 0,75 $\mu$ m de SiO<sub>2</sub>. Observa-se que além de menor comprimento do *Bird's Beak*, o nitreto resistiu bem à oxidação úmida de campo, protegendo as áreas selecionadas.

#### 5.2.4.2 Nitreto N10 diretamente em Si

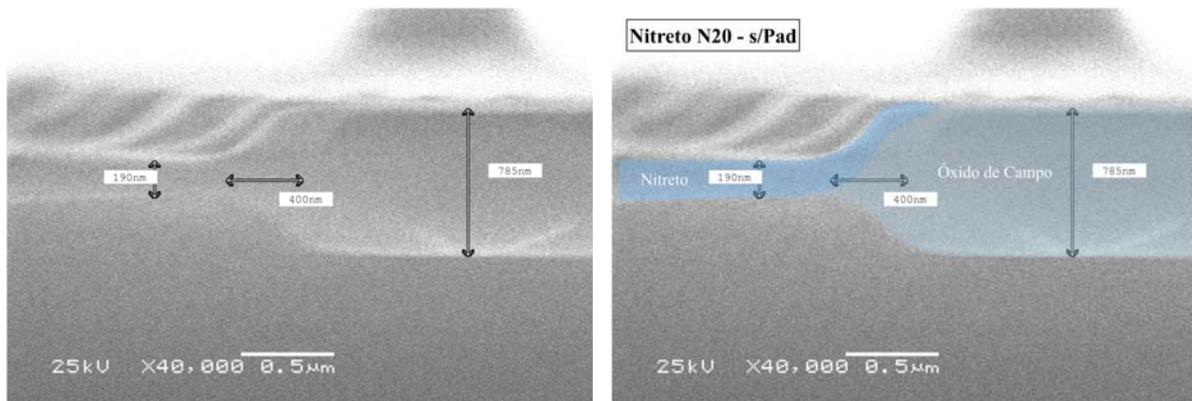
O Nitreto N10 foi dentre os nitretos estudados, o que apresentou o menor comprimento do *Bird's Beak* na obtenção de estruturas LOCOS com a utilização da camada de óxido “almofada”. Este desempenho se repetiu também fazendo a deposição deste nitreto diretamente no substrato de silício. A invasão lateral sob o nitreto foi de 330nm, conforme mostra a Figura 5.27. Esta dimensão do *Bird's Beak* foi a menor observada dentre todas as estruturas estudadas, com e sem a camada de óxido “almofada”.



**Fig. 5.27 – Imagem SEM de amostra com nitreto N10 depositado diretamente sobre Silício por ECR-CVD. Esquerda, a imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.**

### 5.2.4.3 Nitreto N20 diretamente em Si

O nitreto N20 também apresentou um ótimo desempenho sem a camada de óxido “almofada”, com o comprimento do Bird’s Beak muito próximo ao do obtido com o nitreto N10. O comprimento da invasão lateral foi de 400nm, conforme mostra a Figura 5.28.



**Fig. 5.28 – Imagem SEM de amostra com nitreto N20 depositado diretamente sobre Silício por ECR-CVD. Esquerda, a imagem original e a direita, a imagem tratada graficamente.**

## 5.3 Resumo dos Resultados das Estruturas LOCOS Estudadas

A Tabela 5.5 resume os resultados da estrutura LOCOS estudadas utilizando diferentes tipos de nitretos e relações de espessuras entre o nitreto e o óxido “almofada”. Analisando somente em termos da dimensão do efeito “bico de pássaro”, o melhor nitreto para a estrutura LOCOS, independente da relação de espessuras, é o **nitreto N10**, pois estes apresentaram *Bird’s Beak* de comprimentos menores que os observados com nitretos N5 ou N20. Os melhores resultados foram observados na seqüência N10, N5 e N20, sendo o pior de todos o nitreto N2,5.

**Tabela 5.5 - Relação de comprimentos do *Bird's Beak* observados em cada nitreto.**

<b>Nitreto</b>	<b>Óxido “almofada”</b>	<b>SiO2 (nm)</b>	<b>Si3N4 (nm)</b>	<b>Bird's Beak (nm)</b>
<b>N5</b>	OX1	27	200	Oxidou
<b>N5</b>	OX2	68	135	1080
<b>N5</b>	OX3	102	130	1160
<b>N5</b>	OX4	124	110	1670
<b>N5</b>	S/Pad	0	150	725
<b>N10</b>	OX1	27	213	Oxidou
<b>N10</b>	OX2	68	120	791
<b>N10</b>	OX3	102	150	951
<b>N10</b>	OX4	124	139	Oxidou
<b>N10</b>	S/Pad	0	150	330
<b>N20</b>	OX1	27	215	Oxidou
<b>N20</b>	OX2	68	120	1320
<b>N20</b>	OX3	102	150	2160
<b>N20</b>	OX4	124	130	Oxidou
<b>N20</b>	S/Pad	0	180	400

## 6. CONCLUSÕES

### 6.1 Conclusões

O objetivo desta dissertação consistiu no estudo dos isolantes de nitreto de silício ( $\text{SiN}_x$ ) obtidos por RP/RTCVD e ECR-CVD para aplicação na tecnologia de isolamento LOCOS. Os nitretos comumente utilizados para isso são os nitretos depositados pela técnica LPCVD. A motivação para utilização desses nitretos residuiu no fato de que na ocasião não dispúnhamos do equipamento para deposição de nitretos LPCVD, mas tínhamos a disponibilidade do RP/RTCVD e ECR-CVD. Nestes equipamentos as deposições são efetuadas a temperatura ambiente e em vista disso, os filmes obtidos apresentam em princípio menor tensão mecânica que os filmes de nitretos obtidos a altas temperaturas por LPCVD.

Os filmes de nitretos estudados foram depositados a temperatura ambiente, a baixa pressão (5mTorr), com fluxos de gás de  $\text{N}_2$  de 2.5, 5, 10 e 20sccm, com fluxos de gases de  $\text{SiH}_4$  e Ar, fixos de 200 sccm e 20 sccm, respectivamente, e potência de microondas de 1000W em substratos de  $\text{SiO}_2\text{-Pad/Si}$  e Si. Para analisar as características físicas de cada nitreto de silício foram fabricadas as estruturas de  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2\text{-Pad/Si}$ .

Os estudos com os nitretos depositados por RP/RTCVD foram deixados logo nos inícios dos trabalhos desta dissertação, pois estes não apresentaram resultados satisfatórios, em consequência da existência de vazamentos no sistema de vácuo do equipamento e este problema não ter sido identificado a tempo para que possibilitasse a continuidade dos trabalhos. Os filmes obtidos nesta etapa foram analisados por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), elipsometria, tempos de ataque em solução *Buffer* de HF e por espectroscopia de dispersão de energia (EDS), e os resultados foram de que estes nitretos apresentavam forte presença de  $\text{SiO}_2$  em sua composição, tratando-se portanto de  $\text{SiNO}_x$  (Oxinitretos), que não possuem características necessárias para utilização na tecnologia de isolamento LOCOS.

Com relação aos filmes de nitreto depositados por ECR-CVD, podemos resumir os seus resultados como seguem:

#### **Análises por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR):**

Trocas de posição do pico principal das ligações Si-N, das ligações N-H e das ligações Si-N (modo de vibração stretching), relacionadas com os fluxos de N<sub>2</sub> utilizados na mistura de gases. O aumento do fluxo de N<sub>2</sub> gerou um deslocamento positivo na posição de pico principal (de 833 a 864 para um fluxo de N<sub>2</sub> de 2,5 a 20sccm), mostrando um aumento na incorporação de Hidrogênio, evidenciada com os tempos de ataque em *Buffer* de HF. Uma maior incorporação de Hidrogênio resulta em um filme mais poroso e conseqüentemente com menor geração de tensão. Com isso, os filmes ricos em Nitrogênio (N5, N10 e N20) tiveram bom desempenho frente aos crescimentos de óxido de campo (1000°C), dentre as relações de espessuras testadas. O aumento da incorporação de Hidrogênio devido ao aumento do fluxo de gás de Nitrogênio na deposição do Nitreto está relacionado com o alto grau de dissociação de moléculas de gás de silana sob as condições de altas potências de descarga em plasmas de ECR, rico em Nitrogênio, que permite uma alta incorporação de ligações N-H e baixa incorporação de ligações Si-H nos filmes depositados.

#### **Medidas de Elipsometria:**

Foram obtidos os índices de refração entre 1.88 e 2.48 e as espessuras entre 110nm e 215nm. Com estes valores de espessura e com os tempos de ataque em *Buffer* de HF, foram determinadas as taxas de deposição de 9.6 a 11.1 nm/min e taxas corrosão de 2 a 86 nm/min. Estes resultados evidenciam que o fluxo de N<sub>2</sub> utilizado na mistura de gases para a deposição do nitreto faz com que os filmes obtidos tenham maior ou menor porosidade, isto é, com o aumento do fluxo de N<sub>2</sub> temos um aumento da porosidade e conseqüentemente uma diminuição da geração de tensão nos filmes.

#### **Estrutura LOCOS:**

O processo LOCOS, com etapas seqüenciais de fotolitografia e oxidação térmica, foi executado obtendo as estruturas de SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>2-Pad</sub>/Si e SiN<sub>x</sub>/Si utilizando os nitretos com cada uma das composições estudadas.

Análises de microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura (SEM) foram utilizadas para investigar a resistência de cada nitreto a oxidação térmica, executada sob altas temperaturas (1000°C). Os resultados mostraram que, em geral, isolantes de SiN<sub>x</sub> executados com fluxo de gás de N<sub>2</sub> maiores que 5.0 sccm apresentam alta qualidade no que diz respeito à proteção contra a oxidação das áreas onde estão presentes.

Através de análises de fotos SEM foi possível obter os comprimentos de *Bird's Beak* das estruturas LOCOS obtidas, que variaram de 330 a 2160nm. Estas dimensões são comparáveis com os *Bird's Beak* observados com os nitretos LPCVD. A menor invasão lateral por parte do óxido de campo obtida dentre os nitretos estudados foi do nitreto depositado com fluxo de N<sub>2</sub> de 10 sccm (N10), tanto com e sem a camada de óxido de “almofada” sob o nitreto.

Em geral, pode-se concluir que os resultados apresentados indicam que os nitretos estudados podem ser utilizados na tecnologia de isolamento LOCOS, conseqüentemente, na fabricação de dispositivos CMOS, em especial o Nitreto N10, depositado com fluxo de N<sub>2</sub> de 10 sccm.

## 6.2 Publicações

1. M. A. Pereira, J. A. Diniz, I. Doi and J. W. Swart; Silicon Nitride Deposited by ECR-CVD at Room-Temperature for LOCOS Isolation Technology; Applied Surface Science 212/213, 388-392(2003).
2. M. A. Pereira, J. A. Diniz, I. Doi and J. W. Swart; LOCOS Isolation Made by Silicon Nitride ECR Plasma Deposition at Room-Temperature; Proceedings of the 17<sup>th</sup> International Symposium on Microelectronics Technology and Devices – SBMicro 2002, pp. 373-380, Proc. vol. 2002-8 by The Electrochem. Soc, ISBN 1-56677-328-8; Porto Alegre, RS, Brazil, September 9-14, 2002

3. M. A. Pereira, J. A. Diniz, I. Doi and J. W. Swart; LOCOS Isolation Made by Silicon Nitride ECR Plasma Deposition at Room-Temperature; Activity Report Brazilian Synchrotron Light Laboratory, Vol.1, pp. 273-280, Campinas, SP, Brazil, 2003.

### 6.3 Trabalhos Futuros

Com a evolução deste trabalho, na medida em que os objetivos propostos foram sendo atingidos, sempre houve uma convergência dos estudos na direção da minimização do *Bird's Beak* e em paralelo pequenas experiências para medir as possibilidades de se executar técnicas de isolamento mais modernas, principalmente a técnica STI.

No que se refere ao *Bird's Beak*, os resultados das deposições de nitretos por ECR-CVD sem a camada de óxido “almofada” ( $\text{SiO}_{2\text{pad}}$ ) foram animadores e devem ser estudados com maior profundidade. Uma análise da superfície do substrato de Silício após a deposição/retirada da camada de nitreto constitui um dos pontos essenciais, pois um dos obstáculos para a não utilização da camada de óxido “almofada” são os defeitos gerados nesta interface decorrentes dos diferentes coeficientes de dilatação Si/SiN<sub>x</sub>.

Para estudos de técnicas de isolamento mais modernas, o equipamento ECR mostrou-se capaz de efetuar processos de deposições de óxido “almofada”, nitreto de silício e corrosão de silício, etapas necessárias para a tecnologia STI, atualmente empregada. Os recursos deste equipamento são suficientes para estudos preliminares (análise das características e propriedades) da técnica de isolamento STI, baseadas na corrosão do substrato de silício.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Wolf; *Silicon Processing for the VLSI Era. V.2 – Process Integration*. Lattice Press, Sunset Beach, CA, 1990.
- [2] J. R. Davis, k. J. Reeson, P. L. F. Hemment and C. D. March; *High performance SOI-CMOS transistors in oxygen-implanted silicon without epitaxy*. IEEE Electron Dev. Letts. EDL-8(7), 291-293 (1987).
- [3] E. Kooi and J. A. Appels; in *Semiconductor Silicon*. The Electrochemical Society Proc. PV73-1, p.860 (1973).
- [4] J. A. Appels, E. Kooi, M. M. Paffen, J. J. H. Schatorjé and W. H. C. G. Verkuijlen; *Local oxidation of silicon and its application in semiconductor-device technology*. Philips Res. Repts. 25, 118-132 (1970).
- [5] S. Wolf; *A review of IC isolation technologies – part 4*. Solid State Technol. 35(10), 53-61 (1992).
- [6] J. A. Appels and M. M. Paffen; *Local oxidation of silicon: new technological aspects*. Philips Res. Repts 26, 157-165 (1971).
- [7] E. Kooi, J. G. van Lierop, W. H. C. G. Verkuijlen and R. de Werdt; *LOCOS devices*. Philips Res. Repts. 26, 166-180 (1971).
- [8] Y. Tamaki, S. Isomae, S. Mizuo and H. Higuchi; *Evaluation of dislocation generation at  $Si_3N_4$  film edge on silicon substrates by selective oxidation*. J. Electrochem. Soc., 128, 644 (1982).
- [9] I. Yamamoto, N. Kasai and S. Nishimoto; *Effect of low-dose ion implantation on the stress of low-pressure chemical vapor deposited silicon nitride films*. Jpn J. Appl. Phys. Pt 1, 37 (3B), 1256-1259 (1998).
- [10] J. L. Fay, J. Beluch, B. Despax, M. Bafleur and G. Sarrabayrouse; *Reduction of the parasitic charge generation during silicon nitride deposition in a LOCOS isolation without field implant*. Microelectron. Reliab. 40 (4-5), 593-596 (2000).
- [11] J. L. Fay, J. Beluch, L. Allirand, D. Brosset, B. Despax, M. Bafleur and G. Sarrabayrouse; *Comprehensive analysis of an isolation area obtained by local oxidation of silicon without field implant*. Jpn. J. Appl. Phys. Pt 1, 38, 5012-5017 (1999).

- [12] J. L. Fay, J. Beluch, B. Despax and G. Sarabayrouse; *Feasibility of an isolation by local oxidation of silicon without field implant*. Solid State Electron. 45(8), 1257-1263 (2001).
- [13] V. I. Belyi, L. L. Vasilyeva, and A. S. Ginovker; *Silicon Nitride in Electronics*, Elsevier Science, Amsterdam, 1988.
- [14] J. C. -H Hui, T. -Y. Chiu, S. -W. S. Wong, and W. G. Oldhan; *Sealed-interface local oxidation technology*. IEEE Electron Dev. ED-29(4), 554-561 (1982).
- [15] D. R. Craven and J. B. Stimmell; *Semiconductor International*, Hune, p.59-61 (1989).
- [16] T. S. Chao, J. Y. Cheng and T. F. Lei; *Inhibition of bird's beak in LOCOS by new buffer N<sub>2</sub>O oxide*. Electron. Lett., 31, 323-324 (1995).
- [17] T. Mizuno, S. Sawada, S. Maeda and S. Shinozaki; *Oxidation rate reduction in the submicrometer LOCOS process*. IEEE Electron Dev. ED-34(11), 2255-2259 (1987).
- [18] N. Shimizu, Y. Naito, Y. Itoh, Y. Shibata, K. Hashimoto, M. Nishio, A. Asai, K. Ohe, H. Unimoto and Y. Hirofuji; *A poly-buffer recessed LOCOS process for 256 Mbit DRAM cells*. IEDM Tech. Dig., 279-282 (1992).
- [19] Y. Han and B. Ma; *Poly buffer layer for sealed MOS*. J. Electrochem. Soc. 334 (1984).
- [20] R. A. Chapman, R. A. Haken, D. A. Bell, C. C. Wei, R. H. Havemann, T. E. Tang, T. C. Hollyway, and R. J. Gale; *An 0.8 μm CMOS technology for high performance logic application*. IEDM Tech.Dig., p.362-365 (1987).
- [21] R. L. Guldi, B. Mckee, G. M. Damminga, C. Y. Young, and M. A. Beals; *Characterization of poly-buffered LOCOS in manufacturing environment*. J. Electrochem. Soc. 136(12), 3815-3821 (1989).
- [22] S-A. Jang, C-S Han, Y-B Kim, and I-S Yeo; *The role of polysilicon film in the suppression of bird's beak in poly-buffered LOCOS*. IEEE Electron Dev. ED-46(2), 433-436 (1999).
- [23] N. Hoshi, S. Kayama, T. Nishihara, J. Aoyama, T. Komatsu, T. Shimada; *1.0μm CMOS process for highly stable tera-ohm polysilicon load 1Mb SRAM..* IEDM Tech. Dig, p.300-303 (1986).
- [24] M. Ghezzi, E. Kaminsky, Y. Nissa-Cohen, P. Frank and R. Saia; *LOPOS: Advanced device isolation for a 0.8 μm CMOS bulk process technology*. J. Electrochem. Soc. 136(7), 1992-1996 (1989).
- [25] P. Deroux-Dauphin and J. -P. Gonchond; *Physical and electrical characterization of a SILO isolation structure*. IEEE Electron Dev. ED-32(11), 2392-2398(1985).

- [26] K. Y. Chiu, J. L. Moll and J. Manoliu; *A bird's beak free local oxidation technology feasible for VLSI circuits fabrication*. IEEE Electron Dev. ED-29(4), 536-540 (1982).
- [27] R. C. Jaeger; *Introduction to Microelectronic Fabrication*. Prentice Hall, New Jersey, 1998.
- [28] K. Saito, N. Chiba, T. Fukuda, K. Suzuki and M. Ohue; *Effects of excited species in electron cyclotron resonance plasma on SiN film resistivity*. Jpn. J. Appl. Phys. Pt 1, 31(4), 1102-1106 (1992).
- [29] S. Y. Shapoval, V. T. Petrashov, O. A. Popov, M. D. Yoder Jr. P. D. Maciel and C .K. C. Lok; *Electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition of large area uniform silicon nitride films*. J. Vac. Sci. Techn., A 9, 3071-3077 (1991).
- [30] S. Sitbon, M. C. Hugon, B. Agius, F. Abel, J. L. Courante and M. Puech; *Low temperature deposition of silicon nitride films by distributed electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition*. J. Va. Sc. Techn., A 13, 2900-2907 (1995).
- [31] S. Dzioba and R. Rousina, *Dielectric thin film deposition by electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition for optoelectronics*. J. Vac. Sci. Techn., B 12, 433-440 (1994).
- [32] S. A. Moshkalyov, J. A. Diniz, J. W. Swart, P. J. Tatsch and M. Machida; *Deposition of silicon nitride by low-pressure electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition in N<sub>2</sub>/Ar/SiH<sub>4</sub>*. J. Vac. Sci. Techn., B15(6), 2682-2687 (1997).
- [33] W. C. Mariano. *Obtenção de filmes finos isolantes de SiO<sub>2</sub> e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por deposição química a fase vapor auxiliada por plasma remoto*. Dissertação de Mestrado. FEEC-UNICAMP, 1996.
- [34] R. L. Jackson, *Chemical Vapor Deposition of SiO<sub>2</sub>*. Sol. St. Techn., 107 (1987).
- [35] S. K. Ghandhi. *VLSI Fabrication Principles*. Wiley-Interscience, New York, 1982.
- [36] Hugh O. Pierson. *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Application*. Noyes Publications, New York, 1992.
- [37] J. D. Plumer, M. D. Deal and P. B. Griffin; *Silicon VLSI Technology – Fundamentals, Practice and Modeling*. Prentice Hall, New Jersey, 2000.
- [38] B. E. Deal and A. S. Grove; *General relationship for the thermal oxidation of silicon*. J. Appl. Phys., 36, 3770-3778 (1965).
- [39] A. S. Grove. *Physics and Technology of Semiconductor Devices*. J. Wiley & Sons Inc., New York, 1967

- [40] C- J. Han and C. R. Helms; *Parallel oxidation mechanism for Si oxidation in dry O<sub>2</sub>*. J. Electrochem. Soc., 134(5), 1297 (1987).
- [41] D. C. Bartle, D. C. Andrews, J. D. Granje, P. G. Harris, A. D. Trigg, D. K. Wickenden; *Plasma enhanced deposition of silicon nitride for use as encapsulant for silicon ion-implanted gallium arsenide*. Vacuum, 34(1-2), 315-320 (1984).
- [42] J. C. Barbour, H. J. Stein, O. A. Popov, M. Yoder and C. A. Outten; *Silicon nitride formation from a silane nitrogen electron-cyclotron resonance plasma*. J. Vac. Sci. Techn., 9(3), 480-484 (1991).
- [43] Mark Madou, *Fundamentals of Microfabrication*, CRC Press, Boca Raton, Fl., 1997.
- [44] R. R. Neli. *Desenvolvimento de micro-estruturas mecânicas sobre silício através da corrosão do substrato pela superfície*. Dissertação de Mestrado. FEEC-UNICAMP, 2002.
- [45] I. K. Naik. *Planar and channel waveguides fabricated by nitrogen ion implantation in fused-silica*; Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, v.460, 1984.
- [46] D. A. P. Bula. *Desenvolvimento e caracterização de filmes finos de óxido de silício e nitreto de silício para fabricação de guias e sensores ópticos*. Tese de Doutorado. EPUSP, 1999.
- [47] L. S. Zambom. *Obtenção de filmes de nitreto de silício por deposição química assistida por plasma acoplado indutivamente*. Tese de Doutorado. EPUSP, 2000.
- [48] W. Kern and V. S. Ban. *Chemical vapor deposition of inorganic thin films*. Academic Press, p.257-329, 1978.
- [49] M. J. C. Bonfim. *Desenvolvimento de um sistema RT/RPCVD para deposição de filmes finos isolantes e metálicos*. Dissertação de Mestrado. FEE/UNICAMP, 1992.
- [50] ECR System, Anelva Corporation, brochure, Japan.
- [51] F. A. Sewell, H. A. R. Wegener and E. T. Lewis; *Charge storage model for variable threshold FET memory element*; Appl.Phys. Lett., 14(2), 45-47 (1969).
- [52] V. J. Kapoor and W. D. Brown. *Silicon Nitride and Silicon Dioxide Thin Insulating Films*. The Electrochem. Soc. Proc. PV94-16, Inc., 1994.

## **ANEXOS**

## ANEXO A: Preparação de Amostras para Microscopia SEM

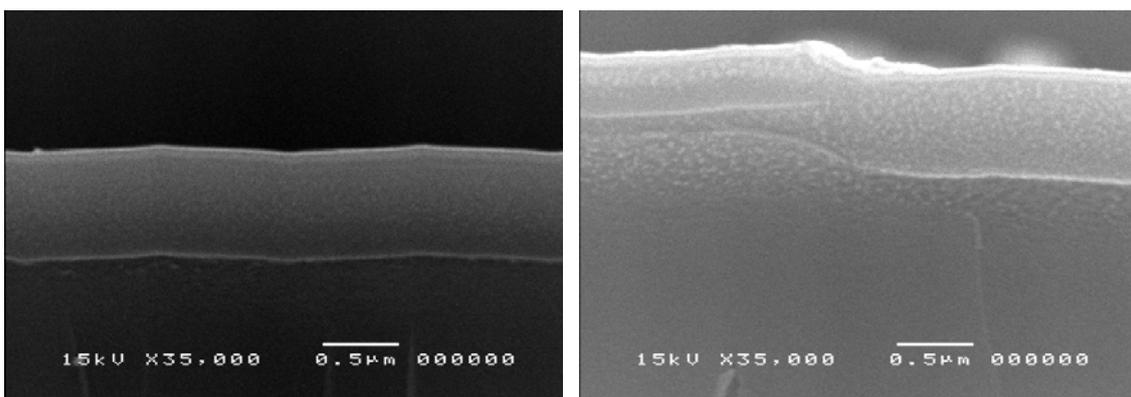
Neste anexo são apresentadas as técnicas utilizadas para preparar as lâminas de silício para obtenção de imagens de microscopia eletrônica de varredura em corte transversal.

Por se tratar de dois isolantes ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), as imagens SEM obtidas (que dependem da condutividade dos elétrons por parte da amostra) são pouco reveladoras, com baixo contraste entre os materiais. O mínimo necessário para que possa analisar as estruturas é com a diferenciação dos isolantes em relação ao substrato de silício, o que nem sempre é uma tarefa fácil. Na tentativa de melhorar a condutividade e conseqüentemente a qualidade das imagens das amostras, foram utilizados vários métodos e procedimentos de corte, detalhados abaixo.

### Melhora da Condutividade das Amostras

#### Cobertura de Ouro

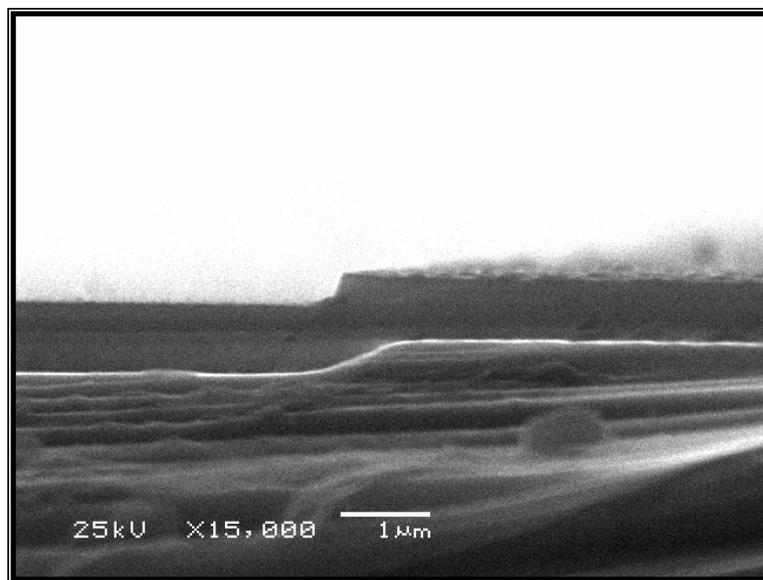
A primeira tentativa de melhorar a qualidade das imagens SEM foi através de Sputtering de ouro, utilizada em diversas amostras. Houve melhora na imagem, mas a dificuldade em identificar os materiais continuou muito grande. A figura A-1 mostra as imagens SEM obtidas antes e após a utilização desta técnica.



**Fig. A-1 – Imagens SEM de uma amostra sem etapa de limpeza após corte.**

#### Fita condutora

A utilização de uma fita de carbono condutora interligando a amostra ao porta amostras metálico formando uma espécie de caminho para os elétrons do microscópio eletrônico foi a melhor saída encontrada para aumentar a diferença de contrastes entre o silício e os isolantes. As melhores imagens obtidas foram utilizando esta técnica. A figura A-2 mostra uma imagem SEM de crescimento de óxido de campo dentro de uma trincheira formada por corrosão realizada em ECR-CVD.



**Fig. A-2 – Imagem SEM de amostra sem etapa de limpeza após corte.**

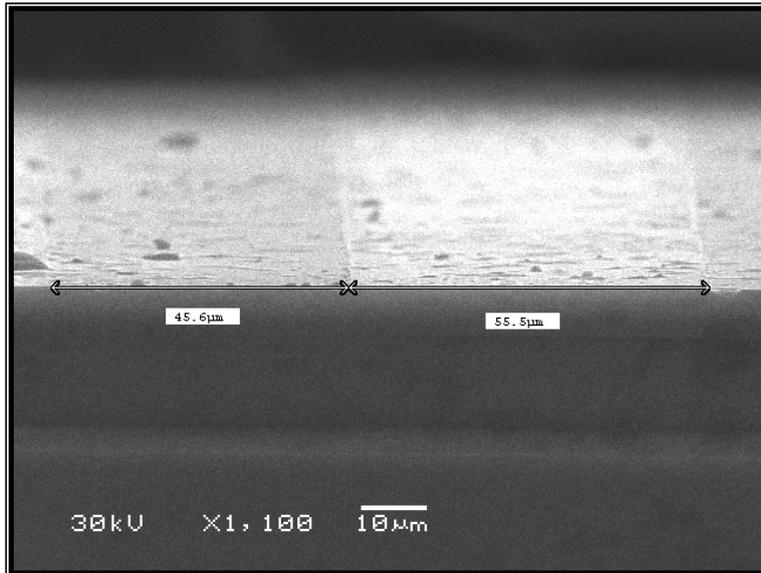
## **Corte das Amostras**

### Corte Convencional

Chamamos de corte convencional da amostra aquele feito pelo atrito de uma caneta com ponta de diamante na parte de trás do substrato. O corte é completo quando o diamante risca toda a espessura da amostra até separá-la. Este tipo de corte na maioria das vezes destrói a borda das estruturas (área de interesse das imagens), o que fez com que tentasse outras formas de corte.

Para amostras onde a borda não é o local de interesse, a clivagem foi feita com caneta

com ponta de diamante. O detalhe importante é a limpeza posterior da lâmina, visto que as partículas de silício geradas durante o corte ficam depositadas na superfície da amostra e podem prejudicar sensivelmente as imagens. A figura A-3 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra sem a realização da limpeza após o corte.



**Fig. A-3 – Imagem SEM de uma amostra sem a etapa de limpeza após corte.**

#### Corte convencional com quebra

Foi realizado também com caneta com ponta de diamante, mas após a clivagem de uma parte da lâmina de modo a formar um guia, a lâmina é forçada pelas extremidades para que se quebre na direção orientada pelo guia. Esta técnica revelou as estruturas nas imagens, mas é necessário algum tempo de procura no microscópio eletrônico por locais onde a quebra não tenha danificado a estrutura e de preferência tenha criado diferenças de profundidade entre os materiais na extremidade transversal.

#### Corte com auxílio de Nitrogênio

Esta outra forma de corte da lâmina foi executada como o corte convencional com quebra, porém com um “dip” em Nitrogênio líquido antes da quebra. Isto permitiu um corte extremamente preciso e retilíneo por toda a amostra. Embora a qualidade do corte tenha sido a

melhor entre todos os métodos utilizados, para o caso específico das estruturas LOCOS construídas com dois isolantes é necessário que em determinados locais o corte não seja totalmente uniforme, já que o contraste dos materiais é melhor definido quando temos diferenças nas profundidades dos materiais.

#### Quebra simples

O corte das amostras através da simples quebra pode também ser utilizado desde que a orientação do substrato de silício seja exatamente perpendicular às linhas de nitreto e óxido de silício que formam a estrutura LOCOS.