



Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação



Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica

Desenvolvimento de Processos de Eletrodos de Porta (TaN e TiN) para Dispositivos MOS

Autor: Lucas Petersen Barbosa Lima

Orientador: Prof. Dr. José Alexandre Diniz

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica. Área de concentração: **Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica.**

Banca Examinadora

Prof. Dr. José Alexandre Diniz (presidente) — DSIF/FEEC/UNICAMP

Prof. Dr. Marcelo Antônio Pavanello — Centro Universitário da FEI

Prof. Dr. Ioshiaki Doi — DMCSI/FEEC/UNICAMP

Campinas – SP
Julho de 2011

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

L628d Lima, Lucas Petersen Barbosa
 Desenvolvimento de processos de eletrodos de porta
 (TaN e TiN) para dispositivos MOS / Lucas Petersen
 Barbosa Lima. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

 Orientador: José Alexandre Diniz.
 Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de
 Computação.

 1. Microeletrônica. 2. Capacitores. 3. Schottky,
 Diodos de barreira de. 4. Dispositivos semicondutores.
 I. Diniz, José Alexandre. II. Universidade Estadual de
 Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de
 Computação. III. Título.

Título em Inglês: Process development of gate electrodes (TiN and TaN) for
MOS devices

Palavras-chave em Inglês: Microelectronics, Capacitors, Schottky barrier diodes,
Semiconductor devices

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Marcelo Antônio Pavanello, Ioshiaki Doi, Leonardo
Breseghello, Peter Jürgen Tasch

Data da defesa: 01-07-2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Elétrica

COMISSÃO JULGADORA - TESE DE MESTRADO

Candidato: Lucas Petersen Barbosa Lima

Data da Defesa: 1 de julho de 2011

Título da Tese: "Desenvolvimento de processos de Eletrodos de porta (TaN e TiN) para dispositivos MOS"

Prof. Dr. José Alexandre Diniz (Presidente):

Prof. Dr. Marcelo Antônio Pavanello:

Prof. Dr. Ioshiaki Doi:

*Dedico este trabalho à meu pai Jovelino,
minha mãe Elizabeth,minha irmã Luiza e
minha companheira Cibeles, por terem me dado apoio,
confiança e incentivo desde o início deste trabalho.*

*Também dedico este trabalho aos
meus avôs Jovelino e Ismael,
e as minhas avós Diva e Adelaide.*

Agradecimentos

- Ao meu orientador, Prof. Dr. José Alexandre Diniz, pela orientação, incentivo, confiança e amizade para a realização deste trabalho;
- Ao Prof. Dr. Ioshiaki Doi, por confiar no meu potencial, pela ajuda nas deposições dos filmes de TiN e TaN e amizade;
- Aos Prof. Dr. Edmundo da Silva Braga e Prof. Dr. Marco Antônio R. Alves pelos ensinamentos, discussões e amizade;
- Ao Prof. Dr. Claudio Radtke, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela execução das medidas e análises de XPS;
- Ao Prof. Dr. Carlos M. Giles A. M. e Dr. Carlos A. P. Leite, do Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas, pela execução das medidas de XRD;
- Ao José Godoy Filho, pelas fotografagens, recozimento e amizade;
- Aos meus amigos e companheiros José Augusto, Jair, Frederico, Juliana, Audrey, Milena, Fábio, Gustavo, Luis Olavo, Angélica, Clóvis, Raluca pela companhia e amizade durante a realização deste trabalho;
- Aos funcionários do laboratório do CCS/Unicamp, que contribuíram diretamente ou indiretamente para realização deste trabalho;
- A Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação (FEEC/UNICAMP), Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica (DSIF/UNICAMP), Centro de Componentes Semicondutores (CCS/UNICAMP) por possibilitar a realização deste trabalho;
- A Capes, Fapesp, CNPq e Namitec pelo apoio financeiro para execução deste trabalho.

Resumo

Filmes de nitreto de titânio (TiN) e nitreto de tântalo (TaN) foram depositados sobre substratos de Si (100) utilizando um sistema de *sputtering* reativo, com diferentes fluxos de N₂ (10–80 sccm) e potência (500–1500W), em ambiente de N₂/Ar. Foram analisadas as influências da mistura gasosa N₂/Ar e potência nas propriedades estruturais e elétricas dos filmes de TiN e TaN, utilizando as técnicas de perfilometria, microscopia de força atômica, 4 pontas, espectroscopia Raman, difração de raios-x e espectroscopia de foto-elétron. As análises físicas e elétricas dos filmes de TiN e TaN demonstram que os filmes são policristalinos, com as orientações preferenciais (311)-(111) e (200)-(111), respectivamente. Os valores das taxas de deposições, resistividades elétricas e tamanho de grão para os filmes de TiN e TaN estão entre 4 e 78 nm/min, 150 e 7500 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ e 0,001 e 0,027 μm^2 , respectivamente. Foram fabricados capacitores MOS e diodos Schottky com eletrodos superiores de TiN e TaN com dielétricos de SiO_xN_y ou SiO₂, e extraídas curvas C-V e I-V destes dispositivos, para extração de parâmetros como tensão de *flat-band* (V_{FB}), densidade de carga efetiva (Q_0/q) e função trabalho do eletrodo superior (W_{F}). As curvas C-V dos capacitores MOS com dielétrico de SiO_xN_y e eletrodo superior de TiN apresentaram valores extraídos de Q_0/q , V_{FB} e W_{F} de 10^{10} cm^{-2} , -0,29 V e 4,65 eV, respectivamente, que são compatíveis com a tecnologia CMOS. As curvas C-V dos capacitores MOS com dielétrico de SiO_xN_y e eletrodo superior de TaN apresentaram valores extraídos de Q_0/q , V_{FB} e W_{F} de 10^{10} cm^{-2} , -1,36 V e 3,81 eV, respectivamente, que não são compatíveis com a tecnologia CMOS. As curvas C-V dos capacitores MOS com dielétrico de SiO₂ e eletrodo superior de TiN apresentaram valores extraídos de Q_0/q , V_{FB} e W_{F} de -10^{10} e -10^{12} cm^{-2} , de -0,12 V e 0,36 V, e, 4,15 eV e 4,43 eV, respectivamente, que são compatíveis com a tecnologia CMOS. As curvas C-V dos capacitores MOS com dielétrico de SiO₂ e eletrodo superior de TaN apresentaram valores extraídos de Q_0/q , V_{FB} e W_{F} de -10^{10} e -10^{12} cm^{-2} , -0,29 V e 0,20 V, e, 4,41 eV e 4,44 eV, respectivamente, que são compatíveis com a tecnologia CMOS. Estes resultados indicam que os filmes de TiN e TaN são compatíveis para serem utilizados em dispositivos da tecnologia MOS.

Palavras-chave: *eletrodos metálicos, dispositivos MOS, nitreto de titânio, nitreto de tântalo.*

Abstract

Tantalum nitride (TaN) and titanium nitride (TiN) films have been obtained by DC sputtering, using different nitrogen flow (10 – 80 sccm) and power (500 – 1500 W), in a nitrogen (N₂)/argon (Ar) ambient on Si (100) substrates. The N₂/Ar ratio in gas mixture and power effects on structural and electrical properties of TaN and TiN films were investigated by scan profiler (film thickness and deposition rate), atomic force microscopy (rms roughness and grain size), four-probe technique (electrical resistivity), Raman spectroscopy, x-ray diffraction (crystal orientation) and X-ray photoelectron spectroscopy (film composition). The physical and structural analyses of TiN and TaN films show that TiN and TaN films were poly-crystalline, with (311) - (111) and (200) - (111) preferred orientation, respectively. The deposition rates, electrical resistivities and grain size values of TiN and TaN films were between 4 and 78 nm/min, 150 and 7500 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ and 0,001 – 0,027 μm^2 , respectively. MOS capacitors and Schottky diodes were fabricated with TiN and TaN as upper electrodes and dielectrics with SiO_xN_y or SiO₂. C-V and I-V measurements were carried out on these devices and flat-band voltage (V_{FB}), effective charge density (Q_0/q) and metal gate work function (W_{F}) were extracted from these measurements. The extracted values of Q_0/q , V_{FB} e W_{F} 10^{10} cm^{-2} , -0,29 V e 4,65 eV, and these values were extracted from C-V curves of MOS capacitors with TiN as gate electrode and SiO_xN_y as gate dielectric. The extracted values of Q_0/q , V_{FB} e W_{F} 10^{10} cm^{-2} , -1,36 V e 3,81 eV, and these values were extracted from C-V curves of MOS capacitors with TiN as gate electrode and SiO_xN_y as gate dielectric. The extracted values of Q_0/q , V_{FB} and W_{F} were about -10^{10} and -10^{12} cm^{-2} , -0,12 V and 0,36V, and 4,15 eV and 4,43 eV, and these values were extracted from C-V curves of MOS capacitors with TiN as gate electrode and SiO₂ as gate dielectric. The extracted values of Q_0/q , V_{FB} and W_{F} were about -10^{10} and -10^{12} cm^{-2} , -0,29 V and 0,20V, and 4,41 eV and 4,44 eV, and these values were extracted from C-V curves of MOS capacitors with TaN as gate electrode and SiO₂ as gate dielectric. These extracted values for V_{FB} and W_{F} indicates that the TiN and TaN films are suitable for MOS technology .

Keywords: *metal gate, MOS devices, tantalum nitride, titanium nitride.*

Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	XX
LISTA DE TABELAS	XXVI
LISTA DE ABREVIACÕES	XXX
APRESENTAÇÃO	XXXII
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVO	1
1.2 MOTIVAÇÃO.....	1
1.3 ELETRODOS DE PORTA DE GERAÇÕES ANTERIORES - AL E SI-POLI DOPADO	3
1.4 ESCALAMENTO EM DISPOSITIVOS MOS.....	6
1.5 A SOLUÇÃO COM A PORTA METÁLICA NA ESTRUTURA MOS: AJUSTE DA FUNÇÃO TRABALHO (W_F) E TENSÃO DE <i>FLAT-BAND</i> (V_{FB}):	7
CAPÍTULO 2 – PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES DE TiN E TAN	15
2.1 INTRODUÇÃO	15
2.2 ALD (ATOMIC LAYER DEPOSITION).....	15
2.3 CVD (CHEMICAL VAPOR DEPOSITION)	16
2.4 PULVERIZAÇÃO CATÓDICA (<i>SPUTTERING</i>)	17
2.5 ESTRATÉGIAS DE AÇÃO PARA A OBTENÇÃO DOS FILMES DE TiN E DE TAN.....	19
2.6 SISTEMA DE <i>SPUTTERING MAGNETRON</i> DC UTILIZADO NESTE TRABALHO.	20
CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
3.1 INTRODUÇÃO	23

3.2	PRIMEIRAS AMOSTRAS-TESTE	23
3.3	DISPOSITIVOS FABRICADOS	29
3.3.1	Capacitores MOS, com Dielétricos de SiO_xN_y e eletrodos de TiN ou TaN	29
3.3.2	Capacitores MOS, com Dielétricos de SiO_2 , e Diodos Schottky, ambos com eletrodos de TiN ou TaN	34
3.3.2.1	Capacitores MOS, com Dielétricos de SiO_2 , e Diodos Schottky, ambos com eletrodos de TiN ou TaN com 300 nm de espessura.	35
3.3.2.2	Capacitores MOS, Dielétricos de SiO_2 , e Diodos Schottky com eletrodos TiN ou TaN com 100 nm ou 20 nm de espessura.	39
3.3.2.3	Capacitores MOS, Dielétricos de SiO_2 , e Diodos Schottky com eletrodos TiN ou TaN (com 100 nm ou 20 nm de espessura) e Al (200 nm de espessura).	45
	CAPÍTULO 4 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS FILMES DE TiN E TAN	53
4.1	INTRODUÇÃO	53
4.2	FILMES DE NITRETO DE TITÂNIO (TiN)	53
4.3	FILMES DE NITRETO DE TÂNTALO (TAN)	69
	CAPÍTULO 5 – CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS FILMES DE TiN E TAN	81
5.1	INTRODUÇÃO	81
5.2	CAPACITORES MOS COM DIELÉTRICO DE SiO_xN_y	83
5.3	CAPACITORES MOS, COM DIELÉTRICO DE SiO_2 , E DIODOS SCHOTTKY	89
5.4	CAPACITORES MOS, COM DIELÉTRICO DE SiO_2 , E DIODOS SCHOTTKY COM ELETRODOS DE TiN OU TAN E AL.	102
5.4.1	Eletrodos de 20nm e 100nm de TaN com e sem 200 nm de Alumínio	103
5.4.2	Eletrodos de 20nm e 100nm de TiN com e sem 200 nm de Alumínio	113
	CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO.....	123
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	127

ANEXO 1 – XPS (<i>X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY</i>)[57]	135
ANEXO 2 - OBTENÇÃO DO FATOR DE IDEALIDADE E FUNÇÃO TRABALHO DO METAL PARA A JUNÇÃO SCHOTTKY [58]	141

Lista de Figuras

Figura 1 - Escalamento da tecnologia MOS em relação aos nós tecnológicos entre 90nm e 22nm. Atualmente, no nó tecnológico de 22nm, utiliza-se transistores com tecnologia 3D e materiais dielétricos <i>high-k</i> e eletrodo metálico[1].	2
Figura 2 - Escalamento da tecnologia MOS. Para dispositivos planares com EOT de até 1nm, utilizou-se dielétrico de porta SiON. Para dispositivos com EOT abaixo de 1 nm, utiliza-se dielétricos <i>high-k</i> tanto em dispositivos planares quanto em dispositivos de porta múltipla [14].	3
Figura 3 - Curvas I-V e C-V (figura reduzida no centro) de dois dispositivos MOS com eletrodos de porta de Si-poli e metálico. A depleção no Si poli reduz a capacitância de porta na região de inversão (apresentada na curva C-V) e a corrente entre fonte e dreno I_D (mostrada na curva I-V), quando se comparam os resultados de dispositivos MOS com os dois tipos de eletrodos [19].	5
Figura 4 - Estrutura planar do Dispositivo MOSFET, com dielétrico de porta convencional SiO ₂ [18].	5
Figura 5 - Eletrodos de porta metálicos (MG) e de Si-poli dopado (tipo N+ e P+) em isolantes com alta constante dielétrica (<i>high-k</i> – HK) para dispositivos nMOS e pMOS, respectivamente. Valores desejáveis de função trabalho (5a) dos eletrodos metálicos para correção da tensão de flat-band (V_{FB}) (5b) e a tensão de limiar (V_T) em dispositivos CMOS [27,28].	8
Figura 6 - Diagrama de faixas de Energia da estrutura MOS com eletrodos metálicos do tipo a) nMOS b) pMOS c) Mid-Gap.	12
Figura 7 - Variações nos dipolos nas interfaces de uma estrutura metal/dielétrico <i>high-k</i> /semicondutor [30,31].	14
Figura 8 - Sistema Magnetron-Sputtering	21
Figura 9 - Bomba Mecânica	22
Figura 10 - Fontes DC e RF.	22
Figura 11 - Entrada e Saída do Porta Substrato.	22
Figura 12 - Bombas Criogênicas e Alvos.	22
Figura 13 – Alvo para Metalização.	22

Figura 14- Estruturas das amostras testes do grupo TiN/Teste, em (a), e TaN/Teste, em (b).	28
Figura 15 - Estruturas dos dispositivos do grupo TiN/SiON (a) e TaN/SiON (b).....	33
Figura 16 - Estruturas dos dispositivos do grupo TiN300nm/SiO e TiN300nm/Schottky(a) e TaN300nm/SiO e TaN300nm/Schottky (b).....	38
Figura 17 - Estruturas dos dispositivos do grupo TiN100nm/SiO e TiN100nm/Schottky(a) e TaN100nm/SiO e TaN100nm/Schottky (b).....	43
Figura 18 - Estruturas dos dispositivos do grupo TiN20nm/SiO e TiN20nm/Schottky(a) e TaN20nm/SiO e TaN20nm/Schottky (b).....	44
Figura 19 - Estruturas dos dispositivos do grupo TiN100nm/SiO/Al e TiN100nm/Schottky/Al (a) e TaN100nm/SiO/Al e TaN100nm/Schottky/Al (b).....	50
Figura 20 - Estruturas dos dispositivos do grupo TiN20nm/SiO/Al e TiN20nm/Schottky/Al (a) e TaN20nm/SiO/Al e TaN20nm/Schottky/Al (b).	51
Figura 21 - Taxa de deposição versus razão entre os fluxos dos gases de N ₂ /Ar.	54
Figura 22 - Resistividade versus razão entre os fluxos dos gases de N ₂ /Ar.....	56
Figura 23 - Espectro do XRD das amostras depositadas com 500 W.	58
Figura 24 - Espectro do XRD das amostras depositadas com 1000 W.	58
Figura 25 - Espectro do XRD das amostras depositadas com 1500 W.	59
Figura 26 - Espectro do XRD entre 34° e 38° das amostras que apresentaram a orientação secundária (111).....	61
Figura 27 - Perfil em 3D das medidas de AFM das amostras: a) TiN2; b) TiN7; c) TiN10; d) TiN15; e) TiN17; f) TiN23.	62
Figura 28 - Comparação entre tamanho de grão, resistividade e intensidade do pico (111) das amostras TiN7, TiN15 e TiN23.	63
Figura 29 - Comparação entre tamanho de grão, resistividade e intensidade do pico (111) das amostras TiN2, TiN10 e TiN17.	64
Figura 30 - Espectro RAMAN da amostra TiN16.	66
Figura 31 - Espectro XPS da amostra TiN16 com 20 nm de espessura: a) Ti2p b) O1s c) N1s.	67
Figura 32 - Espectro XPS da amostra TiN16 com 100 nm de espessura: a) Ti2p b) O1s c) N1s. ...	69
Figura 33 - Taxa de deposição versus razão entre os fluxos dos gases de N ₂ /Ar.	70

Figura 34 - a) Resistividade versus razão entre os fluxos dos gases de N_2/Ar ; b) Ampliação da região entre 0 e 0,6 de N_2/Ar .	72
Figura 35 - Espectro do XRD das amostras depositadas com 1500 W.	73
Figura 36 - Perfil em 3D das medidas de AFM das amostras: a) TaN2; b) TaN7; c) TaN10; d) TaN15; e) TaN17; f) TaN23.	75
Figura 37 - Espectro RAMAN da amostra TaN10.	76
Figura 38 - Espectro XPS da amostra TaN10 com 20 nm de espessura: a) Ta4f b) O1s.	77
Figura 39 - Espectro XPS da amostra TaN10 com 100 nm de espessura: a) Ta4f b) O1s.	78
Figura 40 - Curvas I-V dos capacitores com dielétrico de SiO_xN_y e eletrodo de TiN com 0, 10, 20 e 30 minutos de recozimento.	84
Figura 41 - Curvas C-V dos capacitores com dielétrico de SiO_xN_y e eletrodo de TiN com 20 (a) e 30 (b) minutos de recozimento. Curvas C^{-2} -V dos capacitores com dielétrico de SiO_xN_y e eletrodo de TiN com 20 (a) e 30 (b) minutos de recozimento	85
Figura 42 - Curvas I-V dos capacitores com dielétrico de SiO_xN_y e eletrodo de TaN com 0, 10, 20 e 30 minutos de recozimento.	87
Figura 43 - Curvas C-V dos capacitores com dielétrico de SiO_xN_y e eletrodo de TaN com 10 (a) [4] e 20 (b) minutos de recozimento. Curvas C^{-2} -V dos capacitores com dielétrico de SiO_xN_y e eletrodo de TaN com 10 (a) e 20 (b) minutos de recozimento.	89
Figura 44 - Curvas I-V dos capacitores MOS com dielétrico de SiO_2 e eletrodo de TiN - a) com 10 minutos de recozimento, b) com 15, 20 e 30 minutos de recozimento [5].	91
Figura 45 - Curvas C-V (a) dos capacitores MOS com dielétrico de SiO_2 e eletrodo de TiN com 5 (a) e 10 (b) minutos de recozimento [5]. Curvas C^{-2} -V dos capacitores MOS com dielétrico de SiO_2 e eletrodo de TiN com 5 (c) e 10 (d) minutos de recozimento.	93
Figura 46 - Curva I-V dos diodos Schottky, com eletrodo de TiN, com tempo de recozimento entre 5 e 30 minutos [5].	94
Figura 47 - Fator de idealidade extraído das curvas I-V dos diodos Schottky com tempo de recozimento entre 5 e 30 minutos [5].	95
Figura 48 - Curvas I-V dos capacitores MOS com dielétrico de SiO_2 e eletrodo de TaN com 0, 5 e 10 minutos de recozimento.	96

Figura 49 - Curvas C-V dos capacitores MOS com dielétricos de SiO ₂ e eletrodos de TaN com 0 (a), 5 (b) 10 (c), 20 (d) e 30 (e) minutos de recozimento.....	98
Figura 50 - Curva I-V dos diodos Schottky, com eletrodo de TaN, com tempo de recozimento entre 5 e 30 minutos.	100
Figura 51 – Fator de idealidade extraído das curvas I-V dos diodos Schottky com tempo de recozimento entre 5 e 30 minutos.....	100
Figura 52 - Variações do valor da função trabalho do metal (TaN) devido aos dipolos.....	101
Figura 53 - Curvas I-V dos capacitores de TaN de 20nm espessura sem (a) e com (b) a camada de Al sobre o eletrodo de TaN, para os tempos de recozimento de 0, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos.....	104
Figura 54 - Curvas I-V dos capacitores de TaN de 100nm espessura sem (a) e com (b) a camada de Al sobre o eletrodo de TaN, para os tempos de recozimento de 0, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos	104
Figura 55 - Comparação dos valores da função trabalho do TaN extraídas através dos Capacitores MOS e diodos Schottky com eletrodos de 20nm (a) e 100nm (b) de TaN, com e sem a camada de Al.....	109
Figura 56 - Curvas C-V dos capacitores MOS com eletrodo de TaN de 20nm espessura com 0 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d), 20 (e) e 30 (f) minutos de recozimento.	110
Figura 57 - Curvas C-V dos capacitores MOS com eletrodo de TaN de 100nm espessura com 0 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d), 20 (e) e 30 (f) minutos de recozimento.....	111
Figura 58 - Curvas I-V dos diodos Schottky com eletrodos de a) 20nm de TaN; b) 20nm de TaN e 200nm de Al.	112
Figura 59 - Curvas I-V dos diodos Schottky com eletrodos de a) 100nm de TaN; b) 100nm de TaN e 200nm de Al.....	112
Figura 60 - Curvas I-V dos capacitores de TiN de 20nm espessura sem (a) e com (b) a camada de Al sobre o eletrodo de TiN, para os tempos de recozimento de 0, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos.	113
Figura 61 - Curvas I-V dos capacitores de TiN de 100nm espessura sem (a) e com (b) a camada de Al sobre o eletrodo de TiN, para os tempos de recozimento de 0, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos.	113
Figura 62 - Comparação dos valores da função trabalho do TiN extraídas através dos Capacitores MOS e diodos Schottky com eletrodos de 20nm (a) e 100nm (b) de TiN, com e sem a camada de Al.....	119

Figura 63 - Curvas C-V dos capacitores MOS com eletrodo de TiN de 20nm espessura com 0 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d), 20 (e) e 30 (f) minutos de recozimento.	120
Figura 64 - Curvas C-V dos capacitores MOS com eletrodo de TiN de 100nm espessura com 0 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d) e 20 (e) minutos de recozimento.....	121
Figura 65 - Curvas I- V dos diodos Schottky com eletrodos de a) 20nm de TiN; b) 20nm de TiN e 200nm de Al.	122
Figura 66 - Curvas I- V dos diodos Schottky com eletrodos de a) 100nm de TiN; b) 100nm de TiN e 200nm de Al.	122
Figura 67 - Processo de Foto-emissão, rearranjo e emissão de elétrons de um átomo[57].	136
Figura 68 - Diagrama de bandas de energia da amostra e o espectrômetro[57].	139
Figura 69 - Esquema do aparato experimental para análises de XPS[57].....	140

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Resumos dos resultados extraídos das referencias [10,12,60-62,64-67].	19
Tabela 2 - Etapas de Fabricação dos dispositivos dos grupos TiN/Teste e TaN/Teste.....	24
Tabela 3 - Parâmetros dos processos para deposição dos eletrodos superiores de TiN.	26
Tabela 4 - Parâmetros dos processos para deposição dos eletrodos superiores de TaN.	27
Tabela 5 - Etapas de Fabricação dos dispositivos dos grupos TiN/SiON e TaN/SiON.....	29
Tabela 6 - Parâmetros dos processos para deposição dos eletrodos superiores de TiN e TaN dos grupos TiN/SiON, e TaN/SiON.....	31
Tabela 7 - Etapas de Fabricação dos dispositivos dos grupos TiN300nm/SiO, TiN300nm/Schottky, TaN300nm/SiO e TaN300nm/Schottky.	36
Tabela 8 - Parâmetros dos processos para deposição dos eletrodos superiores de TiN e TaN dos grupos TiN300nm/SiO e TiN300nm/Schottky, TaN300nm/SiO e TaN300nm/Schottky.	37
Tabela 9 - Etapas de Fabricação dos dispositivos dos grupos TiN100nm/SiO, TiN100nm/Schottky, TaN100nm/SiO e TaN100nm/Schottky.....	39
Tabela 10 - Etapas de Fabricação dos dispositivos dos grupos TiN20nm/SiO, TiN20nm/Schottky, TaN20nm/SiO e TaN20nm/Schottky.	40
Tabela 11 - Parâmetros dos processos para deposição dos eletrodos superiores de TiN e TaN dos grupos TiN100nm/SiO e TiN100nm/Schottky, TaN100nm/SiO e TaN100nm/Schottky.	41
Tabela 12 - Parâmetros dos processos para deposição dos eletrodos superiores de TiN e TaN dos grupos TiN20nm/SiO e TiN20nm/Schottky, TaN20nm/SiO e TaN20nm/Schottky.	42
Tabela 13 - Etapas de Fabricação dos dispositivos dos grupos TiN100nm/SiO/Al, TiN100nm/Schottky/Al, TaN100nm/SiO/Al e TaN100nm/Schottky/Al.	46
Tabela 14 - Etapas de Fabricação dos dispositivos dos grupos TiN20nm/SiO/Al, TiN20nm/Schottky/Al, TaN20nm/SiO/Al e TaN20nm/Schottky/Al.	47
Tabela 15 - Parâmetros dos processos para deposição dos eletrodos superiores de TiN e TaN dos grupos TiN100nm/SiO/Al e TiN100nm/Schottky/Al, TaN100nm/SiO/Al e TaN100nm/Schottky/Al.....	48

Tabela 16 - Parâmetros dos processos para deposição dos eletrodos superiores de TiN e TaN dos grupos TiN20nm/SiO ₂ /Al e TiN20nm/Schottky/Al, TaN20nm/SiO ₂ /Al e TaN20nm/Schottky/Al. .	48
Tabela 17 - Médias das Espessuras (t), Taxa de Deposição (Tax. Dep.), Uniformidade (U), Resistências de folha (R_s) e Resistividades (ρ) dos filmes do grupo TiN/Teste.	55
Tabela 18 - Percentuais da fase TiN relativa à orientação cristalina (111) nos filmes do grupo TiN/Teste.	60
Tabela 19 - Rugosidade e Tamanho de Grão nos filmes do grupo TiN/Teste.	62
Tabela 20 - Médias das Espessura (t), Taxa de Deposição (Tax. Dep.), Uniformidade (U), Resistência de folha (R_s) e Resistividades (ρ) dos filmes do grupo TaN/Teste.	71
Tabela 21 - Fase do TaN e resistividade.	74
Tabela 22 – Rugosidade média (Rug.) e Tamanho de Grão (Tam. Gr.) nos filmes do grupo TaN/Teste.....	75
Tabela 23 - Erros das curvas C-V simuladas pelo CVC dos capacitores com as estruturas TaN20nm/SiO ₂ /Si/Al (TaN20), TaN100nm/SiO ₂ /Si/Al (TaN100), Al/TaN20nm/SiO ₂ /Si/Al (Al/TaN20), Al/TaN100nm/SiO ₂ /Si/Al (Al/TaN100), TiN20nm/SiO ₂ /Si/Al (TiN20), TiN100nm/SiO ₂ /Si/Al (TiN100), Al/TiN20nm/SiO ₂ /Si/Al (Al/TiN20), Al/TiN100nm/SiO ₂ /Si/Al (Al/TiN100).....	103
Tabela 24 - Valores de V_{FB} e W_F dos capacitores MOS com eletrodos de 20nm de TaN.	105
Tabela 25 - Valores de V_{FB} e W_F dos capacitores MOS com eletrodos de 100nm de TaN.	105
Tabela 26 - Valores de W_F e fator de idealidade dos diodos Schottky com eletrodos de 20nm de TaN.	106
Tabela 27 - Valores de W_F e fator de idealidade dos diodos Schottky com eletrodos de 100nm de TaN.	106
Tabela 28 - Termo $q\Delta_{MG/HK}$ para os capacitores MOS e diodos Schottky com eletrodos de 20 nm (a) e 100 nm (c) de TaN; e 20 nm (b) e 100 nm (d) de TaN com a camada de Al, em função do tempo de recozimento (tempo de rec.).....	108
Tabela 29 – Influência da incorporação de Ta ₂ O ₅ nos filmes de TaN nos valores de W_F	108
Tabela 30 - Valores de V_{FB} e W_F dos capacitores MOS com eletrodos de 20nm de TiN.	114

Tabela 31 - Valores de V_{FB} e W_F dos capacitores MOS com eletrodos de 100nm de TiN.	114
Tabela 32 - Valores de W_F e fator de idealidade dos diodos Schottky com eletrodos de 20nm TiN.	116
Tabela 33 - Valores de W_F e fator de idealidade dos diodos Schottky com eletrodos de 100nm TiN.....	116
Tabela 34 - Termo $q\Delta_{MG/HK}$ para os capacitores MOS e diodos Schottky com eletrodos de 20 nm (a) e 100 nm (c) de TiN; e 20 nm (b) e 100 nm (d) de TiN com a camada de Al, em função do tempo de recozimento (tempo de rec.).....	118
Tabela 35 – Influência da incorporação de TiO_xN_y nos filmes de TiN nos valores de W_F	118
Tabela 36 – Resultados obtidos dos dispositivos apresentados no Capítulo 5.....	124

Lista de Abreviações

CMOS – *Complementary Metal Oxide Semiconductor*

MOS – *Metal Oxide Semiconductor* – Metal Óxido Semicondutor

FET – *Field Effect Transistor* – Transistor de Efeito de Campo

MOSFET -- *Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*

EOT – espessura do óxido equivalente

Ti – Titânio

Ta – Tântalo

TiN – Nitreto de Titânio

TaN – Nitreto de Tântalo

W – Tungstênio

Al – Alumínio

N₂ – Nitrogênio

Ar – Argônio

TiO_xN_y – Onixitreto de Titânio

Ta₂O₅ – Óxido de Tantâlo

HfO_x – Óxido de Háfnio

SiO₂ – Óxido de Silício

SiO_xN_y – Oxinitreto de Silício

Si – Silício

I_{DS} – Corrente entre fonte e dreno

V_{FB} – tensão de banda plana (*flat-band*)

W_F – função trabalho do metal

Q_0/q – densidade de carga efetiva

ρ -- resistividade

t – espessura

U – uniformidade do filme depositado sobre o substrato

I_D – corrente de condução

V_T – tensão de limiar

Φ_{MS} – diferença entre a função trabalho do metal e do semiconductor

$C_{m\acute{a}x}$ – capacitância máxima

C_C – Capacitância corrigida

R_s – resistência série

Apresentação

Esta dissertação foi dividida em seis capítulos e dois anexos. Segue abaixo uma breve descrição dos capítulos que compõe a dissertação.

- **Capítulo 1 (Introdução):** apresenta o objetivo e motivação deste projeto. Além disso, são apresentados os eletrodos de porta de Al e Si-poli dopado utilizados anteriormente na tecnologia MOS, escalamento em dispositivos MOS, eletrodos metálicos refratários e ajuste da função trabalho e tensão de *flat-band*, e por último, as novas arquiteturas MOS.
- **Capítulo 2 (Processos de Deposição de Filmes de TiN e TaN):** apresenta os diferentes métodos de deposição dos filmes de TiN e TaN, descritos na literatura. Além disso, é apresentado o método de deposição utilizado neste projeto.
- **Capítulo 3 (Procedimento Experimental):** apresenta de forma detalhada as etapas de fabricação das amostras teste para caracterização dos filmes de TiN e TaN. Este capítulo apresenta também, as etapas para fabricação dos capacitores MOS e diodos Schottky.
- **Capítulo 4 (Caracterização Estrutural dos Filmes de TiN e TaN):** são apresentados os resultados e discussões das análises de 4 pontas (resistividade). Além disso, apresenta os resultados e discussões da caracterização estrutural dos filmes de TiN e TaN por perfilometria (espessura), espectroscopia RAMAN (cristalinidade), difração de raios-X (XRD – orientação cristalina), espectroscopia XPS (composição química superficial) e microscopia de força atômica (AFM – rugosidade da superfície do filme e tamanho de grão).

- **Capítulo 5 (Caracterização Elétrica dos Filmes de TiN e TaN):** apresenta os resultados e discussões da caracterização elétrica através das curvas C-V e I-V (capacitores MOS) e curvas I-V (capacitores MOS e diodos Schottky).
- **Capítulo 6 (Conclusões e Perspectivas Futuras):** apresenta as conclusões dos resultados de caracterização dos filmes obtidos, perspectivas futuras
- **Referências Bibliográficas:** apresenta as referências bibliográficas;
- **Anexos A:** apresenta a técnica de XPS utilizada para caracterização física dos filmes de TiN e TaN.
- **Anexos B:** apresenta o modelo utilizado para a extração dos parâmetros das curvas I-V dos diodos Schottky.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Objetivo

O objetivo desta dissertação é a obtenção e a caracterização de materiais metálicos, TiN e TaN, como eletrodos da porta em dispositivo MOS planar. Esta dissertação pretende estudar a influência dos parâmetros de processos de deposição dos filmes de TiN e TaN nas características físicas (tamanho de grão, rugosidade, orientação cristalina e composição estrutural) e elétricas (resistividade elétrica e função trabalho). Os filmes serão obtidos através da técnica pulverização catódica (*sputtering*) reativa em um sistema instalado no CCS/UNICAMP.

1.2 Motivação

Os eletrodos metálicos de porta (*metal gate electrode (MG)*) e os isolantes de porta com altas constantes dielétricas (*high-k dielectric (HK)*) são as principais exigências para o desenvolvimento da tecnologia CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*) com dimensões de canal menores que 65 nm (Figura 1 e Figura 2) [1,2]. Materiais com constante dielétrica relativa maior do que a constante dielétrica relativa do SiO₂ (maior do que 3,9) são chamados de dielétricos *high-k*. Esses materiais apresentam valores de constante dielétrica relativa entre 4 e 80. Por exemplo, o óxido de háfnio (HfO_x), que tem constante dielétrica relativa em torno de 20, é o dielétrico *high-k* adotado pela indústria atualmente. Aumentando-se a constante dielétrica do material a ser usado como isolante, pode-se reduzir a corrente de fuga (pois reduz o

tunelamento quântico) do dispositivo. Entretanto, em estruturas MOS com eletrodo de porta de silício policristalino (Si poli) dopado (concentração de aproximadamente 10^{19} cm^{-3}), o uso de materiais do tipo *high-k* como dielétricos de porta, acarreta em efeitos indesejáveis, tais como: a redução da capacitância de porta pela formação da camada de depleção no Si poli (Figura 1 e Equação (1)) na interface entre o eletrodo e o dielétrico e a baixa aderência do Si poli sobre dielétricos *high-k* [3]. Com isso, a substituição do eletrodo de Si poli é necessária, sendo que os eletrodos usados como alternativa ao Si poli são materiais metálicos refratários, como TiN, TaN e W, pois esses materiais reduzem ou não apresentam os efeitos mencionados anteriormente, quando se utiliza o Si poli com materiais *high-k*. Neste contexto, esta dissertação apresenta o desenvolvimento de processos de formação de materiais metálicos da porta (TiN e TaN), visando a sua integração como eletrodos de porta nos dispositivos MOS. É desejável que esses eletrodos tenham as seguintes características: baixa resistividade (menor que $400 \mu\Omega\cdot\text{cm}$) [4-6], estabilidade térmica para suportar processos em altas temperaturas (em torno de 1000°C) [9-13], resistência à ataques químicos [9-13] e compatibilidade e aderência com o dielétrico *high-k* e com processos MOS [9-13].

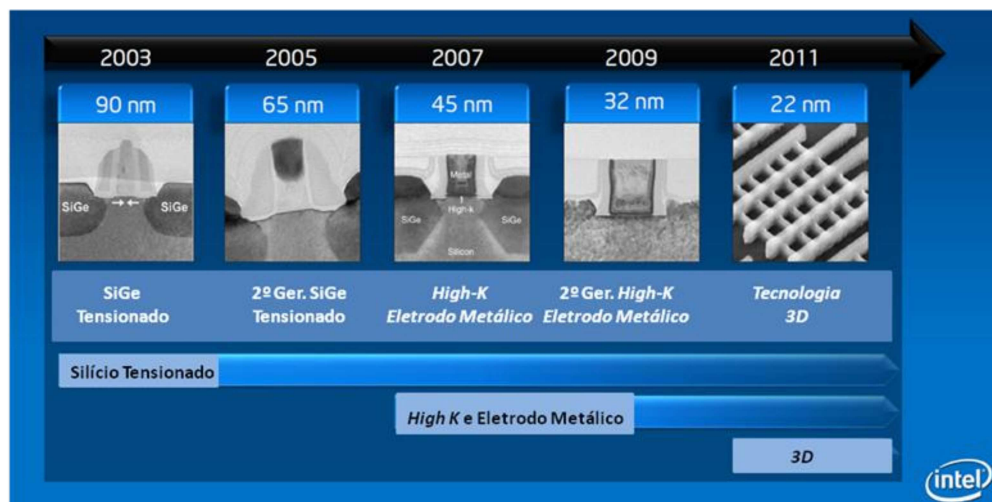


Figura 1 - Escalamento da tecnologia MOS em relação aos nós tecnológicos entre 90nm e 22nm. Atualmente, no nó tecnológico de 22nm, utiliza-se transistores com tecnologia 3D e materiais dielétricos *high-k* e eletrodo metálico[1].

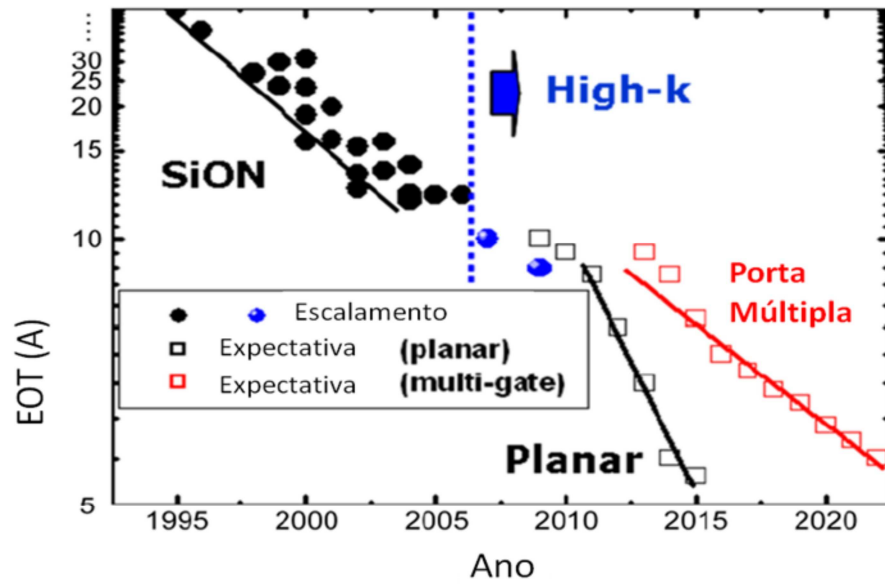


Figura 2 - Escalamento da tecnologia MOS. Para dispositivos planares com EOT de até 1nm, utilizou-se dielétrico de porta SiON. Para dispositivos com EOT abaixo de 1 nm, utiliza-se dielétricos *high-k* tanto em dispositivos planares quanto em dispositivos de porta múltipla [14].

1.3 Eletrodos de porta de gerações anteriores - Al e Si-poli dopado

O eletrodo de porta de alumínio foi utilizado em dispositivos MOS até meados da década de 80, devido às características de boa aderência ao Si (semicondutor) e SiO₂ (dielétrico de porta) e de baixa resistividade elétrica ($2.7 \mu\Omega\cdot\text{cm}$), entre outras [3,15]. Como o alumínio possui uma temperatura de fusão de aproximadamente 660°C, e como os processos para ativação das regiões de fonte e dreno dos transistores MOSFET (Figura 4) são executados em temperaturas altas em torno de 1000°C, o eletrodo de porta de Al era depositado e definido litograficamente nas últimas etapas no processo de fabricação destes dispositivos [16]. Desta forma, não era possível a fabricação de estruturas MOS auto-alinhadas com a porta [3], que são estruturas em que a porta é utilizada como máscara para dopagem das regiões de fonte e dreno e para recozimentos térmicos em altas temperaturas para ativação de dopantes destas regiões. Assim, substituiu-se o eletrodo de alumínio por Si policristalino dopado (tipo N ou P) que suporta tratamento em altas temperaturas. Contudo, como descrito previamente no item 1.2, o Si poli apresenta incompatibilidade com os dielétricos de porta *high-k*. Além disso, ocorre a formação

da camada de depleção no Si-poli na interface entre eletrodo e dielétrico, o que modifica a capacitância de porta do transistor (C_{oxinv} (Equação (1))), alterando a corrente entre fonte e dreno (I_D) e o valor da tensão de limiar de condução do transistor (V_T) (Equação (2)).

A espessura da camada de depleção (t_{deple} (Equação (1))) no Si-poli, na interface entre eletrodo e dielétrico, em uma estrutura MOS com SiO_2 como dielétrico de porta e Si policristalino como eletrodo de porta, é de cerca de 0.1 – 0.4 nm de espessura [17]. Com o escalamento da tecnologia MOS, as dimensões do dielétrico de porta (espessura equivalente ao óxido de Si (EOT)) estão sendo reduzidas de 100nm até 0.7 nm [16,18]. Desta forma, a espessura do dielétrico de porta é da mesma ordem de grandeza da dimensão da camada de depleção no Si-poli, o que pode variar o valor da tensão de limiar de condução do transistor (V_T) (Curva I-V da Figura 3). A equação (1) trata da capacitância de porta na inversão efetiva (C_{oxinv}) por unidade de área como sendo [16,17,54]:

$$\frac{1}{C_{oxinv}} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{poli}} + \frac{1}{C_{cSi}} \quad (1)$$

Onde: $C_{cSi} = \frac{\epsilon_{Si}}{t_c}$, $C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox}}{t_{ox}}$, $C_{poli} = \frac{\epsilon_{Si}}{t_{deple}}$, t_{ox} é a espessura do dielétrico de porta, t_c é a espessura do canal de inversão induzido pelo campo elétrica na porta, t_{deple} é a espessura da camada de depleção na porta de Si-poli, ϵ_{ox} é a constante dielétrica do óxido e ϵ_{Si} é a constante dielétrica do silício.

Desta forma, a substituição do eletrodo de Si poli por materiais metálicos refratários vem sendo implementada [1]. Estes materiais devem ser compatíveis com os dielétricos *high-k* e, como são metais, não apresentam a formação da camada de depleção na interface entre eletrodo e dielétrico, o que reduz a variação da tensão de limiar de condução do transistor (V_T), da capacitância de porta na região de inversão e da corrente I_D entre fonte e dreno, como previamente discutido.

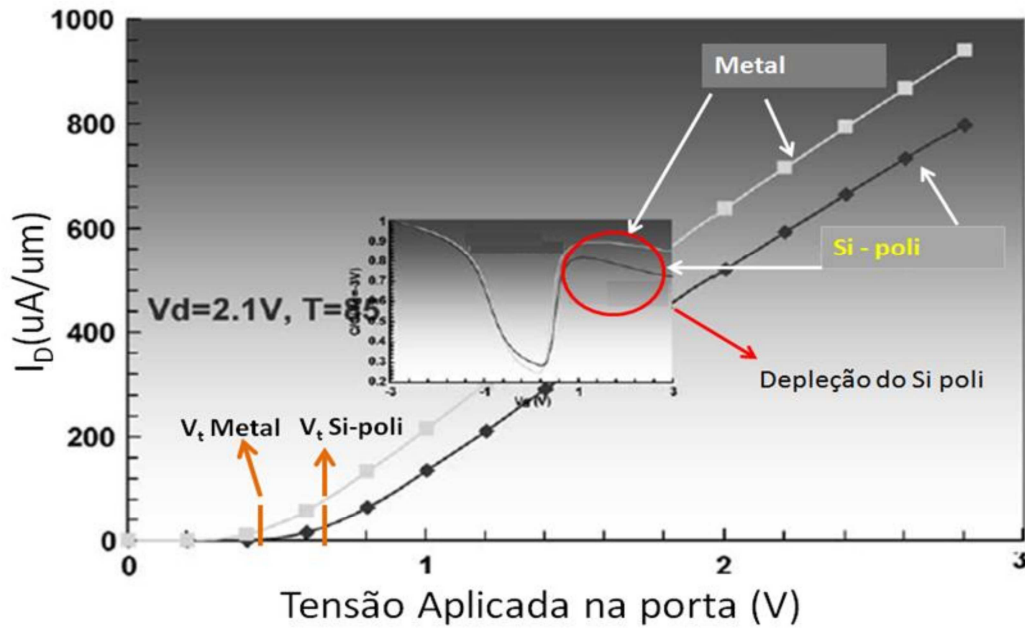


Figura 3 - Curvas I-V e C-V (figura reduzida no centro) de dois dispositivos MOS com eletrodos de porta de Si-poli e metálico. A depleção no Si poli reduz a capacitância de porta na região de inversão (apresentada na curva C-V) e a corrente entre fonte e dreno I_D (mostrada na curva I-V), quando se comparam os resultados de dispositivos MOS com os dois tipos de eletrodos [19].

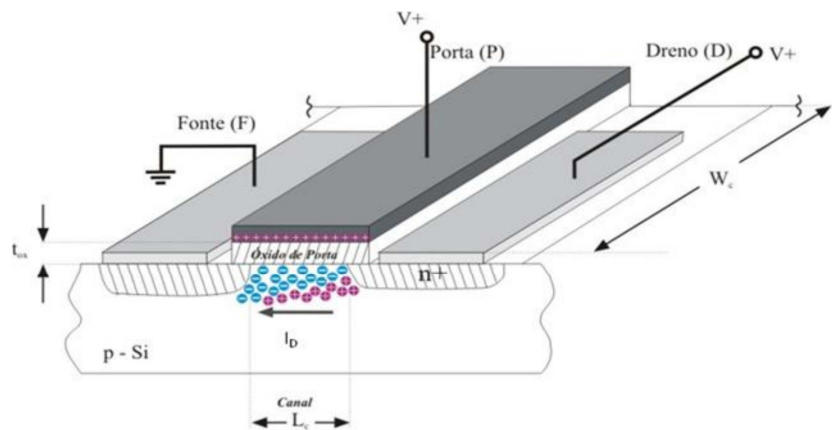


Figura 4 - Estrutura planar do Dispositivo MOSFET, com dielétrico de porta convencional SiO_2 [18].

1.4 Escalamento em dispositivos MOS

A melhora do desempenho de um circuito integrado está relacionado à corrente de condução I_D entre fonte e dreno (canal de condução abaixo do óxido de porta) de um transistor MOSFET (Figura 4), e implicitamente associada ao escalamento das dimensões do dispositivo (Figura 1 e Figura 2), conforme mostra a equação (2) da corrente de condução I_D [16].

$$I_D = \frac{W}{L} \mu \cdot C_{oxinv} \left(V_G - V_T - \frac{V_D}{2} \right) V_D \quad (2)$$

Onde: W é a largura do canal, L é o comprimento do canal, μ é a mobilidade dos portadores no canal [16], V_G e V_D são as tensões aplicadas à porta e dreno do transistor, respectivamente, V_T é a tensão limiar de condução e C_{oxinv} é a capacitância por área da porta MOS, quando o canal está no estado de inversão. Na equação (2), I_D é proporcional à carga média que atravessa o canal de inversão induzido pelo campo elétrico aplicada à porta. Inicialmente I_D cresce linearmente com V_D , posteriormente satura a um máximo quando $V_{D,sat} = V_G - V_T$ produzindo [16,54]:

$$I_{D,sat} = \frac{W}{L} \mu \cdot C_{oxinv} \frac{(V_G - V_T)^2}{2} \quad (3)$$

Sendo assim, para aumentar a corrente de saturação $I_{D,sat}$ deve-se:

- Aumentar a mobilidade (μ) – tecnologia com silício tensionado (Figura 1);
- Diminuir a tensão de limiar de condução (V_T) – limitado pela corrente mínima de operação do transistor (I_{off}) para tensão na porta V_G em 0 V;
- Aumentar a largura (W) do transistor – limitado pela área para dissipação da potência;
- Aumentar a capacitância de porta na inversão (C_{oxinv}) – limitada pela corrente de fuga de tunelamento, que depende da espessura do óxido (t_{ox}). Utilizam-se

dielétricos *high-k*, para diminuir essa corrente de fuga e aumentar a capacitância na inversão (Figura 1 e Figura 3);

A utilização de materiais dielétricos *high-k* permite um filme com uma espessura física menor do que a do SiO₂, mas com espessura de óxido equivalente EOT, dada pela seguinte equação [8,16,20]:

$$EOT = t_{high-k} \left(\frac{k_{SiO_2}}{k_{high-k}} \right) \quad (4)$$

Onde: k_{SiO_2} é a constante dielétrica relativa do SiO₂ que é de 3,9, t_{high-k} é a espessura física do material com alta constante dielétrica (*high-k*) alternativo com constante dielétrica k_{high-k} . A capacitância por unidade de área do material em estruturas MOS com isolante de porta de alta constante dielétrica (*high-k*) terá o mesmo valor do que em estrutura com SiO₂ na porta.

1.5 A solução com a porta metálica na estrutura MOS: Ajuste da Função Trabalho (W_F) e tensão de *Flat-band* (V_{FB}):

O emprego de eletrodo metálico na porta de dispositivos MOS em substituição ao eletrodo de Si-poli dopado é a solução para o uso de materiais isolantes com alta constante dielétrica (*high-k*). As características desejáveis destes eletrodos metálicos são [4,5,8,12,13,21-27]:

- Estabilidade térmica;
- Resistência aos ataques químicos;
- Baixo valor de resistividade (menor do que 400μΩ.cm);
- Compatível com tecnologia CMOS e dielétricos *high-k*;
- Função trabalho compatível (Figura 5a) com dispositivos nMOS deve ser $W_F \sim 4.1$ eV), pMOS (deve ser $W_F \sim 5.1$ eV), e com ambos dispositivos (eletrodos *mid-gap* (deve ser $W_F \sim 4.65$ eV));

- Um valor para a tensão de *flat-band*, V_{FB} , entre -0.2 e -0.7 V para ser compatível com eletrodos do tipo *mid-gap* (Figura 5b);

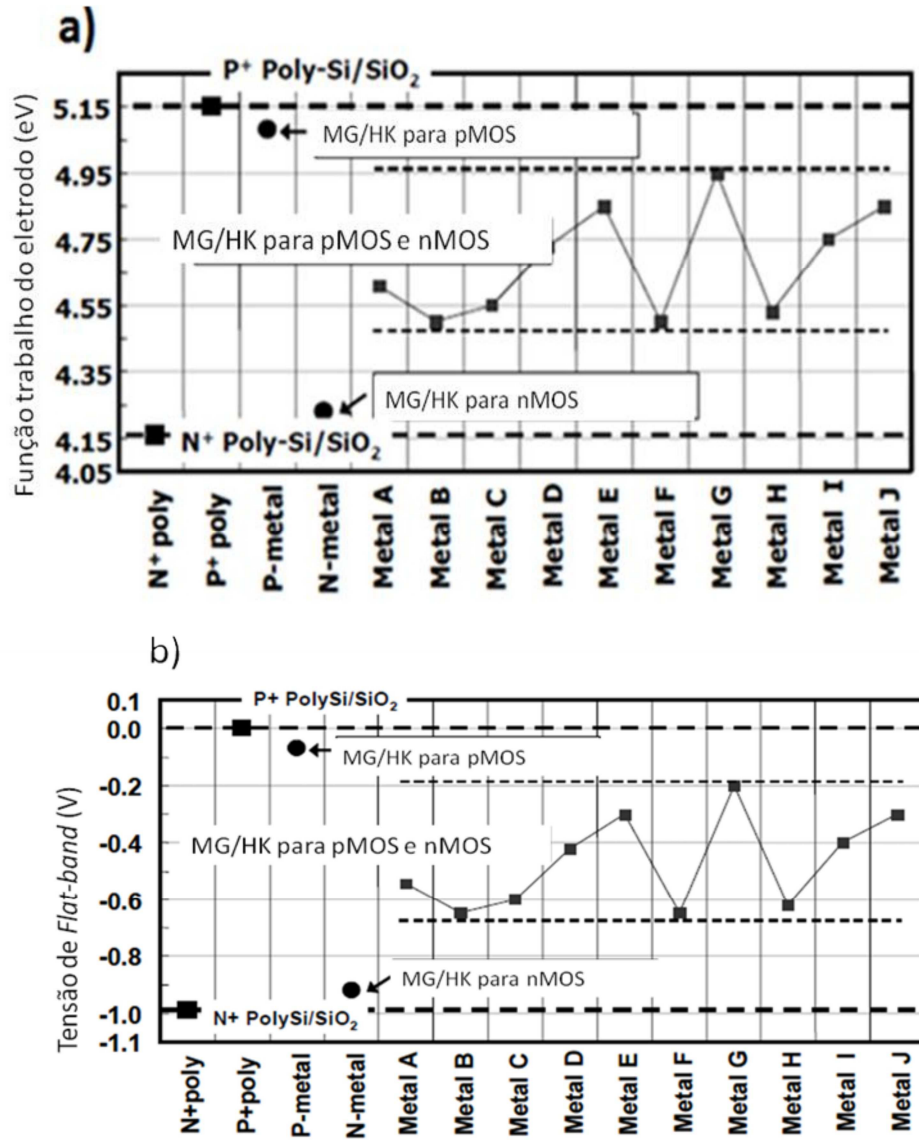


Figura 5 - Eletrodos de porta metálicos (MG) e de Si-poli dopado (tipo N+ e P+) em isolantes com alta constante dielétrica (*high-k* – HK) para dispositivos nMOS e pMOS, respectivamente. Valores desejáveis de função trabalho (5a) dos eletrodos metálicos para correção da tensão de flat-band (V_{FB}) (5b) e a tensão de limiar (V_T) em dispositivos CMOS [27,28].

A equação (5) define a densidade de carga efetiva ($\frac{Q_o}{q}$) no sistema MOS em relação a tensão de *flat-band* (V_{FB}) e a diferença entre as funções trabalho do eletrodo de porta e do semiconductor

do eletrodo (ϕ_{MS}), desde que a densidade de carga armadilhadas na interface entre dielétrico e semiconductor seja desprezível [29]:

$$\frac{Q_o}{q} = (V_{FB} - \phi_{MS}) \frac{C_{oxinv}}{qA} \quad (5)$$

Onde: $\frac{Q_o}{q}$ é a densidade de carga efetiva no sistema MOS, V_{FB} é a tensão de *flat-band*, q é a carga do elétron ($1,6 \times 10^{-19}C$), A é a área do capacitor MOS, e ϕ_{MS} é a diferença entre as funções trabalho do metal (eletrodo) e do semiconductor, que é dado por [29]:

$$q\phi_{MS} = W_F - \left(\chi_{Si} + \frac{E_{gSi}}{2} \pm \phi_F \right) \quad (6)$$

Onde: χ_{Si} é a afinidade eletrônica do silício ($\chi_{Si} = 4,05$ eV), E_{gSi} é a largura da banda proibida do silício ($E_{gSi} = 1,12$ eV), ϕ_F é o potencial de Fermi do semiconductor, e W_F o valor da função trabalho do metal (eletrodo). A tensão de limiar de condução, V_T , é dado por [54]:

$$V_T = V_{FB} \pm 2\phi_F \pm \left(\frac{A}{C_{oxinv}} \right) \sqrt{Aq\epsilon_0\epsilon_{Si}N_{A,D}\phi_F} \quad (7)$$

Onde: $N_{A,D}$ é o valor da dopagem do semiconductor, ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo e ϵ_{Si} é a constante dielétrica do silício. Assim, como descrito anteriormente, uma variação no valor de V_{FB} acarreta numa mudança no valor de V_T .

Para obter um valor mínimo de densidade de carga efetiva na porta do dispositivo, dada pela equação (5), o valor da diferença entre V_{FB} e ϕ_{MS} tem que tender a zero, como mostra a seqüência na expressão (8):

$$\frac{Q_o}{q} \rightarrow 0 \Rightarrow (V_{FB} - \phi_{MS}) \rightarrow 0 \Rightarrow V_{FB} = \phi_{MS} \quad (8)$$

Substituindo na equação (7) a relação encontrada em (8), tem-se que:

$$V_T = \phi_{MS} \pm 2\phi_F + f(N_{A,D}, C_{oxinv}, \phi_F) \quad (9)$$

Onde $f(N_{A,D}, C_{oxinv}, \phi_F)$ é $\pm \left(\frac{A}{C_{oxinv}} \right) \sqrt{Aq\epsilon_0\epsilon_{Si}N_{A,D}\phi_F}$.

Logo, da relação descrita na equação (9), nota-se que a tensão V_T é proporcional à Φ_{MS} . Com isso, tendo como base os seguintes valores de:

- Função trabalho do metal compatível com dispositivos nMOS (Figura 6a) – $W_F \sim 4,1\text{eV}$ [13,27,28];
- Função trabalho do metal compatível com dispositivos pMOS (Figura 6b) – $W_F \sim 5,2\text{eV}$ [13,27,28];
- Função trabalho do metal compatível para ambos dispositivos nMOS e pMOS (Figura 6c), denominada função trabalho do tipo *mid-gap* (onde o nível de Fermi do metal está alinhado com o nível de Fermi do semiconductor intrínseco, que se localiza próximo ao meio da banda proibida do semiconductor, daí a denominação de *mid-gap*) – $W_F \sim 4,6\text{eV}$ [13,27,28];

A partir das equações (5), (6), (7), (8) e (9) e da Figura 6, é possível calcular a variação no valor de ϕ_{MS} para os dispositivos pMOS, nMOS e *mid-gap*. Desta forma, tem-se:

$$\begin{aligned} q\phi_{MSpMOS} &= W_{FpMOS} - \left(\chi_{Si} + \frac{E_{GSi}}{2} \pm \phi_{FpMOS} \right) \\ &= (5,2\text{eV}) - [(4,1\text{eV}) + (0,55\text{eV}) - \phi_{FpMOS}] = 0,55\text{eV} + \phi_{FpMOS} \end{aligned} \quad (10a)$$

$$\begin{aligned} q\phi_{MSnMOS} &= W_{FnMOS} - \left(\chi_{Si} + \frac{E_{GSi}}{2} \pm \phi_{FnMOS} \right) \\ &= (4,1\text{eV}) - [(4,1\text{eV}) + (0,55\text{eV}) + \phi_{FnMOS}] = -0,55\text{eV} - \phi_{FnMOS} \end{aligned} \quad (10b)$$

$$\begin{aligned} q\phi_{MSmid-gap} &= W_{Fmid-gap} - \left(\chi_{Si} + \frac{E_{GSi}}{2} \pm \phi_F \right) \\ &= (4,65\text{eV}) - [(4,1\text{eV}) + (0,55\text{eV}) \pm \phi_F] = \mp \phi_F \end{aligned} \quad (10c)$$

Com isso, os valores de Φ_{MS} extraídos a partir das relações acima e calculando V_T (equação (9)), tem-se:

$$V_{TpMOS} = (0,55V + \phi_{FpMOS}) \pm 2\phi_{FpMOS} \pm f(N_{A,D}, C_{oxinv}, \phi_F) \quad (11a)$$

$$V_{TnMOS} = (-0,55V - \phi_{FnMOS}) \pm 2\phi_{FnMOS} \pm f(N_{A,D}, C_{oxinv}, \phi_F) \quad (11b)$$

$$V_{Tmid-gap} = (\mp \phi_F) \pm 2\phi_F \pm f(N_{A,D}, C_{oxinv}, \phi_F) \quad (11c)$$

Logo,

$$V_{TpMOS} = 0,55V - \phi_{FpMOS} - f(N_{A,D}, C_{oxinv}, \phi_F) \quad (11d)$$

$$V_{TnMOS} = -0,55V + \phi_{FnMOS} + f(N_{A,D}, C_{oxinv}, \phi_F) \quad (11e)$$

$$V_{Tmid-gap} = \pm \phi_F \pm f(N_{A,D}, C_{oxinv}, \phi_F) \quad (11f)$$

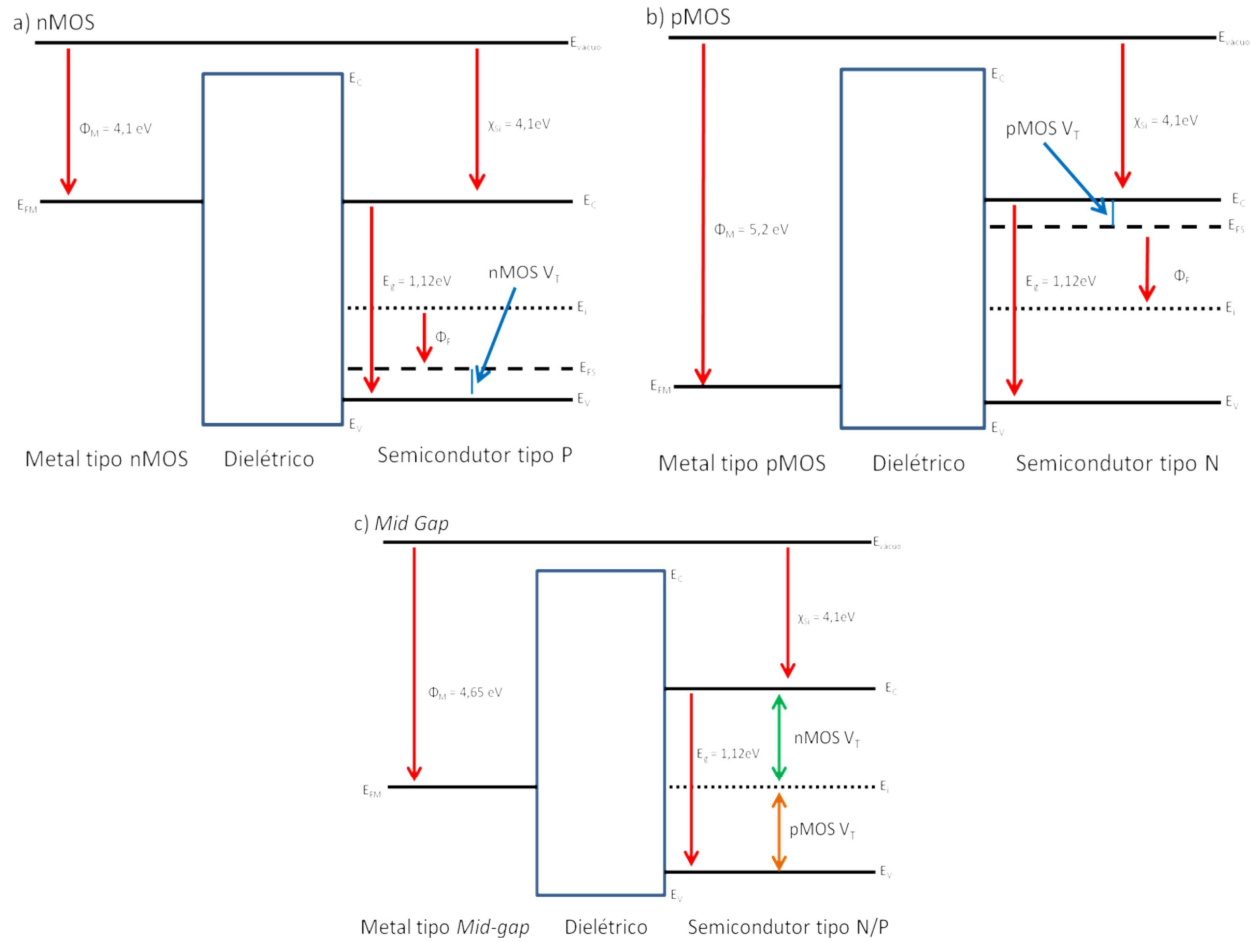


Figura 6 - Diagrama de faixas de Energia da estrutura MOS com eletrodos metálicos do tipo a) nMOS b) pMOS c) Mid-Gap, onde: E_{vacuo} é o nível de energia em que o elétron é considerado fora e livre da superfície do material; χ_{Si} é a afinidade eletrônica do silício ($\chi_{Si} = 4,05$ eV), que é energia necessária para se elevar um elétron do nível mínimo da banda de condução até o nível de vácuo; E_{gSi} é a largura da banda proibida do silício ($E_{gSi} = 1,12$ eV); Φ_F é o potencial de Fermi do semiconductor; Φ_M o valor da função trabalho do metal (eletrodo), que é a diferença entre o nível de energia do vácuo (E_{vacuo}) e o nível de energia de Fermi (E_{FM}) do metal; E_v é o nível de valência do material; E_c é o nível de condução do material; E_i é o nível intrínseco do semiconductor; E_{FS} é o nível de Fermi do semiconductor extrínseco.

Atualmente, utiliza-se dopagem no substrato ($N_{A,D}$) de cerca de 10^{18} cm^{-3} , resultando em um potencial de Fermi do semiconductor (Φ_F) da ordem de 0,5V [55]. Com isso, obtêm-se os valores de V_T que estão destacados nos diagramas de faixas de energia apresentados na Figura 6. O valor da tensão V_T é basicamente função do valor de Φ_{MS} , dopagem ($N_{A,D}$) e capacitância na inversão (C_{oxinv}). Assim, utilizando-se eletrodos duplos (diferentes) para transistores pMOS e nMOS (Figura 6 (a) e (b)) têm-se valores de V_T em módulo entre 0,1V e 0,2V, para valores de dopagem $N_{A,D}$ da ordem de 10^{18} cm^{-3} . Estes valores de V_T são usados nos dispositivos atuais [55].

Para a mesma dopagem, em dispositivos com eletrodo de porta *mid-gap* (eletrodo único para ambos transistores), obtêm-se valores de V_T em módulo entre 0,5V e 0,6V[55], que são pelo menos 0,3V maior que os valores de V_T com eletrodos duplos. Essa é a principal desvantagem do emprego de eletrodos *mid-gap* em dispositivos MOS, pois se deve ajustar a dopagem para se obter valores de V_T entre 0,1V e 0,2V [55]. A principal vantagem é que se utiliza um único processo de deposição e uma única etapa de litografia para se definir o eletrodo de porta sobre ambos dispositivos, enquanto que, para a solução com eletrodos duplos exige duas etapas de deposição e litografia [55].

Além do parâmetro de função trabalho, o emprego de eletrodos metálicos com dielétricos *high-k* apresenta variação nos dipolos na interface entre o eletrodo metálico e o dielétrico *high-k* devido às reações químicas entre ambos os materiais. Na interface entre o dielétrico *high-k* e o semiconductor também ocorre esta variação nos dipolos pelo mesmo motivo. A Figura 7 mostra as variações nos dipolos nas interfaces de uma estrutura metal/dielétrico *high-k*/semiconductor [30,31]. Assim, a equação (7) está incompleta, sendo necessário adicionar os termos da contribuição das variações nos dipolos, como descrito na equação (12) [30,31]:

$$V_{FB} = \left(\frac{Q_{ox}}{C_{oxinv}} + \chi_{Si} + \frac{E_{GSi}}{2} \pm \phi_b \right) - W_F + q\Delta_{MG/HK} + q\Delta_{HK/semiconductor} \quad (12)$$

Onde: $q\Delta_{MG/HK}$ é o termo de variação de dipolo devido às reações interface entre o eletrodo de porta metálico e o dielétrico *high-k*; $q\Delta_{HK/semiconductor}$ é o termo de variação de dipolo devido às reações interface entre o dielétrico *high-k* e o substrato semiconductor.

Neste contexto, para se obter uma função trabalho do metal efetiva (W_{Fef}) da estrutura MG/HK, a variação nos dipolos ($\Delta_{MG/HK}$) nesta interface deve ser considerada. Por causa disto, quando se compara as funções trabalho do metal em relação ao nível de vácuo (W_F) e a efetiva (W_{Fef}), uma variação em torno ± 0.2 eV pode ser esperada [13,30,31]. Já a variação nos dipolos ($\Delta_{HK/Si}$) da interface entre dielétrico *high-k* e semiconductor influencia no valor total de V_{FB} , que pode alcançar valores positivos, que está fora dos valores esperados na Figura 5(b), e consequentemente, se obtêm valores de cargas efetivas negativas na estrutura MOS [30,31]. Assim, o desafio é encontrar um valor de W_{Fef} que compense as variações de

dipolos $\Delta_{MG/HK}$ e $\Delta_{HK/semicondutor}$ e que ajuste os valores de V_{FB} e de V_T , conforme a necessidade do nó tecnológico utilizado.

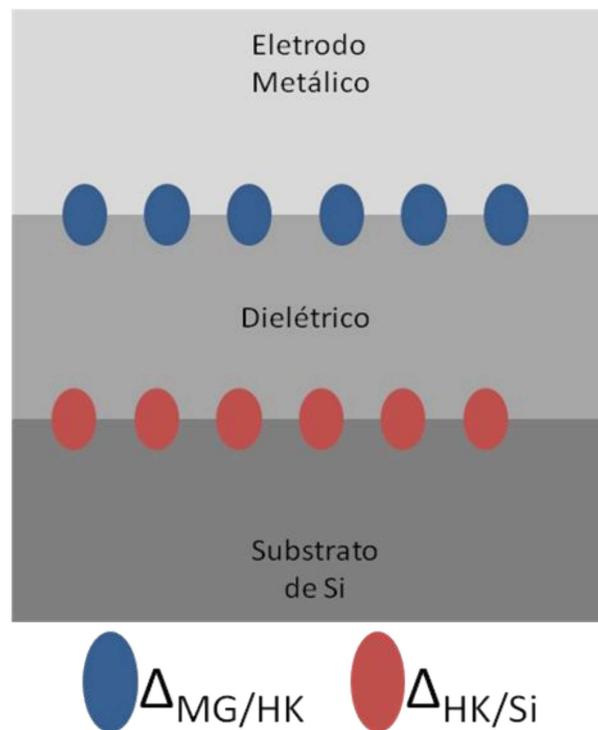


Figura 7 - Variações nos dipolos nas interfaces de uma estrutura metal/dielétrico *high-k*/semicondutor [30,31].

Capítulo 2

Processos de Deposição de Filmes de TiN e TaN

2.1 Introdução

Os filmes de nitreto de Titânio (TiN) e nitreto de Tântalo (TaN) podem ser depositados utilizando diferentes técnicas de deposição, e as principais são: ALD (*Atomic Layer Deposition*), CVD (*Chemical Vapor Deposition*) e pulverização catódica (*sputtering*). Neste capítulo, serão mostradas algumas características desses sistemas de deposição e dos filmes resultantes.

2.2 ALD (Atomic Layer Deposition)

No processo de ALD (*Atomic Layer Deposition*) consiste basicamente na deposição do filme camada por camada atômica, como o próprio nome sugere. Nas câmaras de processo de ALD, os gases são injetados alternadamente, em forma de pulsos de injeção de gases, com intervalos curtos de tempo (entre microsegundos e milissegundos) definidos dependendo do tipo de filme que se deseja obter. Injeta-se os gases de maneira pulsada e alternada para minimizar as reações que podem ocorrer na fase gasosa, o que maximiza as reações na superfície do substrato. Desta forma, o controle da espessura dos filmes torna-se mais preciso, além do filme ser uniforme na sua composição sobre toda a superfície do substrato. As referências [60-62] apresentam estudos de filmes de TiN e TaN depositados com o sistema de ALD. Na referência [60], os filmes de TaN foram depositados em uma temperatura de 400°C e os gases precursores foram Ar/N₂/H₂. Primeiramente, insere-se um pulso de gás baseado em tântalo (*triethylmethyldamido tantalum*) por

10 segundos. Em seguida, são inseridos, individualmente na câmara por 10 segundos, os gases de Ar/N₂/H₂ com fluxos de 1000/80/10 sccm, respectivamente. A pressão de processo é de aproximadamente 1.5 Torr. Os ciclos foram repetidos até se obter a espessura final do filme, entre 5 e 20nm, sendo que estes filmes de TaN apresentaram resistividade de 600 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Valores de tensão de *flat-band* e função trabalho do TaN foram de -0,5V e 4,42eV, respectivamente, e foram extraídos a partir dos dispositivos MOS fabricados. Na referência [62], para as deposições dos filmes de TiN, primeiramente injeta-se TiCl₄ por 40 *milisegundos*, por duas vezes seguidas. Em seguida insere-se um pulso de uma mistura gasosa de H₂/N₂ na razão 8:1 (somando 68 sccm no total) por 10 segundos. A pressão de processo foi de aproximadamente 80 mTorr, e o tempo total de deposição (ciclos) foi de 27 segundos. A espessura do filme de TiN foi de 5nm e os valores de densidade efetiva de cargas e função trabalho do TiN foram de $9,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ e entre 4,8 e 5,0 eV, respectivamente, e foram extraídos a partir dos dispositivos MOS fabricados.

2.3 CVD (Chemical Vapor Deposition)

No processo de CVD (*Chemical Vapor Deposition*) os filmes são depositados através da reação química das espécies na superfície do substrato (reação homogênea), sendo que existe a formação de um filme sólido sobre a superfície do substrato. Geralmente, são inseridos na câmara de processo CVD, os gases que são compostos pelas espécies que se deseja depositar na superfície do substrato, sendo que para induzir a reação química se utilizam fontes de energia, tais como plasma ou térmica [63]. Existem inúmeros tipos de sistemas (reatores) de deposição à partir da fase química (CVD), sendo que os principais são [63]: ULPCVD (*Ultra Low Pressure CVD*), APCVD (*Atmospheric Pressure CVD*), LPCVD (*Low Pressure CVD*), PECVD (*Plasma Enhanced CVD*), RPECVD (*Remote Plasma Enhanced CVD*) e ECR-CVD (*Electron Cyclotron Resonance CVD*). As principais vantagens destes sistemas são: alta taxa de deposição (maior que 10 nm/min) e boa uniformidade do filme depositado (maior que 90%) sobre o substrato. Os filmes de TaN da referência [14] foram depositados utilizando a técnica de CVD, com uma temperatura de 600°C e a razão entre as concentrações dos compostos químicos dos filmes obtidos foram de Ta:N:C = 1:1.06:1.59; com elevada incorporação de carbono no filme.

Os filmes de TaN da referência [64] foram depositados através da técnica de CVD de baixa pressão (ULPCVD), sendo que os parâmetros para essas deposições foram:

- Substrato SiO₂/Si, tal que a espessura dos filmes de SiO₂ estavam entre 4,6 e 9nm;
- Temperatura de deposição 300—450°C;
- Tempo de deposição entre 600 e 4000s;
- Pressão de deposição de 0,17Pa em ambiente de Ar/NH₃ (50:25 sccm).

Esses filmes de TaN apresentaram espessuras de 50 e 100 nm, resistividade entre 10³ e 10⁷ μΩ.cm e função trabalho do metal de 4,6 eV. Além disso, foi constatada uma boa uniformidade dos filmes sobre o substrato.

2.4 Pulverização Catódica (*Sputtering*)

A obtenção de filmes, através da técnica de pulverização catódica (*sputtering*), é realizada pela deposição dos íons ejetados provenientes de uma superfície de um alvo, baseado no material do filme desejado, sobre um substrato. A ejeção dos íons da superfície do alvo, que são direcionados em direção ao substrato, é feita através do bombardeamento do alvo com partículas de alta energia, que, geralmente, são íons de Ar. As partículas para bombardeamento do alvo podem ser geradas por uma descarga luminosa por plasma, produzido a partir de um campo elétrico entre o alvo (cátodo) e o substrato (ânodo) dentro da câmara de deposição. Caso o alvo seja feito de um material dielétrico, é necessária a utilização de um campo de RF, para alternar a polarização do campo elétrico entre o cátodo e ânodo e sustentar o plasma de maneira constante durante o processo de deposição. Isso se deve ao fato, de que o material dielétrico em um campo DC torna-se carregado, reduzindo, assim, a diferença entre os potenciais entre o cátodo e ânodo. A técnica de *sputtering*, por se tratar de um processo de desalojamento físico de partículas de um alvo, permite a deposição de uma grande variedade de materiais, incluindo Alumínio, ligas de Alumínio, Platina, Ouro, Titânio, Tungstênio, liga de Tungstênio, Molibdênio, Silício, Óxido de Silício e silicetos. Além disso, para aumentar a eficiência do processo de *sputtering*, em alguns sistemas, as partículas utilizadas para ejeção dos íons do alvo, são confinadas em uma região próxima a superfície do alvo utilizando-se um campo magnético proveniente de um *Magnetron*. Esta técnica é denominada *Magnetron Sputtering*. Quando a fonte

de potência para deposição, ou, é do tipo DC, ou, é do tipo RF, junto com o Magnetron, a técnica é denominada como, ou, sputtering DC Magnetron, ou, sputtering RF Magnetron, respectivamente [89,90]. Junto a estas denominações podem-se ainda inserir a palavra reativo, quando se adiciona gases reativos ao ambiente de Ar, normalmente N₂ e/ou O₂, que reagem com as partículas desalojadas do alvo formando filmes com a incorporação de nitrogênio e/ou oxigênio na composição, respectivamente. É o que ocorre quando se obtém filmes de TiN ou de TaN por *sputtering* reativo, em que os alvos são de Ti ou de Ta e o ambiente é de N₂/Ar. O controle da espessura final do filme depositado (taxa de deposição) e a deposição uniforme do filme sobre a superfície do substrato são as principais vantagens dos sistemas de deposição *sputtering* [89,90]. A referência [12] apresenta estudos sobre os filmes de TaN, MoN e WN e de dispositivos MOS fabricados com esses filmes usados como eletrodos. Estes filmes foram depositados através de um sistema de *sputtering* reativo com RF, sendo que os parâmetros de deposição dos filmes de TaN foram:

- Potência de RF: 100 W
- Pressão de processo: 5 mTorr
- Temperatura ambiente
- Razão da mistura gasosa de N₂/Ar: 5%

Após as etapas de fabricação desses dispositivos MOS, os mesmos foram submetidos a um processo de recozimento térmico em forno convencional por 30 minutos em ambiente de H₂/N₂ (1:9) e temperatura de 300°C. Os valores de resistividade e função trabalho do metal (TaN) dos filmes estão entre 10 μ e 1K Ω .cm, e entre 4,2 e 5,0 eV, respectivamente. Os valores de densidade de carga na estrutura MOS estão entre 10¹⁰ e 10¹² cm⁻².

A referência [10] apresenta estudo de filmes de TiN depositados por *sputtering Magnetron reativo*. O fluxo gasoso de N₂ e Ar foi de 17 e 100 sccm, respectivamente, a potência do sistema foi de 800 W e a pressão de processo de 6 mTorr. Estes filmes apresentaram espessura de 200 nm e resistividade entre 200 e 600 $\mu\Omega$.cm. Além disso, foram fabricados dispositivos MOS com esses eletrodos de TiN, a partir dos quais foram extraídos os valores de densidade de carga efetiva e função trabalho do TiN entre 10¹⁰ e 10¹¹ cm⁻² e entre 4,3 e 5,2 eV, respectivamente.

As referências [65-67] apresentam estudos dos filmes de TiN e de dispositivos fabricados com eletrodos de TiN com *sputtering* reativo, cujos detalhes para processo de deposição e obtenção dos eletrodos de TiN estão descritos nas referências [65-67]. Os valores da resistividade dos filmes de TiN apresentados pelas referências [67] e [66] estão entre 100 e 10000 $\mu\Omega$.cm, 200 e 300 $\mu\Omega$.cm, respectivamente. Os valores da função trabalho do metal TiN e valores de densidade de carga na estrutura MOS apresentados pela referência [65] estão entre 4,2 e 4,3 eV, e entre 1×10^{10} e 2×10^{11} cm⁻², respectivamente.

2.5 Estratégias de Ação para a Obtenção dos Filmes de TiN e de TaN.

A Tabela 1 apresenta um resumo dos resultados extraídos das referências [10,12,60-62,64-67] que foram citadas nos itens 2.2, 2.3 e 2.4.

Tabela 1 - Resumos dos resultados extraídos das referências [10,12,60-62,64-67].

Filme Depositado [referência]	TaN [60]	TiN [61]	TiN [62]	TaN [64]	TaN [12]	TiN [10]	TiN [65-67]
Processo de Deposição	ALD	ALD	ALD	CVD	<i>Sputtering</i>	<i>Sputtering</i>	<i>Sputtering</i>
Resistividade ($\mu\Omega$.cm)	600	230 - 275	-	$10^3 - 10^7$	$10 - 10^3$	200 - 600	$10^2 - 10^4$
Espessura (nm)	5 - 20	30	5	50 - 100	-	200	-
V_{fb} (V)	-0,5	-	-	-	-	-	-
W_f (eV)	4,42	-	4,8 - 5,05	4,6	4,2 - 5,0	4,3 - 5,2	4,2 - 4,3
Q_0/q (cm ⁻²)	-	10^{12}	$10^{10} - 10^{12}$	-	$10^{10} - 10^{12}$	$10^{10} - 10^{11}$	$10^{10} - 10^{11}$

Conforme discutido previamente na seção 1.5, as características desejáveis para os eletrodos metálicos refratários da tecnologia MOS são [4,5,8,12,13,21-27]:

- Estabilidade térmica;
- Resistência aos ataques químicos;
- Baixo valor de resistividade (menor do que 400 $\mu\Omega$.cm);
- Compatível com tecnologia CMOS e dielétricos *high-k*;
- Função trabalho compatível (Figura 5a) com dispositivos pMOS deve ser $W_F \sim 4.1$ eV, nMOS (deve ser $W_F \sim 5.1$ eV), e com ambos dispositivos (eletrodos *mid-gap* (deve ser $W_F \sim 4.65$ eV));

- Um valor para a tensão de *flat-band*, V_{FB} , entre -0.2 e -0.7 V para ser compatível com eletrodos do tipo *mid-gap* (Figura 5b).

Baseado nas características desejáveis para os filmes de TiN e de TaN, utilizou-se como estratégia de ação primeiro encontrar filmes com resistividades entre 200 e 400 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, pois se os filmes apresentarem resistividades menores que 200 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, estes valores podem indicar a formação de estruturas ricas em Ti ou em Ta metálico (puro). Por outro lado, se os filmes apresentarem resistividades maiores que 400 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, estes valores podem indicar a formação de estruturas ricas em N e dielétricas. Com estes valores de resistividade, procurou-se identificar as estruturas cristalinas, os tamanhos de grão e as composições químicas dos filmes obtidos, relacionando-os com os parâmetros de processo de deposição. Assim, estes filmes foram testados como eletrodos superiores de capacitores MOS e de diodos Schottky, principalmente, para a extração da função trabalho. Nos Capítulo 3, Capítulo 4 e 5 serão apresentados os procedimentos experimentais, resultados e discussões sobre as características físicas e elétricas dos filmes de TiN e de TaN obtidos neste trabalho.

2.6 Sistema de *Sputtering Magnetron* DC utilizado neste trabalho.

O sistema utilizado para o desenvolvimento dos filmes de TiN e TaN desta pesquisa é um *sputtering* Magnetron reativo DC, da marca ULVAC MCH9000 (Figura 8), que tem quatro câmaras independentes para alvos de 10'' de diâmetro e para substratos de até 6'' de diâmetro. O diâmetro do alvo é duas vezes maior que o diâmetro máximo de um substrato, onde será depositado o filme. Esta característica permite que a uniformidade de espessura do filme depositado resultante sobre o substrato seja maior que 90%, sendo considerada uma boa uniformidade. Este sistema permite deposição em vácuo de filmes metálicos sobre quaisquer tipos de filmes, por exemplo: metálicos, dielétricos, óxidos e ligas metálicas.



Figura 8 - Sistema Magnetron-Sputtering – ULVAC-MCH9000.

Os principais componentes do sistema de *sputtering* utilizado neste trabalho são:

- Seis bombas criogênicas (Figura 12)
- Seis câmaras de vácuo compreendendo:
 - Pré câmara (entrada do porta substrato) (Figura 11)
 - Limpeza por meio de plasma
 - Metalização possibilitando o uso de três diferentes alvos (Figura 12)
 - Saída do porta substrato (Figura 11)
- Fontes: DC, RF (Figura 10) e CPU
- Medidores de vácuo
- Sistema de aquecimento do substrato e das câmaras
- Mecanismo de transporte entre as câmaras
- Chaveamento mecânico de operação ou monitoramento via computador
- Controladores do fluxo de gás.
- Compressores das bombas criogênicas
- Bomba Mecânica (Figura 9)
- Alvos instalados (com 10" de diâmetro) de Alumínio (Figura 13), de Titânio e de Tântalo



Figura 9 - Bomba Mecânica



Figura 10 - Fontes DC, para Plasma e Bobinas do Magnetron.

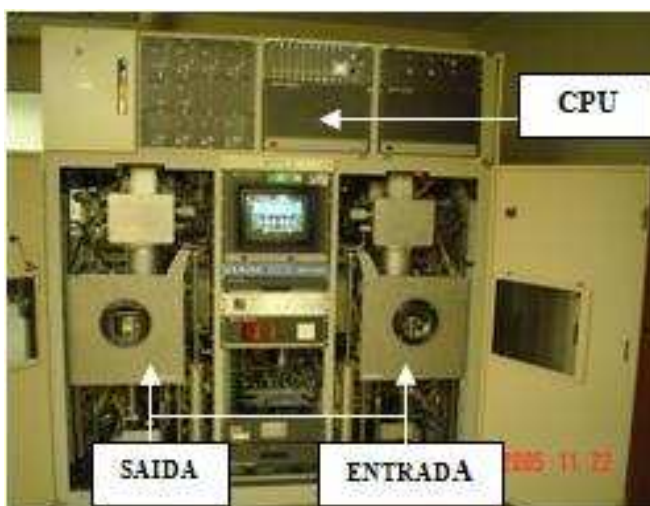


Figura 11 - Entrada e Saída do Porta Substrato.



Figura 12 - Bombas Criogênicas e Alvos.

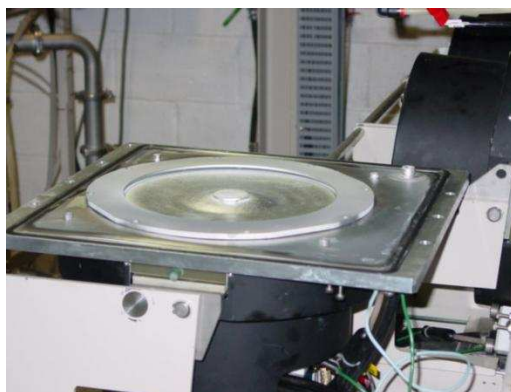


Figura 13 – Alvo para Metalização.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

3.1 Introdução

Os filmes de nitreto de Titânio (TiN) e nitreto de Tântalo (TaN) foram depositados sobre lâminas de silício, sem ou com filmes dielétricos (SiO_2 ou SiO_xN_y) de porta, por pulverização catódica (*sputtering*) tipo “DC Magnetron”. O sistema utilizado para as deposições é um sistema de co-deposição por *sputtering* tipo “DC Magnetron”, da marca ULVAC MCH-9000. Foram usados alvos de Titânio e de Tântalo, sendo que ambos têm um grau de pureza de 99,95%. Este sistema pertence ao Centro de Componentes Semicondutores (CCS) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp).

Os parâmetros de processo, tais como: fluxo gasoso, potência e tempo de deposição, foram variados para analisar a influência de cada parâmetro na composição e na qualidade do filme.

3.2 Primeiras Amostras-Teste

Foram obtidas as primeiras amostras de filmes de nitretos de Titânio (TiN) e de Tântalo (TaN) sobre a superfície de silício, para estudos das características físicas e elétrica (resistividade) dos filmes, que posteriormente seriam empregados como eletrodos de porta em dispositivos MOS. Estas amostras foram divididas em dois grupos:

- TiN/Teste: com filme de nitreto de titânio (TiN) depositado diretamente sobre o substrato de silício.

- TaN/Teste: com o filme de nitreto de tântalo (TaN) depositado diretamente sobre o substrato de silício.

Na Tabela 2 é apresentada a sequência de fabricação destas amostras testes dos dois grupos:

Tabela 2 - Etapas de Fabricação dos dispositivos dos grupos TiN/Teste e TaN/Teste.

Grupo TiN/Teste	Grupo TaN/Teste
Substrato de Si tipo p, resistividade 1-10 Ω .cm, orientação <100>	Substrato de Si tipo p, resistividade 1-10 Ω .cm, orientação <100>
Limpeza Completa	Limpeza Completa
Litografia para "Lift-off"	Litografia para "Lift-off"
Deposição do filme de eletrodo - TiN – por <i>sputtering</i>	Deposição do filme de eletrodo - TaN – por <i>sputtering</i>
Limpeza Orgânica	Limpeza Orgânica

Para a fabricação dos capacitores dos grupos TiN/Teste e TaN/Teste (conforme mostrado na Tabela 2) foram usados substratos de Si tipo "p", de 2" de diâmetro, com resistividade nominal de 1-10 Ω .cm, polidas em uma face e espessura de $350 \pm 25 \mu\text{m}$. Em seguida, essas lâminas foram limpas usando a limpeza completa [16], sendo as etapas desta limpeza descritas a seguir:

- $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$: na proporção de 4:1 em 80°C por 10 minutos. Esta solução é chamada de "piranha", pois é utilizada principalmente para remoção de quantidades compostos orgânicos presentes na superfície dos substratos de silício. Além disso, esta solução forma um óxido de silício (SiO_2) sobre a superfície do substrato ;
- $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$: na proporção de 1:10 em temperatura ambiente por aproximadamente 10 segundos. O ácido fluorídrico (HF) corroí o óxido de silício (SiO_2) resultante da oxidação da superfície do substrato através da limpeza "piranha".

- H₂O DI: as lâminas foram enxaguadas em água deionizada (DI) com resistividade de 18MΩ.cm. Utilizou-se água DI com resistividade de 18MΩ.cm, pois assim é possível assegurar a ausência de íons metálicos, que podem atuar como cargas móveis no dielétrico, degradando o dispositivo.
- NH₄OH/H₂O₂/H₂O: na proporção 1:1:5 em 80°C por 10 minutos. Esta solução remove principalmente compostos orgânicos e metais dos grupos IB e IIIB da tabela periódica.
- H₂O DI: as lâminas foram enxaguadas em água deionizada (DI) com resistividade de 18MΩ.cm.
- HCl/H₂O₂/H₂O: na proporção 1:1:5 em 80°C por 10 minutos. Esta solução é responsável pela remoção de íons alcalinos e hidróxidos de Fe, Al e Mg da superfície do substrato.
- H₂O DI: as lâminas foram enxaguadas em água deionizada (DI) com resistividade de 18MΩ.cm.
- HF/H₂O: na proporção de 1:10 em temperatura ambiente por aproximadamente 10 segundos.
- H₂O DI: as lâminas foram enxaguadas em água deionizada (DI) com resistividade de 18MΩ.cm.

Por último, as lâminas foram secas usando um jato de nitrogênio com grau de pureza 99,999%, sendo que todos os compostos e reagentes químicos utilizados têm grau de pureza CMOS.

Após o procedimento de limpeza padrão, as lâminas foram submetidas ao processo litográfico para gravação de linhas de fotoresiste sobre os substratos, para posterior processo de “*lift-off*”. Este processo serve para formar degraus com os filmes de TaN ou TiN sobre as lâminas de Si. Sendo assim, é possível medir as espessuras dos filmes utilizando esses degraus através

da técnica de perfilometria [63]. Logo em seguida, foram feitas as deposições por *sputtering* dos filmes para a formação dos grupos TiN/Teste (Tabela 3) e TaN/Teste (Tabela 4).

Tabela 3 - Parâmetros dos processos para deposição dos eletrodos superiores de TiN.

Nome da amostra	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	Potência (W)
TiN 1	80	80	500
TiN 2	70	80	500
TiN 3	60	80	500
TiN 4	50	80	500
TiN 5	40	80	500
TiN 6	30	80	500
TiN 7	20	80	500
TiN 8	10	80	500
TiN 9	80	80	1000
TiN 10	70	80	1000
TiN 11	60	80	1000
TiN 12	50	80	1000
TiN 13	40	80	1000
TiN 14	30	80	1000
TiN 15	20	80	1000
TiN 16	10	80	1000
TiN 17	80	80	1500
TiN 18	70	80	1500
TiN 19	60	80	1500
TiN 20	50	80	1500
TiN 21	40	80	1500
TiN 22	30	80	1500
TiN 23	20	80	1500
TiN 24	10	80	1500

O tempo de cada deposição foi fixado em 3 minutos para todos os grupos de amostras. Além disso, foram fixadas a pressão de base e a pressão de processo em 10^{-6} Pa e 8 mPa, respectivamente, que indicam que: a câmara de processo está limpa para iniciar a deposição, e que o processo será executado em mais baixa pressão possível para se manter os fluxos de gases estáveis durante todas as deposições. Os fluxos de Ar de 60 sccm e 80 sccm para as deposições de TaN e TiN, respectivamente, a pressão de base e a pressão de processo foram estabelecidos previamente para garantir a estabilidade do plasma dentro da câmara de *sputtering*. Desta

forma, os valores de fluxo de N₂ e da potência foram variados, sem que ocorressem variações no plasma, mantendo-se um processo de deposição estável. Logo, foi possível estudar a influência de cada parâmetro de processo nas características físicas e elétricas dos filmes de TiN e TaN.

Tabela 4 - Parâmetros dos processos para deposição dos eletrodos superiores de TaN.

Nome da amostra	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	Potência (W)
TaN 1	10	60	500
TaN 2	20	60	500
TaN 3	30	60	500
TaN 4	40	60	500
TaN 5	50	60	500
TaN 6	60	60	500
TaN 7	70	60	500
TaN 8	80	60	500
TaN 9	10	60	1000
TaN 10	20	60	1000
TaN 11	30	60	1000
TaN 12	40	60	1000
TaN 13	50	60	1000
TaN 14	60	60	1000
TaN 15	70	60	1000
TaN 16	80	60	1000
TaN 17	10	60	1500
TaN 18	20	60	1500
TaN 19	30	60	1500
TaN 20	40	60	1500
TaN 21	50	60	1500
TaN 22	60	60	1500
TaN 23	70	60	1500
TaN 24	80	60	1500

Após as deposições, as lâminas são mergulhadas em béquer com acetona (pureza grau CMOS) para a retirada das linhas de fotoresiste, que estão sob o filme, pois a acetona dissolve o fotoresiste. Esta dissolução levanta o filme que foi depositado em cima do fotoresiste. Este é o processo denominado “*lift-off*”. Entretanto para que ocorra a dissolução do fotoresiste, a acetona deve alcançá-lo. Normalmente, o filme depositado fica com entranhas e fissuras sobre o fotoresiste, o que permite a penetração da acetona para alcançar o fotoresiste e dissolvê-lo. O

processo de “*lift-off*” ocorre em um período de 5 minutos, mas caso não ocorra nesse intervalo de tempo, coloca-se o béquer com acetona e com a lâmina dentro em um sistema de ultra-som, que com a movimentação, em no máximo 1 minuto, permite que ocorra o processo de “*lift-off*”.

Após essa etapa, foram caracterizados os filmes e os seguintes parâmetros foram extraídos: resistividade, composição química, espessura e orientação cristalina. Então, um desenho esquemático de cada estrutura formada das lâminas testes dos grupos TiN/Teste e TaN/Teste está mostrado na Figura 14.

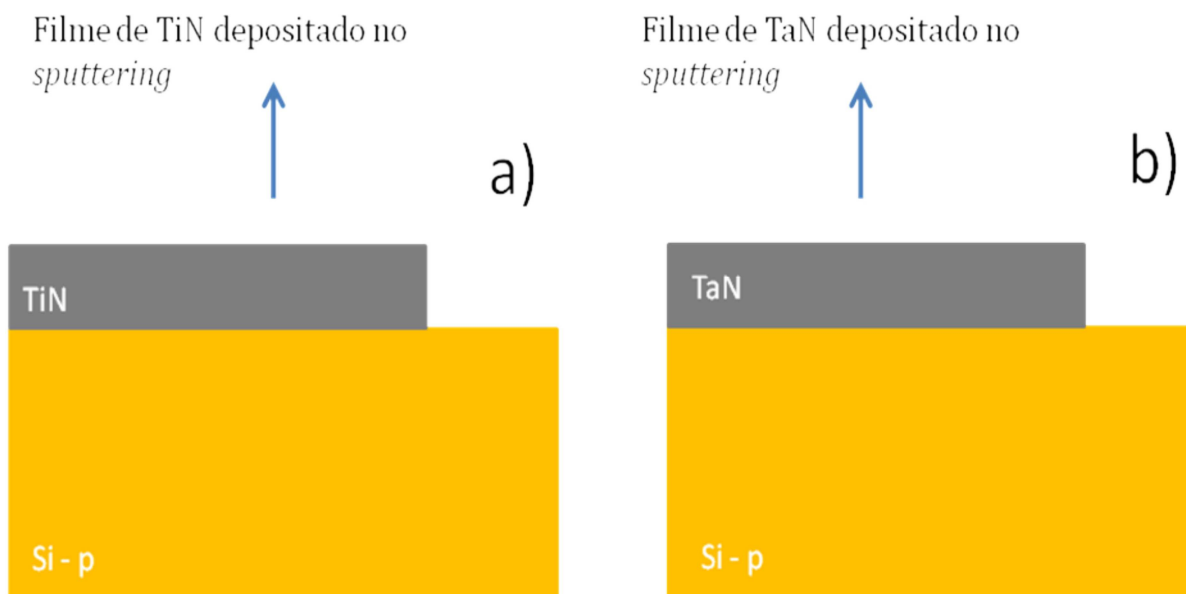


Figura 14- Estruturas das amostras testes do grupo TiN/Teste, em (a), e TaN/Teste, em (b).

3.3 Dispositivos Fabricados

Foram fabricados capacitores MOS e diodos Schottky usando os eletrodos de nitreto de Titânio e nitreto de Tântalo. A seguir são apresentadas as etapas de fabricação destes dispositivos.

3.3.1 CAPACITORES MOS, COM DIELÉTRICOS DE SiO_xN_y E ELETRODOS DE TiN OU TAN

Os capacitores MOS com dielétricos de SiO_xN_y foram divididos em 2 grupos diferentes, TiN/SiON e TaN/SiON, com etapas de fabricação similares. A Tabela 5 apresenta a seqüência de fabricação destes 2 grupos:

Tabela 5 - Etapas de Fabricação dos dispositivos dos grupos TiN/SiON e TaN/SiON.

Grupo TiN/SiON	Grupo TaN/SiON
Substrato de Si tipo p, resistividade 1-10 $\Omega\cdot\text{cm}$, orientação <100>	Substrato de Si tipo p, resistividade 1-10 $\Omega\cdot\text{cm}$, orientação <100>
Limpeza Completa	Limpeza Completa
Oxinitretação por plasma ECR para a formação do SiON de porta	Oxinitretação por plasma ECR para a formação do SiON de porta
Foto-Litografia para “lift-off”	Foto-Litografia para “lift-off”
Deposição do filme de eletrodo TiN – por <i>sputtering</i> – espessura de 300nm	Deposição do filme de eletrodo - TaN - por <i>sputtering</i> – espessura de 300nm
Processo de lift-off	Processo de lift-off
Limpeza Orgânica	Limpeza Orgânica
Deposição de eletrodo de corpo (deposição de Al nas costas do substrato) por <i>sputtering</i>	Deposição de eletrodo de corpo (deposição de Al nas costas do substrato) por <i>sputtering</i>
Limpeza Orgânica	Limpeza Orgânica
Recozimento em forno convencional	Recozimento em forno convencional

Para a fabricação dos capacitores dos grupos TiN/SiON e TaN/SiON (conforme mostrado na Tabela 5) foram usados substratos de Si tipo “p”, de 2 polegadas, com resistividade nominal

de 1-10 $\Omega\cdot\text{cm}$, polidas em uma face e espessura de $350 \pm 25 \mu\text{m}$. Após a etapa da limpeza, foram realizadas as obtenções dos filmes que serão usados como dielétrico. Para os dispositivos dos grupos TiN/SiON e TaN/SiON, utilizou-se um sistema de plasma ECR (*Electron Cyclotron Resonance*) para a formação do filme dielétrico de oxinitreto de silício (SiO_xN_y) com espessura de aproximadamente 7,8 nm. Os parâmetros do plasma utilizado foram: fluxos de oxigênio (O_2) de 3 sccm, nitrogênio (N_2) de 10 sccm e argônio (Ar) de 20 sccm, temperatura de 20°C, pressão do processo de 5mTorr e a potência da fonte ECR de 2,45 GHz foi de 750 Watts. O tempo de crescimento do oxinitreto de Si foi de 20 minutos. Em seguida, foram realizadas as etapas de fotogração para o processo de “*lift-off*”, sendo que o procedimento adotado para tal etapa está descrito a seguir:

- Aplicou-se o fotorresite (5214) por centrifugação em um *spinner* com rotação de 4000 rpm durante 40 segundo. A temperatura ambiente era de aproximadamente 22°C e a umidade relativa do ar de 50%.
- O primeiro *Pré-Bake* (cura do fotorresiste) foi realizado em uma placa quente (*hot plate*) com temperatura de 90°C por 4 minutos.
- Exposição da amostra sem máscara a luz ultravioleta ($S= 9 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) por 1 segundo no modo CP da fotoalinhadora.
- O segundo *Pré-Bake* foi realizado em uma placa quente com temperatura de 110°C por 1 minuto e 45 segundos. Estas 2 etapas de *Pré-Bake* são realizadas para retirar o solvente do fotorresiste, o que aumenta a densificação e aderência do fotorresiste sobre o substrato.
- Exposição da amostra com a máscara a luz ultravioleta ($S=9 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) por 40 segundos no modo CP da fotoalinhadora.

- Revelação do foi realizada usando o revelador MIF 300 (que é livre de íons metálicos) por aproximadamente 15 segundos.

A máscara utilizada para a realização da etapa de fotogração foi uma máscara de quartzo com padrões de círculos de 200 μm de diâmetro, sendo estes padrões feitos de cromo. Antes das deposições dos eletrodos superiores, filmes de TiN ou TaN, por pulverização catódica, fez-se o *Hard-Bake* (cura do fotorresiste) em uma placa quente com temperatura de 110°C por 10 minutos. Logo em seguida, foram feitas as deposições dos eletrodos superiores utilizando a técnica de pulverização catódica. A pressão de base e pressão de processo foram fixadas em 10^{-6} Pa e 8 mPa, respectivamente, para todas as deposições dos eletrodos dos grupos TiN/SiON e TaN/SiON. Os parâmetros de processos para as deposições destes grupos estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros dos processos para deposição dos eletrodos superiores de TiN e TaN dos grupos TiN/SiON, e TaN/SiON.

Grupo	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	Potência (W)	Tempo de Deposição (min)	Espessura (nm)
TiN/SiON	10	80	1000	9	300
TaN/SiON	20	60	1000	9	300

Logo após a deposição, as lâminas foram imersas em um béquer com acetona (grau de pureza CMOS), para que o processo de “*lift-off*” fosse realizado e após esse processo, as amostras foram limpas com a limpeza orgânica com as seguintes etapas:

- Enxágue com acetona fria e em seguida, as amostras são imersas em um recipiente com acetona aquecida à 80°C por 10 minutos.
- Em seguida as amostras são imersas em um recipiente com álcool isopropanol aquecido à 80°C por 10 minutos.

- Por último, as amostras são enxaguadas com água DI (18M Ω .cm) e secas com um jato de nitrogênio.

Vale ressaltar que a acetona e o isopropanol utilizados têm grau de pureza CMOS (99,9999%). Em seguida, foi feita a deposição do eletrodo de corpo de Al pela técnica de pulverização catódica, com um fluxo de argônio (Ar) de 60 sccm, potência de 1000W. O tempo de deposição para os dispositivos dos grupos TiN/SiON e TaN/SiON foi de 2 minutos e 40 segundos. A espessura destes filmes são de aproximadamente de 200 nm para os eletrodos dos grupos TiN/SiON e TaN/SiON.

Após a etapa de deposição do eletrodo de corpo, os dispositivos estão quase finalizados, faltando à etapa de recozimento para sinterização dos contatos entre metal-semicondutor e metal-dielétrico. Para tanto foi utilizado um forno convencional e o recozimento foi feito em ambiente com 92% de N₂ e 8% de H₂ (chamado “gás verde” ou “mistura verde”) com temperatura de 450°C. Os tempos de recozimento variaram de 5 até 30 minutos. O procedimento de recozimento é feito para melhorar o contato ôhmico entre metal-semicondutor e metal-dielétrico, além de analisar a estabilidade térmica dos filmes de nitreto de titânio (TiN) e nitreto de tântalo (TaN). Para tanto, foram utilizadas medidas C-V e I-V para determinação de parâmetros como carga efetiva (Q_{eff}), tensão de banda plana (V_{FB}) e função trabalho do eletrodo (W_{F}). Um esquema das estruturas dos dispositivos dos grupos TiN/SiON e TaN/SiON estão mostradas na Figura 15.

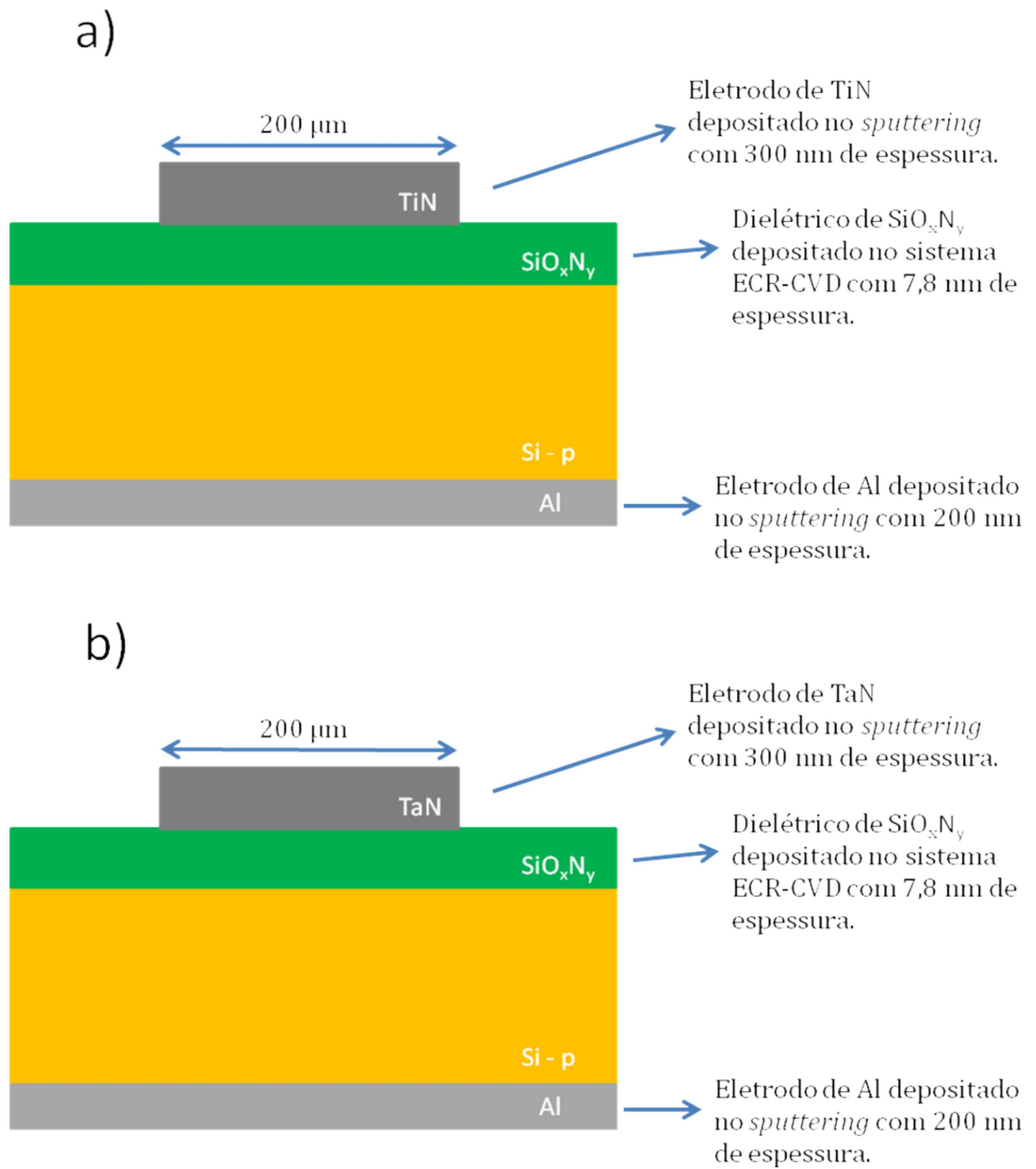


Figura 15 - Estruturas dos dispositivos do grupo TiN/SiON (a) e TaN/SiON (b).

3.3.2 CAPACITORES MOS, COM DIELÉTRICOS DE SiO_2 , E DIODOS SCHOTTKY, AMBOS COM ELETRODOS DE TiN OU TAN

Os capacitores MOS, com dielétricos de SiO_2 com espessura de 18 nm e 8 nm, e diodos Schottky foram fabricados sobre o mesmo substrato de Si. As denominações (grupos) das amostras com os dispositivos foram divididas em 10 grupos diferentes com etapas de fabricação distintas. Os grupos são:

- TiN300nm: dispositivos com eletrodo superior de nitreto de Titânio com espessura de 300nm (Figura 16);
- TaN300nm: dispositivos com eletrodo superior de nitreto de Tântalo com espessura de 300nm (Figura 16);
- TiN20nm: dispositivos com eletrodo superior de nitreto de Titânio com espessura de 20nm (Figura 18);
- TiN20nm/Al: dispositivos com eletrodo superior formado por duas camadas de Alumínio sobre nitreto de Titânio com espessuras de 200 nm e 20 nm, respectivamente (Figura 20);
- TiN100nm: dispositivos com eletrodo superior de nitreto de Titânio com espessura de 100nm (Figura 17);
- TiN100nm/Al: dispositivos com eletrodo superior formado por duas camadas de Alumínio sobre nitreto de Titânio com espessuras de 200 nm e 100 nm, respectivamente (Figura 19);
- TaN20nm: dispositivos com eletrodo superior de nitreto de Tântalo com espessura de 20nm (Figura 18);
- TaN20nm/Al: dispositivos com eletrodo superior formado por duas camadas de Alumínio sobre nitreto de Tântalo com espessuras de 200 nm e 20 nm, respectivamente (Figura 20);
- TaN100nm: dispositivos com eletrodo superior de nitreto de Tântalo com espessura de 100nm (Figura 17);

- TaN100nm/Al: dispositivos com eletrodo superior formado por duas camadas de Alumínio sobre nitreto de Tântalo com espessuras de 200 nm e 100 nm, respectivamente (Figura 20).

A seguir, serão apresentadas as seqüências de fabricação destes grupos.

3.3.2.1 Capacitores MOS, com Dielétricos de SiO₂ com espessura de 18 nm, e Diodos Schottky, ambos com eletrodos de TiN ou TaN com 300 nm de espessura.

A Tabela 7 apresenta a seqüência de fabricação dos capacitores MOS, com dielétrico de SiO₂ com espessura de 18 nm, e diodos Schottky, ambos com eletrodos de TiN e TaN dos grupos TiN300nm e TaN300nm. Estes dispositivos serão chamados de TiN300nm/SiO, TiN300nm/Schottky, TaN300nm/SiO e TaN300nm/Schottky.

Tabela 7 - Etapas de Fabricação dos dispositivos dos grupos TiN300nm/SiO, TiN300nm/Schottky, TaN300nm/SiO e TaN300nm/Schottky.

Grupo TiN300nm/SiO e TiN300nm/Schottky	Grupo TaN300nm/SiO e TaN300nm/Schottky
Substrato de Si tipo n, resistividade 0,008-0.02 Ω .cm, orientação <100>	Substrato de Si tipo n, resistividade 0,008-0.02 Ω .cm, orientação <100>
Limpeza Completa	Limpeza Completa
Oxidação Seca em forno convencional para a formação do SiO ₂ de porta	Oxidação Seca em forno convencional para a formação do SiO ₂ de porta
Litografia para definição da região dos capacitores MOS	Litografia para definição da região dos capacitores MOS
Corrosão do SiO ₂ usando HF	Corrosão do SiO ₂ usando HF
Litografia para “lift-off”	Litografia para “lift-off”
Deposição do filme de eletrodo - TiN - por <i>sputtering</i>	Deposição do filme de eletrodo - TaN - por <i>sputtering</i>
Processo de “lift-off”	Processo de “lift-off”
Limpeza Orgânica	Limpeza Orgânica
Deposição de eletrodo de corpo (deposição de Al nas costas do substrato) por <i>sputtering</i>	Deposição de eletrodo de corpo (deposição de Al nas costas do substrato) por <i>sputtering</i>
Limpeza Orgânica	Limpeza Orgânica
Recozimento em forno convencional	Recozimento em forno convencional

Para a fabricação dos capacitores MOS e diodos Schottky dos grupos TiN300nm/SiO, TiN300nm/Schottky, TaN300nm/SiO e TaN300nm/Schottky (conforme mostrado na Tabela 7) foram usados substratos de Si tipo “n”, de 3 polegadas, com resistividade nominal de 0,008-0,02 Ω .cm, polidas em uma face e espessura entre 356 e 406 μ m. Em seguida, essas lâminas foram limpas usando a limpeza completa [16], como foi descrito anteriormente.

Para os capacitores MOS dos grupos TiN300nm/SiO e TaN300nm/SiO, o filme dielétrico de óxido de Si foi obtido através do processo de oxidação em forno convencional, com fluxo de 1

l/min de O₂ por 2 minutos e temperatura de 1000°C, sendo que a espessura do SiO₂ é de 18nm. As etapas de limpeza, fotolitografia e processo de “lift-off” foram realizadas como descrito anteriormente nos itens 3.2 e 3.3.1. Logo em seguida ao processo de fotolitografia para “lift-off”, foram feitas as deposições dos eletrodos superiores utilizando a técnica de pulverização catódica. A pressão de base e pressão de processo foram fixadas em 10⁻⁶ Pa e 8 mPa, respectivamente, para todas as deposições dos eletrodos dos grupos TiN300nm/SiO e TiN300nm/Schottky, TaN300nm/SiO e TaN300nm/Schottky. Os parâmetros de processos para as deposições destes grupos estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros dos processos para deposição dos eletrodos superiores de TiN e TaN dos grupos TiN300nm/SiO e TiN300nm/Schottky, TaN300nm/SiO e TaN300nm/Schottky.

Grupo	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	Potência (W)	Tempo de Deposição (min)	Espessura (nm)
TiN300nm/SiO e TiN300nm/Schottky	10	80	1000	9	300
TaN300nm/SiO e TaN300nm/Schottky	20	60	1000	9	300

Em seguida, para os dispositivos dos grupos TiN300nm/SiO, TiN300nm/Schottky, TaN300nm/SiO e TaN300nm/Schottky, foi feita a deposição do eletrodo de corpo de Al pela técnica de pulverização catódica, com um fluxo de argônio (Ar) de 60 sccm, potência de 1000W. O tempo de deposição para os dispositivos dos grupos foi de 1 minuto e 20 segundos. As espessuras dos filmes de Al são de aproximadamente de 100 nm.

Após a etapa de deposição do eletrodo de corpo, os dispositivos estão quase finalizados, faltando à etapa de recozimento para sinterização dos contatos entre metal-semicondutor e metal-dielétrico. Para tanto foi utilizado um forno convencional e o recozimento foi feito em ambiente com 92% de N₂ e 8% de H₂ (chamado “gás verde” ou “mistura verde”) com temperatura de 450°C. Os tempos de recozimento variaram de 5 até 30 minutos. O procedimento de recozimento é feito para melhorar a melhorar o contato ôhmico entra metal-

semicondutor e metal-dielétrico, além de analisar a estabilidade térmica dos filmes de nitreto de titânio (TiN) e nitreto de tântalo (TaN). Para tanto, foram utilizadas medidas C-V e I-V para determinação de parâmetros como carga efetiva (Q_{eff}), tensão de banda plana (V_{FB}) e função trabalho do eletrodo (W_F). Um esquema das estruturas dos dispositivos dos grupos TiN300nm/SiO e TiN300nm/Schottky, TaN300nm/SiO e TaN300nm/Schottky estão mostradas na Figura 16.

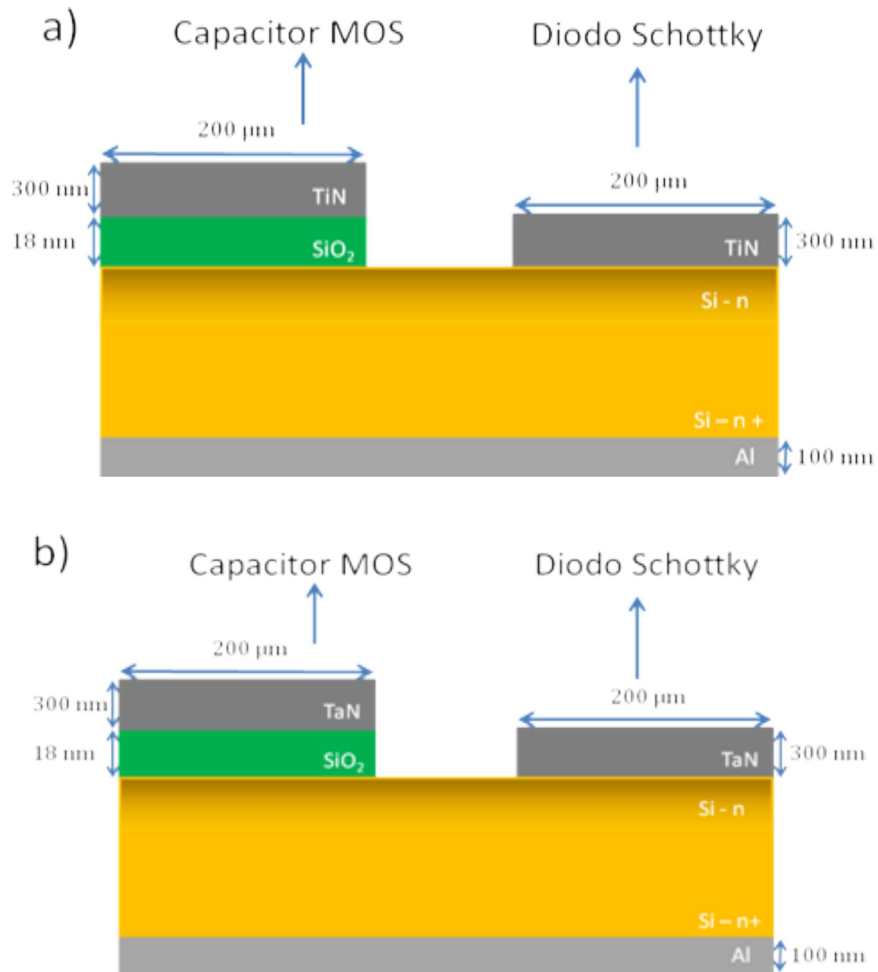


Figura 16 - Estruturas dos dispositivos do grupo TiN300nm/SiO e TiN300nm/Schottky(a) e TaN300nm/SiO e TaN300nm/Schottky (b).

3.3.2.2 Capacitores MOS, Dielétricos de SiO₂ com espessura de 8 nm, e Diodos Schottky com eletrodos TiN ou TaN com 100 nm ou 20 nm de espessura.

A Tabela 9 apresenta a sequência de fabricação dos capacitores MOS, com dielétrico de SiO₂ com espessura de 8 nm, e diodos Schottky, com eletrodos de TiN e TaN dos grupos TiN100nm, TaN100nm, TiN20nm e TaN20nm. Estes dispositivos serão chamados de TiN100nm/SiO, TiN100nm/Schottky, TaN100nm/SiO, TaN100nm/Schottky, TiN20nm/SiO, TiN20nm/Schottky, TaN20nm/SiO e TaN20nm/Schottky.

Tabela 9 - Etapas de Fabricação dos dispositivos dos grupos TiN100nm/SiO, TiN100nm/Schottky, TaN100nm/SiO e TaN100nm/Schottky.

Grupo TiN100nm/SiO e TiN100nm/Schottky	Grupo TaN100nm/SiO e TaN100nm/Schottky
Substrato de Si tipo n, resistividade 0,008-0.02 Ω .cm, orientação <100>	Substrato de Si tipo n, resistividade 0,008-0.02 Ω .cm, orientação <100>
Limpeza Completa	Limpeza Completa
Oxidação Seca em forno convencional para a formação do SiO ₂ de porta	Oxidação Seca em forno convencional para a formação do SiO ₂ de porta
Litografia para definição da região dos capacitores MOS	Litografia para definição da região dos capacitores MOS
Corrosão do SiO ₂ usando HF	Corrosão do SiO ₂ usando HF
Litografia para "lift-off"	Litografia para "lift-off"
Deposição do filme de eletrodo - TiN - por <i>sputtering</i>	Deposição do filme de eletrodo - TaN - por <i>sputtering</i>
Processo de "lift-off"	Processo de "lift-off"
Limpeza Orgânica	Limpeza Orgânica
Deposição de eletrodo de corpo (deposição de Al nas costas do substrato) por <i>sputtering</i>	Deposição de eletrodo de corpo (deposição de Al nas costas do substrato) por <i>sputtering</i>
Limpeza Orgânica	Limpeza Orgânica
Recozimento em forno convencional	Recozimento em forno convencional

Tabela 10 - Etapas de Fabricação dos dispositivos dos grupos TiN20nm/SiO, TiN20nm/Schottky, TaN20nm/SiO e TaN20nm/Schottky.

Grupo TiN20nm/SiO e TiN20nm/Schottky	Grupo TaN20nm/SiO e TaN20nm/Schottky
Substrato de Si tipo n, resistividade 0,008-0.02 Ω .cm, orientação <100>	Substrato de Si tipo n, resistividade 0,008-0.02 Ω .cm, orientação <100>
Limpeza Completa	Limpeza Completa
Oxidação Seca em forno convencional para a formação do SiO ₂ de porta	Oxidação Seca em forno convencional para a formação do SiO ₂ de porta
Litografia para definição da região dos capacitores MOS	Litografia para definição da região dos capacitores MOS
Corrosão do SiO ₂ usando HF	Corrosão do SiO ₂ usando HF
Litografia para “lift-off”	Litografia para “lift-off”
Deposição do filme de eletrodo - TiN - por <i>sputtering</i>	Deposição do filme de eletrodo - TaN - por <i>sputtering</i>
Processo de “lift-off”	Processo de “lift-off”
Limpeza Orgânica	Limpeza Orgânica
Deposição de eletrodo de corpo (deposição de Al nas costas do substrato) por <i>sputtering</i>	Deposição de eletrodo de corpo (deposição de Al nas costas do substrato) por <i>sputtering</i>
Limpeza Orgânica	Limpeza Orgânica
Recozimento em forno convencional	Recozimento em forno convencional

Para a fabricação dos capacitores MOS e diodos Schottky dos grupos TiN100nm/SiO, TiN100nm/Schottky, TaN100nm/SiO, TaN100nm/Schottky, TiN20nm/SiO, TiN20nm/Schottky, TaN20nm/SiO e TaN20nm/Schottky (conforme mostrado nas Tabela 9 e Tabela 10) foram usados substratos de Si tipo “n”, de 3 polegadas, com resistividade nominal de 0,008-0,02 Ω .cm, polidas em uma face e espessura entre 356 e 406 μ m. Em seguida, essas lâminas foram limpas usando a limpeza completa [16], como foi descrito anteriormente.

Para os capacitores MOS dos grupos TiN100nm/SiO, TaN100nm/SiO, TiN20nm/SiO e TaN20nm/SiO, o filme dielétrico de óxido de Si foi obtido através do processo de oxidação em forno convencional, com fluxo de 1 l/min de O₂ por 2 minutos e temperatura de 1000°C, sendo que a espessura do SiO₂ é de 8nm. As etapas de limpeza, fotolitografia e processo de “lift-off” foram realizadas como descrito anteriormente nos itens 3.2 e 3.3.1.

Logo em seguida ao processo de fotolitografia para “lift-off”, foram feitas as deposições dos eletrodos superiores utilizando a técnica de pulverização catódica. A pressão de base e pressão de processo foram fixadas em 10⁻⁶ Pa e 8 mPa, respectivamente, para todas as deposições dos eletrodos dos grupos TiN100nm/SiO, TiN100nm/Schottky, TaN100nm/SiO, TaN100nm/Schottky, TiN20nm/SiO, TiN20nm/Schottky, TaN20nm/SiO e TaN20nm/Schottky. Os parâmetros de processos para as deposições destes grupos estão descritos nas Tabela 11 e Tabela 12.

Tabela 11 - Parâmetros dos processos para deposição dos eletrodos superiores de TiN e TaN dos grupos TiN100nm/SiO e TiN100nm/Schottky, TaN100nm/SiO e TaN100nm/Schottky.

Grupo	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	Potência (W)	Tempo de Deposição (min)	Espessura (nm)
TiN100nm/SiO e TiN100nm/Schottky	10	80	1000	3	100
TaN100nm/SiO e TaN100nm/Schottky	20	60	1000	3	100

Em seguida, para os dispositivos dos grupos TiN100nm/SiO, TiN100nm/Schottky, TaN100nm/SiO, TaN100nm/Schottky, TiN20nm/SiO, TiN20nm/Schottky, TaN20nm/SiO e TaN20nm/Schottky, foi feita a deposição do eletrodo de corpo de Al pela técnica de pulverização catódica, com um fluxo de argônio (Ar) de 60 sccm, potência de 1000W. O tempo de deposição para os dispositivos dos grupos foi de 1 minuto e 20 segundos. As espessuras dos filmes de Al são de aproximadamente de 100 nm.

Tabela 12 - Parâmetros dos processos para deposição dos eletrodos superiores de TiN e TaN dos grupos TiN20nm/SiO e TiN20nm/Schottky, TaN20nm/SiO e TaN20nm/Schottky.

Grupo	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	Potência (W)	Tempo de Deposição (seg)	Espessura (nm)
TiN20nm/SiO e TiN20nm/Schottky	10	80	1000	40	20
TaN20nm/SiO e TaN20nm/Schottky	20	60	1000	40	20

Após a etapa de deposição do eletrodo de corpo, os dispositivos estão quase finalizados, faltando à etapa de recozimento para sinterização dos contatos entre metal-semicondutor e metal-dielétrico. Para tanto foi utilizado um forno convencional e o recozimento foi feito em ambiente com 92% de N₂ e 8% de H₂ (chamado “gás verde” ou “mistura verde”) com temperatura de 450°C. Os tempos de recozimento variaram de 5 até 30 minutos. O procedimento de recozimento é feito para melhorar o contato ôhmico entre metal-semicondutor e metal-dielétrico, além de analisar a estabilidade térmica dos filmes de nitreto de titânio (TiN) e nitreto de tântalo (TaN). Para tanto, foram utilizadas medidas C-V e I-V para determinação de parâmetros como carga efetiva (Q_{eff}), tensão de banda plana (V_{FB}) e função trabalho do eletrodo (W_F). Um esquema das estruturas dos dispositivos dos grupos TiN100nm/SiO, TiN100nm/Schottky, TaN100nm/SiO e TaN100nm/Schottky estão mostradas na Figura 17. Um esquema das estruturas dos dispositivos dos grupos TiN20nm/SiO, TiN20nm/Schottky, TaN20nm/SiO e TaN20nm/Schottky estão mostradas na Figura 18.

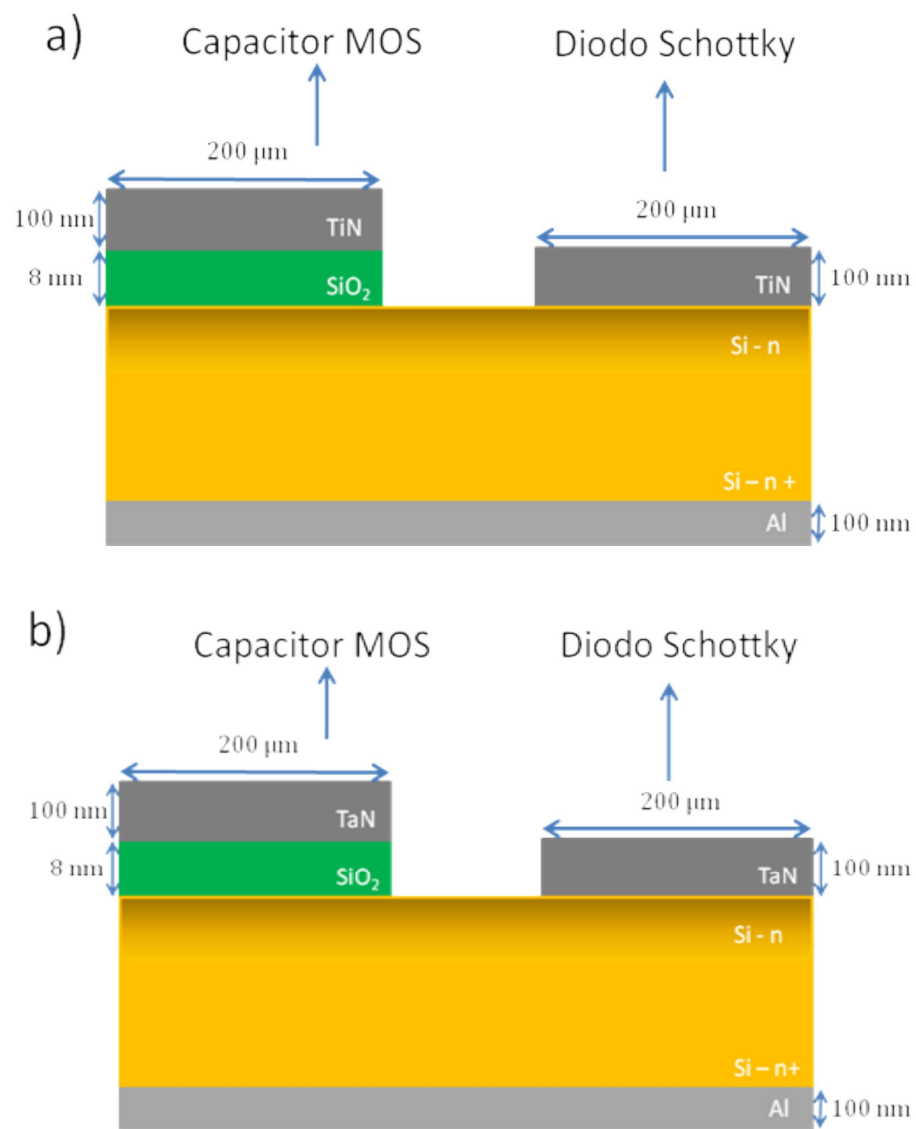


Figura 17 - Estruturas dos dispositivos do grupo TiN100nm/SiO e TiN100nm/Schottky(a) e TaN100nm/SiO e TaN100nm/Schottky (b).

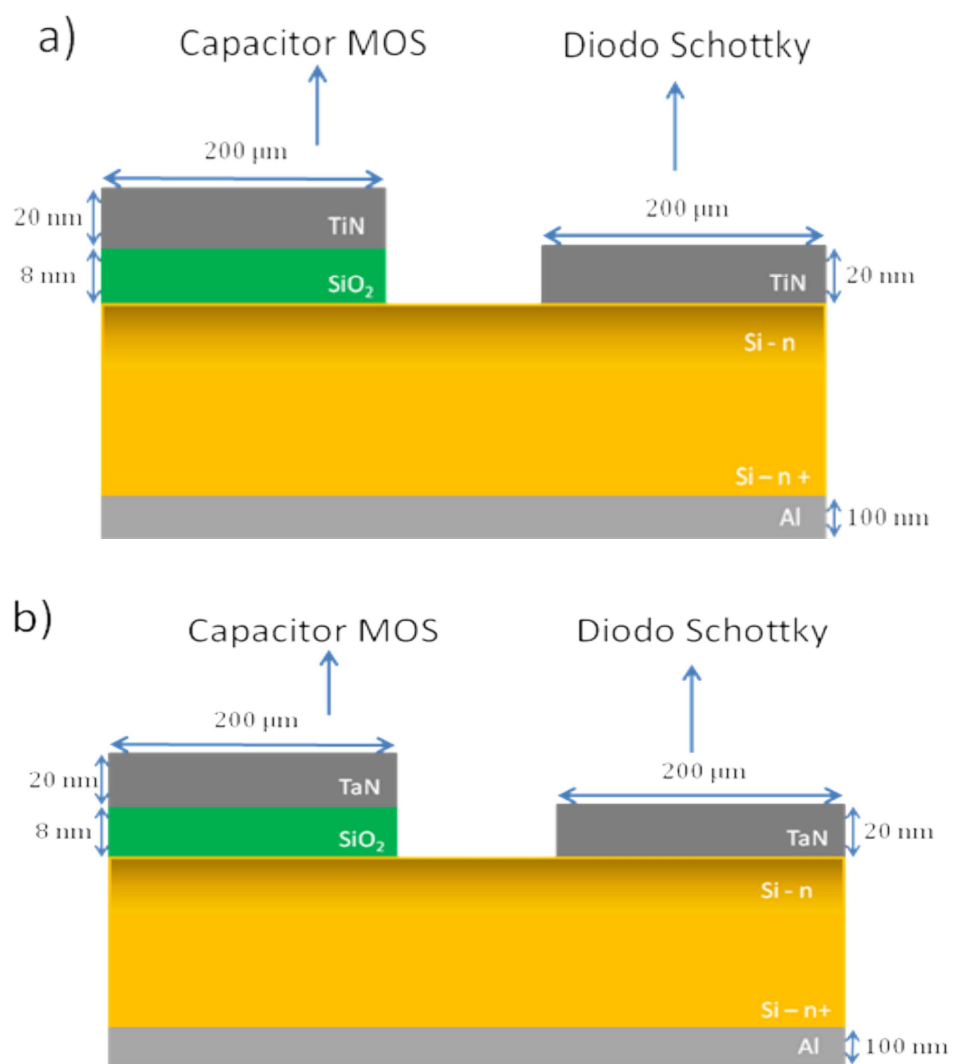


Figura 18 - Estruturas dos dispositivos do grupo TiN20nm/SiO e TiN20nm/Schottky(a) e TaN20nm/SiO e TaN20nm/Schottky (b).

3.3.2.3 Capacitores MOS, Dielétricos de SiO₂ com espessura de 8 nm, e Diodos Schottky com eletrodos TiN ou TaN (com 100 nm ou 20 nm de espessura) e Al (200 nm de espessura).

A Tabela 13 apresenta a seqüência de fabricação dos capacitores MOS, com dielétrico de SiO₂ com espessura de 8 nm, e diodos Schottky, com eletrodos de TiN e TaN dos grupos TiN100nm/Al e TaN100nm/Al. A Tabela 14 apresenta a seqüência de fabricação dos capacitores MOS, com dielétrico de SiO₂, e diodos Schottky, com eletrodos de TiN e TaN dos grupos TiN20nm/Al e TaN20nm/Al. Estes dispositivos serão chamados de TiN100nm/SiO/Al, TiN100nm/Schottky/Al, TaN100nm/SiO/Al, TaN100nm/Schottky/Al, TiN20nm/SiO/Al, TiN20nm/Schottky/Al, TaN20nm/SiO/Al e TaN20nm/Schottky/Al. Para a fabricação dos capacitores MOS e diodos Schottky dos grupos TiN100nm/SiO/Al, TiN100nm/Schottky/Al, TaN100nm/SiO/Al, TaN100nm/Schottky/Al, TiN20nm/SiO/Al, TiN20nm/Schottky/Al, TaN20nm/SiO/Al e TaN20nm/Schottky/Al (conforme mostrado nas Tabela 13 e Tabela 14) foram usados substratos de Si tipo “n”, de 3 polegadas, com resistividade nominal de 0,008-0,02 Ω .cm, polidas em uma face e espessura entre 356 e 406 μ m. Em seguida, essas lâminas foram limpas usando a limpeza completa [16], como foi descrito anteriormente.

Para os capacitores MOS dos grupos TiN100nm/SiO/Al, TaN100nm/SiO/Al, TiN20nm/SiO/Al e TaN20nm/SiO/Al, o filme dielétrico de óxido de Si foi obtido através do processo de oxidação em forno convencional, com fluxo de 1 l/min de O₂ por 2 minutos e temperatura de 1000°C, sendo que a espessura do SiO₂ é de 8nm. As etapas de limpeza, fotolitografia e processo de “lift-off” foram realizadas como descrito anteriormente nos itens 3.2 e 3.3.1.

Logo em seguida ao processo de fotolitografia para “lift-off”, foram feitas as deposições dos eletrodos superiores utilizando a técnica de pulverização catódica. A pressão de base e pressão de processo foram fixadas em 10⁻⁶ Pa e 8 mPa, respectivamente, para todas as deposições dos eletrodos dos grupos TiN100nm/SiO/Al, TiN100nm/Schottky/Al, TaN100nm/SiO/Al, TaN100nm/Schottky, TiN20nm/SiO/Al, TiN20nm/Schottky/Al, TaN20nm/SiO/Al e TaN20nm/Schottky/Al. Os parâmetros de processos para as deposições destes grupos estão descritos nas Tabela 15 e Tabela 16.

Tabela 13 - Etapas de Fabricação dos dispositivos dos grupos TiN100nm/SiO/Al, TiN100nm/Schottky/Al, TaN100nm/SiO/Al e TaN100nm/Schottky/Al.

Grupo TiN100nm/SiO/Al e TiN100nm/Schottky/Al	Grupo TaN100nm/SiO/Al e TaN100nm/Schottky/Al
Substrato de Si tipo n, resistividade 0,008-0.02 Ω .cm, orientação <100>	Substrato de Si tipo n, resistividade 0,008-0.02 Ω .cm, orientação <100>
Limpeza Completa	Limpeza Completa
Oxidação Seca em forno convencional para a formação do SiO ₂ de porta	Oxidação Seca em forno convencional para a formação do SiO ₂ de porta
Litografia para definição da região dos capacitores MOS	Litografia para definição da região dos capacitores MOS
Corrosão do SiO ₂ usando HF	Corrosão do SiO ₂ usando HF
Litografia para “lift-off”	Litografia para “lift-off”
Deposição do filme de eletrodo - TiN - por <i>sputtering</i>	Deposição do filme de eletrodo - TaN - por <i>sputtering</i>
Deposição do filme de eletrodo - Al - por <i>sputtering</i>	Deposição do filme de eletrodo - Al - por <i>sputtering</i>
Processo de “lift-off”	Processo de “lift-off”
Limpeza Orgânica	Limpeza Orgânica
Deposição de eletrodo de corpo (deposição de Al nas costas do substrato) por <i>sputtering</i>	Deposição de eletrodo de corpo (deposição de Al nas costas do substrato) por <i>sputtering</i>
Limpeza Orgânica	Limpeza Orgânica
Recozimento em forno convencional	Recozimento em forno convencional

Tabela 14 - Etapas de Fabricação dos dispositivos dos grupos TiN20nm/SiO/Al, TiN20nm/Schottky/Al, TaN20nm/SiO/Al e TaN20nm/Schottky/Al.

Grupo TiN20nm/SiO/Al e TiN20nm/Schottky/Al	Grupo TaN20nm/SiO/Al e TaN20nm/Schottky/Al
Substrato de Si tipo n, resistividade 0,008-0.02 Ω .cm, orientação <100>	Substrato de Si tipo n, resistividade 0,008-0.02 Ω .cm, orientação <100>
Limpeza Completa	Limpeza Completa
Oxidação Seca em forno convencional para a formação do SiO ₂ de porta	Oxidação Seca em forno convencional para a formação do SiO ₂ de porta
Litografia para definição da região dos capacitores MOS	Litografia para definição da região dos capacitores MOS
Corrosão do SiO ₂ usando HF	Corrosão do SiO ₂ usando HF
Litografia para “lift-off”	Litografia para “lift-off”
Deposição do filme de eletrodo - TiN - por <i>sputtering</i>	Deposição do filme de eletrodo - TaN - por <i>sputtering</i>
Deposição do filme de eletrodo - Al - por <i>sputtering</i>	Deposição do filme de eletrodo - Al - por <i>sputtering</i>
Processo de “lift-off”	Processo de “lift-off”
Limpeza Orgânica	Limpeza Orgânica
Deposição de eletrodo de corpo (deposição de Al nas costas do substrato) por <i>sputtering</i>	Deposição de eletrodo de corpo (deposição de Al nas costas do substrato) por <i>sputtering</i>
Limpeza Orgânica	Limpeza Orgânica
Recozimento em forno convencional	Recozimento em forno convencional

Tabela 15 - Parâmetros dos processos para deposição dos eletrodos superiores de TiN e TaN dos grupos TiN100nm/SiO/Al e TiN100nm/Schottky/Al, TaN100nm/SiO/Al e TaN100nm/Schottky/Al.

Grupo	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	Potência (W)	Tempo de Deposição (min)	Espessura (nm)
TiN100nm/SiO/Al e TiN100nm/Schottky/Al	10	80	1000	3	100
TaN100nm/SiO/Al e TaN100nm/Schottky/Al	20	60	1000	3	100

Tabela 16 - Parâmetros dos processos para deposição dos eletrodos superiores de TiN e TaN dos grupos TiN20nm/SiO/Al e TiN20nm/Schottky/Al, TaN20nm/SiO/Al e TaN20nm/Schottky/Al.

Grupo	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	Potência (W)	Tempo de Deposição (seg)	Espessura (nm)
TiN20nm/SiO e TiN20nm/Schottky	10	80	1000	40	20
TaN20nm/SiO e TaN20nm/Schottky	20	60	1000	40	20

Em seguida, para os dispositivos dos grupos TiN100nm/SiO/Al, TiN100nm/Schottky/Al, TaN100nm/SiO/Al, TaN100nm/Schottky, TiN20nm/SiO/Al, TiN20nm/Schottky/Al, TaN20nm/SiO/Al, foi feita a deposição do eletrodo de corpo de Al pela técnica de pulverização catódica, com um fluxo de argônio (Ar) de 60 sccm, potência de 1000W. O tempo de deposição para os dispositivos dos grupos foi de 1 minuto e 20 segundos. As espessuras dos filmes de Al são de aproximadamente de 100 nm.

Após a etapa de deposição do eletrodo de corpo, os dispositivos estão quase finalizados, faltando à etapa de recozimento para sinterização dos contatos entre metal-semicondutor e metal-dielétrico. Para tanto foi utilizado um forno convencional e o recozimento foi feito em

ambiente com 92% de N_2 e 8% de H_2 (chamado “gás verde” ou “mistura verde”) com temperatura de 450°C. Os tempos de recozimento variaram de 5 até 30 minutos. O procedimento de recozimento é feito para melhorar o contato ôhmico entre metal-semicondutor e metal-dielétrico, além de analisar a estabilidade térmica dos filmes de nitreto de titânio (TiN) e nitreto de tântalo (TaN). Para tanto, foram utilizadas medidas C-V e I-V para determinação de parâmetros como carga efetiva (Q_{eff}), tensão de banda plana (V_{FB}) e função trabalho do eletrodo (W_F). Um esquema das estruturas dos dispositivos dos grupos TiN100nm/SiO/Al, TiN100nm/Schottky/Al, TaN100nm/SiO/Al e TaN100nm/Schottky/Al estão mostradas na Figura 19. Um esquema das estruturas dos dispositivos dos grupos TiN20nm/SiO/Al, TiN20nm/Schottky/Al, TaN20nm/SiO/Al e TaN20nm/Schottky/Al estão mostradas na Figura 20.

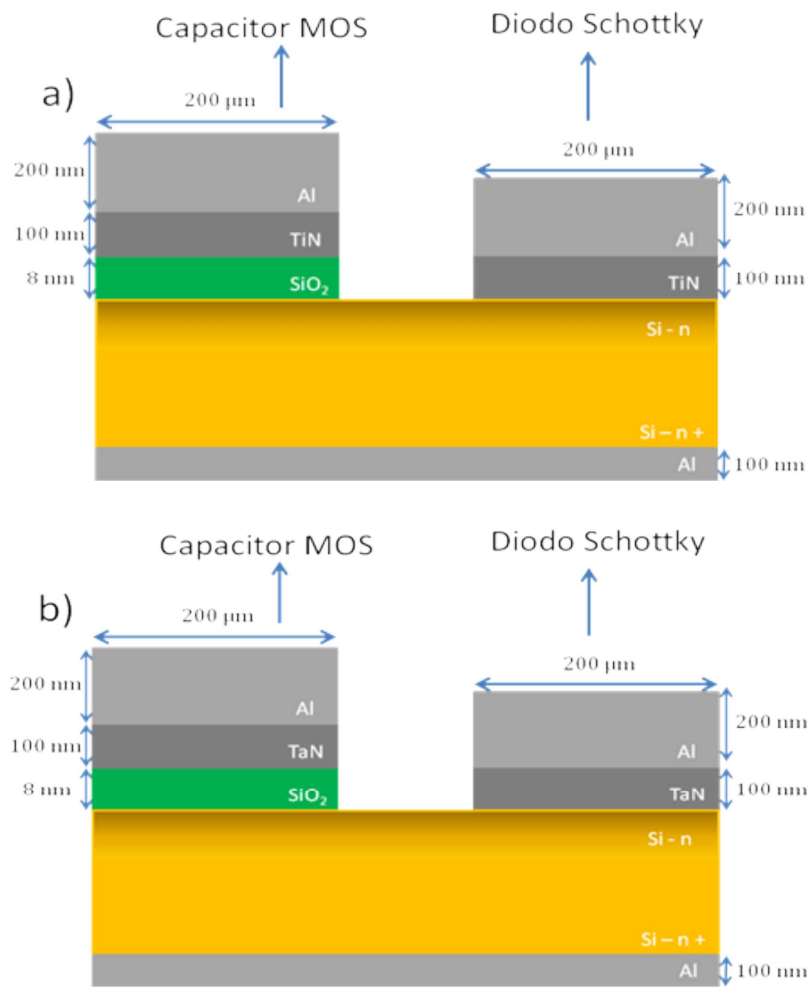


Figura 19 - Estruturas dos dispositivos do grupo TiN100nm/SiO/Al e TiN100nm/Schottky/Al (a) e TaN100nm/SiO/Al e TaN100nm/Schottky/Al (b).

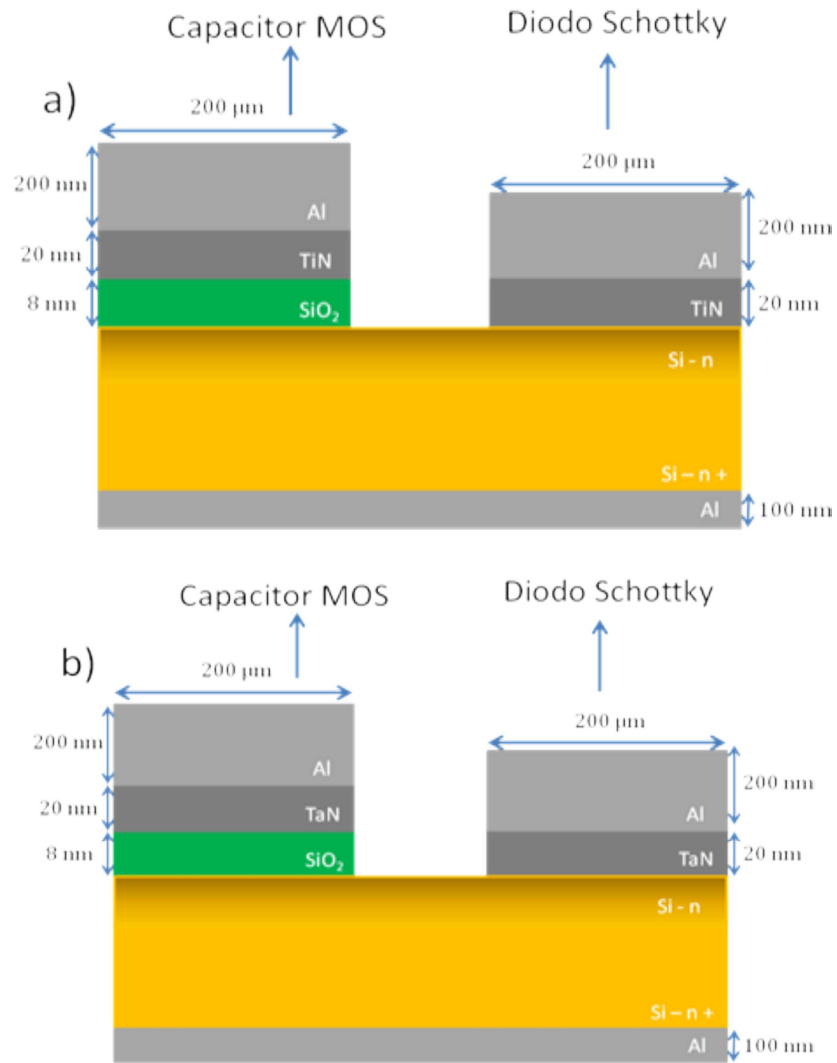


Figura 20 - Estruturas dos dispositivos do grupo $\text{TiN}20\text{nm}/\text{SiO}/\text{Al}$ e $\text{TiN}20\text{nm}/\text{Schottky}/\text{Al}$ (a) e $\text{TaN}20\text{nm}/\text{SiO}/\text{Al}$ e $\text{TaN}20\text{nm}/\text{Schottky}/\text{Al}$ (b).

Capítulo 4

Caracterização Estrutural dos Filmes de Nitreto de Titânio e de Tântalo

4.1 Introdução

Os filmes de nitreto de titânio (TiN) e nitreto de tântalo (TaN) dos grupos TiN/Teste e TaN/Teste foram caracterizados utilizando-se as técnicas de perfilometria (determinação da espessura e taxa de deposição), método de 4 pontas (determinação da resistividade do filme), microscopia de força atômica (AFM – determinação da rugosidade e tamanho de grão), espectroscopia RAMAN (determinação da composição dos filmes), difração de raios-X (XRD – determinação da composição, fase e orientação cristalina dos filmes) e espectroscopia XPS (composição superficial dos filmes).

4.2 Filmes de Nitreto de Titânio (TiN)

Os filmes de nitreto de titânio (TiN) do grupo TiN/Teste foram primeiramente caracterizados pela técnica de perfilometria, para determinação da espessura (t) e taxa de deposição. Para tanto, utilizou-se um equipamento do modelo Dektak 6M. Para as medidas de resistência de folha (R_s) foi utilizado o método de 4 pontas e com isso é possível a determinação da resistividade (ρ) de cada filme pela seguinte equação:

$$\rho = 4,53.t.R_s \quad (13)$$

A uniformidade (U) do filme depositado sobre o substrato é dado por:

$$U = \frac{M - \sigma}{M} . 100\% \quad (14)$$

Onde M é a média da espessura do filme ao longo da lâmina e σ é o desvio padrão das medidas de espessura dos filmes obtidos. Os erros das medidas de espessuras, resistividades, tamanho de grão e rugosidade foram calculados a partir do σ desvio padrão das medidas realizadas nas amostras.

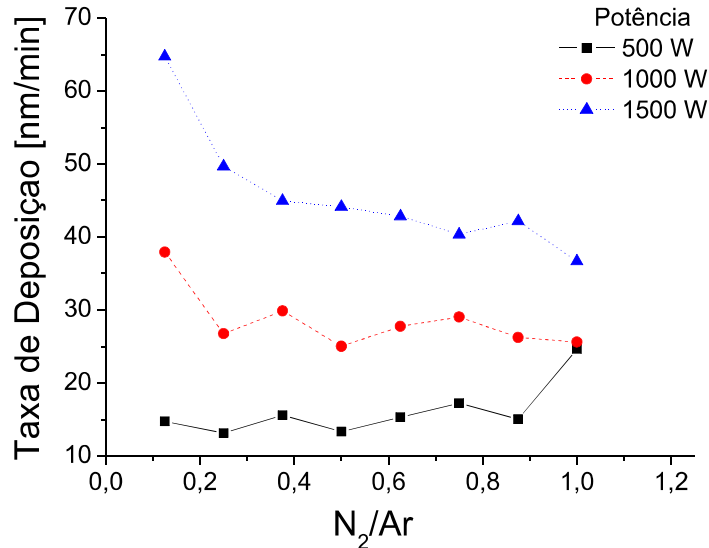


Figura 21 - Taxa de deposição versus razão entre os fluxos dos gases de N₂/Ar.

Pela análise dos resultados da Tabela 17 e da Figura 21, podemos dizer que a taxa de deposição diminui ligeiramente com um aumento no fluxo de N₂ (razão entre os fluxos de N₂/Ar). Isto se deve ao fato de que aumentando o fluxo de nitrogênio na mistura gasosa, o fluxo total de (N₂ + Ar) é aumentado, pois o fluxo de argônio é fixo em 80 sccm para todas as deposições. Assim, o processo de deposição é limitado pelo transporte de massa quando a razão entre o fluxo de N₂/Ar é maior do que 0,4. Este comportamento é semelhante aos resultados obtidos e descritos na literatura [7,70].

Tabela 17 - Médias das Espessuras (t), Taxa de Deposição (Tax. Dep.), Uniformidade (U), Resistências de folha (R_s) e Resistividades (ρ) dos filmes do grupo TiN/Teste.

Amostra	Fluxo N ₂ (sccm)	Razão N ₂ /Ar	Potência (W)	t (nm)	Tax. Dep. (nm/min)	U (%)	R_s ($\Omega/\square$)	ρ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
TiN1	80	1	500	74 ± 9	25	87	254 ± 1	1881 ± 18
TiN2	70	0,87	500	45 ± 8	15	82	100 ± 1	450 ± 4
TiN3	60	0,75	500	52 ± 9	17	83	260 ± 1	1350 ± 13
TiN4	50	0,62	500	46 ± 9	15	80	92 ± 5	427 ± 4
TiN5	40	0,5	500	40 ± 2	13	95	106 ± 2	424 ± 4
TiN6	30	0,37	500	47 ± 4	16	92	85 ± 5	396 ± 4
TiN7	20	0,25	500	44 ± 2	15	95	82 ± 3	325 ± 3
TiN8	10	0,12	500	77 ± 4	26	95	72 ± 3	319 ± 3
TiN9	80	1	1000	79 ± 3	26	96	76 ± 2	581 ± 6
TiN10	70	0,87	1000	87 ± 4	29	96	50 ± 3	392 ± 4
TiN11	60	0,75	1000	83 ± 2	28	97	50 ± 6	436 ± 4
TiN12	50	0,62	1000	75 ± 3	25	96	45 ± 3	380 ± 4
TiN13	40	0,5	1000	89 ± 2	30	98	40 ± 2	297 ± 3
TiN14	30	0,37	1000	80 ± 4	27	95	37 ± 1	332 ± 3
TiN15	20	0,25	1000	114 ± 8	38	93	32 ± 1	257 ± 2
TiN16	10	0,12	1000	110 ± 6	37	95	24 ± 1	273 ± 3
TiN17	80	1	1500	126 ± 5	42	96	28 ± 2	314 ± 3
TiN18	70	0,87	1500	121 ± 2	40	98	41 ± 3	517 ± 5
TiN19	60	0,75	1500	128 ± 3	43	98	36 ± 3	433 ± 4
TiN20	50	0,62	1500	134 ± 8	45	94	29 ± 1	377 ± 4
TiN21	40	0,5	1500	135 ± 5	45	96	31 ± 2	414 ± 4
TiN22	30	0,37	1500	149 ± 5	50	97	29 ± 4	389 ± 4
TiN23	20	0,25	1500	194 ± 3	65	98	26 ± 2	388 ± 4
TiN24	10	0,12	1500	194 ± 3	65	98	18 ± 1	345 ± 3

Além disso, em um ambiente rico em nitrogênio é esperado que ocorra diminuição na eficiência no processo de *sputtering* [69], o que reduz a taxa de deposição e aumenta o valor da resistividade do filme. Contudo, aumentando a potência de deposição, a taxa de deposição é aumentada. Isto se deve ao fato de que em condições de potência grande, o plasma na câmara do equipamento (*sputtering*) se torna mais reativo, e conseqüentemente, existe um aumento na taxa de deposição.

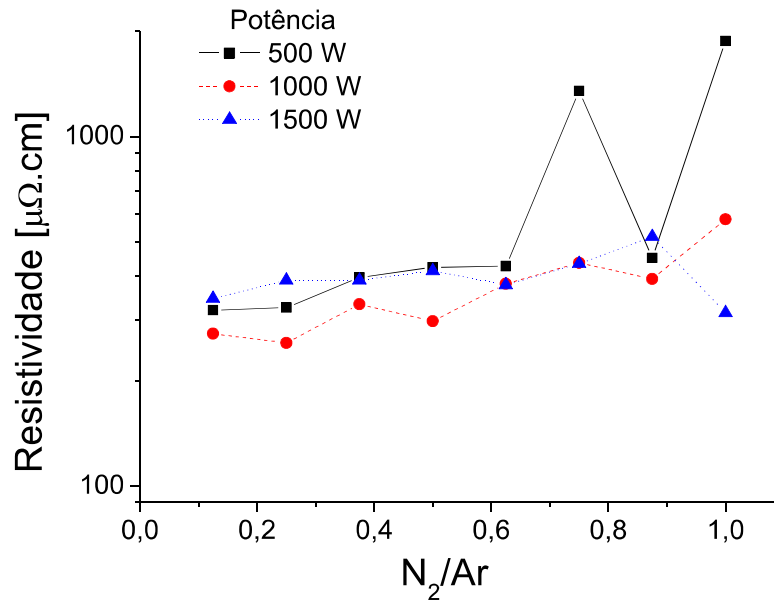


Figura 22 - Resistividade versus razão entre os fluxos dos gases de N_2/Ar .

Os valores de resistividade foram calculados de acordo com a equação (13). Da Figura 22 e Tabela 17 pode-se observar que em sua maioria os valores da resistividade são maiores do que $260 \mu\Omega.cm$ e aumentam ligeiramente com um aumento no fluxo de nitrogênio, principalmente para os filmes depositados com a potência de 1000W e 1500W. É observado um grande aumento na resistividade (maior que $1000 \mu\Omega.cm$) para os filmes depositados com potência de 500 W e razão de fluxo de N_2/Ar em 0,6 e 1,0. Entretanto, com a mesma potência, adicionando nitrogênio na mistura gasosa, a resistividade decresce e cresce novamente. Este comportamento está relacionado com a incorporação de nitrogênio na composição dos filmes. Para os filmes depositados com uma razão de fluxo entre N_2/Ar entre 0,1 e 0,6 para todas as potências, os

valores de resistividade estão entre $260\mu\Omega\cdot\text{cm}$ e $430\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Segundo a literatura [9-11] filmes que apresentam valores de resistividades menores do que $400\mu\Omega\cdot\text{cm}$ são adequados para dispositivos MOS, sendo que os filmes depositados com uma razão de fluxo entre N_2/Ar entre 0,1 e 0,6, com potência de 1000W apresentaram valores de resistividades entre $260\mu\Omega\cdot\text{cm}$ e $335\mu\Omega\cdot\text{cm}$.

Para o filme depositado com potência de 1000W e razão entre o fluxo de N_2/Ar de 0,25 apresentou o menor valor de resistividade, igual à $260\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Este valor está entre os valores de $210\mu\Omega\cdot\text{cm}$ e $320\mu\Omega\cdot\text{cm}$ apresentados pelas referências 12 e 17, respectivamente. Além disso, o valor da resistividade deste filme está abaixo de $400\mu\Omega\cdot\text{cm}$, que segundo as referências [9-11] são adequados à dispositivos MOS. Logo, este filme de TiN depositado com 1000W de potência e razão entre o fluxo de N_2/Ar de 0,25 pode ser considerada a melhor condição, até o momento, para ser aplicado como eletrodo de porta e eletrodo superior de dispositivos.

Todos esses valores de resistividade apresentados na Figura 22 estão dentre os resultados esperados pela literatura [7,9-11,66,70]. As variações nos valores de resistividade apresentados na Figura 22, podem estar relacionadas com mudanças na cristalinidade e com a incorporação de nitrogênio nos filmes de TiN. Isto ocorre pois, filmes depositados em ambientes ricos em nitrogênio – como os filmes depositados com razão entre N_2/Ar maiores do que 0,6 – o processo de deposição pode estar limitado pelo transporte de massa, resultando em filmes de TiN muito nitrogenados e ricos em vacâncias de Ti [71]. Isto foi observado também nos filmes de nitreto de tântalo (TaN) depositados por pulverização catódica reativo (*reactive sputtering*) da referência [7]. Essas vacâncias de Ti podem ser responsáveis pela transição dos filmes entre metal e isolante, sendo que quanto mais isolante é o filme, maior é o valor da resistividade [7]. Este comportamento pode ser observado nas curvas Figura 22.

A orientação cristalina foi obtida através da análise dos espectros da Difração de Raios-X (*X-ray Diffraction – XRD*) dos filmes de TiN depositados com todas as condições apresentadas na tabela 2. A Figura 23, a Figura 24 e a Figura 25 mostram os espectros de XRD, com o ângulo 2θ variando de 30° até 80° com intervalos de $0,2^\circ$, das amostras depositadas com 500W, 1000 W e 1500 W, respectivamente.

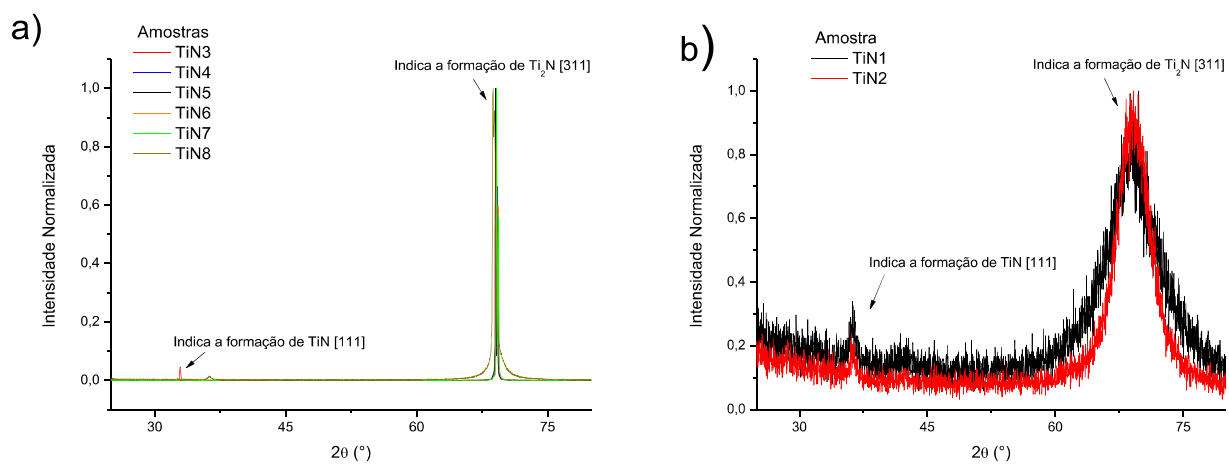


Figura 23 - Espectro do XRD das amostras depositadas com 500 W.

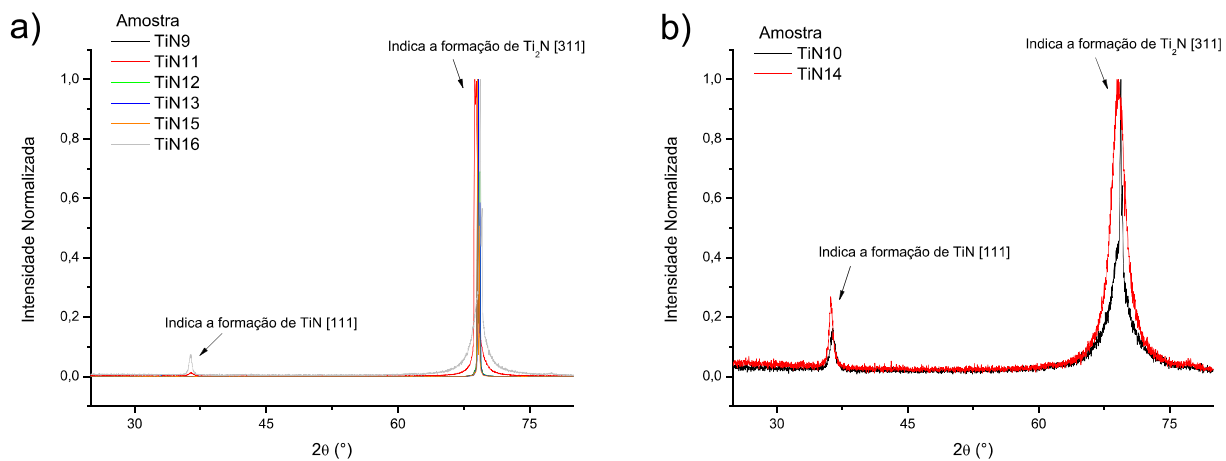


Figura 24 - Espectro do XRD das amostras depositadas com 1000 W.

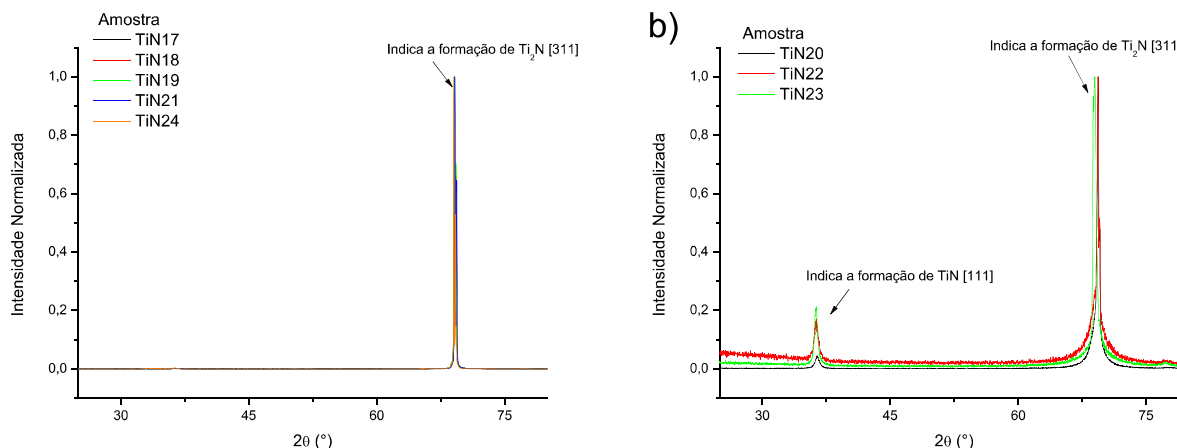


Figura 25 - Espectro do XRD das amostras depositadas com 1500 W.

Os espectros mostrados na Figura 23, na Figura 24 e na Figura 25 mostram que os filmes de TiN são cristalinos, com orientação cristalina principal de (311). Entretanto, os filmes de TiN depositado com as condições TiN1, TiN2, TiN3, TiN8, TiN10, TiN11, TiN14, TiN16, TiN20, TiN22 e TiN23 (vide Tabela 3) apresentaram uma orientação cristalina secundária de (111), indicando que estes filmes são policristalinos. A presença da orientação cristalina (311) indica que ocorreu a formação da fase Ti_2N do nitreto de titânio, sendo esta fase deficiente em nitrogênio e sub-estequiométrica [69,72,93].

A Figura 26 mostra os espectros entre 34° e 38° das amostras que apresentaram a orientação secundária (111) relacionada com a fase TiN do nitreto de titânio [72,93]. Todos os espectros foram normalizados, para que seja possível comparar os picos (311) e (111) dos filmes. Assim, foi possível estimar o percentual da fase TiN com orientação (111) na composição dos filmes, sendo que os espectros foram normalizados com relação a fase Ti_2N com orientação (311), e os resultados estão na Tabela 18.

Tabela 18 - Percentuais da fase TiN relativa à orientação cristalina (111) nos filmes do grupo TiN/Teste.

Nome da amostra	Fluxo de N ₂ (sccm)	Potência (W)	Percentual da fase TiN nos filmes (%)	Resistividade ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
TiN1	80	500	26,8	1881
TiN2	70	500	4,5	450
TiN3	60	500	16,7	1350
TiN8	10	500	1,3	319
TiN10	70	1000	15,3	392
TiN11	60	1000	1,1	436
TiN12	50	1000	0,4	380
TiN14	30	1000	24,9	332
TiN16	10	1000	6,8	273
TiN18	70	1500	0,1	517
TiN20	50	1500	4,1	377
TiN22	30	1500	14,9	389
TiN23	20	1500	20,5	388

Pela Tabela 18 é possível notar que a porcentagem da fase TiN (111) na composição dos filmes está entre 0,1% e 26,8%. Nas amostras TiN1, TiN2, TiN3 e TiN8 é possível observar que com um aumento da porcentagem da fase TiN com orientação (111), o valor da resistividade aumenta. Este comportamento pode estar relacionado com a menor incorporação de nitrogênio e vacância de Ti no filme depositado, quando existe menor percentual da fase TiN, quando os filmes são depositados com uma potência de 500 W e 1500 W. Já este raciocínio não é aplicado aos filmes depositados com uma potência de 1000 W, pois os valores da resistividade não variam de acordo com a incorporação da fase TiN com orientação (111).

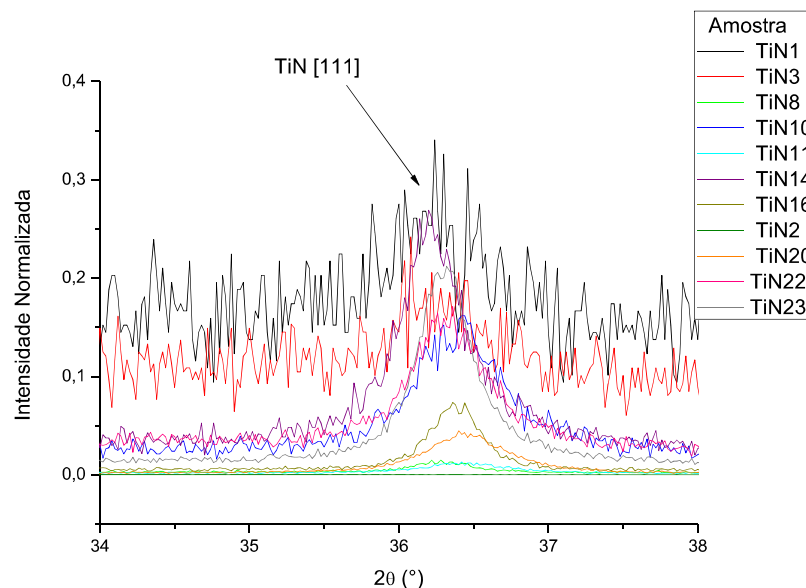


Figura 26 - Espectro do XRD entre 34° e 38° das amostras que apresentaram a orientação secundária (111).

Entretanto, todos os filmes de TiN obtidos apresentaram a fase Ti_2N com orientação cristalina (311), mas alguns apresentaram a orientação cristalina secundária (111) relacionada com a fase TiN. Desta forma, a maioria dos filmes de TiN são monocristalinos – com orientação (311) –, mas alguns filmes de TiN são policristalinos – com orientação preferencial (311) e secundária (111). A rugosidade e tamanho de grão dos filmes de TiN foram obtidos usando a técnica de Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy* – AFM). A Tabela 19 mostra os valores de rugosidade média e tamanho de grão de algumas das amostras do grupo TiN/teste. Os filmes depositados com fluxo de N_2 de 20 sccm e com potência de 500, 1000 e 1500 W, apresentaram rugosidade média entre 0,4 e 1,5 nm. Já os filmes depositados com fluxo de N_2 de 70 sccm apresentaram uma rugosidade média entre 1,1 e 4,5 nm. Assim, pode-se concluir que aumentando o fluxo de nitrogênio teremos um filme mais rugoso, o que pode contribuir para o aumento da resistividade, além de influenciar na superfície de contato entre dielétrico e eletrodo (metal). Contudo, todos os resultados de rugosidade média apresentados na Tabela 19, estão de acordo com os resultados de rugosidade média encontrados na literatura [72]. A Figura 27 mostra as morfologias dos filmes de TiN apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Rugosidade e Tamanho de Grão nos filmes do grupo TiN/Teste.

Nome da Amostra	Fluxo de N ₂ (sccm)	Potência (W)	Rugosidade média (nm)	Tamanho de Grão (μm ²)
TiN2	70	500	4,5	0,027
TiN7	20	500	0,4	0,002
TiN10	70	1000	3,5	0,022
TiN15	20	1000	0,7	0,001
TiN18	70	1500	1,1	0,001
TiN23	20	1500	1,5	0,001

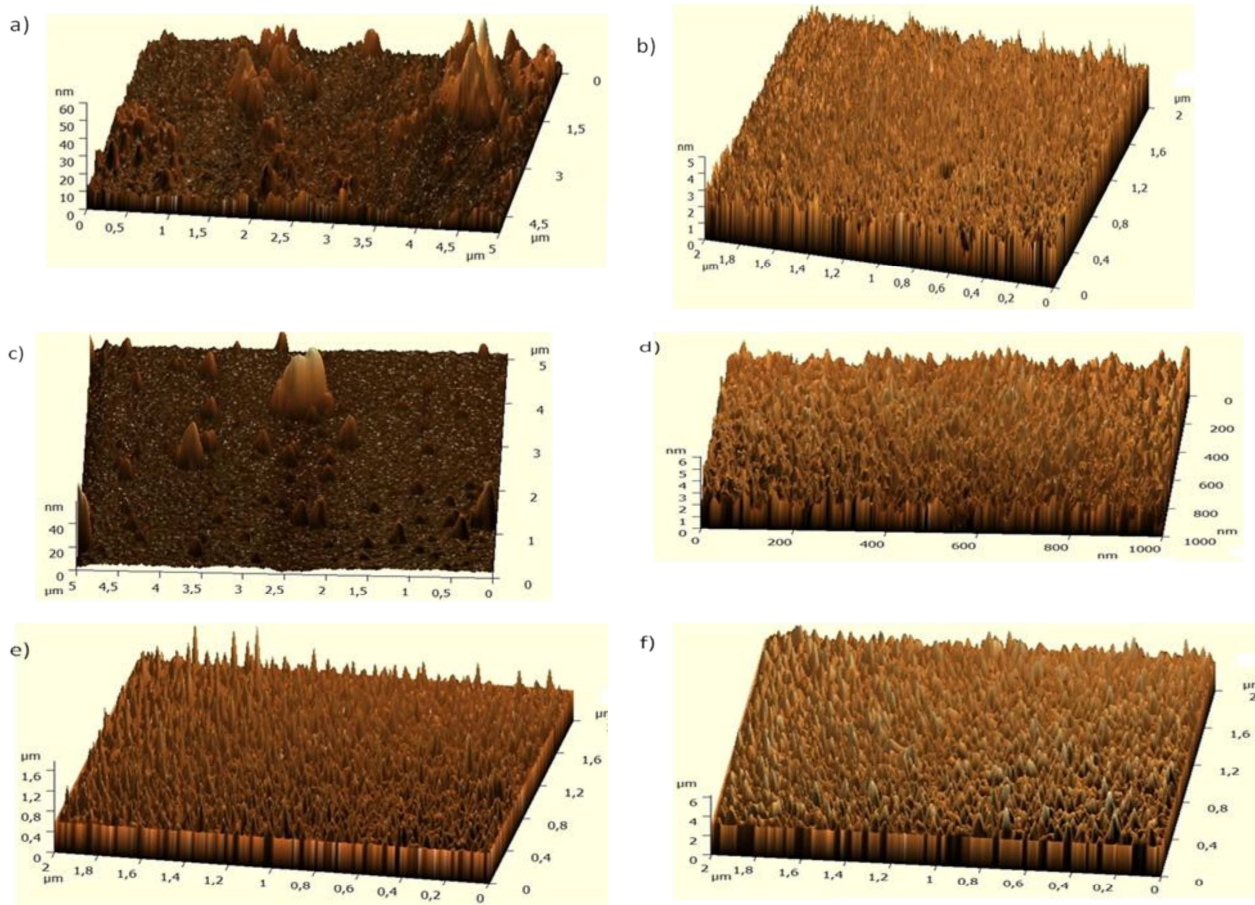


Figura 27 - Perfil em 3D das medidas de AFM das amostras: a) TiN2; b) TiN7; c) TiN10; d) TiN15; e) TiN18; f) TiN23.

Da análise de AFM, obtém-se que para os filmes depositados com fluxo de N₂ de 20 sccm os valores de tamanho de grão estão entre 0,001 e 0,003 μm^2 . Já para os filmes depositados com fluxo de N₂ de 70 sccm os valores de tamanho de grão estão entre 0,001 e 0,027 μm^2 . A Figura 28 mostra o gráfico que relaciona o tamanho de grão com a resistividade e intensidade do pico da fase TiN com orientação cristalina (111), para as amostras depositadas com fluxo de N₂ de 20 sccm e potências de 500, 1000 e 1500W.

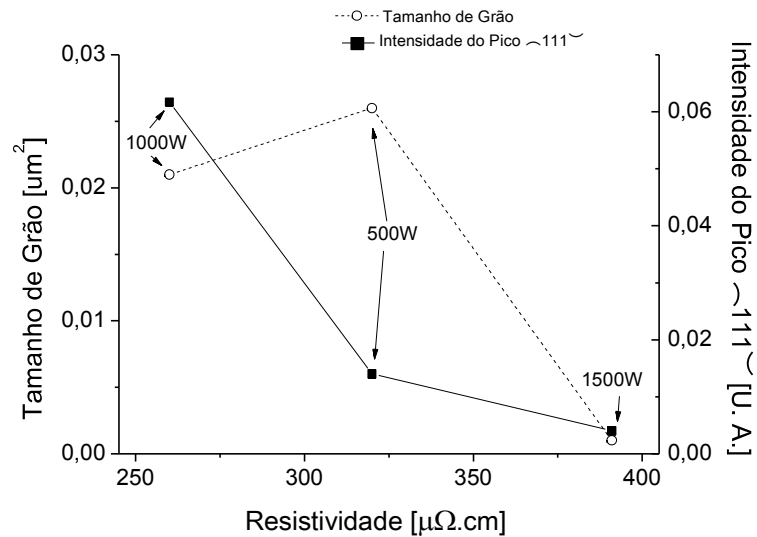


Figura 28 - Comparação entre tamanho de grão, resistividade e intensidade do pico (111) das amostras TiN7, TiN15 e TiN23.

Da Figura 28 é possível concluir que:

- i) Os filmes depositados com potência de 500 W apresentam um tamanho de grão grande (0,026 μm^2), resistividade com valor não muito elevado (325 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) e não apresentam alta incorporação da fase TiN, relativa ao pico (111).
- ii) Os filmes depositados com potência de 1000W apresentam um tamanho de grão mediano (0,021 μm^2), resistividade baixa (257 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) e apresentam grande incorporação da fase TiN, relativa ao pico (111).
- iii) Os filmes depositados com potência de 1500W apresentam um tamanho de grão pequeno (0,001 μm^2), resistividade alta (388 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) e apresentam pouca incorporação da fase TiN, relativa ao pico (111).

Baseado nesses resultados é possível concluir que a resistividade é proporcional à incorporação da fase TiN, com orientação (111), no filme de TiN depositado. Além disso, a influência da incorporação da fase TiN nos filmes sobre o valor da resistividade é maior do que o efeito do tamanho de grão, pois os valores de tamanho de grão aumentam para filmes depositados com potência entre 500 W e 1000 W, e decresce para filmes depositados com potência entre 1000 W e 1500 W.

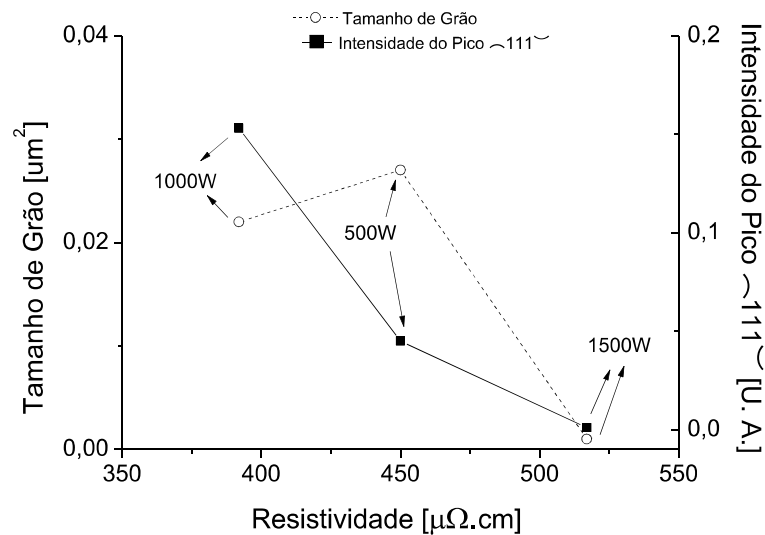


Figura 29 - Comparação entre tamanho de grão, resistividade e intensidade do pico (111) das amostras TiN2, TiN10 e TiN17.

Da Figura 29 é possível concluir que:

- iv) Os filmes depositados com potência de 500W apresentam um tamanho de grão grande ($0,027 \mu\text{m}^2$), alta resistividade ($450 \mu\Omega\cdot\text{cm}$) e apresentam baixa incorporação da fase TiN (somente 4,5%), relativa ao pico (111).
- v) Os filmes depositados com potência de 1000W apresentam um tamanho e grão mediano ($0,022 \mu\text{m}^2$), resistividade mediana ($392 \mu\Omega\cdot\text{cm}$) e apresentam grande incorporação da fase TiN (aproximadamente 15,3%), relativa ao pico (111).
- vi) Os filmes depositados com potência de 1500W apresentam um tamanho de grão pequeno ($0,001 \mu\text{m}^2$), resistividade relativamente alta ($517 \mu\Omega\cdot\text{cm}$) e apresentam pouca incorporação da fase TiN (somente 0,1%), relativa ao pico (111).

Nota-se que novamente a resistividade é proporcional à incorporação da fase TiN, com orientação (111), no filme depositado. Isto se comprova pelo fato de que o filme da amostra TiN10 apresentou a maior incorporação de fase TiN e resistividade menor do que $400 \mu\Omega\text{cm}$. Entretanto, caso o filme tenha um grande tamanho de grão e incorporação da fase TiN menor do que 5%, a influência do tamanho de grão no valor da resistividade será maior do que a influência da incorporação da fase TiN, como pode ser observado no filme da amostra TiN2.

Com isso, é possível concluir que o filme que apresentou as melhores características com relação à resistividade, orientação cristalina, tamanho de grão e rugosidade foi o filme da amostra TiN16, que foi depositado com um fluxo de 10 sccm de N_2 , 80 sccm de Ar e 1000W de potência. Assim, este filme será usado para fabricação de dispositivos. Para analisar melhor as características físicas e elétricas deste filme, depositado com as condições da amostra TiN16, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia Raman e XPS, para caracterização física, e características C-V e I-V de capacitores MOS e diodos Schottky, para caracterização elétrica.

Para tanto foi usado um equipamento *NT MDT Integra Spectra*, com laser de comprimento de onda $\lambda=633\text{nm}$ e uma grade de 1200/600. A faixa utilizada para realização das medidas foi de 50 cm^{-1} até 900 cm^{-1} com tempo de aquisição de 3 segundos. A Figura 30, mostra o espectro Raman da amostra TiN16 em 2 regiões da lâmina, no centro e perto da borda.

Como pode ser observado na Figura 30 não existe grande diferença entre os dois espectros, o que indica que a estrutura do filme é a mesma pela lâmina, sendo indício de uniformidade do filme pela lâmina. Os picos que ocorrem entre 150 e 350 cm^{-1} estão relacionados com os modos acústicos longitudinais (LA) e transversais (TA). Já os picos que ocorrem entre 400 e 650 cm^{-1} estão relacionados com os modos óticos longitudinais (LO) e transversais (TO) [73-75]. Os modos TA e LA estão relacionados com as vibrações dos átomos de Ti próximos das vacâncias de N, enquanto que o modo TO é relacionado com as vibrações dos átomos de N ou vacâncias [73]. Assim, é observado que existem vacâncias de Ti e N incorporadas no filme. Contudo, os modos TA e TO têm intensidades semelhantes (vide Figura 30), o que sugere que as contribuições dos fônons acústicos e óticos são as mesmas. Além disso, pode-se concluir que os modos TA e TO estão relacionados com a incorporação de vacâncias de N [73,74] no filme de

TiN, resultando assim em um filme rico em Ti, como é confirmado pela análise do espectro da difração de raios-x (XRD), onde foi encontrada a fase Ti_2N como sendo preferencial.

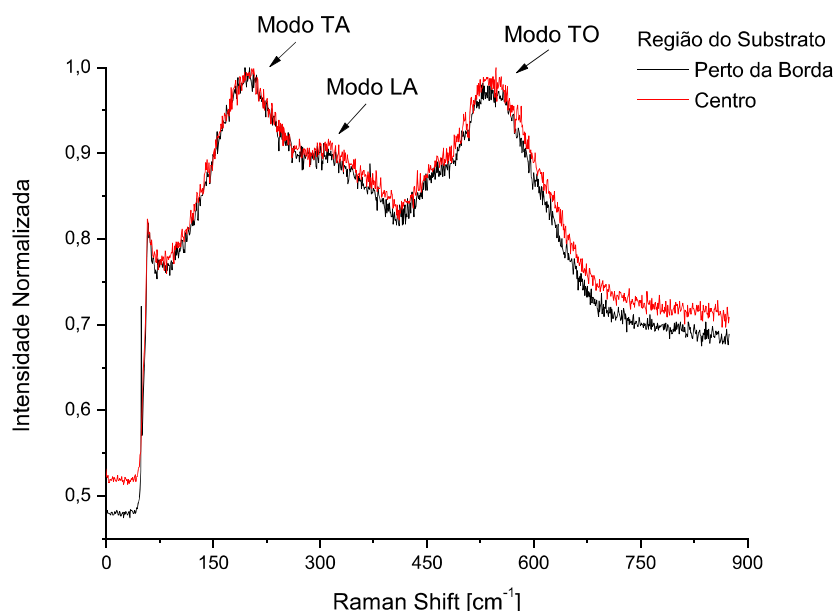


Figura 30 - Espectro RAMAN da amostra TiN16.

A fim de analisar a estrutura e composição superficial do filme de nitreto de titânio utilizado como eletrodo dos dispositivos, ou seja, o filme depositado com a condição TiN16, fez-se medidas de XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*). A análise de XPS (vide Anexo A) é um estudo superficial não destrutivo e que permite a determinação “semiquantitativa” dos elementos que compõe a superfície do filme (válida no máximo para até 10nm abaixo da superfície do filme), com um erro menor do que 10% [57]. Foram analisados filmes com espessuras de 20 nm e 100 nm de nitreto de titânio depositados com a condição TiN16. A Figura 31 mostra o espectro relativo às transições Ti_{2p} , O_{1s} e N_{1s} da amostra com 20 nm de espessura.

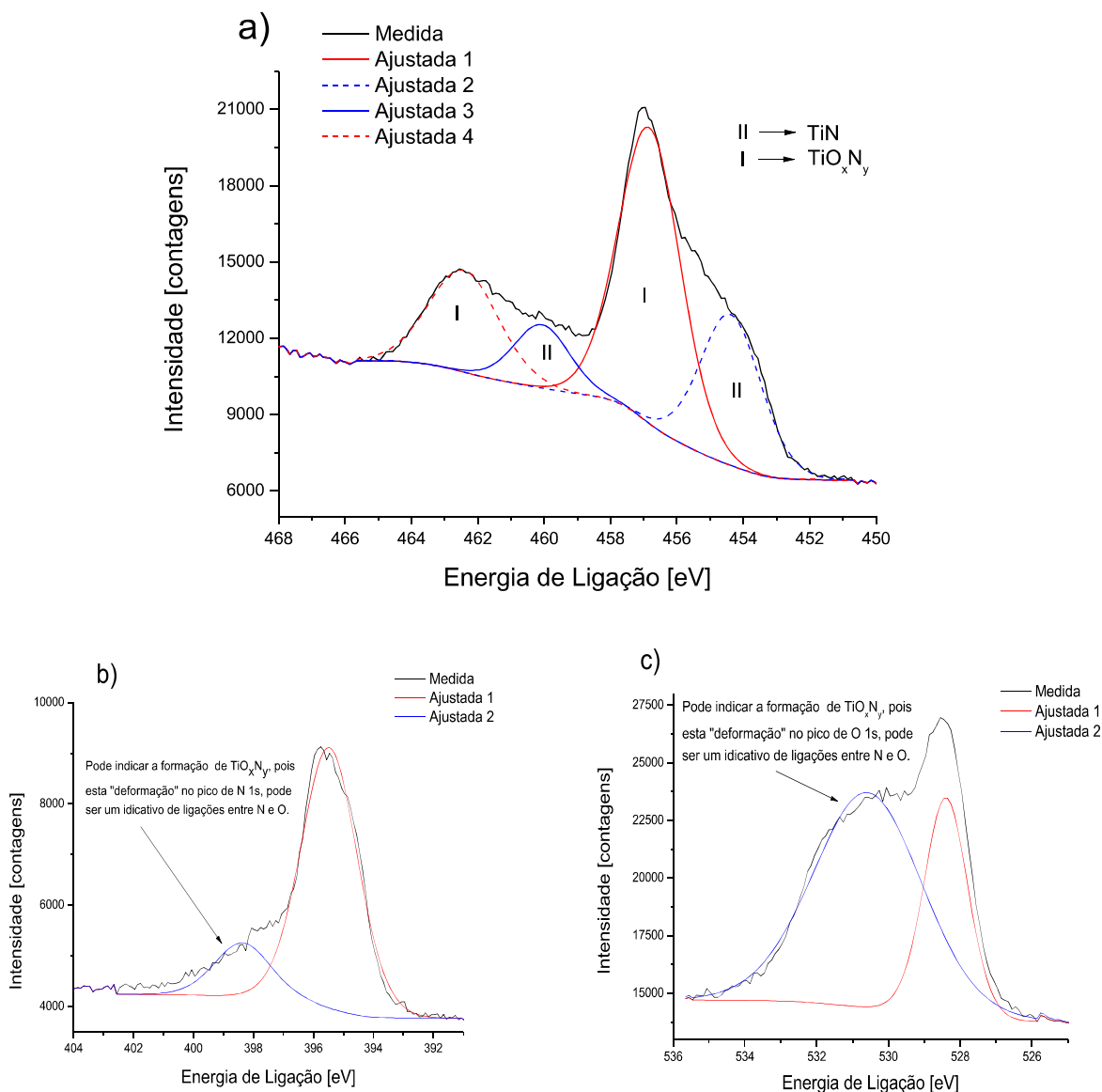


Figura 31 - Espectro XPS da amostra TiN16 com 20 nm de espessura: a) Ti_{2p} b) N_{1s} c) O_{1s} .

Analisando os espectros apresentados na Figura 31, é possível concluir que o filme depositado é formado por TiN e TiO_xN_y [10,66,76]. Em princípio, não era esperado a formação de TiO_xN_y na composição do filme, pois o filme de TiN foi depositado em ambiente de N_2 e Ar, somente. Como a medida de XPS é uma medida de superfície, podemos concluir que o TiO_xN_y está na região superficial do filme de TiN. Além disso, podemos dizer que o TiO_xN_y pode ter sido “formado” com a exposição do filme ao ambiente. Calculando as áreas relativas de cada uma das componentes dos espectros de TiN, podemos estimar as concentrações de cada

formação no filme. Assim, obtemos que o filme é composto de 72.2% de TiN e 27.8% de TiO_xN_y . Então, a superfície do filme apresentou uma maior concentração de TiN. A Figura 32 apresenta os espectros de XPS da amostra de TiN depositada com a condição de TiN16 e com espessura de 100nm.

Analisando os espectros apresentados na Figura 32, é possível concluir que o filme depositado é formado por TiN e TiO_xN_y [10,66,76]. Em princípio, não era esperado a formação de TiO_xN_y na composição do filme, pois o filme de TiN foi depositado em ambiente de N_2 e Ar, somente. Como a medida de XPS é uma medida de superfície, podemos concluir que o TiO_xN_y está na região superficial do filme de TiN. Além disso, podemos dizer que o TiO_xN_y pode ter sido “formado” com a exposição do filme ao ambiente. Calculando as áreas relativas de cada uma das componentes dos espectros de TiN, podemos estimar as concentrações de cada formação no filme. Assim, obtém-se que o filme é composto de 64.7% de TiN e 35.3% de TiO_xN_y . Então, a superfície do filme apresentou uma maior concentração de TiN. Assim, baseado nas análises da espectroscopia Raman, XRD e XPS concluímos que nossos filmes do grupo TiN/teste são compostos de Nitreto de Titânio (TiN), com orientação cristalina preferencial (311) relativo à formação da fase Ti_2N , e alguns apresentaram a orientação cristalina secundária (111) relativo à formação da fase TiN. O filme que apresentou as melhores condições para ser usado como eletrodo da tecnologia MOS, como discutido nos tópicos e análises anteriores, foi o filme depositado com a condição TiN16. Este filme será usado nos dispositivos fabricados para testes elétricos.

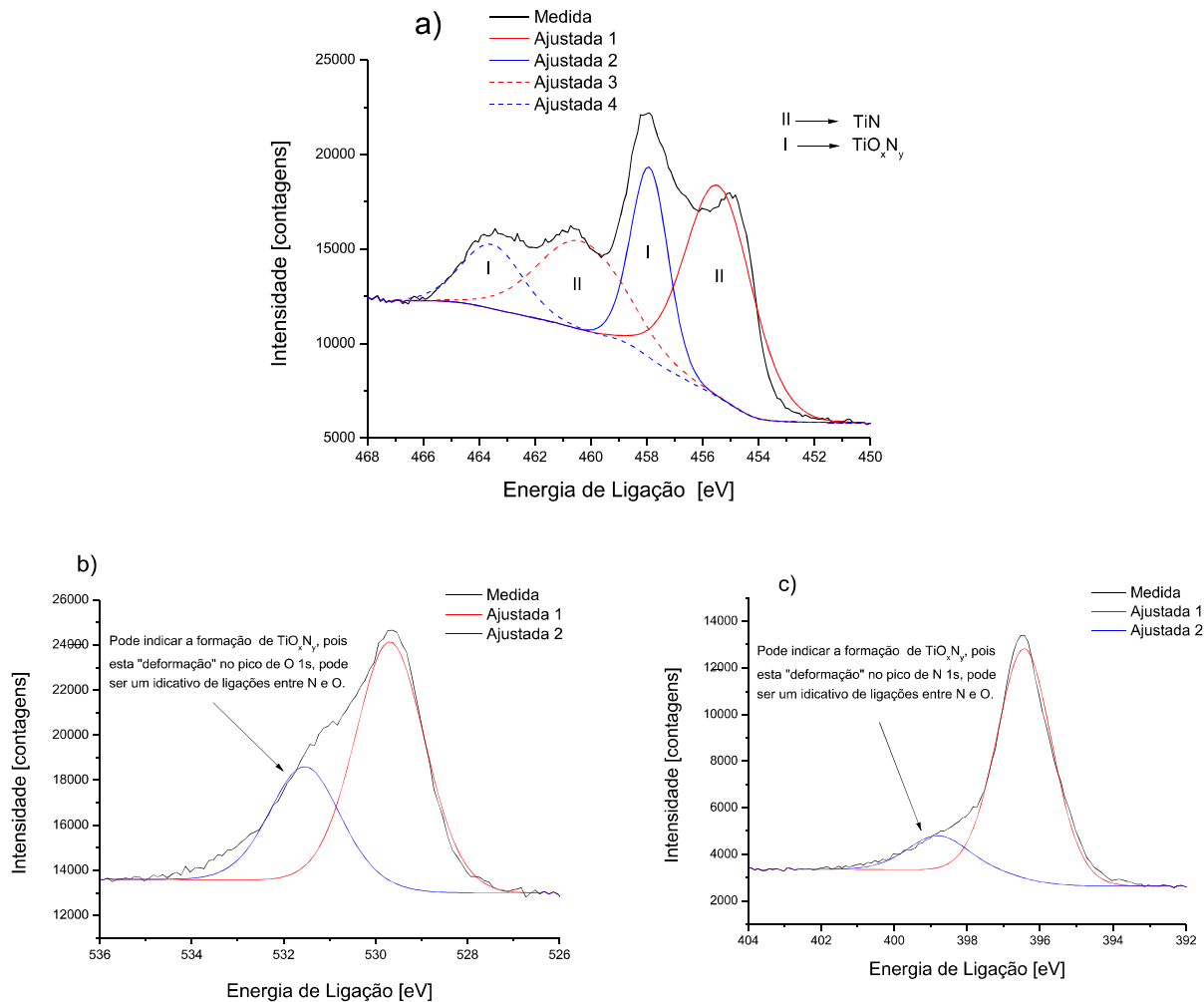


Figura 32 - Espectro XPS da amostra TiN16 com 100 nm de espessura: a) Ti2p b) O1s c) N1s.

4.3 Filmes de Nitreto de Tântalo (TaN)

Os filmes de nitreto de tântalo (TaN) do grupo TaN/Teste foram primeiramente caracterizados pela técnica de perfilometria, para determinação da espessura e taxa de deposição. Para tanto, utilizou-se um equipamento do modelo Dektak 6M, e os padrões de degrau foram feitos utilizando o processo de “*lift-off*”, e a partir da equação (14) é possível calcular a uniformidade (U) dos filmes sobre a superfície do substrato. Para as medidas de resistência de folha (R_s) foi utilizado o método de 4 pontas e com isso é possível a determinação da resistividade de cada filme pela equação (13) apresentada anteriormente. A Tabela 20 mostra

os valores médios da espessura, resistência de folha e resistividade dos filmes do grupo TaN/Teste. Os erros das medidas de espessuras, resistividades, tamanho de grão e rugosidade foram calculados a partir do σ desvio padrão das medidas realizadas nas amostras.

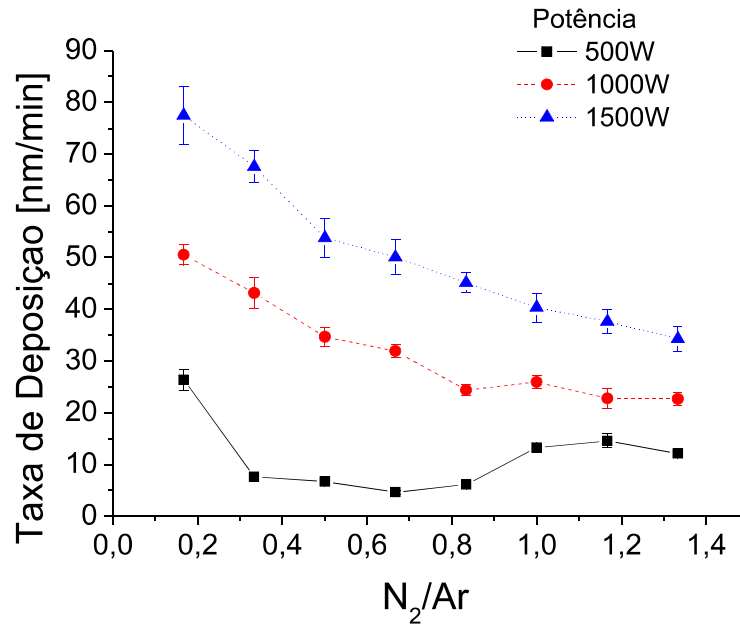


Figura 33 - Taxa de deposição versus razão entre os fluxos dos gases de N_2/Ar .

Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 20 e Figura 33, podemos concluir que a taxa de deposição está entre 4 e 78 nm/min. Além disso, podemos observar que os valores da taxa de deposição decrescem com um aumento no fluxo de N_2 , ou seja, aumenta a razão N_2/Ar . Com o acréscimo no fluxo de N_2 na mistura gasosa, o fluxo total de gás ($N_2 + Ar$) é aumentado, pois o fluxo de argônio foi fixado em 60 sccm para todas as deposições. Assim, o processo de deposição é limitado pelo processo de transporte de massa para valores da razão entre N_2/Ar maiores do que 0,8; este comportamento foi observado pela literatura [6,7,68,70,77]. Assim, ocorre redução no valor da taxa de deposição, pois a eficiência do processo de *sputtering* é reduzida em ambiente rico em nitrogênio [6]. Outro fato observado é que a taxa de deposição aumenta com o aumento na potência de deposição, pois aumentando a potência de deposição o plasma na câmara de processo torna-se mais reativo, e conseqüentemente, aumenta a taxa de deposição.

Tabela 20 - Médias das Espessura (t), Taxa de Deposição (Tax. Dep.), Uniformidade (U), Resistência de folha (Rs) e Resistividades (ρ) dos filmes do grupo TaN/Teste.

Amostra	Fluxo de N ₂ (sccm)	Razão N ₂ /Ar	Potência (W)	t (nm)	Tax. Dep. (nm/min)	U (%)	R _s ($\Omega/\square$)	ρ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
TaN1	10	0,16	500	79 $\pm$ 6	26	92	38 $\pm$ 2	302 $\pm$ 32
TaN2	20	0,33	500	23 $\pm$ 1	8	96	77 $\pm$ 5	175 $\pm$ 17
TaN3	30	0,50	500	20 $\pm$ 1	7	95	164 $\pm$ 10	330 $\pm$ 25
TaN4	40	0,66	500	14 $\pm$ 1	5	93	254 $\pm$ 12	340 $\pm$ 32
TaN5	50	0,83	500	18 $\pm$ 1	6	94	413 $\pm$ 10	760 $\pm$ 32
TaN6	60	1,00	500	40 $\pm$ 2	13	95	1346 $\pm$ 42	5352 $\pm$ 353
TaN7	70	1,16	500	44 $\pm$ 4	15	91	1726 $\pm$ 39	7552 $\pm$ 730
TaN8	80	1,33	500	36 $\pm$ 1	12	97	1240 $\pm$ 38	4503 $\pm$ 239
TaN9	10	0,16	1000	152 $\pm$ 6	51	96	18 $\pm$ 1	276 $\pm$ 14
TaN10	20	0,33	1000	130 $\pm$ 9	43	93	25 $\pm$ 1	327 $\pm$ 31
TaN11	30	0,50	1000	104 $\pm$ 5	35	95	73 $\pm$ 3	764 $\pm$ 57
TaN12	40	0,66	1000	96 $\pm$ 3	32	97	113 $\pm$ 9	1091 $\pm$ 103
TaN13	50	0,83	1000	73 $\pm$ 3	24	96	220 $\pm$ 7	1613 $\pm$ 88
TaN14	60	1,00	1000	78 $\pm$ 3	26	96	264 $\pm$ 16	2055 $\pm$ 158
TaN15	70	1,16	1000	68 $\pm$ 6	23	91	428 $\pm$ 11	2930 $\pm$ 264
TaN16	80	1,33	1000	68 $\pm$ 4	23	94	630 $\pm$ 9	4288 $\pm$ 248
TaN17	10	0,16	1500	232 $\pm$ 20	77	91	10 $\pm$ 1	241 $\pm$ 21
TaN18	20	0,33	1500	203 $\pm$ 9	68	95	13 $\pm$ 1	262 $\pm$ 16
TaN19	30	0,50	1500	161 $\pm$ 11	54	93	30 $\pm$ 1	489 $\pm$ 39
TaN20	40	0,66	1500	150 $\pm$ 10	50	93	10 $\pm$ 1	150 $\pm$ 12
TaN21	50	0,83	1500	135 $\pm$ 6	45	95	84 $\pm$ 3	1151 $\pm$ 72
TaN22	60	1,00	1500	121 $\pm$ 8	40	93	128 $\pm$ 5	1556 $\pm$ 129
TaN23	70	1,16	1500	113 $\pm$ 7	38	94	195 $\pm$ 7	2210 $\pm$ 163
TaN24	80	1,33	1500	103 $\pm$ 7	34	93	281 $\pm$ 9	2900 $\pm$ 222

Os valores de resistividade foram calculados de acordo com a equação (13). De acordo com a referência [6], os filmes de Ta devem ter resistividade em torno de $180 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Da Figura 34 e Tabela 20 pode-se observar que em sua maioria os valores da resistividade são maiores do que $180 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, indicando assim a formação de TaN, e aumentam ligeiramente com um aumento no fluxo de nitrogênio, principalmente para os filmes depositados com a potência de 1000W. Além disso, foi observado um grande aumento no valor da resistividade (em torno de $8000 \mu\Omega\cdot\text{cm}$) para os filmes depositados com a potência de 500 W e razão entre N_2/Ar entre 0,83 e 1,16; mas com um aumento no fluxo de N_2 o valor da resistividade caiu (em torno de $5000 \mu\Omega\cdot\text{cm}$).

Os menores valores de resistividades (vide Figura 34b) foram encontrados nos filmes depositados com a razão entre N_2/Ar entre 0,16 e 0,33, para todas as potências. Estes valores de resistividade estão entre $175 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ e $350 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, sendo que estes valores são menores do que $400 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ que é o valor máximo de resistividade aceitável para o eletrodo ser utilizado em dispositivos MOS [9-11]. É importante notar que o filme depositado com a razão entre N_2/Ar de 0,66 e potência de 1500 W apresentou o menor valor de resistividade de $150 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Porém, os filmes que apresentaram resistividades de $150 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ e $175 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, podem ser filmes de tântalo e não nitreto de tântalo, conforme reporta a referência [6].

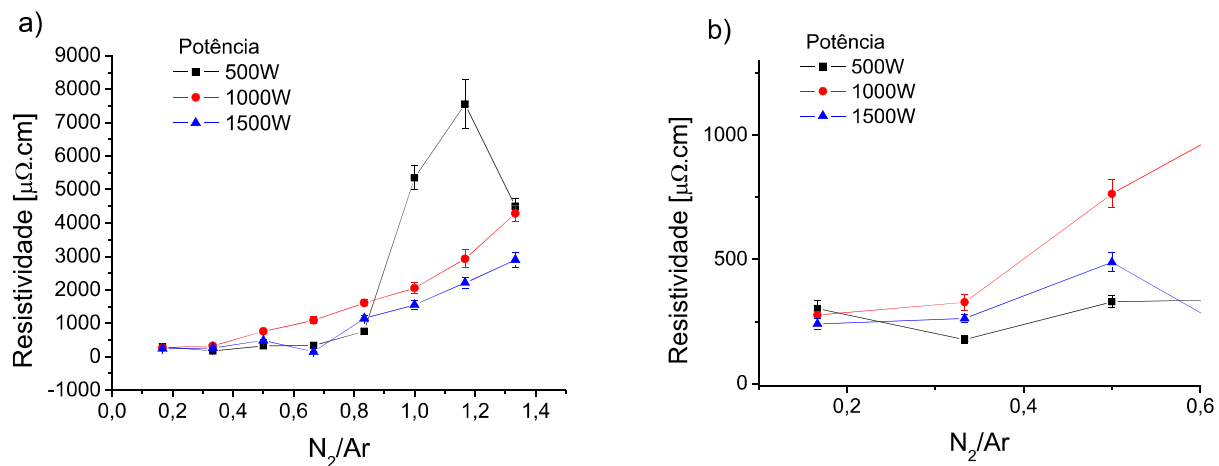


Figura 34 - a) Resistividade versus razão entre os fluxos dos gases de N_2/Ar ; b) Ampliação da região entre 0 e 0,6 de N_2/Ar .

Estes valores de resistividade estão muito parecidos com os resultados apresentados na literatura [7,69,77,78]. As variações nos valores da resistividade podem estar relacionados com o

aumento do fluxo de nitrogênio nos processos de deposição [6] e com as mudanças na cristalinidade e concentração de nitrogênio nos filmes de TaN. Em condições com fluxo alto de nitrogênio, como para a razão entre N_2/Ar maiores do que 0,8, o processo de deposição é limitado pelo transporte de massa [6], resultando em filmes de TaN rico em vacâncias de Ta e com uma grande incorporação de nitrogênio na estrutura dos filmes [7]. Essas vacâncias de Ta podem ser responsáveis pela transição entre metal e isolante dos filmes, esse comportamento pode ser identificado na Figura 34.

A orientação cristalina foi obtida através da análise dos espectros da Difração de Raios-X (*X-ray Diffraction – XRD*) dos filmes de TaN depositados com fluxo de N_2 de 20 sccm, 40 sccm, 60 sccm e 80 sccm – amostras TaN18, TaN20, TaN22 e TaN24, respectivamente - e potência de 1500 W. A Figura 35 mostra os espectros de XRD, com o ângulo 2θ variando de 30° até 80° com intervalos de $0,2^\circ$, das amostras TaN18, TaN20, TaN22 e TaN24.

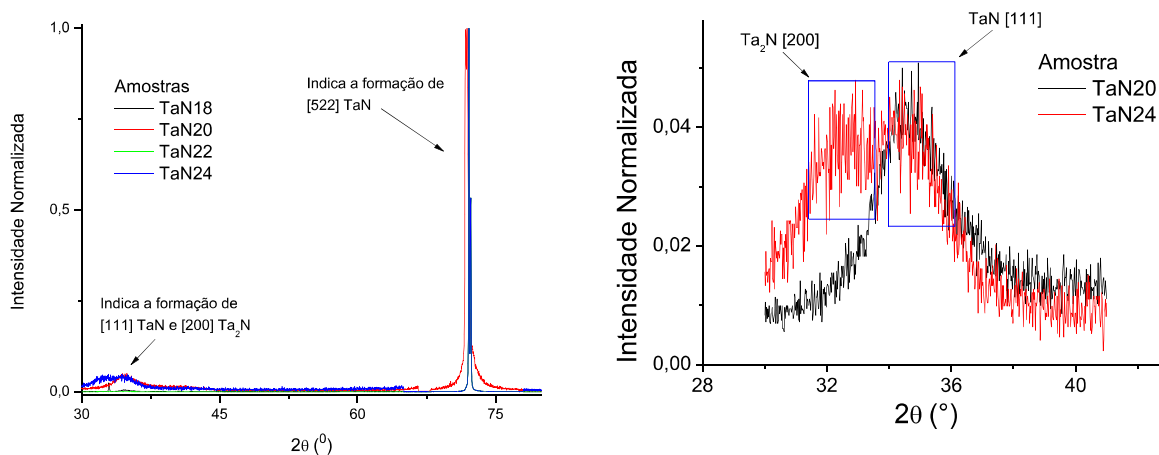


Figura 35 - Espectro do XRD das amostras depositadas com 1500 W.

Os espectros mostrados nas Figura 35 mostram que os filmes de TaN são cristalinos, com orientação cristalina principal de (522). Entretanto, alguns filmes apresentaram uma orientação cristalina secundária de (111) com fase TaN - fcc, indicando que esses filmes são policristalinos. Além disso, o filme depositado com o fluxo de 80 sccm, apresentou as formações secundárias de (111) com fase TaN e (200) Ta_2N [68,77]. A presença da orientação cristalina (200) indica que

ocorreu a formação da fase Ta₂N do nitreto de tântalo, sendo esta fase deficiente em nitrogênio e sub-estequiométrica [68,77,78]. Todos os espectros foram normalizados, para que seja possível uma comparação entre os picos das orientações secundárias (111) e (200). A Tabela 21 apresenta a orientação dos filmes e sua resistividade:

Tabela 21 - Fase do TaN e resistividade.

Amostra	Razão N ₂ /Ar	Potência (W)	Espessura (nm)	Fase (111) TaN	Fase (200) Ta ₂ N	Resistividade (μΩ.cm)
TaN18	0,33	1500	203 ± 9	Sim	Não	262 ± 16
TaN20	0,66	1500	150 ± 10	Sim	Não	150 ± 12
TaN22	1,00	1500	121 ± 8	Sim	Não	1556 ± 129
TaN24	1,33	1500	103 ± 7	Sim	Sim	2900 ± 222

Nota-se a partir da Tabela 21 que com a presença da fase Ta₂N com orientação (200), o valor da resistividade aumenta drasticamente. Este comportamento pode estar relacionado com a menor incorporação de nitrogênio e vacância de Ta no filme depositado, quando existe a fase Ta₂N. A rugosidade e tamanho de grão dos filmes de TaN foram obtidos usando a técnica de Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy* – AFM). A Tabela 22 mostra os valores de rugosidade média e tamanho de grão de algumas das amostras do grupo TaN/teste.

Os filmes depositados com fluxo de N₂ de 20 sccm e com potência de 500, 1000 e 1500 W, apresentaram rugosidade média entre 0,81 e 12,16 nm. Já os filmes depositados com fluxo de N₂ de 70 sccm apresentaram uma rugosidade média entre 0,49 e 1,48 nm. Assim, pode-se concluir que aumentando o fluxo de nitrogênio teremos um filme menos rugoso. No entanto, estes resultados estão de acordo com os resultados apresentados pela literatura [68,78]. Da análise de AFM obtemos que para os filmes depositados com fluxo de N₂ de 20 sccm os valores de tamanho de grão estão entre 384 e 1199 nm². Já para os filmes depositados com fluxo de N₂ de 70 sccm os valores de tamanho de grão estão entre 369 e 6105 nm². A Figura 36 mostra as morfologias dos filmes de TaN apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 – Rugosidade média (Rug.) e Tamanho de Grão (Tam. Gr.) nos filmes do grupo TaN/Teste.

Amostra	Fluxo de N ₂ (sccm)	Potência (W)	Rug. (nm)	Tam. Gr.(nm ²)
TaN2	0,33	500	12,16	1199
TaN7	1,16	500	0,49	1199
TaN10	0,33	1000	0,81	430
TaN15	1,16	1000	0,91	369
TaN18	0,33	1500	1,85	384
TaN23	1,16	1500	1,48	6105

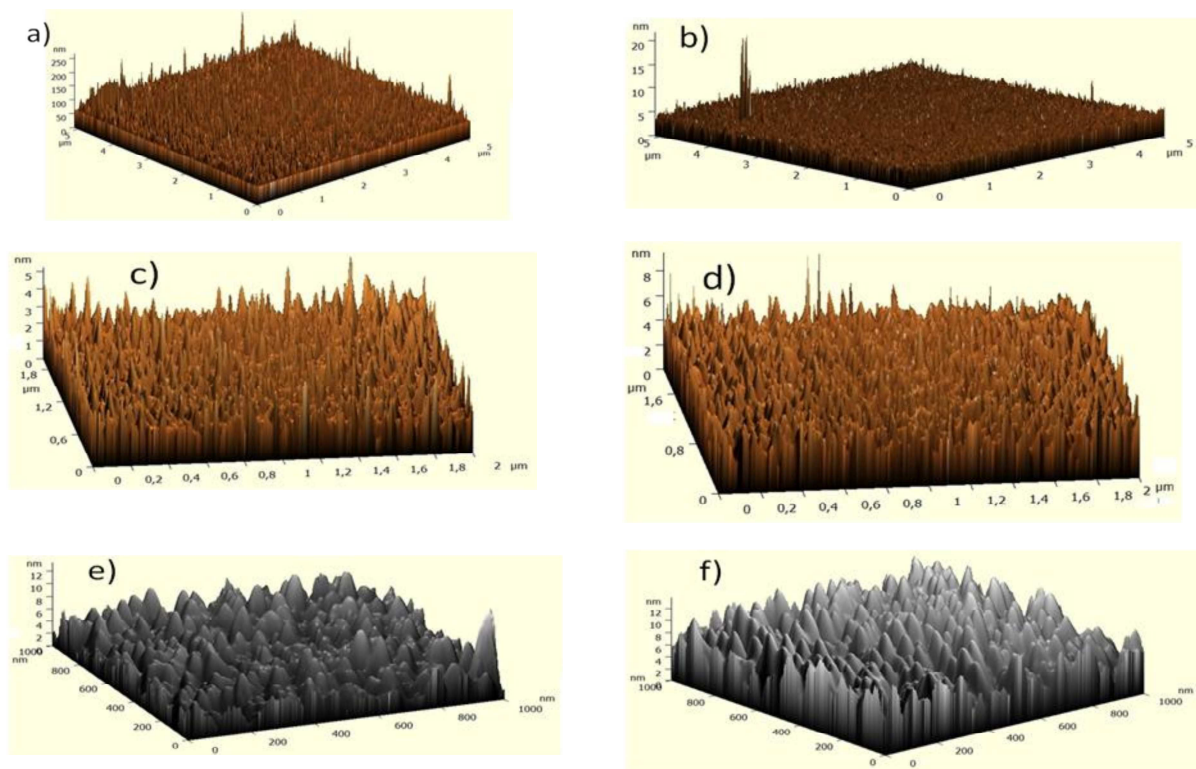


Figura 36 - Perfil em 3D das medidas de AFM das amostras: a) TaN2; b) TaN7; c) TaN10; d) TaN15; e) TaN18; f) TaN23.

Dentre os filmes depositados do grupo TaN/teste o filme que apresentou as melhores características em relação à resistividade (menor do que 400μΩ.cm), tamanho de grão,

rugosidade (baixa, menor do que 10 nm) e composição foi o filme TaN10, depositado com um fluxo de 20 sccm de N₂, 60 sccm de Ar e 1000W de potência. Assim, este filme será usado para fabricação de dispositivos. Para analisar melhor as características físicas e elétricas deste filme, depositado com as condições da amostra TaN10, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia Raman e XPS, para caracterização física, e características C-V e I-V de capacitores MOS e diodos Schottky, para caracterização elétrica.

Para as análises Raman, foi usado um equipamento *NT MDT Integra Spectra*, com laser de comprimento de onda $\lambda=633\text{nm}$ e uma grade de 1200/600. A faixa utilizada para realização das medidas foi de 50 cm^{-1} até 900 cm^{-1} com tempo de aquisição de 3 segundos. A Figura 37, mostra o espectro Raman de amostra de capacitores MOS e diodos Schottky com eletrodos de TaN depositados com a condição TaN10.

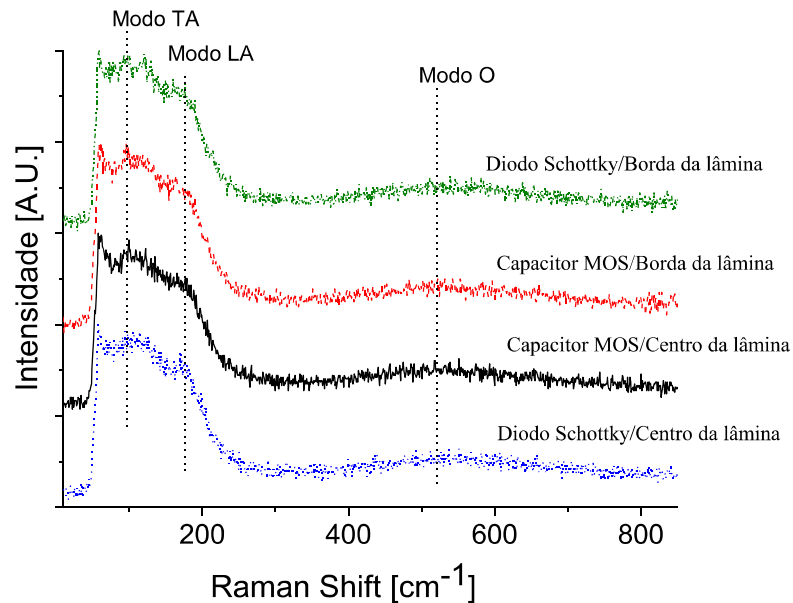


Figura 37 - Espectro RAMAN da amostra TaN10.

Pela análise da Figura 37 nota-se que não há diferença entre os espectros obtidos em regiões diferentes da lamina, além disso, não há diferença entre os filmes de TaN depositados como eletrodos nos dispositivos. Isso indica que o filme tem uma ótima uniformidade sobre a lâmina. Os picos que ocorrem entre 129 e 185 cm^{-1} estão relacionados com os modos acústicos longitudinais (LA) e transversais (TA). Já os picos que ocorrem entre 516 e 564 cm^{-1} estão

relacionados com os modos óticos longitudinais (LO) e transversais (TO) [79]. As diferenças entre o picos de primeira ordem das bandas acústicas e óticas estão relacionadas com a diferença de massa entre o Ta e N [79]. O espectro apresentado na Figura 37 corresponde ao espectro sub-estequiométrico TaN_x (100), que está relacionado com a presença de vacâncias de Ta e N na composição do filme [79].

A fim de analisar a estrutura e composição superficial do filme de nitreto de titânio utilizado como eletrodo dos dispositivos, ou seja, o filme depositado com a condição TaN10, fez-se medidas de XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*). Vale lembrar que a análise de XPS é um estudo superficial não destrutivo e que permite a determinação “semiquantitativa” dos elementos que compõe a superfície do filme (válida no máximo para até 10nm abaixo da superfície do filme), com um erro menor do que 10% [57]. Foram analisados filmes com espessuras de 20 nm e 100 nm de nitreto de tântalo depositados com a condição TaN10. A Figura 38 mostra o espectro relativo às transições $Ta4f$ e $O1s$ da amostra com 20 nm de espessura.

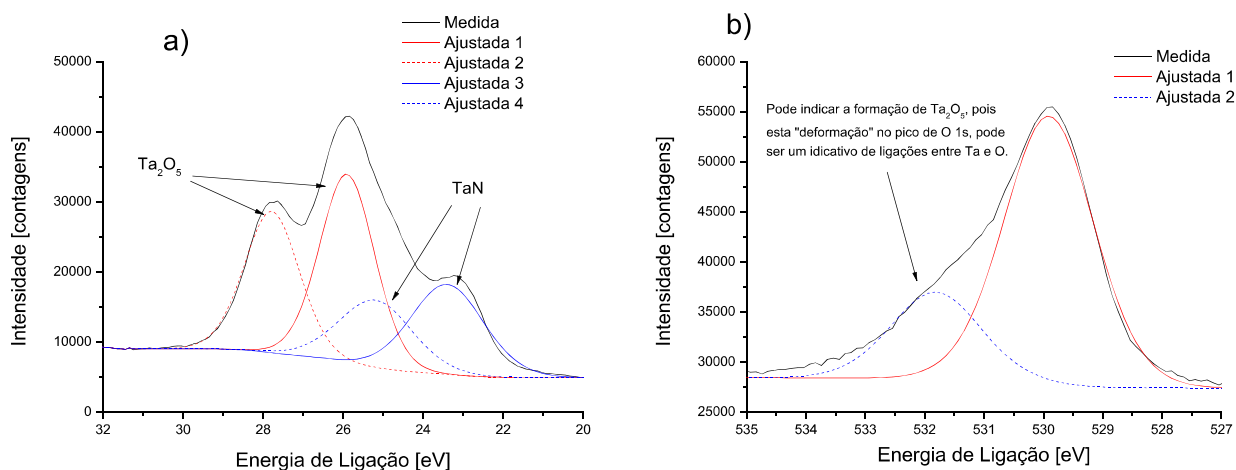


Figura 38 - Espectro XPS da amostra TaN10 com 20 nm de espessura: a) $Ta4f$ b) $O1s$.

Analisando os espectros apresentados na Figura 38, é possível concluir que o filme depositado é formado por TaN e Ta_2O_5 [80-84]. Em princípio, não era para ter a formação de Ta_2O_5 na composição do filme, pois ele foi depositado em ambiente de N_2 e Ar, somente. Como a medida de XPS é uma medida de superfície, podemos concluir que o Ta_2O_5 está na região

superficial do filme de TaN. Além disso, podemos dizer que o Ta₂O₅ pode ter sido “formado” com a exposição do filme ao ambiente. Segundo [82-84], os picos de Ta⁰ e Ta⁵⁺ metálicos estão localizados para a energia 24.0 e 28.6 eV; além disso a diferença entre esses picos é de 4.5 e 4.7 eV. Esses picos de Ta⁰ e Ta⁵⁺ metálicos foram observados no espectro mostrado na Figura 38, além da diferença entre os picos ser de aproximadamente 4.6 eV. Calculando as áreas relativas de cada uma das componentes dos espectros de TaN, podemos estimar as concentrações de cada formação no filme. Assim, obtemos que o filme é composto de 38.8% de TaN e 61.2% de Ta₂O₅. Então, a superfície do filme apresentou uma maior concentração de Ta₂O₅. Contudo, baseado em medidas de 4 pontas, XRD, Espectroscopia Raman, presença das formações de TaN e Ta metálico, medidas elétricas (C-V), concluímos que o filme não é dielétrico, e portanto, o filme de Ta₂O₅ é apenas superficial e proveniente da exposição do filme de TaN ao ambiente.

A Figura 39 apresenta os espectros de XPS da amostra de TaN depositada com a condição de TaN10 e com espessura de 100nm.

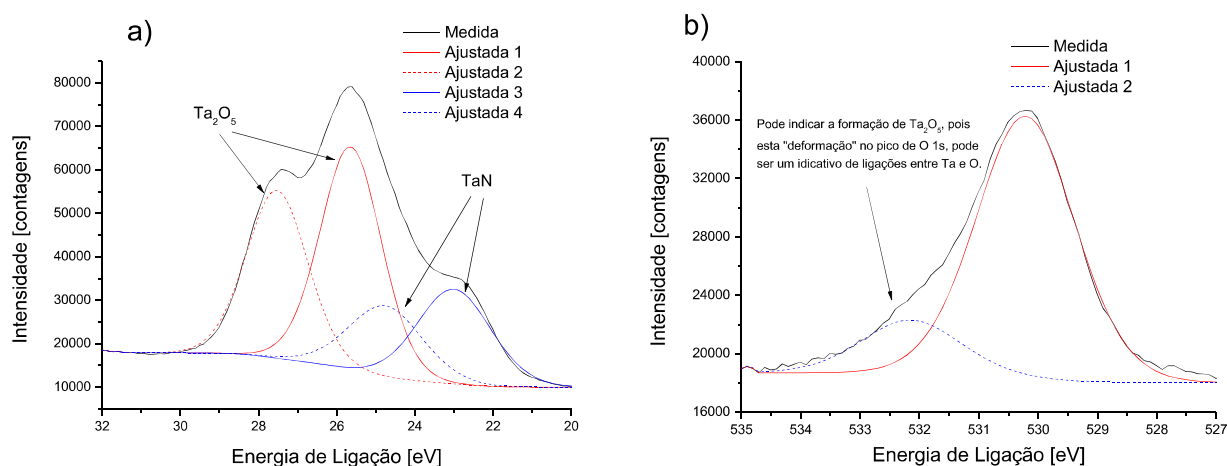


Figura 39 - Espectro XPS da amostra TaN10 com 100 nm de espessura: a) Ta4f b) O1s.

Analisando os espectros apresentados na Figura 39, é possível concluir que o filme depositado é formado por TaN e Ta₂O₅ [80-84]. Em princípio, não era para ter a formação de Ta₂O₅ na composição do filme, pois ele foi depositado em ambiente de N₂ e Ar, somente. Como a medida de XPS é uma medida de superfície, podemos concluir que o Ta₂O₅ está na região

superficial do filme de TaN. Além disso, podemos dizer que o Ta₂O₅ pode ter sido “formado” com a exposição do filme ao ambiente. Segundo [82-84], os picos de Ta⁰ e Ta⁵⁺ metálicos estão localizados para a energia 24.1 e 28.7 eV; além disso a diferença entre esses picos é de 4.5 e 4.7 eV. Esses picos de Ta⁰ e Ta⁵⁺ metálicos foram observados no espectro mostrado na Figura 39, além da diferença entre os picos ser de aproximadamente 4.6 eV. Calculando as áreas relativas de cada uma das componentes dos espectros de TaN, podemos estimar as concentrações de cada formação no filme. Assim, obtemos que o filme é composto de 33.8% de TaN e 66.2% de Ta₂O₅. Então, a superfície do filme apresentou uma maior concentração de Ta₂O₅. Contudo, baseado em medidas de 4 pontas, XRD, Espectroscopia Raman, presença das formações de TaN e Ta metálico, medidas elétricas (C-V), concluímos que o filme não é dielétrico, e portanto, o filme de Ta₂O₅ é apenas superficial e proveniente da exposição do filme de TaN ao ambiente.

Assim, baseado nas análises da espectroscopia Raman, XRD e XPS concluímos que nossos filmes do grupo TaN/teste são compostos de Nitreto de Tântalo (TaN). O filme que apresentou as melhores condições para ser usado como eletrodo da tecnologia MOS, como discutido nos tópicos e análises anteriores, foi o filme depositado com a condição TaN10. Este filme será usado nos dispositivos fabricados para testes elétricos.

Capítulo 5

Caracterização Elétrica dos Filmes de Nitretos de Titânio e de Tântalo

5.1 Introdução

Os filmes de nitreto de titânio (TiN) e nitreto de tântalo (TaN) foram utilizados como eletrodos em dispositivos MOS (capacitores) e diodos Schottky. Para a caracterização destes dispositivos utilizou-se medidas capacitância-tensão (C-V) e corrente-tensão (I-V) através do equipamento Keithley modelo 590 C-V e um analisador de parâmetros 4200 SCS. Através dessas medidas pode-se calcular e obter parâmetros como tensão de banda-plana (*flat-band* - V_{FB}), densidade de carga efetiva (Q_0) e função trabalho do metal (W_F).

A escolha dos filmes de TiN e TaN, para serem utilizados como eletrodos, foi baseada nas análises estruturais e físicas, descritas no capítulo anterior. Como descrito anteriormente, estes filmes apresentaram resistividades menores do que $400 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, baixa rugosidade e tamanho de grão. Além disso, são policristalinos e apresentaram a formação de TiN e TaN em suas respectivas composições. Os parâmetros de processos para deposição desses filmes estão descritos no item 3.3.

As curvas C-V e I- V (por exemplo, as curvas apresentadas na Figura 40 e Figura 41) obtidas através do sistema composto pelo capacitômetro Keithley 590 e analisador de parâmetros Keithley 4200 – SCS. Em seguida, as curvas C-V de 1MHz obtidas, foram simuladas utilizando o software desenvolvido pelo prof. John Hauser (*North Carolina State University CVC*) [85,94,95]. Para as simulações, foram inseridos os comandos na linha de programa para o cálculo da função

trabalho do eletrodo e para desprezar 10% da curva C-V nas regiões de acumulação e inversão, o que minimiza os efeitos de tunelamento e injeção lateral nestas, respectivamente [29,92]. Destas simulações foram extraídos os valores da função trabalho (W_F) do eletrodo de TiN e TaN e densidade de carga efetiva (Q_0/q). Para que os valores extraídos das curvas C-V através do programa CVC sejam confiáveis se faz necessário que o erro seja menor do que 10% entre as curvas medida (ajustada pela resistência série) e simulada. Os valores da tensão de *flat-band* (V_{FB}) foram extraídos utilizando o método de $1/C^2$ [88]. A curva I-V serve para auxiliar no entendimento da curva C-V de duas maneiras:

- i) Quando se extrai a curva I-V (executada pelo analisador de parâmetros Keithley 4200 – SCS) e se verifica a ocorrência de uma corrente de fuga pelo capacitor da ordem de 10^{-3} A, na região de acumulação, o sistema de medida C-V (composto pelo capacitômetro Keithley 590 e analisador de parâmetros Keithley 4200 – SCS) não se consegue realizar a medida, pois a corrente de fuga, detectada na curva I-V, é muito elevada e satura o capacitômetro, que indica *overload*, fazendo com que a medida C-V não seja executada;
- ii) Quando se extrai a curva I-V e se verifica a ocorrência de uma corrente menor que $1 \mu A$ pelo capacitor, na região de acumulação, isto pode indicar que, ou, o capacitor não apresenta fuga e está funcionando adequadamente com a curva C-V apresentando as três regiões (acumulação, depleção e inversão) de polarização de um capacitor MOS, ou, a resistência série nos terminais do capacitor é maior que $1 k\Omega$ e a curva C-V se apresenta distorcida, sem a correta definição das três regiões de polarização.

O sistema composto pelo capacitômetro Keithley 590 e analisador de parâmetros Keithley 4200 – SCS permite a extração das curvas C-V de alta frequência e a correção das alterações na capacitância máxima, devido à resistência série (R_s) do capacitor, pois se consegue medir simultaneamente a capacitância e a condutância. Assim, a resistência série (R_s) do capacitor e a capacitância corrigida (C_c) são extraídas por [29,91]:

$$R_s = \frac{G_{m\acute{a}x}}{G_{m\acute{a}x}^2 + \omega^2 C_{m\acute{a}x}^2} \quad (15)$$

$$C_c = \frac{C_m}{(1 - G_m R_s) + \omega^2 C_m^2 R_s^2} \quad (16)$$

Onde, $\omega = 2\pi f$, f é a freqüência utilizada na medida C-V, $C_{m\acute{a}x}$ é a capacitância medida na região de acumulação, C_m é a capacitância medida em cada ponto de polarização de tensão, $G_{m\acute{a}x}$ é a condutância medida na região de acumulação, G_m é a condutância medida em cada ponto de polarização de tensão, e C_c é a capacitância corrigida. Desta forma, extraindo os valores de capacitância e condutância na região de acumulação é possível calcular o valor da resistência série (R_s) e corrigir a curva C-V em função da tensão aplicada, resultando na curva C-V ajustada.

5.2 Capacitores MOS com dielétrico de SiO_xN_y

Os capacitores MOS com SiO_xN_y de dielétrico foram feitos com filmes de nitreto de titânio (TiN) e nitreto de tântalo (TaN) usados como eletrodo superior, sendo que os parâmetros de processo para a deposição desses filmes estão descritos no item 3.3, tratando-se das amostras denominadas TiN300/SiON e TaN300/SiON. As análises XRD e Raman (Figura 24, Figura 30 e Figura 37) destes filmes, as estruturas dos eletrodos são predominantemente formadas pelas fases TaN e Ti_2N , respectivamente. O filme dielétrico de SiO_xN_y foram caracterizados através da técnica de elipsometria [63]. As análises de elipsometria dos filmes dielétricos de SiO_xN_y apresentaram uma espessura de $(7,8 \pm 0,2)$ nm e índice de refração de $(1,65 \pm 0,08)$.

Para os capacitores com estruturas TiN/ SiO_xN_y /Si/Al, as curvas I-V estão apresentadas na Figura 40. Para as estruturas sem recozimento a corrente é muito baixa, menor que 10^{-9} A, desta forma não foi possível extrair as curvas C-V desses dispositivos. Com 10 minutos, as estruturas apresentaram uma corrente, na região de acumulação, em torno de 10^{-4} A e resistência série (extraída da curva C-V) de 3,1 k Ω , e com isso, não foi possível a extração da curva C-V, pois o sistema de medida satura, como dito anteriormente. Com 20 minutos de recozimento, as estruturas apresentaram uma corrente na acumulação em torno de 10^{-4} A e resistência série de 890 Ω , e assim, foi possível extrair a curva C-V desses dispositivos. Com 30 minutos de recozimento, os dispositivos apresentaram uma corrente na acumulação em torno de 10^{-7} A e resistência série de 130 Ω , e assim, foi possível extrair a curva C-V desses dispositivos. A Figura

41 apresenta as curvas C-V e C^2 -V dos capacitores MOS com a estrutura TiN/SiO_xN_y/Si/Al com 20 e 30 minutos de recozimento. Assim para tempos de recozimento entre 20 e 30 minutos, a resistência série reduziu, o que indica a formação de contato ôhmico entre o corpo do semiconductor e o eletrodo inferior de Al. Além disso, para estes tempos de recozimento, a redução de defeitos (o consumo de ligações insaturadas e a dissolução de vacâncias de Ti ou de N (vide análises de XRD e Raman descritas no item 4.2 e Figura 24 e Figura 30), através das reações químicas que podem ter ocorrido durante o processo térmico) na interface entre eletrodo superior e dielétrico pode também ter contribuído para a redução da resistência série.

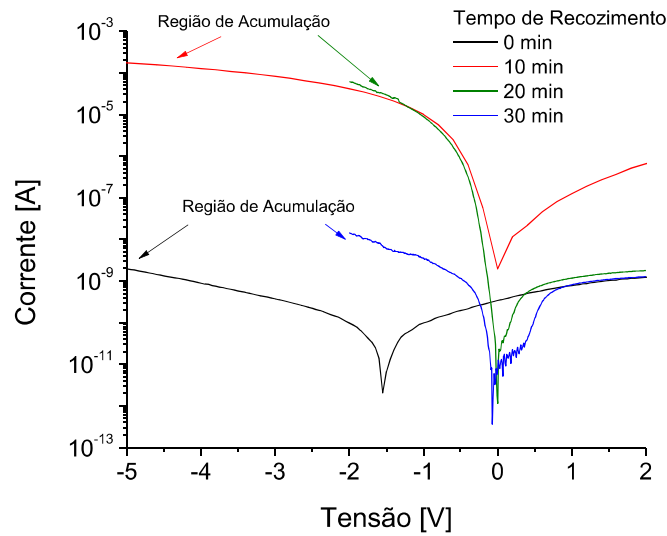


Figura 40 - Curvas I-V dos capacitores com dielétrico de SiO_xN_y e eletrodo de TiN com 0, 10, 20 e 30 minutos de recozimento.

A partir das curvas C-V e C^2 -V apresentadas na Figura 41 foi possível extrair os valores de tensão de *flat-band* (V_{FB}), densidade de carga efetiva (Q_0/q) e função trabalho do TiN (W_F). Com 20 minutos de recozimento, os valores de V_{FB} , Q_0/q e W_F são -0,29 V, $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ e 4,65 eV, respectivamente. Os valores extraídos para V_{FB} de -0,29 V e W_F de 4,65 eV estão dentro dos valores necessários para eletrodo do tipo *mid-gap*, como está apresentado na Figura 5 e referências [27,28]. Baseado nos valores de V_{FB} , W_F e Q_0/q apresentados para os capacitores MOS com estrutura TiN/SiO_xN_y/Si/Al e recozimento de 20 minutos, conclui-se que este é o melhor tempo de recozimento para os estes capacitores, pois com tempo de 30 minutos de recozimento,

os valores de V_{FB} , Q_0/q e W_F são -1,06 V, $6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ e 3,82 eV, respectivamente, não são adequados para eletrodos que são utilizados na tecnologia CMOS. Para certificar que estes valores são confiáveis, os erros entre as curvas simuladas e ajustadas pela resistência série são menores que 10%, pois para 20 e 30 minutos de recozimento os erros são de 7,4% e 4,3%, respectivamente. Vale salientar que, as variações nos valores da resistência série (que reduziu de 890 para 131 ohms), da tensão *flat-band* (que reduziu de -0,29 V para -1,06 V) e da função trabalho do TiN (que reduziu de 4,65 eV para 3,82 eV) estão relacionadas com as reações nas interfaces entre metal e dielétrico e dielétrico e semiconductor, que geram variações no valor de dipolo nessas interfaces [13,27,28,30], conforme discutido no item 1.5 e esquematizado na Figura 7.

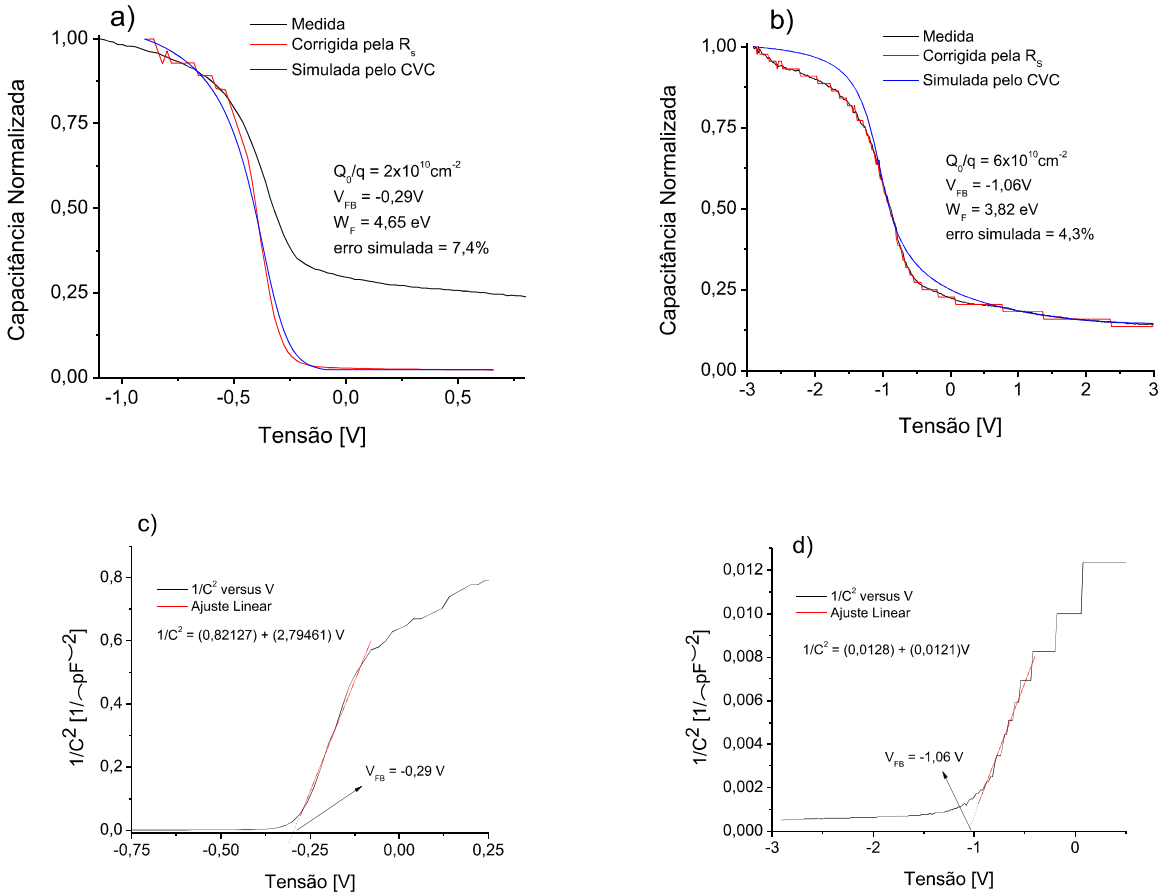


Figura 41 - Curvas C-V dos capacitores com dielétrico de SiO_xN_y e eletrodo de TiN com 20 (a) e 30 (b) minutos de recozimento. Curvas C^2 -V dos capacitores com dielétrico de SiO_xN_y e eletrodo de TiN com 20 (a) e 30 (b) minutos de recozimento

Para os capacitores com estruturas TaN/SiO_xN_y/Si/Al, as curvas I-V estão apresentadas na Figura 42. Para as estruturas sem recozimento a corrente é da ordem de 10⁻⁶ A, sendo que a resistência série (extraída da curva C-V) destes dispositivos é de aproximadamente de 790 Ω. Entretanto, era necessária a aplicação de uma tensão muito alta, entre 20 e -20 V, para que fosse possível extrair as curvas C-V desses dispositivos. Desta forma, não foi possível a extração dos parâmetros dos dispositivos sem recozimento, pois as curvas C-V obtidas era muito distorcidas. Com 10 minutos e 20 minutos, as estruturas apresentaram valores de corrente de fuga, na região de acumulação, em torno de 10⁻³ A e de 10⁻⁸ A e de resistência série de 160 Ω e de 300 Ω, respectivamente. Com isso, as curvas C-V puderam ser extraídas. Entretanto, com 30 minutos de recozimento, os dispositivos apresentaram uma corrente na acumulação em torno de 10⁻⁵ A e resistência série de 1,5 kΩ, e assim, não foi possível extrair a curva C-V desses dispositivos, pois ocorreu a saturação do sistema de medida, como descrito anteriormente. A Figura 43 apresenta as curvas C-V e C²-V dos capacitores MOS com a estrutura TaN/SiO_xN_y/Si/Al com 10 e 20 minutos de recozimento. Assim para tempos de recozimento entre 10 e 20 minutos, similar ao que ocorreu para os capacitores formados por TiN/SiO_xN_y/Si/Al para tempos de recozimento entre 20 e 30 minutos, a resistência série reduziu e se manteve menor 300 Ω, o que indica a formação de contato ôhmico entre o corpo do semiconductor e o eletrodo inferior de Al. Analogamente, além disso, para estes tempos de recozimento, a redução de defeitos (o consumo de ligações insaturadas e a dissolução de vacâncias de Ta ou de N (vide análises de XRD e Raman descritas nos item 4.3 e Figura 37), através das reações químicas que podem ter ocorrido durante o processo térmico) na interface entre eletrodo superior e dielétrico pode também ter contribuído para a redução da resistência série.

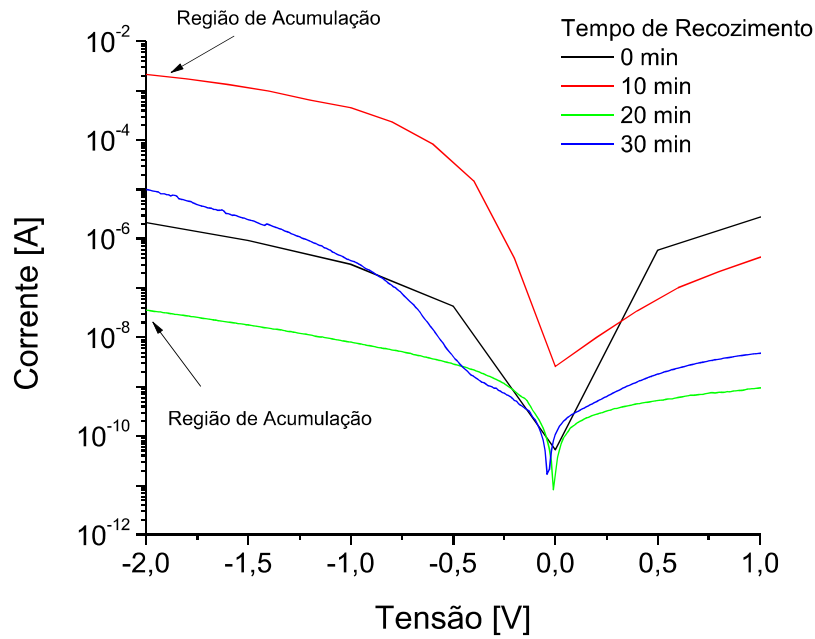


Figura 42 - Curvas I-V dos capacitores com dielétrico de SiO_xN_y e eletrodo de TaN com 0, 10, 20 e 30 minutos de recozimento.

A partir das curvas C-V e C^2 -V apresentadas na Figura 43 foi possível extrair os valores de tensão de *flat-band* (V_{FB}), densidade de carga efetiva (Q_0/q) e função trabalho (W_F) do TaN. Com 10 minutos de recozimento, os valores de V_{FB} , Q_0/q e W_F são -1,36 V, $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ e 3,81 eV, respectivamente. Os valores de V_{FB} e Q_0/q encontrados para os dispositivos com 10 minutos de recozimento estão próximos dos valores encontrados pelas referências [60,77]. Com 20 minutos de recozimento, os valores de V_{FB} , Q_0/q e W_F são -1,71 V, $9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ e 3,12 eV, respectivamente. Os erros das curvas simuladas estão abaixo de 10%, sendo que para 10 e 20 minutos de recozimento os erros são de 5,9% e de 8,9%, respectivamente. As variações nos valores da função trabalho do TaN, W_F , e da tensão de *flat-band*, V_{FB} , nos capacitores com estruturas TaN/ SiO_xN_y /Si/Al, estão relacionadas com as variações de dipolo, como descrito anteriormente. Baseado nos valores de V_{FB} , W_F e Q_0/q apresentados para os capacitores MOS com estrutura TaN/ SiO_xN_y /Si/Al e recozimento de 10 e 20 minutos, conclui-se que o melhor tempo de recozimento para os estes capacitores é de cerca de 10 minutos [4], pois estão com resultados similares aos apresentados pela literatura [60,77]. Entretanto, os valores de V_{FB} e de W_F obtidos para estes dispositivos com eletrodo de porta de TaN não estão adequados para eletrodos que

podem ser usados na tecnologia CMOS, quando comparados com os valores apresentados na Figura 5. Vale salientar que, para estes tempos de recozimento, a redução de defeitos (o consumo de ligações insaturadas e a dissolução de vacâncias de Ta ou de N (vide análises de XRD e Raman descritas nos item 4.3 e Figura 37), através das reações químicas que podem ter ocorrido durante o processo térmico) na interface entre eletrodo superior e dielétrico pode também ter contribuído para não só para a redução da resistência série, como previamente discutido, mas também para a redução da função do trabalho. Ocorre que a dissolução das vacâncias de Ta ou de N, proveniente das reações químicas na interface dielétrico-eletrodo, pode ter tornado o eletrodo mais rico em nitrogênio e/ou em oxigênio (provenientes do dielétrico SiO_xN_y) e reduzido o valor da função trabalho efetiva do TaN na estrutura MOS. E isto pode ter ocorrido também com as estruturas $\text{TiN/SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}/\text{Al}$, pois o valor da função trabalho efetiva para o eletrodo de TiN reduziu de 4,65 eV para 3,82 eV para tempos de recozimentos de 20 e 30 minutos, respectivamente. Os tempos de recozimentos de 10 e 20 minutos (mais curto) e de 20 e 30 minutos (mais longo) para que ocorra a redução dos valores da função trabalho para os eletrodos de TaN e de TiN são diferentes. Pois, ocorre que, conforme indicam as análises XRD e Raman (vide análises de XRD e Raman descritas nos item 4.3 e Figura 37), as estruturas dos eletrodos são predominantemente formadas pelas fases TaN e Ti_2N , respectivamente. Assim, o TaN e o Ti_2N têm menor e maior concentrações de espécies metálicas (Ta e Ti) para reagirem com o nitrogênio e/ou o oxigênio (provenientes do dielétrico SiO_xN_y) durante os processos térmicos mais curto e mais longo, respectivamente. Tudo isto pode explicar as variações de dipolos na interface eletrodo-dielétrico [30], já que as interfaces entre SiO_xN_y e Si são de excelente qualidade, pois apresentam densidade de carga da ordem de 10^{10} cm^{-2} . Contudo, os valores de resistividade elétrica (ρ) aumenta com a incorporação de nitrogênio nos filmes de TiN e TaN[7,71,73,74], como foi discutido nos itens 4.2 e 4.3.

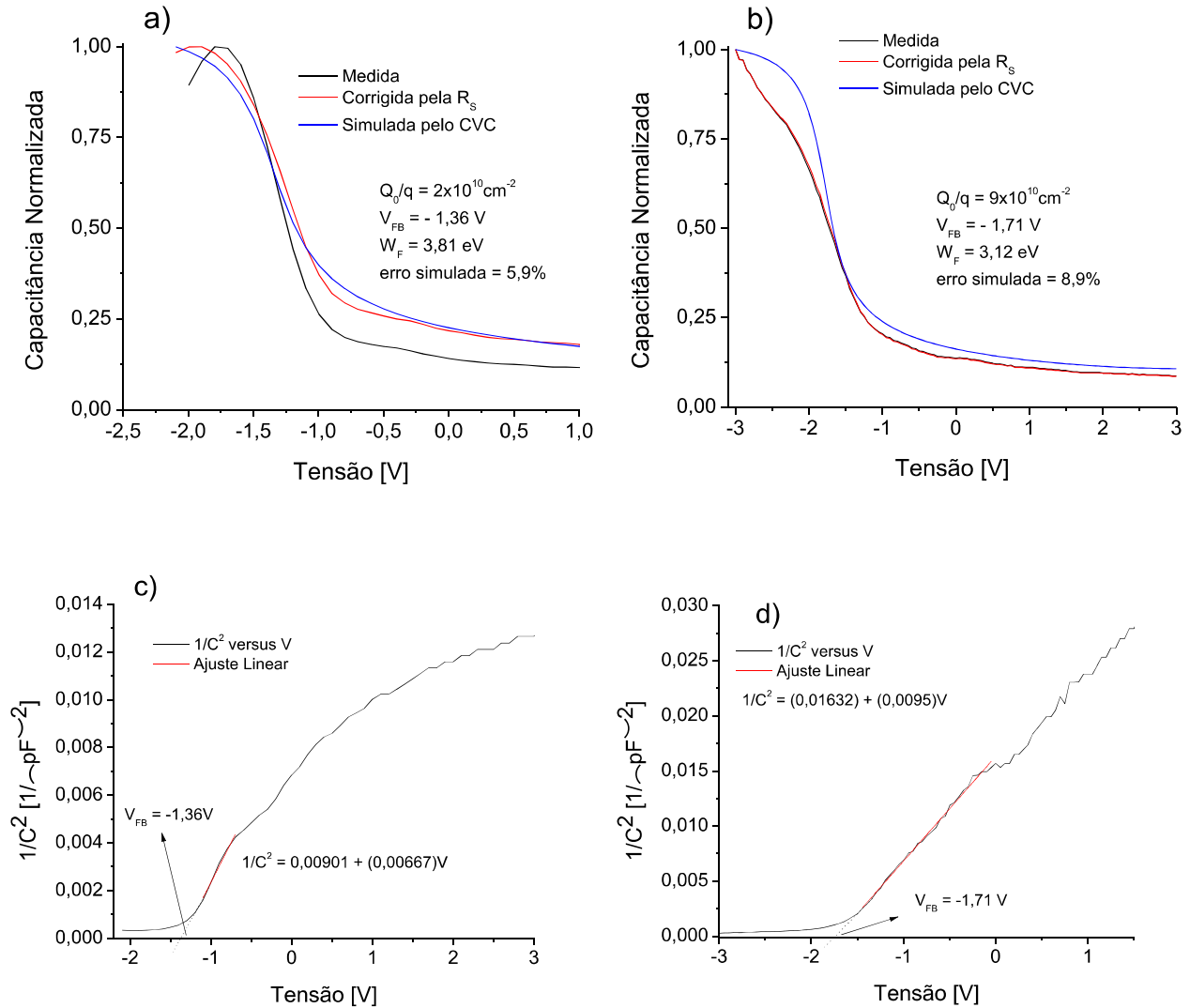


Figura 43 - Curvas C-V dos capacitores com dielétrico de SiO_xN_y e eletrodo de TaN com 10 (a) [4] e 20 (b) minutos de recozimento. Curvas C^{-2} -V dos capacitores com dielétrico de SiO_xN_y e eletrodo de TaN com 10 (a) e 20 (b) minutos de recozimento

5.3 Capacitores MOS, com dielétrico de SiO_2 , e diodos Schottky

Os capacitores MOS com SiO_2 de dielétrico foram feitos com filmes de nitreto de titânio (TiN) e nitreto de tântalo (TaN) usados como eletrodo superior, sendo que os parâmetros de processo para a deposição desses filmes estão descritos no item 3.3, tratando-se das amostras denominadas TiN300/SiO e TaN300/SiO. As análises XRD e Raman (descritas nos itens 4.2 e 4.3

e Figura 24, Figura 30 e Figura 37) dos filmes de TaN e TiN, mostraram que as estruturas dos eletrodos são predominantemente formadas pelas fases TaN e Ti₂N, respectivamente. Os filmes dielétricos de SiO₂ foram caracterizados através da técnica de elipsometria [63]. As análises de elipsometria dos filmes dielétricos de SiO₂ apresentaram uma espessura de $(18,3 \pm 0,5)$ nm e índice de refração de $(1,46 \pm 0,01)$. As curvas C-V e I-V obtidas através do sistema composto pelo capacitômetro Keithley 590 e analisador de parâmetros Keithley 4200 – SCS. Em seguida, as curvas C-V de 1MHz obtidas, foram simuladas utilizando o software desenvolvido pelo prof. John Hauser (*North Carolina State University CVC*) [85,94,95]. Destas simulações foram extraídos os valores da função trabalho do eletrodo de TiN e TaN e densidade de carga efetiva (Q_0/q). Para que os valores extraídos das curvas C-V através do programa CVC sejam confiáveis se faz necessário que o erro seja menor do que 10% entre as curvas medida (ajustada pela resistência série) e simulada. Os valores da tensão de *flat-band* (V_{FB}) foram extraídos utilizando o método de $1/C^2$ [88].

Para os capacitores com estruturas TiN/SiO₂/Si/Al, as curvas I-V estão apresentadas na Figura 40. Para as estruturas sem e com 5 minutos de recozimento não foram obtidas curvas I-V. A resistência série extraída da curva C-V com 5 minutos de recozimento é de 550 Ω . Com 10 minutos, as estruturas apresentaram uma corrente na acumulação em torno de 10^{-4} A e resistência série de 142 Ω , e com isso, foi possível a extração da curva C-V. Acima de 10 minutos de recozimento, a corrente de fuga dos dispositivos aumentou, o que saturou (*overload*) o sistema de medida, impossibilitando a extração das curvas C-V. Isto foi observado na Figura 44, que para os tempos de recozimento de 15, 20 e 30 minutos, em que os valores das correntes de fuga estão entre 10^{-3} e 10^{-1} A. A Figura 45 apresenta as curvas C-V e C^{-2} -V dos capacitores com 5 e 10 minutos de recozimento. Nota-se que ocorre a diminuição da distorção nas curvas C-V das estruturas com 10 minutos de recozimento, quando comparadas com as de 5 minutos, indicando a redução da densidade de carga armadilhada na interface dielétrico-semicondutor, o que melhora a qualidade desta região [92].

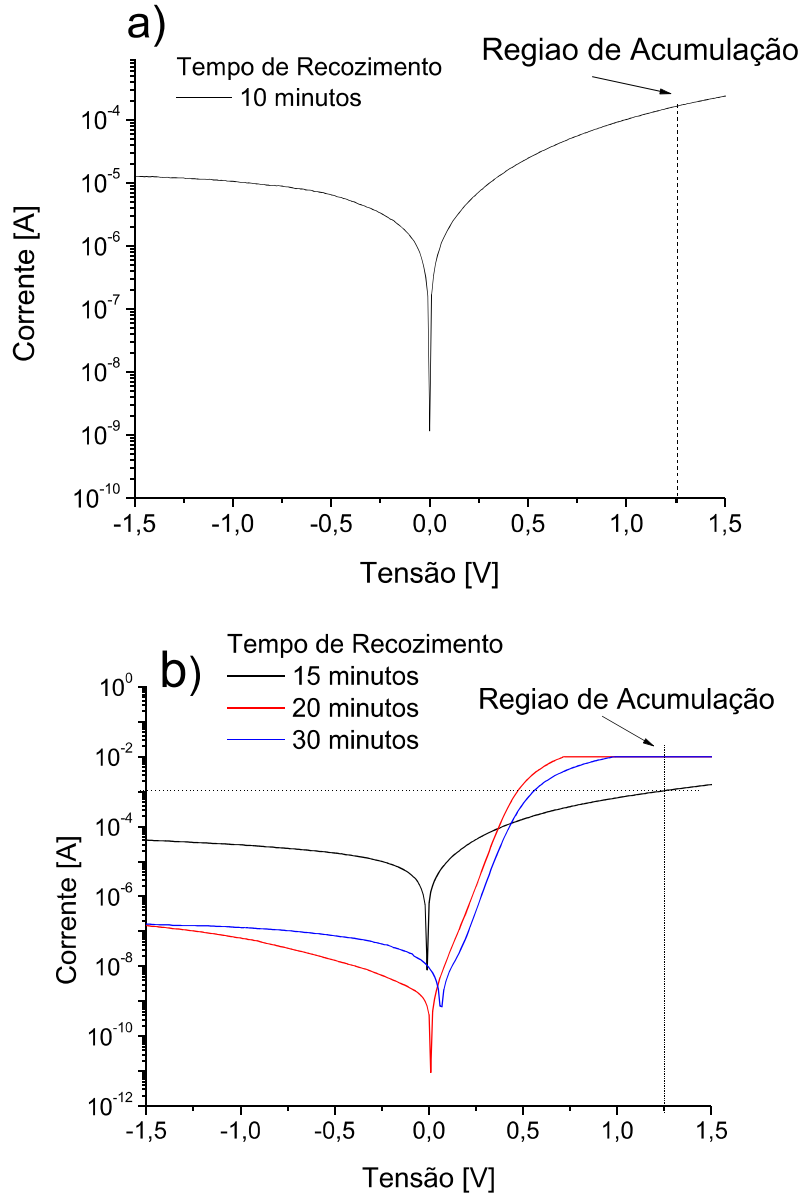


Figura 44 – Curvas I-V dos capacitores MOS com dielétrico de SiO_2 e eletrodo de TiN – a) com 10 minutos de recozimento, b) com 15, 20 e 30 minutos de recozimento [5].

Isto é comprovado pelos valores da densidade de carga efetiva, que reduziram de $-3 \cdot 10^{11}$ para $-2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ para os tempos de 5 e 10 minutos, respectivamente. Os valores negativos de densidade de carga efetiva, tendo como consequência os valores positivos de tensão de *flat-band* (que serão discutidos a seguir), devem estar predominantemente relacionados mais à variação do dipolo na interface dielétrico-eletrodo [vide equação (12) e 30] do que na interface dielétrico-

semicondutor, já que esta última interface apresenta boa qualidade [29, 92]. Além disso, para estes tempos de recozimento, a redução de defeitos (o consumo de ligações insaturadas e a dissolução de vacâncias de Ti ou de N (vide análises de XRD e Raman descritas no item 4.2 e Figura 24 e Figura 30), através das reações químicas que podem ter ocorrido durante o processo térmico) na interface entre eletrodo superior e dielétrico pode também ter contribuído para a redução da resistência série de 500 para 150 Ω para tempos de 5 e 10 minutos de recozimento, respectivamente. Com 5 e 10 minutos de recozimento, os valores extraídos das curvas C-V para a tensão de *flat-band* e função trabalho do TiN foram de 0,12 V e 0,15 V, e, 4,61 eV e 4,45 eV, respectivamente. Os valores da função trabalho de 4,61 eV e de 4,45 eV do TiN extraídos dos capacitores com SiO₂ como dielétrico estão dentro dos valores apresentados pela literatura [86]. O valor de 4,61 eV indica que o eletrodo de porta de TiN com recozimento de 5 minutos pode ser usado como eletrodo do tipo *mid-gap*, conforme mostra a Figura 5b. Usando como referência a mesma Figura, o valor de 4,45 eV indica que o eletrodo com 10 minutos de recozimento está no limite entre o eletrodo que é usado para transistor nMOS e o eletrodo do tipo *mid-gap*, que é usado para os dois tipos de transistores (nMOS e pMOS). Entretanto, tendo como base a Figura 5b, os valores obtidos de V_{FB} de 0,12 V e de 0,15 V não estão compatíveis para ser usado na tecnologia CMOS. Isto confirma que a variação do dipolo deve estar influenciando neste resultado como descrito anteriormente neste parágrafo. Baseado nesses resultados, conclui-se que o melhor tempo de recozimento para os capacitores de TiN/SiO₂/Si/Al é de cerca de 10 minutos [5], pois apresentam a menor densidade de carga efetiva ($-2.10^{10} \text{ cm}^{-2}$) e função trabalho do TiN (4,45 eV) no limite entre o eletrodo que é usado para transistor nMOS e o eletrodo do tipo *mid-gap*, que é usado para os dois tipos de transistores (nMOS e pMOS).

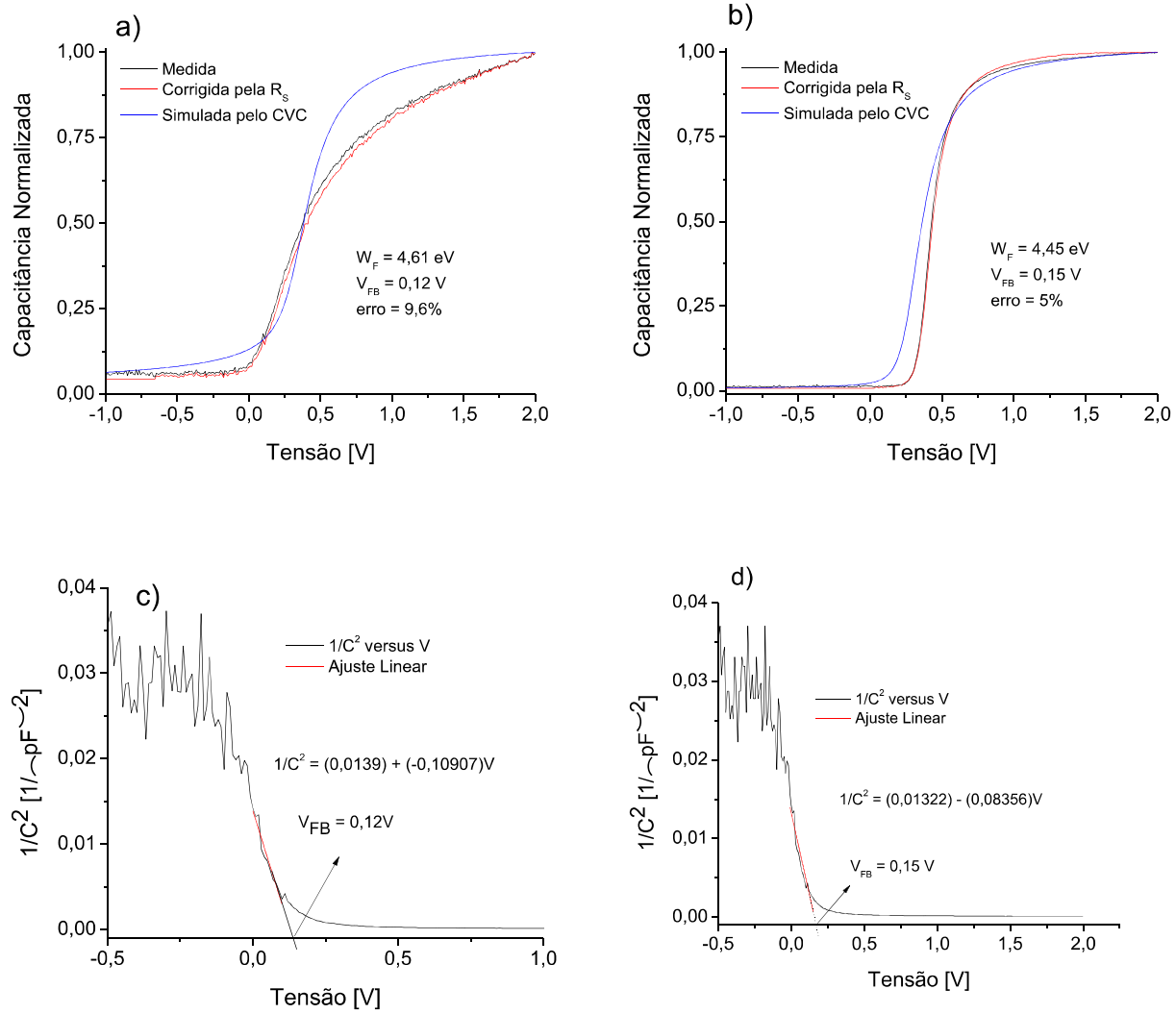


Figura 45 - Curvas C-V (a) dos capacitores MOS com dielétrico de SiO₂ e eletrodo de TiN com 5 (a) e 10 (b) minutos de recozimento [5]. Curvas C²-V dos capacitores MOS com dielétrico de SiO₂ e eletrodo de TiN com 5 (c) e 10 (d) minutos de recozimento.

A Figura 46 apresenta as curvas I-V dos diodos Schottky com 5, 10, 15, 20 e 30 minutos de recozimento. A partir dessas curvas I-V, foi possível extrair alguns parâmetros dos dispositivos (vide anexo 2), como fator de idealidade (Figura 47) e função trabalho do metal. Os valores do fator de idealidade e da função trabalho do TiN estão em torno de 1,0 e 2,6, e, 4,20 e 4,21 eV, respectivamente, que estão de acordo com os valores apresentados na literatura [86]. Conforme mostra a Figura 47, o fator de idealidade parte de 1,2 para 2,6, para tempos de recozimento entre

0 e 15 minutos, e depois reduz de 2,6 para 1,0, para tempos entre 15 e 30 minutos. Importante ressaltar que o fator de idealidade é proporcional a resistência parasitária do diodo [29], que está relacionada com as resistências dos contatos entre eletrodos (superior e inferior) e semiconductor. A variação no fator de idealidade (ou da resistência parasitária) pode estar relacionada com a dissolução das vacâncias de Ti e N nos filmes de TiN, descritas no item 4.2 e Figura 24 e Figura 30, que pode estar ocorrendo durante o processo térmico, indicando que o ajuste correto da estrutura do eletrodo de TiN deve ter ocorrido para tempo de recozimento de 30 minutos, pois o fator de idealidade se tornou 1,0, que é o ideal. Como para 30 minutos de recozimento, obteve-se um fator de idealidade de 1,0 e função trabalho do TiN de 4,2 eV, conclui-se que este é o melhor tempo de recozimento para os diodos Schottky.

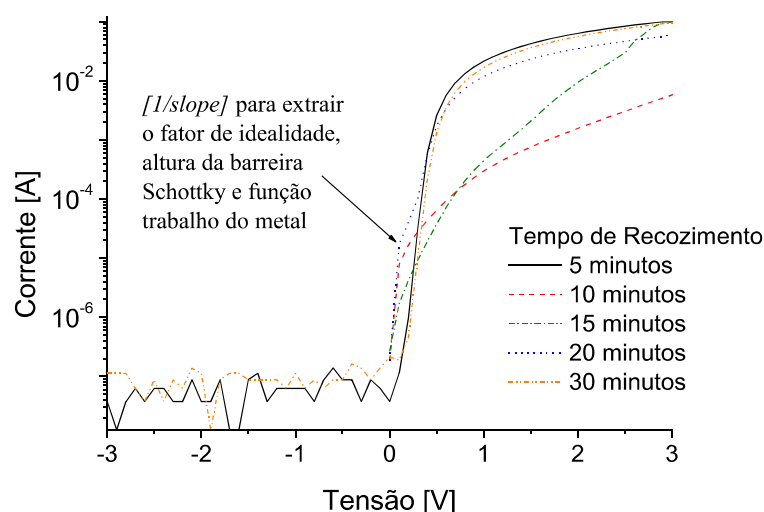


Figura 46 – Curva I-V dos diodos Schottky, com eletrodo de TiN, com tempo de recozimento entre 5 e 30 minutos [5].

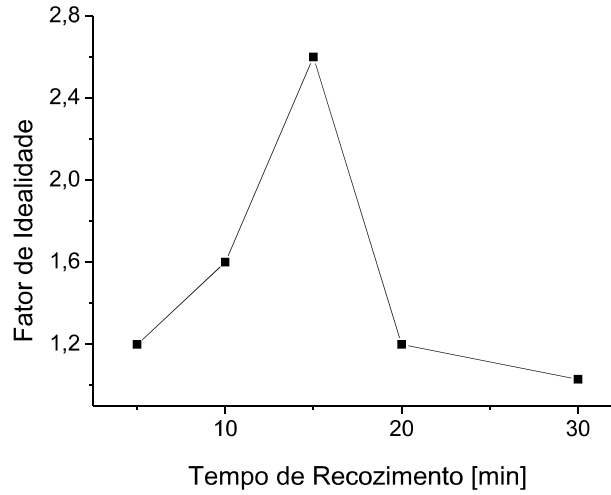


Figura 47 - Fator de idealidade extraído das curvas I-V dos diodos Schottky com tempo de recozimento entre 5 e 30 minutos [5].

Os valores da função trabalho do TiN extraídos dos diodos Schottky estão entre 4,20 e 4,21 eV, e dos capacitores MOS estão entre 4,45 e 4,61 eV. Logo, pode-se concluir que nos capacitores com tempo de recozimento maior do que 10 minutos, o eletrodo de TiN reagiu com o dielétrico de SiO₂, ocasionando variações na composição da estrutura MOS inicial, aumentando-se o valor da corrente de fuga (como pode ser observado na Figura 44) e resistência série, como discutido previamente. Estimando que o termo da equação (12), apresentada no item 1.5, relativa à contribuição das variações de dipolo na interface eletrodo-dielétrico ($q\Delta_{MG/HK}$), como sendo a diferença entre os valores da função trabalho do TiN extraída dos capacitores MOS e diodos Schottky, tem-se que:

$$q\Delta_{MG/HK} = W_{Fcapacitor} - W_{Fdiodo} \quad (17)$$

Assim, $q\Delta_{MG/HK}$ para as estruturas TiN/SiO₂/Si/Al e TiN/Si/Al para os tempos de recozimento de 5 e 10 minutos são de 0,40 eV e 0,23 eV, respectivamente. Esse comportamento do termo $q\Delta_{MG/HK}$ está de acordo com o descrito anteriormente para as variações nos valores da função trabalho do TiN. Para 5 e 10 minutos de recozimento, observou-se a diminuição do valor do

termo $q\Delta_{MG/HK}$, de 0,40 eV para 0,23 eV, indicando que ocorreu reações químicas na interface eletrodo-dielétrico [30] e que o valor da função trabalho efetiva do TiN diminuiu. Além disso, como discutido anteriormente, as variações relacionadas às reações químicas na interface eletrodo-dielétrico influenciam nos valores de resistência série, tensão de *flat-band* e função trabalho do metal [30].

Para os capacitores com estruturas TaN/SiO₂/Si/Al, as curvas I-V estão apresentadas na Figura 48 . Sem recozimento, com 5 e com 10 minutos de recozimento, as correntes na região de acumulação foram de 10⁻⁶ A, de 10⁻⁹ A e de 10⁻⁶ A, e as resistências séries (extraídas das curvas C-V) de 300 Ω , de 350 Ω e de 500 Ω , respectivamente, sendo possível extrair as curvas C-V. Com 20 e 30 minutos de recozimento não foi possível obter as curvas I-V, mas as curvas C-V foram extraídas, sendo que as resistências série são de 250 Ω e 280 Ω para 20 e 30 minutos de recozimento, respectivamente. Os erros das curvas C-V simuladas à partir das curvas C-V ajustadas (corrigidas pela resistência série) são de 2,6%, 2,8%, 1,0%, 2,1% e 1,2% para os tempos de recozimento de 0, 5, 10, 20 e 30 minutos, sendo que todos os erros estão abaixo de 10%. Os valores obtidos de resistência série entre 250 Ω para 500 Ω indicam a formação de contato ôhmico entre o corpo do semiconductor e o eletrodo inferior de Al.

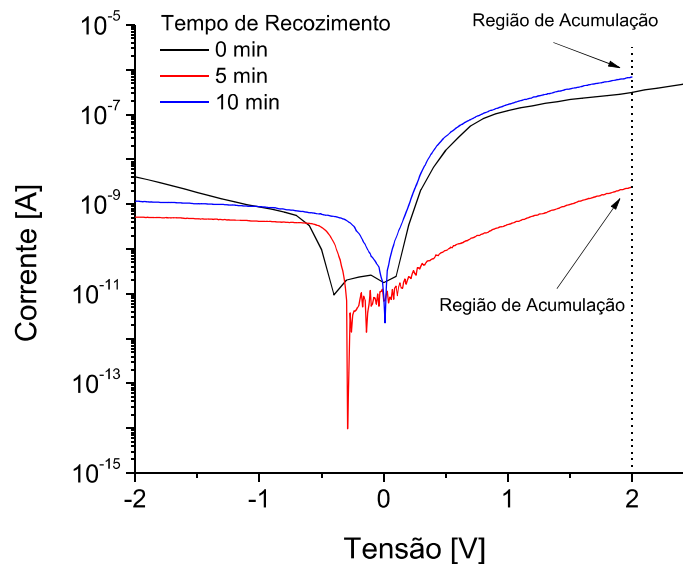


Figura 48 - Curvas I-V dos capacitores MOS com dielétrico de SiO₂ e eletrodo de TaN com 0, 5 e 10 minutos de recozimento.

A Figura 49 apresenta as curvas C-V com recozimento entre 0 e 30 minutos. Com 0, 5, 10, 20 e 30 minutos de recozimento, os valores das tensões de *flat-band* foram de -0,20 V, -0,27 V, 0,06 V, -0,29 V e 0,20 V; densidades de carga efetiva de $-6.10^{10} \text{ cm}^{-2}$, $6.10^{10} \text{ cm}^{-2}$, $-5.10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $1.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ e $-9.10^{11} \text{ cm}^{-2}$; e funções trabalho do TaN foram de 4,01 eV, 3,86 eV, 4,22 eV, 4,44 eV e 4,42 eV, respectivamente. Os valores de tensão de *flat-band* de -0,20 V, -0,27 V e -0,29 V para tempos de 0, 5 e 20 minutos de recozimento são compatíveis com eletrodos do tipo *mid-gap*, segundo a referência [27,28] e a Figura 5b. Os valores das funções trabalho do TaN de 4,22 eV, 4,43 eV e 4,42 eV, respectivamente, para tempos 10, 20 e 30 minutos de recozimento são compatíveis com eletrodos do tipo nMOS, está próximo do limite de 4,45 eV do tipo *mid-gap* (Figura 53) e também está próximo do limite de 4,45 eV do tipo *mid-gap* (Figura 53), segundo a referência [27,28] e a Figura 5b. As variações, tanto, da tensão de *flat-band*, quanto, da função trabalho do TaN confirmam que ocorreu a variação do dipolo, através das reações químicas que podem ter ocorrido durante o processo térmico) na interface entre eletrodo superior e dielétrico. Além disso, baixos valores de densidade de defeitos (o consumo de ligações insaturadas e a dissolução de vacâncias de Ta ou de N (vide análises de XRD e Raman descritas no item 4.3 e Figura 37) foram obtidos (densidade de carga efetiva menor (em módulo) que 10^{11} cm^{-2} , para tempos de recozimento de até 20 minutos). Baseado nesses resultados de tensão de *flat-band*, de densidade de carga efetiva e da função trabalho do TaN – além do fato das curvas C-V apresentarem comportamento similar ao mostrado nas referências [10,86] – conclui-se que o melhor tempo de recozimento para os capacitores de TaN/SiO₂/Si/Al é de cerca de 20 minutos. Vale salientar que os valores de W_F de 4,43 eV e de V_{FB} de -0,29 V são compatíveis com eletrodos do tipo *mid-gap* (próximo do limite (Figura 53)), segundo a referência [27,28] e a Figura 5b.

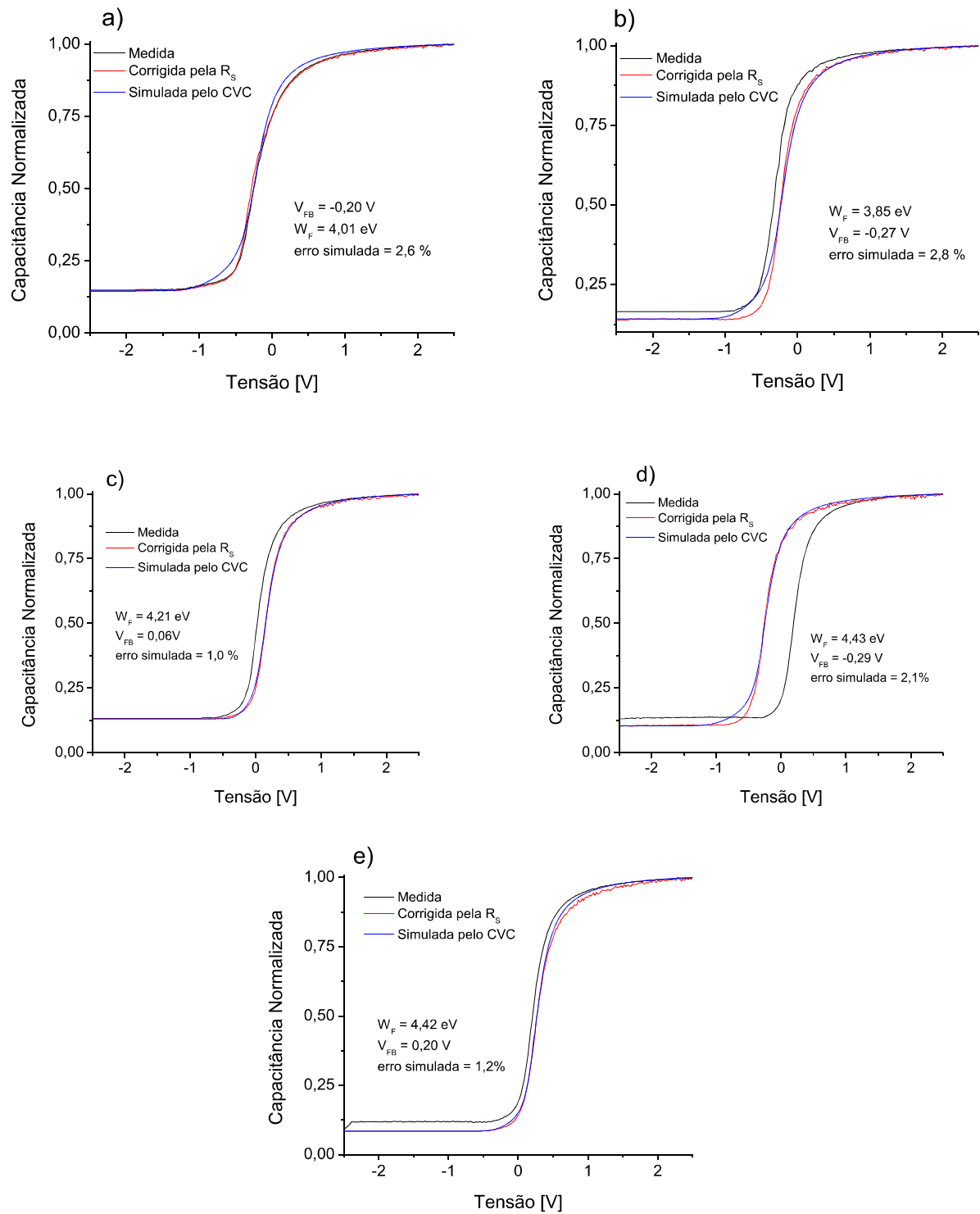


Figura 49 - Curvas C-V dos capacitores MOS com dielétricos de SiO_2 e eletrodos de TaN com 0 (a), 5 (b) 10 (c), 20 (d) e 30 (e) minutos de recozimento.

A Figura 50 apresenta as curvas I-V dos diodos Schottky com 5, 10, 20 e 30 minutos de recozimento. A partir dessas curvas I-V, foi possível extrair alguns parâmetros dos dispositivos (vide anexo 2), como fator de idealidade (Figura 51) e função trabalho do metal. Os valores do fator de idealidade e da função trabalho do TiN estão em torno de 1,0 e 3,5, e, 4,3 e 4,4 eV, respectivamente, que estão de acordo com os valores apresentados na literatura [77]. Conforme apresenta a Figura 51 o fator de idealidade parte de 1,7 para 3,5, para tempos de recozimento entre 0 e 5 minutos, e depois reduz de 3,5 para 1,0, para tempos de recozimento entre 5 e 30 minutos. Vale ressaltar que o fator de idealidade é proporcional a resistência parasitária do diodo [29], que está relacionada com as resistências dos contatos entre eletrodos (superior e inferior) e semicondutor. A variação no fator de idealidade pode estar relacionada com a dissolução das vacâncias de Ta e N nos filmes de TaN que podem estar ocorrendo durante o processo térmico, observadas nas análises de XRD e Raman descritas no item 4.3 e Figura 37. Desta forma, com o tempo de 30 minutos de recozimento a estrutura do eletrodo de TaN deve ter sido ajustada corretamente, pois o fator de idealidade tornou-se 1,0. Os valores extraídos da função trabalho do TaN variaram de 4,4 eV para 4,3 eV para os tempos de 0 e 20 minutos de recozimento, respectivamente, e em 30 minutos de recozimento o valor extraído da função trabalho do TaN foi de 4,4 eV. Como para 30 minutos de recozimento obteve-se um fator de idealidade 1,0 e função trabalho do TaN de 4,4 eV, conclui-se que este é o melhor tempo de recozimento para os diodos Schottky.

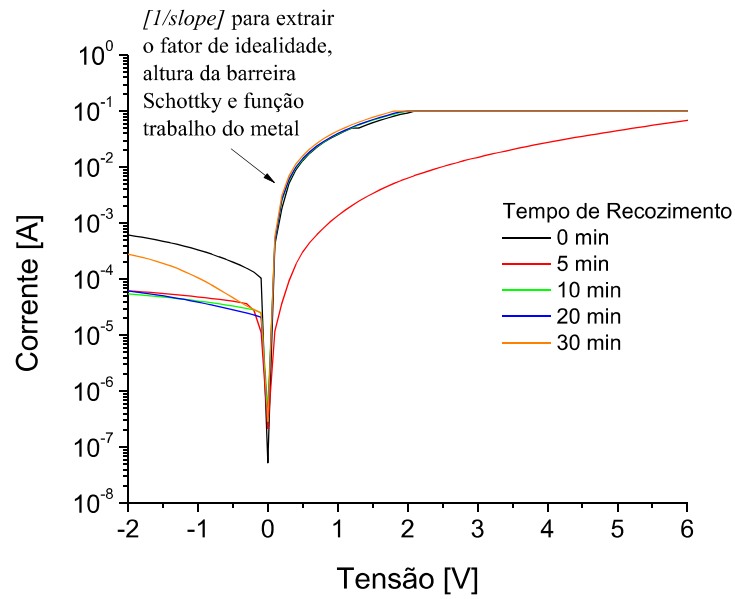


Figura 50 - Curva I-V dos diodos Schottky, com eletrodo de TaN, com tempo de recozimento entre 5 e 30 minutos.

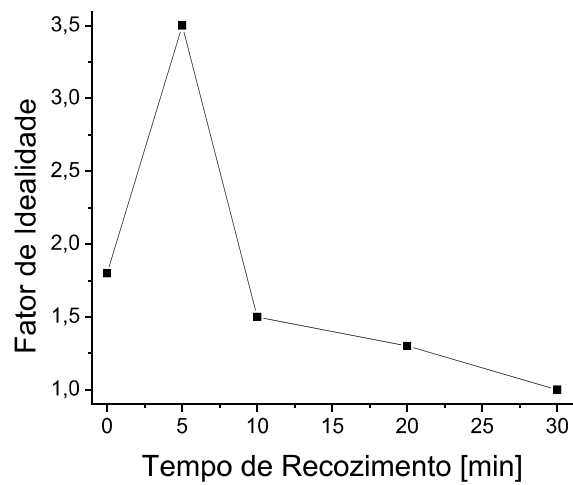


Figura 51 – Fator de idealidade extraído das curvas I-V dos diodos Schottky com tempo de recozimento entre 5 e 30 minutos.

Comparando os resultados das curvas C-V e I-V provenientes dos capacitores MOS e dos diodos Schottky (Figura 52), pode-se estimar o termo relativo à contribuição das variações de

dipolo na interface eletrodo-dielétrico ($q\Delta_{MG/HK}$) apresentado na equação (17), pois os valores de densidade de carga efetiva são menores que (em módulo) 10^{11} cm^{-2} . Os valores de $q\Delta_{MG/HK}$ (Figura 52) para as estruturas TaN/SiO₂/Si/Al e TaN/Si/Al para os tempos de recozimento de 0, 5, 10, 20 e 30 minutos são de -0,39 eV, -0,51 eV, -0,13 eV, 0,08 eV e 0,06 eV, respectivamente [30]. Esse comportamento do termo $q\Delta_{MG/HK}$ está de acordo com a explicação descrita anteriormente para as variações nos valores da função trabalho do TaN. Para 20 e 30 minutos de recozimento, observou-se a diminuição do valor do termo $q\Delta_{MG/HK}$, de 0,08 eV para 0,06 eV, indicando que ocorreu reações químicas na interface eletrodo-dielétrico e que o valor da função trabalho efetiva do TaN diminuiu. Além disso, como discutido anteriormente, as variações devida às reações químicas na interface eletrodo-dielétrico influenciam nos valores de resistência série, tensão de *flat-band* e função trabalho do metal. Baseado nestes valores de tensão de *flat-band* e função trabalho do metal pode-se concluir que o melhor tempo de recozimento para a estrutura TaN/SiO₂/Si/Al é de 20 minutos, além dos valores de V_{FB} e W_F , de -0,29 V e 4,43eV, extraídos para esse tempo de recozimento estarem dentro do esperado para serem usados como eletrodos de *mid-gap* [10,27,28,86].

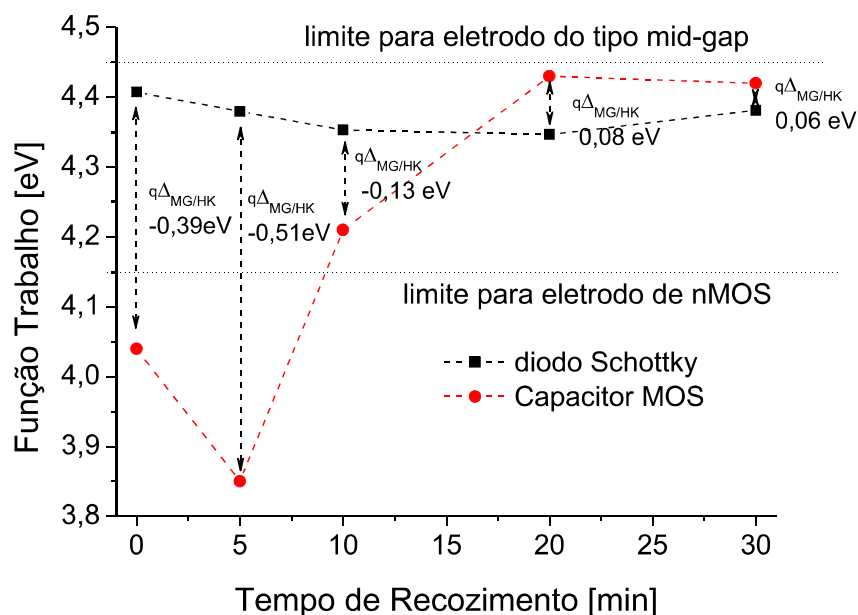


Figura 52 - Variações do valor da função trabalho do metal (TaN) devido aos dipolos.

5.4 Capacitores MOS, com dielétrico de SiO₂, e diodos Schottky com eletrodos de TiN ou TaN e Al.

Para analisar o comportamento dos eletrodos com espessuras de 100nm e 20nm de TiN e TaN, capacitores MOS com SiO₂ como dielétrico foram fabricados. As etapas de fabricação desses capacitores MOS estão descritas no item 3.3, tratando-se das amostras denominadas TiN100nm, TiN20nm, TaN100nm, TaN20nm. As análises de XPS dos filmes (descritas nos itens 4.2 e 4.3 e Figura 31, Figura 32, Figura 38 e Figura 39) de TaN e TiN mostraram que os filmes são compostos por TaN e Ta₂O₅; e TiN e TiO_xN_y, respectivamente, indicando a oxidação das superfícies dos eletrodos pela simples exposição ao ambiente, que pode aumentar a resistência série dos componentes. Assim, para minimizar esta oxidação superficial, logo após a deposição dos filmes de TiN ou de TaN, foi depositado uma camada de filme de Al de 200 nm. Com isso foram obtidas as amostras denominadas TiN100nm/Al, TiN20nm/Al, TaN100nm/Al e TaN20nm/Al. Os filmes dielétricos de SiO₂ foram caracterizados através da técnica de elipsometria [63]. As análises de elipsometria dos filmes dielétricos de SiO₂ apresentaram uma espessura de $(8,7 \pm 0,2)$ nm e índice de refração de $(1,55 \pm 0,05)$.

As curvas C-V obtidas através do sistema composto pelo capacitômetro Boonton 72B e o analisador de parâmetros HP4145B e as curvas I-V somente pelo analisador HP4145B. O sistema Boonton72B + HP4145B não permite a medida simultânea da capacitância e condutância. Logo, não foi possível analisar as curvas C-V ajustadas (corrigidas pela resistência série). Isto ocorreu, pois, o sistema composto pelo capacitômetro Keithley 590 e analisador de parâmetros Keithley 4200 – SCS estava em manutenção durante o período em que as medidas dos capacitores MOS e diodos Schottky apresentados neste item 5.4 foram realizadas. Nas curvas C-V medidas usando o sistema composto pelo capacitômetro Boonton72B e analisador de parâmetros HP4145B também ocorre à saturação do sistema de medida quando a corrente de fuga extraída na curva I-V é da ordem de $10^{-3} - 10^{-2}$ A.

Após a extração das curvas C-V e I-V, as curvas C-V de 1MHz obtidas, foram simuladas utilizando o software desenvolvido pelo prof. John Hauser (*North Carolina State University CVC*) [85,94,95]. Destas simulações foram extraídos os valores de tensão de *flat-band*, de densidade de

carga efetiva e da função trabalho dos eletrodos de TiN e TaN. Para que os valores extraídos das curvas C-V através do programa CVC sejam confiáveis, se faz necessário que o erro seja menor do que 10% entre as curvas medida e simulada. Os valores da tensão de *flat-band* (V_{FB}) foram extraídos utilizando o método de $1/C^2$ [88]. Os erros das curvas C-V simuladas pelo programa CVC estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 - Erros das curvas C-V simuladas pelo CVC dos capacitores com as estruturas

TaN20nm/SiO₂/Si/Al (TaN20), TaN100nm/SiO₂/Si/Al (TaN100), Al/TaN20nm/SiO₂/Si/Al

(Al/TaN20), Al/TaN100nm/SiO₂/Si/Al (Al/TaN100), TiN20nm/SiO₂/Si/Al (TiN20),

TiN100nm/SiO₂/Si/Al (TiN100), Al/TiN20nm/SiO₂/Si/Al (Al/TiN20), Al/TiN100nm/SiO₂/Si/Al

(Al/TiN100).

Tempo de Recozimento (min)	Erro TaN20 (%)	Erro TaN100 (%)	Erro Al/TaN20 (%)	Erro Al/TaN100 (%)	Erro TiN20 (%)	Erro TiN100 (%)	Erro Al/TiN20 (%)	Erro Al/TiN100 (%)
0	3,9	6,5	7,3	3,4	6,7	6,6	6,7	3,8
5	1,3	1,2	1,1	1,2	4,3	2,1	1,8	1,3
10	1,2	1,1	1,3	1,1	1,1	1,4	1,3	1,2
15	1,6	1,3	1,2	2,7	2,4	1,8	1,1	1,1
20	1,1	1,1	1,4	1,2	1,1	1,1	1,2	1,7
30	1,3	1,1	1,1	1,3	1,2	1,2	1,1	-

5.4.1 ELETRODOS DE 20NM E 100NM DE TÁN COM E SEM 200 NM DE ALUMÍNIO

A Figura 53 apresentam as curvas I-V dos capacitores MOS com eletrodos de TaN com 20 nm de espessura, com e sem a camada de Al. A Figura 54 apresentam as curvas I-V dos capacitores MOS com eletrodos de TaN com 100 nm de espessura, com e sem a camada de Al. Observa-se nessas Figura 53 e Figura 54 que os capacitores MOS não apresentaram correntes na região de acumulação maiores do que 10^{-3} A, desta forma, foi possível se extrair as curvas C-V de todos os capacitores MOS com eletrodos de TaN com espessuras de 20 nm e 100 nm, com e sem a camada de Al.

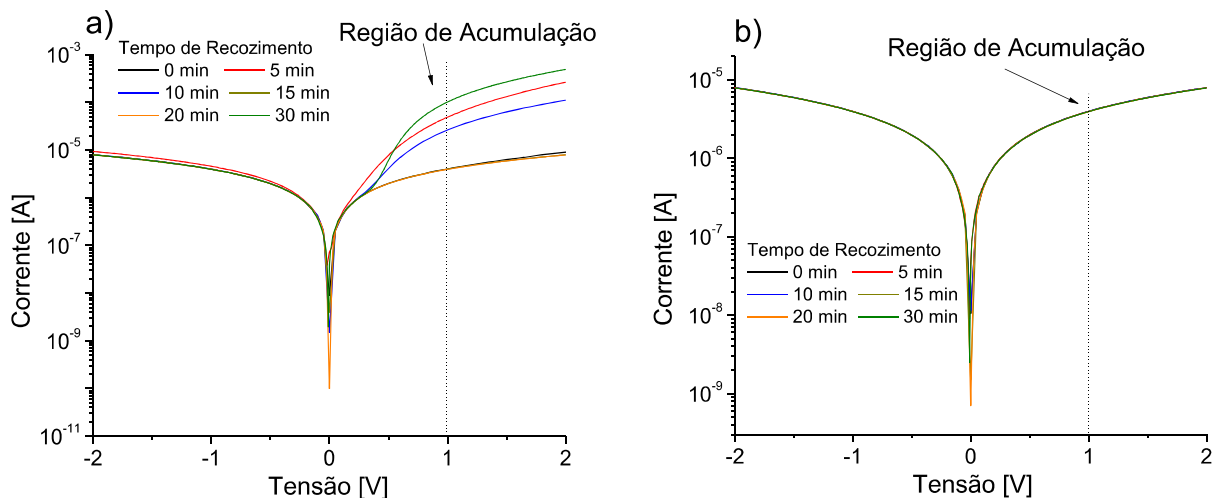


Figura 53 - Curvas I-V dos capacitores de TaN de 20nm espessura sem (a) e com (b) a camada de Al sobre o eletrodo de TaN, para os tempos de recozimento de 0, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos.

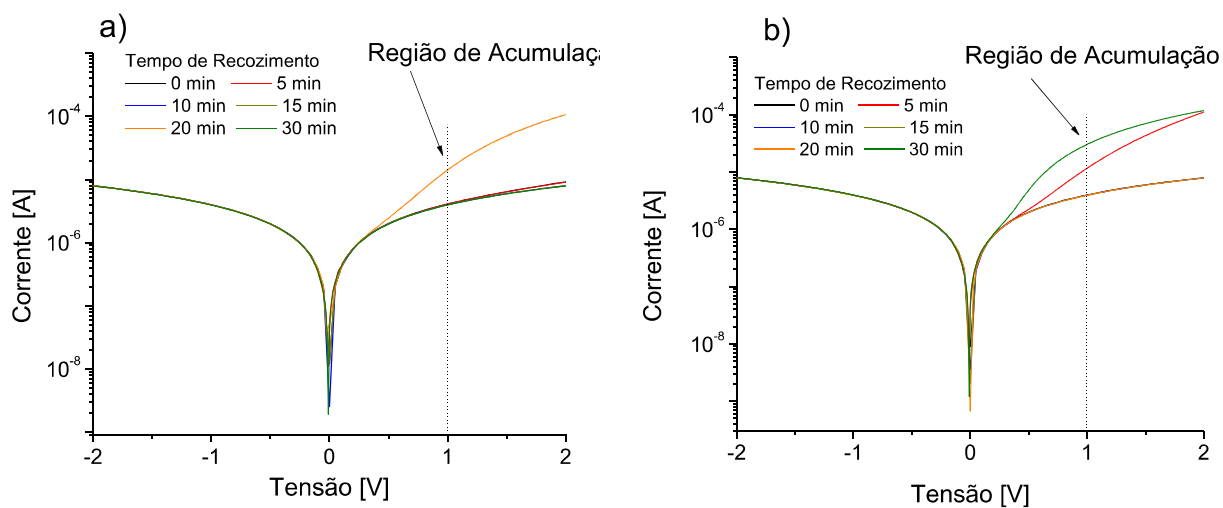


Figura 54 - Curvas I-V dos capacitores de TaN de 100nm espessura sem (a) e com (b) a camada de Al sobre o eletrodo de TaN, para os tempos de recozimento de 0, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos

A Figura 56 e a Figura 57 apresentam as curvas C-V obtidas dos capacitores MOS com eletrodos de TaN com 20nm e com 100nm de espessura, respectivamente, com e sem a camada de Al, para os tempos de recozimento entre 0 e 30 minutos. A Tabela 24 e a Tabela 25

apresentam os valores da tensão de *flat-band* e função trabalho do TaN entre - 0,12 e 0,28 V, e entre 4,23 e 4,42 eV, respectivamente, extraídos das curvas C-V das Figuras 56 e 57.

Tabela 24 - Valores de V_{FB} e W_F dos capacitores MOS com eletrodos de 20nm de TaN.

Tempo de Recozimento (min)	TaN 20 nm			TaN 20nm + Al		
	V_{FB} (V)	W_F (eV)	Q_0/q (cm ⁻²)	V_{FB} (V)	W_F (eV)	Q_0/q (cm ⁻²)
0	-0,12	4,23	-3x10 ¹¹	0,15	4,26	-1x10 ¹²
5	0,19	4,41	-1x10 ¹²	0,20	4,40	-1x10 ¹²
10	0,19	4,42	-9x10 ¹¹	0,13	4,39	-1x10 ¹²
15	0,23	4,33	-5x10 ¹¹	0,15	4,38	-9x10 ¹¹
20	0,12	4,39	-6x10 ¹¹	0,25	4,37	-8x10 ¹¹
30	0,20	4,39	-7x10 ¹¹	0,17	4,34	-7x10 ¹¹

Tabela 25 - Valores de V_{FB} e W_F dos capacitores MOS com eletrodos de 100nm de TaN.

Tempo de Recozimento (min)	TaN 100 nm			TaN 100nm + Al		
	V_{FB} (V)	W_F (eV)	Q_0/q (cm ⁻²)	V_{FB} (V)	W_F (eV)	Q_0/q (cm ⁻²)
0	0,19	4,38	-1x10 ¹²	0,12	4,39	-7x10 ¹¹
5	0,10	4,40	-1x10 ¹²	0,11	4,41	-8x10 ¹¹
10	0,10	4,43	-9x10 ¹¹	0,12	4,25	-1x10 ¹¹
15	0,18	4,37	-7x10 ¹¹	0,21	4,25	-4x10 ¹¹
20	0,19	4,37	-9x10 ¹¹	0,13	4,38	-6x10 ¹¹
30	0,19	4,37	-8x10 ¹¹	0,13	4,35	-6x10 ¹¹

Como pode ser observado na Tabela 24 e Tabela 25, os valores extraídos para a tensão de *flat-band* não estão compatíveis com a tecnologia CMOS, segundo a referência [27,28] e a Figura 5b. Entretanto, os valores extraídos da função trabalho do TaN estão compatíveis com a tecnologia CMOS para eletrodos de transistores nMOS, segundo a referência [27,28] e a Figura

5a. As variações nos valores de V_{FB} e W_F nos dispositivos com estrutura TaN/SiO₂/Si/Al e Al/TaN/SiO₂/Si/Al estão relacionadas com as variações de dipolo [30], entretanto, os valores extraídos para W_F entre 4,2 e 4,4 eV, estão próximos dos valores esperados para W_F do TaN apresentado na referência [77], como será discutido posteriormente neste item.

Tabela 26 - Valores de W_F e fator de idealidade dos diodos Schottky com eletrodos de 20nm de TaN.

Tempo de Recozimento (min)	20nm de TaN		20nm de TaN + Al	
	W_F (eV)	Fator de idealidade	W_F (eV)	Fator de idealidade
0	4,47	1,12	4,48	1,45
5	4,52	1,60	4,50	1,10
10	4,52	1,20	4,57	1,00
15	4,48	1,43	4,46	1,18
20	4,46	1,10	4,42	1,11
30	4,49	1,06	4,42	1,24

Tabela 27 - Valores de W_F e fator de idealidade dos diodos Schottky com eletrodos de 100nm de TaN.

Tempo de Recozimento (min)	100nm de TaN		100nm de TaN + Al	
	W_F (eV)	Fator de idealidade	W_F (eV)	Fator de idealidade
0	4,52	1,80	4,50	1,10
5	4,48	1,30	4,49	1,03
10	4,48	1,00	4,47	1,12
15	4,53	1,99	4,41	1,18
20	4,45	1,44	4,40	1,13
30	4,47	1,24	4,43	1,24

As variações nos valores da função trabalho do TaN, apresentados nas Tabela 24 e Tabela 25, são resultados das reações entre o eletrodo e dielétrico. Com isso, existe uma variação no termo de dipolo da equação (14), modificando o valor da tensão de *flat-band* (V_{FB}). Esta variação fica mais evidente quando comparamos o valor da função trabalho do TaN extraído através dos capacitores MOS e diodos Schottky (Tabela 26 e Tabela 27). Ocorrem variações no fator de idealidade com o recozimento térmico. Vale ressaltar que o fator de idealidade é proporcional à resistência parasitária do diodo [29], que está relacionada com as resistências dos contatos entre eletrodos (superior e inferior) e semicondutor. A variação no fator de idealidade pode estar relacionada com a dissolução das vacâncias de Ta e N nos filmes de TaN que podem estar ocorrendo durante o processo térmico. Além disso, os dispositivos com eletrodos de TaN e Al apresentam uma menor incorporação de Ta₂O₅ (visto no espectro XPS), o que pode influenciar nos valores da função trabalho do TaN, fator de idealidade (nos diodos Schottky) e tensão de *flat-band* (V_{FB}), como mostrado nos resultados das Tabela 24, Tabela 25, Tabela 26 e Tabela 27, e Figura 56 e Figura 57. Entretanto, para confirmar esses resultados, precisamos de análise de XPS com *sputtering*, pois assim, consegue-se analisar camadas mais internas dos filmes. Contudo, os valores extraídos dos capacitores MOS e diodos Schottky para a função trabalho do TaN estão de acordo com o esperado pela literatura [5,85], além dos valores de função trabalho do TaN extraídos dos diodos Schottky estão compatíveis com aplicações como eletrodos de *mid-gap* [5,27,28,85]. Através da equação (17) é possível estimar a influência do termo de dipolo $q\Delta_{MG/HK}$, sendo que os resultados estão descritos na Tabela 28. Além disso, pode-se estimar a influência da incorporação de Ta₂O₅ nos filmes de TaN nos valores de W_F , tanto nos diodos Schottky, quanto nos capacitores MOS. Para tanto, subtraiu-se os valores de W_F extraído dos dispositivos fabricados sem a camada de Al pelos valores de W_F extraído dos dispositivos fabricados com a camada de Al. Os resultados dos valores das variações de W_F estão apresentados na Tabela 29.

Tabela 28 - Termo $q\Delta_{MG/HK}$ para os capacitores MOS e diodos Schottky com eletrodos de 20 nm (a) e 100 nm (c) de TaN; e 20 nm (b) e 100 nm (d) de TaN com a camada de Al, em função do tempo de recozimento (tempo de rec.).

Tempo de Rec. (min)	$q\Delta_{MG/HK}$ (a) (eV)	$q\Delta_{MG/HK}$ (b) (eV)	$q\Delta_{MG/HK}$ (c) (eV)	$q\Delta_{MG/HK}$ (d) (eV)
0	-0,24	-0,22	-0,14	-0,11
5	-0,11	-0,10	-0,08	-0,08
10	-0,10	-0,18	-0,05	-0,22
15	-0,15	-0,08	-0,16	-0,16
20	-0,07	-0,05	-0,08	-0,02
30	-0,10	-0,08	-0,10	-0,08

Tabela 29 – Valores das variações de W_F indicando a influência da incorporação de Ta_2O_5 nos filmes de TaN nos valores de W_F .

Tempo de Recozimento (min)	Capacitor MOS		Diodo Schottky	
	20 nm (eV)	100 nm (eV)	20 nm (eV)	100nm (eV)
0	-0,03	-0,01	-0,01	0,02
5	0,01	-0,01	0,02	-0,01
10	0,03	0,18	-0,05	0,01
15	-0,05	0,12	0,02	0,12
20	0,02	-0,01	0,04	0,05
30	0,05	0,02	0,07	0,04

Pela análise da Tabela 29 pode-se concluir que a incorporação de Ta_2O_5 não influencia muito no valor de W_F para dispositivos fabricados com eletrodos de TaN com 20 nm de espessura, pois não se verifica grandes variações nos valores apresentados na Tabela 29, dado que as diferenças entre os valores de W_F não ultrapassam 0,1 eV. Entretanto, a incorporação de Ta_2O_5 influencia no valor de W_F para dispositivos fabricados com eletrodos de TaN com 100 nm de espessura, em especial com 15 minutos de recozimento, onde a diferença é de 0,12 eV. Contudo, as variações no termo de dipolo, $q\Delta_{MG/HK}$, apresentados na Tabela 28, demonstram que os dispositivos fabricados com a camada de Al sobre o eletrodo de TaN tendem a ter menor variação nos termos de dipolo. Isto é comprovado pelo fato de que $q\Delta_{MG/HK}$ estão menores para os dispositivos fabricados com a camada de Al sobre o eletrodo de TaN. Logo, pode-se concluir

que a incorporação de Ta₂O₅ pode aumentar a influência dos termos de dipolo, da equação (17), nos parâmetros V_{FB} e W_F dos dispositivos. Este fato também é observado nas curvas de W_F em função do tempo de recozimento apresentadas na Figura 55.

Baseado nos valores de W_F dos capacitores MOS com eletrodos de 20 nm e 100 nm de TaN, com e sem a camada de Al, pode-se concluir que os dispositivos fabricados com as estruturas TaN/SiO₂/Si/Al e Al/TaN/SiO₂/Si/Al podem ser utilizados em dispositivos da tecnologia nMOS e os capacitores MOS com eletrodo de TaN de 20 nm e 100 nm de espessura e tempo de recozimento de 10 minutos apresentaram função trabalho próximo do valor para ser usado como eletrodo do tipo *mid-gap*, de acordo com as referências [27,28] e a Figura 5. Além disso, os valores de W_F entre 4,2 e 4,5 eV estão dentro dos valores encontrados na literatura [5,10,77,85,86].

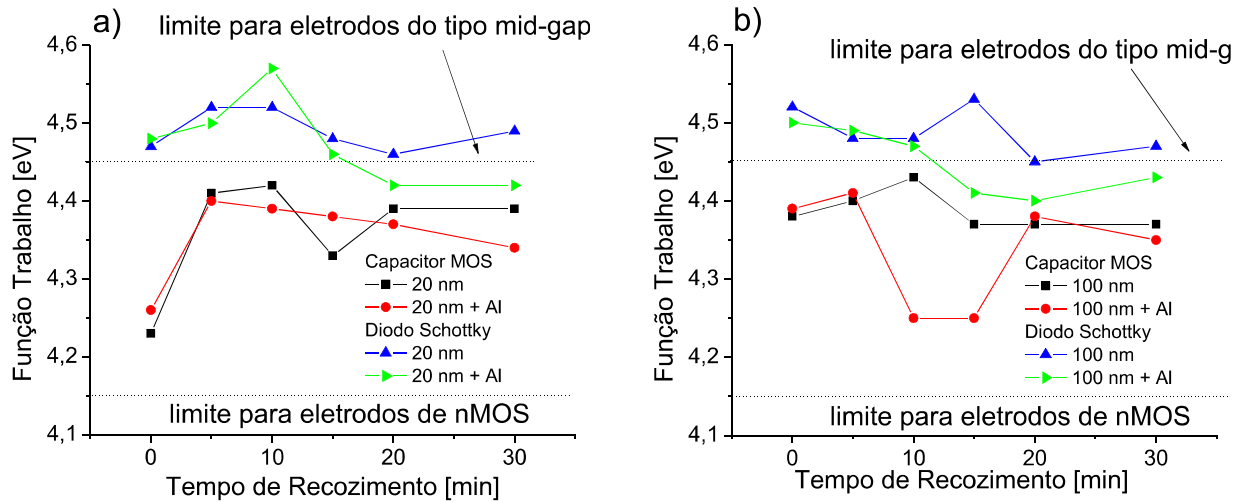


Figura 55 - Comparação dos valores da função trabalho do TaN extraídas através dos capacitores MOS e diodos Schottky com eletrodos de 20nm (a) e 100nm (b) de TaN, com e sem a camada de Al.

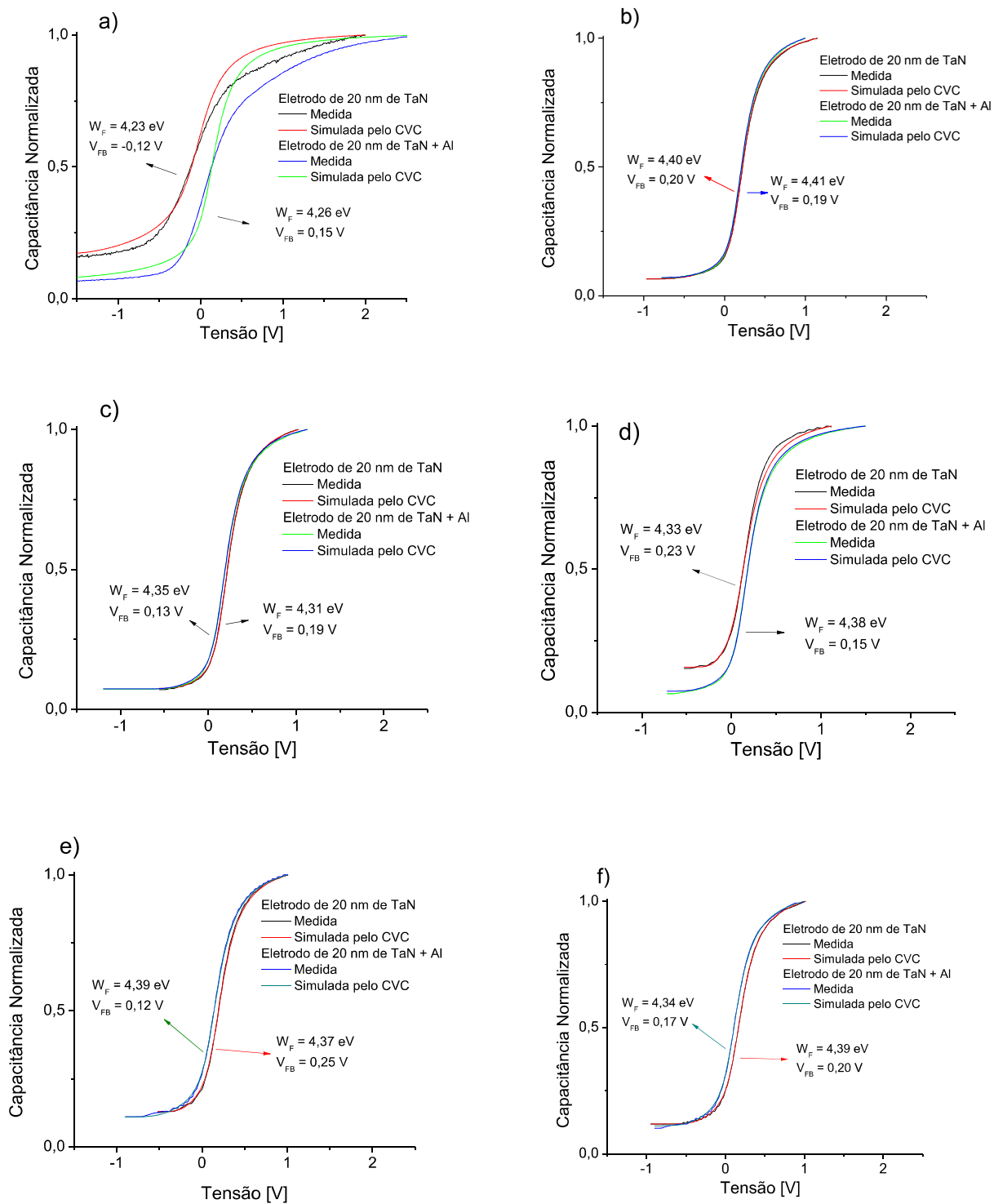


Figura 56 - Curvas C-V dos capacitores MOS com eletrodo de TaN de 20nm espessura com 0 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d), 20 (e) e 30 (f) minutos de recozimento.

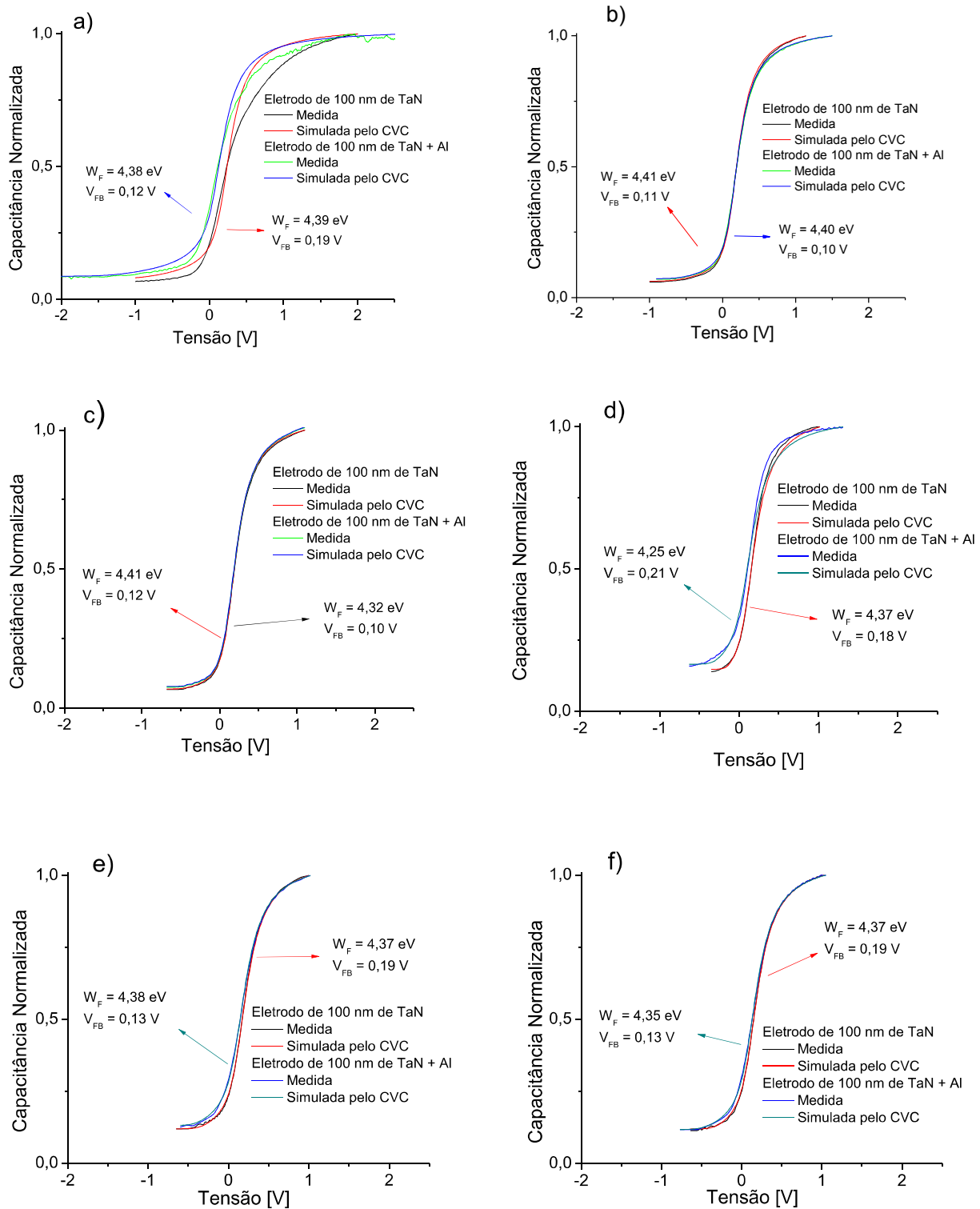


Figura 57 - Curvas C-V dos capacitores MOS com eletrodo de TaN de 100nm espessura com 0 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d), 20 (e) e 30 (f) minutos de recozimento.

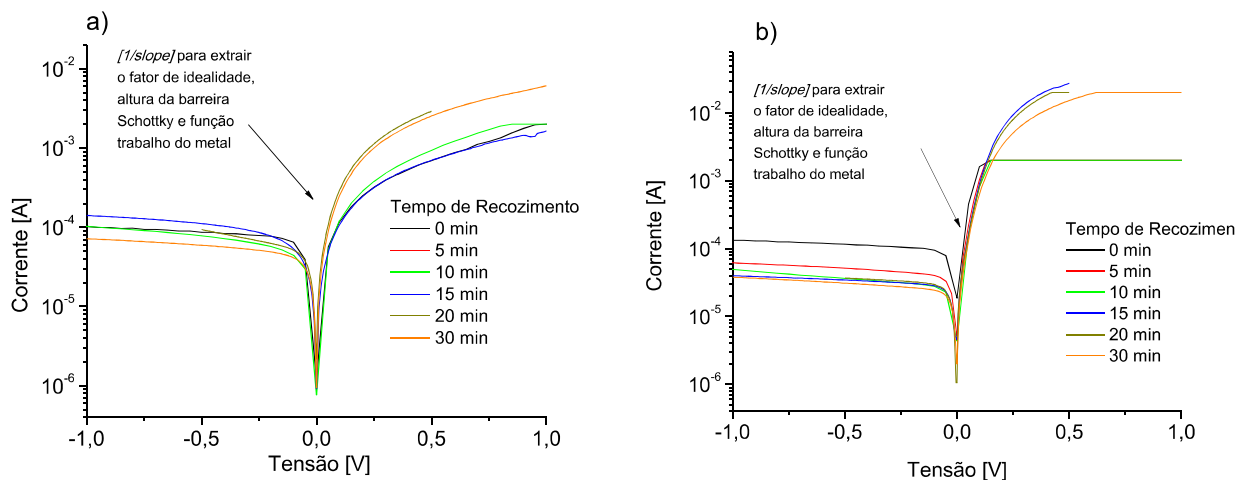


Figura 58 - Curvas I-V dos diodos Schottky com eletrodos de a) 20nm de TaN; b) 20nm de TaN e 200nm de Al.

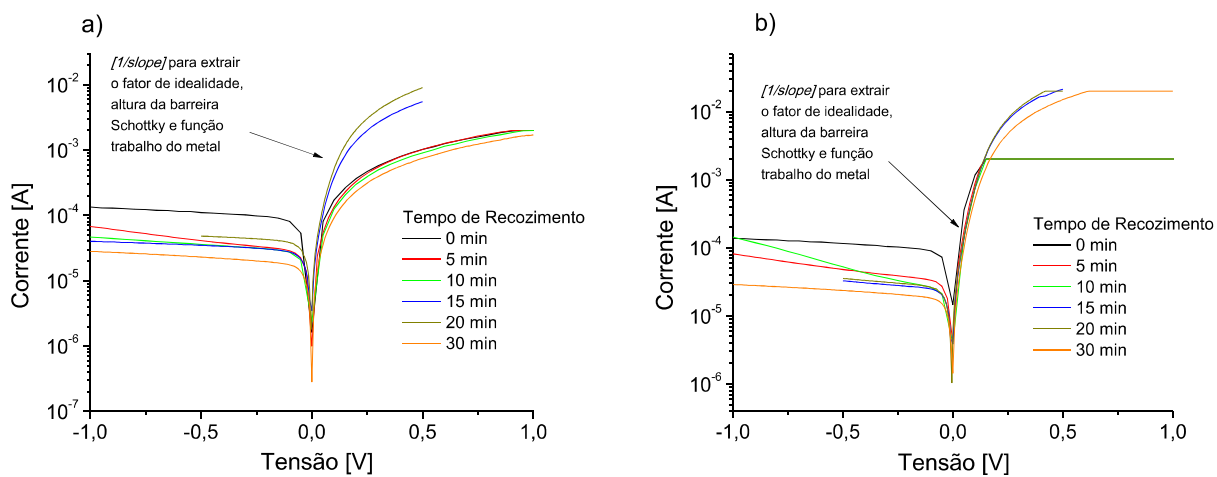


Figura 59 - Curvas I-V dos diodos Schottky com eletrodos de a) 100nm de TaN; b) 100nm de TaN e 200nm de Al.

5.4.2 ELETRODOS DE 20NM E 100NM DE TiN COM E SEM 200 NM DE ALUMÍNIO

A Figura 60 e a Figura 61 apresentam as curvas I-V dos capacitores MOS com eletrodos de TaN com 20 nm e com 100 nm de espessura, com e sem a camada de Al, respectivamente. Observa-se nessas Figuras que os capacitores MOS não apresentaram correntes de fuga na região de acumulação maiores do que 10^{-3} A, desta forma, foi possível extrair as curvas C-V de todos os capacitores MOS. A exceção a esse caso, é o capacitor MOS com eletrodo de TiN de 100 nm com a camada de Al, com 30 minutos de recozimento, pois a corrente na região de acumulação neste tempo de recozimento foi maior do que 10^{-3} A.

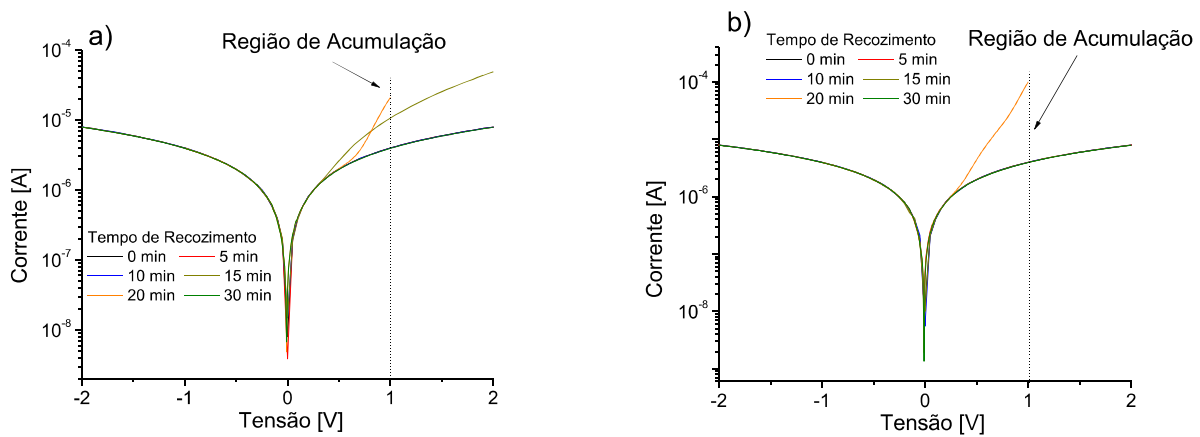


Figura 60 - Curvas I-V dos capacitores de TiN de 20nm espessura sem (a) e com (b) a camada de Al sobre o eletrodo de TiN, para os tempos de recozimento de 0, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos.

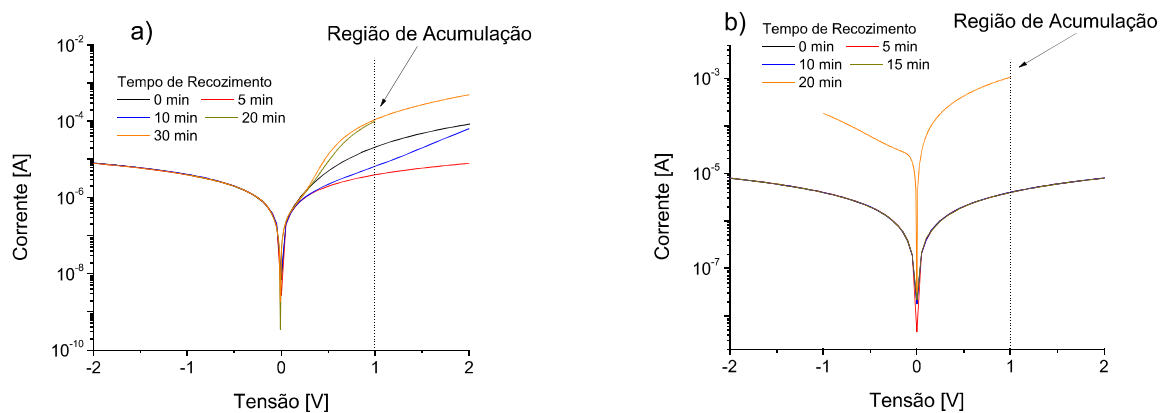


Figura 61 - Curvas I-V dos capacitores de TiN de 100nm espessura sem (a) e com (b) a camada de Al sobre o eletrodo de TiN, para os tempos de recozimento de 0, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos.

As Figura 63 e 65 apresentam as curvas C-V obtidas dos capacitores MOS com eletrodos de TiN, com 20nm e com 100nm de espessura, com e sem a camada de Al, para os tempos de recozimento entre 0 e 30 minutos, respectivamente. As curvas C-V simuladas foram obtidas utilizando o software desenvolvido pelo prof. John Hauser (*North Carolina State University CVC*) [85,94,95]. Destas simulações foram extraídos os valores da função trabalho do eletrodo de TiN. Os valores da tensão de *flat-band* (V_{FB}) foram extraídos através do método de $1/C^2$ [88]. Para os capacitores com eletrodo de TiN, os valores da tensão de *flat-band* e da função trabalho do TiN estão entre - 0,17 e - 0,36 V e entre 4,0 e 4,4 eV (Tabela 30 e Tabela 31), respectivamente. Esses valores estão de acordo com o esperado pela literatura [27,28].

Tabela 30 - Valores de V_{FB} e W_F dos capacitores MOS com eletrodos de 20nm de TiN.

Tempo de Recozimento (min)	TiN 20nm			TiN 20nm + Al		
	V_{fb} (V)	W_f (eV)	Q_0/q (cm ⁻²)	V_{fb} (V)	W_f (eV)	Q_0/q (cm ⁻²)
0	-0,01	4,27	-6x10 ¹¹	0,04	4,30	-8x10 ¹¹
5	-0,17	4,08	-2x10 ¹¹	-0,09	4,15	-4x10 ¹¹
10	-0,10	4,08	-3x10 ¹¹	-0,12	4,15	-3x10 ¹¹
15	-0,17	4,08	-1x10 ¹¹	-0,15	4,13	-7x10 ¹¹
20	-0,16	4,05	-3x10 ¹¹	-0,11	4,11	-3x10 ¹¹
30	-0,15	4,06	-2x10 ¹¹	-0,18	4,03	-3x10 ¹¹

Tabela 31 - Valores de V_{FB} e W_F dos capacitores MOS com eletrodos de 100nm de TiN.

Tempo de Recozimento (min)	TiN 100nm			TiN 100nm + Al		
	V_{fb} (V)	W_f (eV)	Q_0/q (cm ⁻²)	V_{fb} (V)	W_f (eV)	Q_0/q (cm ⁻²)
0	-0,17	4,32	-1x10 ¹²	-0,18	4,34	-1x10 ¹²
5	-0,04	4,04	-3x10 ¹¹	-0,06	4,07	-4x10 ¹¹
10	-0,18	4,07	-2x10 ¹¹	0,14	4,39	-1x10 ¹²
15	-0,18	4,26	-6x10 ¹¹	-0,21	4,08	-2x10 ¹¹
20	-0,09	4,05	-3x10 ¹¹	-0,10	4,24	-2x10 ¹¹

Como pode ser observado na Tabela 30 e Tabela 31, os valores extraídos para a tensão de *flat-band* não estão compatíveis com a tecnologia CMOS, segundo a referência [27,28] e a Figura 5b. Entretanto, alguns dos valores extraídos da função trabalho do TaN estão compatíveis com a tecnologia CMOS, segundo a referência [27,28] e a Figura 5a, o que confirma que as variações de dipolo na interface dielétrico-eletrodo influenciaram nos valores da tensão de *flat-band* (equação (12)). A função trabalho do TiN extraída dos capacitores MOS sem recozimento estão compatíveis com a tecnologia CMOS, no caso nMOS. Além disso, os dispositivos com a estrutura MOS de Al/TiN/SiO₂/Si/Al com TiN de 20 nm de espessura, com 0, 5 e 10 minutos de recozimento apresentaram valores para a função trabalho do TiN (4,30 eV, 4,15 eV e 4,15 eV, respectivamente), compatíveis com eletrodos usados em transistores nMOS, segundo a referência [27,28] e a Figura 5a. Os dispositivos com a estrutura MOS de TiN/SiO₂/Si/Al com TiN de 100 nm de espessura, com 15 minutos de recozimento apresentou valor para a função trabalho do TiN de 4,26 eV, que é compatível com a tecnologia nMOS, segundo a referência [27,28] e a Figura 5a. Os dispositivos com a estrutura MOS de Al/TiN/SiO₂/Si/Al com TiN de 100 nm de espessura, com 0, 10 e 20 minutos de recozimento apresentaram valores (4,34 eV, 4,39 eV e 4,24 eV, respectivamente) para a função trabalho do TiN compatíveis com a tecnologia nMOS, segundo a referência [27,28] e a Figura 5a. As variações nos valores de V_{FB} e W_F nos dispositivos com estrutura TiN/SiO₂/Si/Al e Al/TiN/SiO₂/Si/Al estão relacionadas com as variações de dipolo [30], entretanto, os valores extraídos para W_F entre 4,0 e 4,3 eV, estão próximos dos valores esperados para W_F do TiN apresentado na referência [10,71,86], como será discutido posteriormente neste item. Além disso, a variação nos valores de V_{FB} e W_F também podem estar relacionadas com a incorporação de TiO_xN_y nos filmes de TiN (vide análises XPS descritas no item 4.2, na Figura 31 e na Figura 32), como será discutido posteriormente neste item. Além disso, pode-se estimar a influência da incorporação de TiO_xN_y nos filmes de TiN nos valores de W_F , tanto nos diodos Schottky, quanto nos capacitores MOS. Para tanto, subtraiu-se os valores de W_F extraído dos dispositivos fabricados sem a camada de Al pelos valores de W_F extraído dos dispositivos fabricados com a camada de Al. Isto pode ser feito tanto nos diodos Schottky quanto nos capacitores MOS, sendo que os resultados estão apresentados na Tabela 35. Os valores extraídos de função trabalho do TaN e fator de idealidade dos diodos Schottky estão

apresentados na Tabela 32 e na Tabela 33, e as curvas I-V desses dispositivos estão apresentadas na Figura 65 e na Figura 66.

Tabela 32 - Valores de W_F e fator de idealidade dos diodos Schottky com eletrodos de 20nm TiN.

Tempo de Recozimento (min)	20nm de TiN		20nm de TiN + Al	
	W_f (eV)	Fator de idealidade	W_f (eV)	Fator de idealidade
0	4,49	1,00	4,50	1,20
5	4,48	1,10	4,46	2,17
10	4,48	1,14	4,47	1,72
15	4,50	3,07	4,48	1,25
20	4,49	1,66	4,50	1,78
30	4,48	1,33	4,40	1,24

Tabela 33 - Valores de W_F e fator de idealidade dos diodos Schottky com eletrodos de 100nm TiN.

Tempo de Recozimento (min)	100nm de TiN		100nm de TiN + Al	
	W_f (eV)	Fator de idealidade	W_f (eV)	Fator de idealidade
0	4,49	1,00	4,50	1,12
5	4,47	1,24	4,46	1,10
10	4,47	1,48	4,51	1,60
15	4,42	1,21	4,43	1,34
20	4,44	1,00	4,46	1,42
30	4,47	1,01	4,57	1,32

As variações nos valores da função trabalho do TiN, apresentado nas Tabela 30 e Tabela 31, são resultados das reações entre o eletrodo e dielétrico. Com isso, existe uma variação no termo de dipolo da equação (14), modificando o valor da tensão de *flat-band* (V_{FB}). Esta variação fica mais evidente quando comparamos o valor da função trabalho do TiN extraído através dos capacitores MOS e diodos Schottky (Tabela 32 e Tabela 33). As variações no fator de idealidade estão relacionadas com os processos térmicos após a fabricação do dispositivo e reações do

eletrodo com substrato (formando siliceto). Além disso, os dispositivos com eletrodos de TiN e Al apresentam uma menor incorporação de TiO_xN_y (visto no espectro XPS), o que influencia nos valores da função trabalho do TiN, fator de idealidade (nos diodos Schottky) e tensão de *flat-band* (V_{FB}), como mostrado nos resultados das Tabela 30, Tabela 31, Tabela 32 e Tabela 33 e Figura 63 e Figura 64. Entretanto, para confirmar esses efeitos, precisamos de análise de XPS com *sputtering*, pois assim, consegue-se analisar algumas camadas do filme. Contudo, os valores extraídos dos capacitores MOS e diodos Schottky para a função trabalho do TiN estão de acordo com o esperado pela literatura [5,85], além dos valores de função trabalho do TiN extraídos dos diodos Schottky serem compatíveis com aplicações como eletrodos de *mid-gap* [27,28,85]. Contudo, os valores extraídos dos capacitores MOS e diodos Schottky para a função trabalho do TiN estão de acordo com o esperado pela literatura [5,85], além dos valores de função trabalho do TiN extraídos dos diodos Schottky serem compatíveis com aplicações como eletrodos de *mid-gap* [5,27,28,85]. Através da equação (17) é possível estimar a influência do termo de dipolo $q\Delta_{\text{MG/HK}}$, sendo que os resultados estão descritos na Tabela 34. Além disso, pode-se estimar a influência da incorporação de TiO_xN_y nos filmes de TiN nos valores de W_{F} , tanto nos diodos Schottky, quanto nos capacitores MOS. Para tanto, subtraiu-se os valores de W_{F} extraído dos dispositivos fabricados sem a camada de Al pelos valores de W_{F} extraído dos dispositivos fabricados com a camada de Al. Isto pode ser feito tanto nos diodos Schottky quanto nos capacitores MOS, sendo que os resultados estão apresentados na Tabela 35.

Tabela 34 - Termo $q\Delta_{MG/HK}$ para os capacitores MOS e diodos Schottky com eletrodos de 20 nm (a) e 100 nm (c) de TiN; e 20 nm (b) e 100 nm (d) de TiN com a camada de Al, em função do tempo de recozimento (tempo de rec.).

Tempo de Rec. (min)	$q\Delta_{MG/HK}$ (a) (eV)	$q\Delta_{MG/HK}$ (b) (eV)	$q\Delta_{MG/HK}$ (c) (eV)	$q\Delta_{MG/HK}$ (d) (eV)
0	-0,22	-0,20	-0,17	-0,16
5	-0,40	-0,31	-0,43	-0,39
10	-0,40	-0,32	-0,40	-0,12
15	-0,42	-0,35	-0,16	-0,35
20	-0,44	-0,39	-0,39	-0,22
30	-0,42	-0,34	-	-

Tabela 35 – Valores das variações de W_F indicando a influência da incorporação de TiO_xN_y nos filmes de TiN nos valores de W_F .

Tempo de Recozimento (min)	Capacitor MOS		Diodo Schottky	
	20 nm (eV)	100 nm (eV)	20 nm (eV)	100nm (eV)
0	-0,03	-0,02	-0,01	-0,01
5	-0,07	-0,03	0,02	0,01
10	-0,07	-0,32	0,01	-0,04
15	-0,05	0,18	0,02	-0,01
20	-0,06	-0,19	-0,01	-0,02
30	-	-	0,08	-0,10

Pela análise da Tabela 35 pode-se concluir que a incorporação de TiO_xN_y não influencia muito no valor de W_F para dispositivos fabricados com eletrodos de TiN com 20 nm de espessura, pois não se verifica grandes variações nos valores apresentados na Tabela 35, dado que as diferenças entre os valores de W_F não ultrapassam 0,1 eV. Entretanto, a incorporação de TiO_xN_y influencia muito no valor de W_F para dispositivos fabricados com eletrodos de TiN com 100 nm de espessura, em especial com tempo de recozimento entre 10 e 20 minutos, em que as diferenças estão entre 0,18 e 0,32 eV. Contudo, as variações no termo de dipolo, $q\Delta_{MG/HK}$,

apresentados na Tabela 34, demonstram que os dispositivos fabricados com a camada de Al sobre o eletrodo de TiN tendem a ter menos variações nos termos de dipolo. Isto é comprovado pelo fato dos $q\Delta_{MG/HK}$ serem menores para os dispositivos fabricados com a camada de Al sobre o eletrodo de TiN. Logo, pode-se concluir que a incorporação de TiO_xN_y pode aumentar a influência dos termos de dipolo, da equação (17), nos parâmetros V_{FB} e W_F dos dispositivos. Este fato também é observado nas curvas de W_F em função do tempo de recozimento apresentadas na Figura 62.

Baseado nos valores de W_F dos capacitores MOS com eletrodos de 20 nm e 100 nm de TiN, com e sem a camada de Al, pode-se concluir que os dispositivos fabricados com as estruturas $TiN/SiO_2/Si/Al$ e $Al/TiN/SiO_2/Si/Al$ podem ser utilizados em dispositivos da tecnologia CMOS. Como alguns desses capacitores MOS apresentaram valores para função trabalho do TiN compatíveis com os valores esperados para eletrodos do tipo nMOS, de acordo com as referências [27,28] e a Figura 5, conclui-se que esses eletrodos de TiN podem ser usados em dispositivos com tecnologia nMOS.

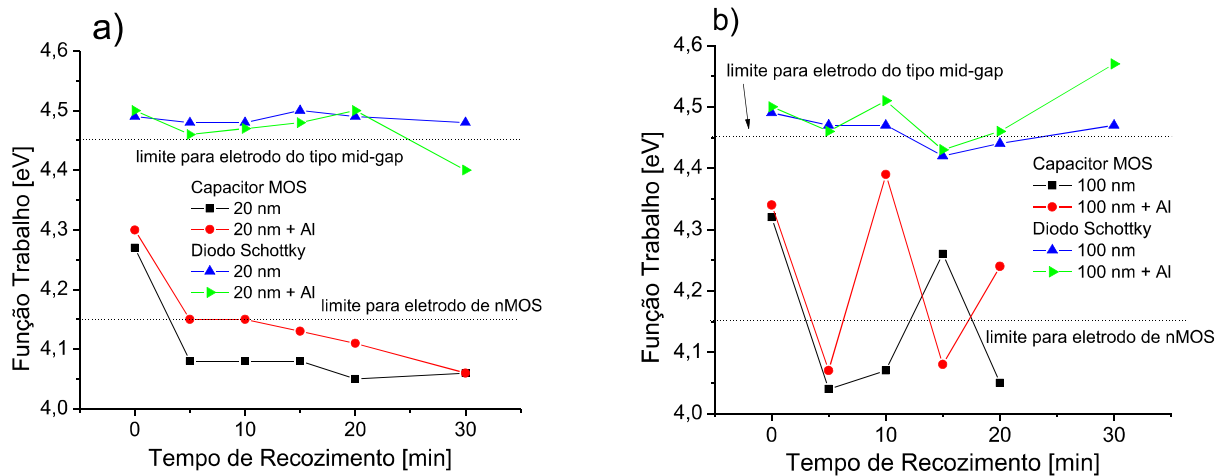


Figura 62 - Comparação dos valores da função trabalho do TiN extraídas através dos Capacitores MOS e diodos Schottky com eletrodos de 20nm (a) e 100nm (b) de TiN, com e sem a camada de Al.

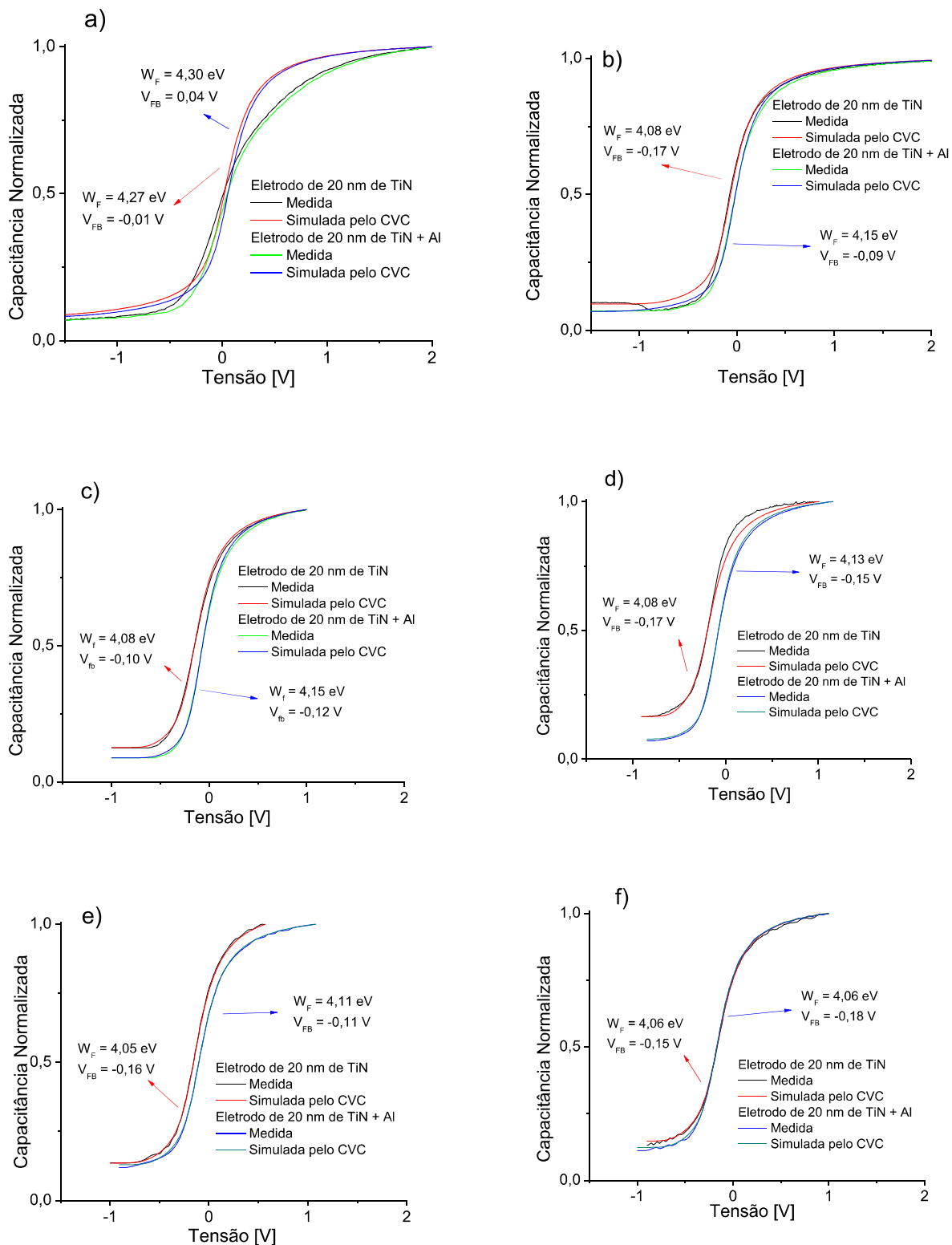


Figura 63 - Curvas C-V dos capacitores MOS com eletrodo de TiN de 20nm espessura com 0 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d), 20 (e) e 30 (f) minutos de recozimento.

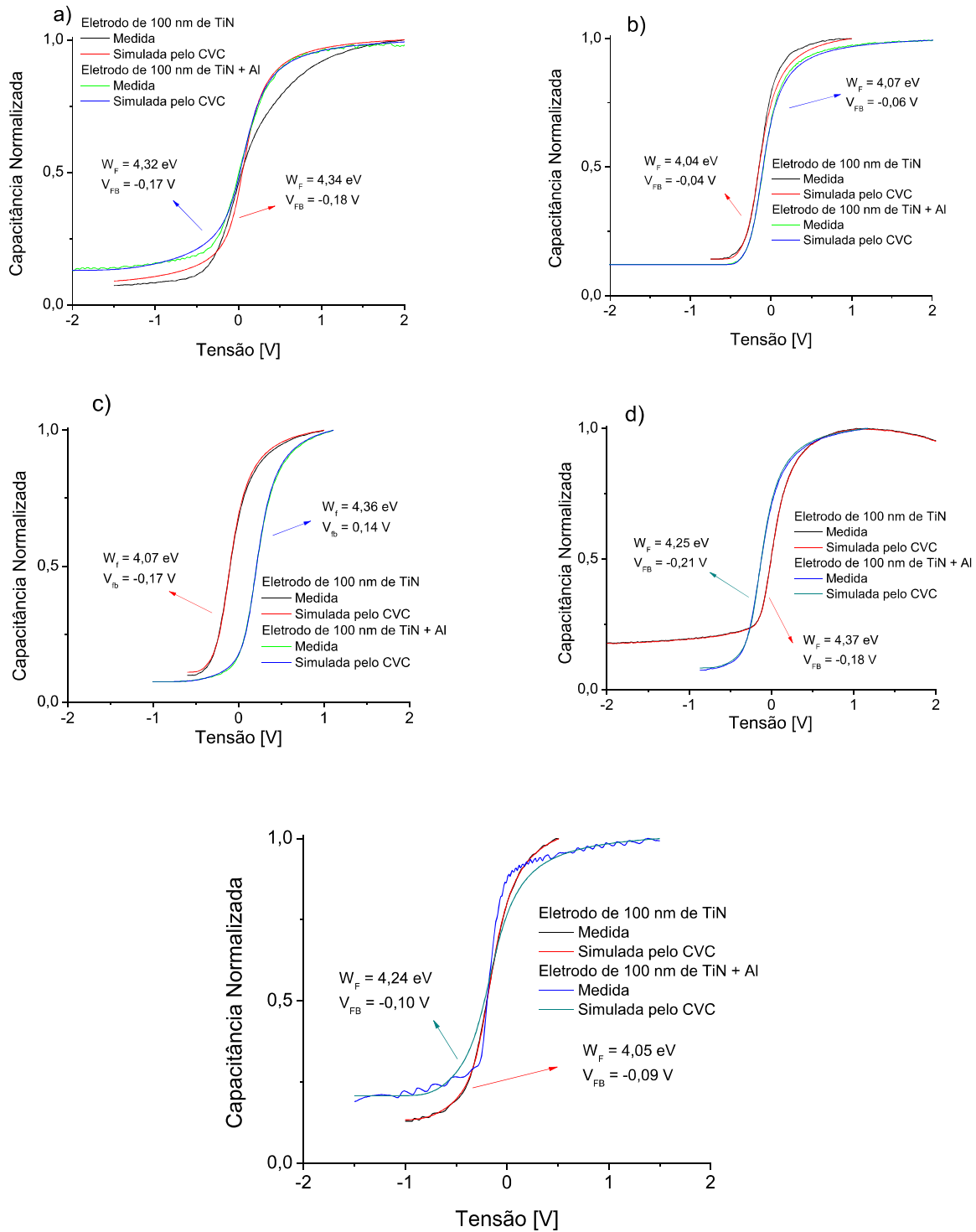


Figura 64 - Curvas C-V dos capacitores MOS com eletrodo de TiN de 100nm espessura com 0 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d) e 20 (e) minutos de recozimento

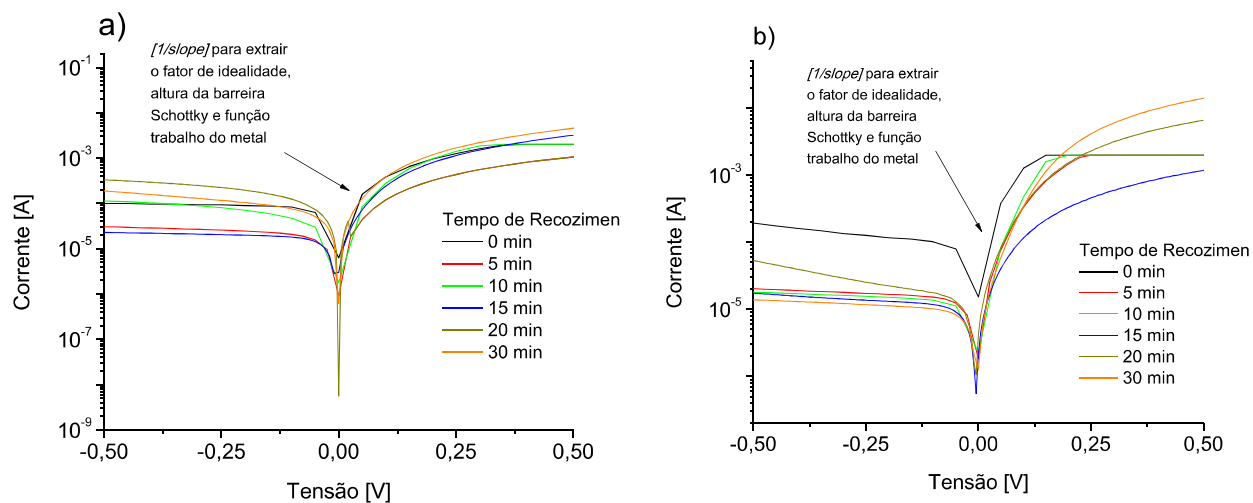


Figura 65 - Curvas I- V dos diodos Schottky com eletrodos de a) 20nm de TiN; b) 20nm de TiN e 200nm de Al.

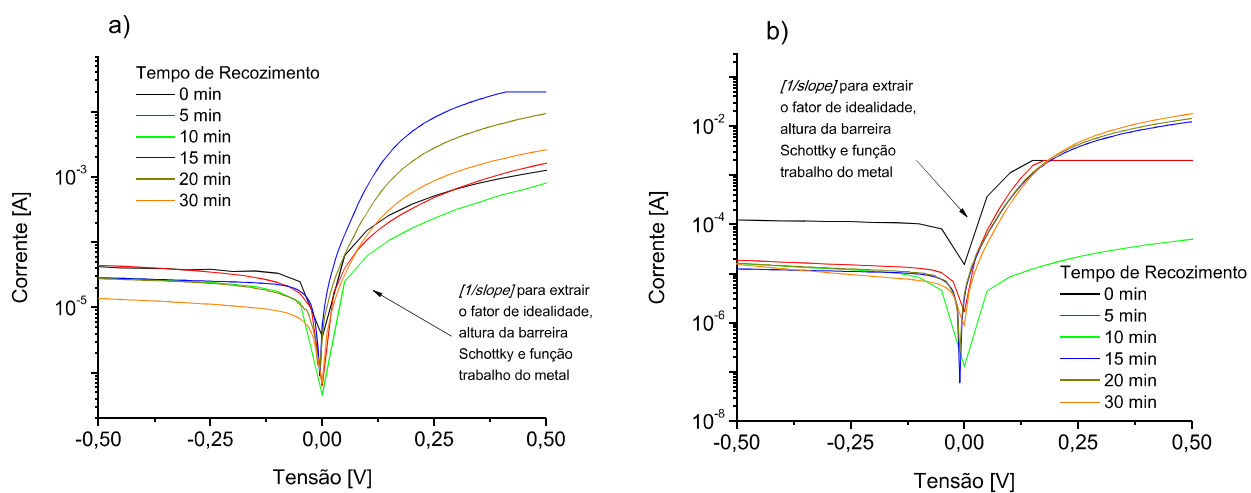


Figura 66 - Curvas I- V dos diodos Schottky com eletrodos de a) 100nm de TiN; b) 100nm de TiN e 200nm de Al.

Capítulo 6

Conclusão

Neste trabalho foram obtidos filmes de nitreto de titânio (TiN) e nitreto de tântalo (TaN) utilizando um sistema de *sputtering* reativo, com diferentes fluxos de N₂ (10–80 sccm) e potência (500–1500W), em ambiente de N₂/Ar. Foram estudadas as influências da mistura gasosa N₂/Ar e potência nas propriedades estruturais dos filmes de TiN e TaN, utilizando as técnicas de perfilometria, microscopia de força atômica (AFM), 4 pontas, espectroscopia Raman, análises de XRD e XPS. As análises das características físicas desses filmes de TiN e TaN mostraram que:

- As taxas de deposição estão entre 4 e 78 nm/min;
- As resistividades elétricas estão entre 150 e 7500 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$;
- Tamanho de grão entre 0,001 e 0,027 μm^2 ;
- Rugosidade média entre 0,4 e 4,6 nm;
- Os filmes de TiN apresentaram orientação preferencial (311) com fase Ti₂N, e alguns filmes apresentaram orientação secundária (111) com fase TiN;
- Os filmes de TaN apresentaram orientação preferencial (200) com fase Ta₂N, e alguns filmes apresentaram orientação secundária (111) com fase TaN;
- Os filmes de TiN apresentaram a incorporação em sua composição de TiO_xN_y, sendo que essa incorporação pode ser devida à exposição dos filmes de TiN ao ambiente;
- Os filmes de TaN apresentaram a incorporação em sua composição de Ta₂O₅, sendo que essa incorporação pode ser devida à exposição dos filmes de TaN ao ambiente;

Como discutido no Capítulo 4, os filmes que foram utilizados como eletrodos nos dispositivos MOS foram os depositados com as condições das amostras TiN16 (para o eletrodo de TiN) e TaN10 (para o eletrodo de TaN), pois estes filmes apresentaram resistividade inferior à $400 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, entre outras características físicas discutidas no Capítulo 4. Com isso, foram fabricados capacitores MOS (com dielétricos de SiO_xN_y e SiO_2) e diodos Schottky, para o estudo das características elétricas dos eletrodos de TiN e TaN. Para tanto, fez-se medidas de capacitância *versus* tensão (C-V) e corrente *versus* tensão (I-V). A Tabela 36 apresenta um resumo dos resultados, baseado nas discussões apresentadas no Capítulo 5, dos dispositivos fabricados com eletrodos de TiN e TaN, e nos valores esperados de W_F e V_{FB} para compatibilidade com a tecnologia CMOS apresentadas nas referências [13,27,28] e Figura 5.

Tabela 36 – Resultados obtidos dos dispositivos apresentados no Capítulo 5.

Amostra	Temp. de Rec. (min)	W_F (eV)	V_{fb} (V)	Q_0/q (cm^{-2})	Erro Simulada	Compatível com Tecnologia CMOS
TiN300/SiON	20	4,65	-0,29	10^{10}	7,4	Sim, tipo mid-gap
TaN300/SiON	10	3,81	-1,36	10^{10}	5,9	Não
TiN300/SiO	10	4,43	0,15	-10^{10}	5	Sim, limite para tipo mid-gap
TaN300/SiO	20	4,44	-0,29	10^{11}	1,2	Sim, limite para tipo mid-gap
TiN100/SiO	0	4,32	-0,17	-10^{12}	6,6	Sim, tipo nMOS
TaN100/SiO	10	4,43	0,10	-10^{11}	1,1	Sim, limite para tipo mid-gap
TiN20/SiO	0	4,27	-0,01	-10^{11}	6,7	Sim, tipo nMOS
TaN/20/SiO	10	4,42	0,19	-10^{11}	1,2	Sim, limite para tipo mid-gap
Al/TiN100/SiO	10	4,39	0,14	-10^{12}	1,2	Sim, limite para tipo mid-gap
Al/TaN100/SiO	5	4,41	0,12	-10^{12}	1,2	Sim, limite para tipo mid-gap
Al/TiN20/SiO	10	4,15	-0,12	-10^{11}	1,3	Sim, tipo nMOS
Al/TaN/20/SiO	5	4,4	0,20	-10^{11}	1,1	Sim, limite para tipo mid-gap

Baseado nos parâmetros apresentados na Tabela 36 e no Capítulo 6, conclui-se que o melhor filme obtido de TiN e TaN são os filmes relativo às amostras TiN300/SiON e TaN300/SiO,

pois ambos são compatíveis com a tecnologia MOS. Além disso, o filme de TiN₃₀₀/SiON apresentou valores de W_F e V_{FB} compatíveis com eletrodos do tipo *mid-gap* para a tecnologia CMOS.

- Publicações provenientes desta dissertação de mestrado:

Os resultados obtidos durante a pesquisa desenvolvidas neste trabalho (caracterizações físicas e elétricas dos eletrodos de TiN e TaN) foram apresentadas e publicadas em algumas conferências e periódicos, sendo:

- Apresentações em conferências nacionais e internacionais, e resumos publicados nos anais dos respectivos congressos:
 - Lima, L. P. B. ; Moreira, M. A. ; Diniz, J. A. ; Doi, I. - título: *"Titanium Nitride as Promising Gate Electrode for MOS Technology"*. International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2010 (ICEM 2010) – Agosto de 2010 em Seul - Coréia do Sul, 2010.
 - Lima, L. P. B. ; Diniz, J. A. ; Doi, I.; Godoy Filho, J. - título: *"Titanium nitride as electrode for MOS Technology and Schottky Diode"*. 27th Annual Advanced Metallization Conference 2010 (AMC2010) – outubro de 2010 em Albany – NY – Estados Unidos da América, 2010.
 - Lima, L. P. B. ; Moreira, M. A. ; Cioldin, F. H. ; Diniz, J. A. ; Doi, I. - *Tantalum Nitride as Promising Gate Electrode For MOS Technology*. – SBMicro 2010 (Chip in Sampa) em São Paulo – SP – Brasil, 2010.
 - Lima, L.P.B.; Diniz, J.A.; Doi, I.; Miyoshi J.; Silva, A.R.; Godoy F., J. – *Tantalum Nitride as Electrode for MOS Technology and Schottky Diode*. – Será apresentado na SBMicro 2011 (Chip in Cliffs) em João Pessoa – PB – Brasil, 2011.
 - Lima, L. P. B. ; Moreira, M. A. ; Diniz, J. A. ; Doi, I. – título: *"Titanium Nitride Deposited by DC Sputtering for MOS Gate Electrode Application"*. – Apresentado na International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces 2011 (ICFSI 13) – Julho de 2011 em Praga – República Tcheca, 2011.

- Artigos publicados em periódicos:
 - Lima, L. P. B. ; Diniz, J. A. ; Doi, I. ; Godoy Filho, J. – título: *“Titanium Nitride as Electrode for MOS Technology and Schottky Diode: Alternative Extraction Method of Titanium Nitride Work Function”*. Revista: Microelectronic Engineering, submetido em 2010. DOI: 10.1016/j.mee.2011.04.059
- Artigos completos publicados em anais de congressos:
 - Lima, L. P. B. ; Moreira, M. A. ; Cioldin, F. H. ; Diniz, J. A. ; Doi, I - *Tantalum Nitride as Promising Gate Electrode For MOS Technology*. ECS Transactions, 31, 1, pp. 319-325 (2010). – Apresentado na SBMicro 2010 (Chip in Sampa) em São Paulo – SP – Brasil, 2010.
 - Lima, L.P.B.; Diniz, J.A.; Doi, I.; Miyoshi J.; Silva, A.R.; Godoy F., J. – *Tantalum Nitride as Electrode for MOS Technology and Schottky Diode*. – Será apresentado na SBMicro 2011 (Chip in Cliffs) em João Pessoa – PB – Brasil, 2011 e publicado o artigo completo na ECS Transactions (proceedings vinculado ao SBMicro 2011).

- Perspectivas Futuras:

- Ajustar os parâmetros de processo de deposição do TaN e do TiN com menor concentração de nitrogênio para aumentar a função trabalho dos filmes;
- Analisar a estabilidade térmica dos filmes para processos (convencional e RTA) com alta temperatura em torno de 1000°C para verificar se estes filmes podem ser utilizados em processos de definição de porta auto-alinhados;
- Fabricar transistores MOS planar e FinFETs com estes eletrodos de TiN e TaN;
- Testar estes filmes de TaN e de TiN com camadas superiores de siliceto de níquel (NiSi) ou de Si-poli.

Referências Bibliográficas

- [1] Intel: “22nm-Announcement Presentation” – extraído do site: www.intel.com – acessado no dia 10/05/2011.
- [2] C.H. Jan, M. Agostinelli, H. Deshpande, M.A. El-Tanani, W. Hafez, U. Jalan, L. Janbay, M. Kang, H. Lakdawala, J. Lin, Y.L. Lu, S. Mudanai, J. Park, A. Rahman, J. Rizk, W.K. Shin, K. Soumyanath, H. Tashiro, C. Tsai, P. VanDerVoorn, J.Y. Yeh, P. Bai, Proc. IEDM 10, p. 27.2.1 – 27.2.4 (2010).
- [3] S. Wolf, “*Silicon Processing for the VLSI era – vol. 2*”, Lattice Press (1990).
- [4] L.P.B. Lima; M.A. Moreira; F.H. Cioldin; J.A. Diniz; I. Doi - Tantalum Nitride as Promising Gate Electrode For MOS Technology. ECS Trans., 31, 1, p. 319 – 325 (2010).
- [5] L. P. B. Lima; J. Diniz; I. Doi; J. Godoy Filho - Titanium nitride as electrode for MOS Technology and Schoktty Diode. Microelect. Eng. - em processo de publicação - doi.10.1016/j.mee.2011.04.059 (2011).
- [6] H. Wolf, R. Streiter, M. Friedemann, P. Belsky, O. Bakaeva, T. Letz, T. Gessner, Microelect. Eng. (2009).
- [7] J. Nazon, J. Sarrandin, V. Flaud, J.C. Tedenac, N. Fréty, J. of All. and Comp., 464, p. 526-531 (2008).
- [8] M. T. Bohr, R. S. Chau, T. Ghani, K. Mistry, IEEE Spect., 2007.
- [9] C. Henkel, S. Abermann, O. Bethge, P. Klang, E. Bertagnolli, Proc.10th Int. Conf. Ult. Integ. of Sil. 2009 (ULIS), p. 197 – 200 (2009).
- [10] G. Sjöblom, J. Westlinder, and J. Olsson, IEEE Trans. On Elec. Dev., 52, 10, p.2349- 2352 (2005).
- [11] H. Park, M. Chang, M. Jo, R. Choi, B. H. Lee, and H. Hwang, Jap. J. of App. Phy. 48, 116506 (2009).
- [12] S. Chatterjee, Y. Kuo, J. Lu, Microelect. Eng., 85, p. 202–209 (2008).
- [13] L.R.C. Fonseca, A.A. Knizhnik, Phy. Rev. B, 74 195304 (2006).
- [14] K. Kim, Proc. IEDM 10, p. 1.1.1 – 1.1.9 (2010).

- [15] S. Wolf, *"Silicon Processing for the VLSI era – vol. 4"*, Lattice Press (1990).
- [16] J.D.Plummer, M.D.Deal and P.B.Griffin *"Silicon VLSI Technology fundamental practice and modeling"* Prentice Hall (2000).
- [17] J.D. Plummer, P.B. Griffin, *"Material and Process Limits in Silicon VLSI"*, Proc. of the IEEE, 89, 3, p. 240-258 (2001).
- [18] A.S. Sedra, K.C. Smith, *"Microeletronic Circuits"*, 5^{ed}. (2004).
- [19] W.R. Tonti, IEEE Trans. on Dev. Mat. Reali., 8, 2 (2008).
- [20] G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony, J. of App. Phy. 89, p. 5243 – 5275 (2001).
- [21] L-Å Ragnarsson, S. Severi, L. Trojman, K. D. Johnson, D. P. Brunco, M. Aoulaiche, M. Houssa, T. Kauerauf, R. Degraeve, A. Delabie, V. S. Kaushik, S. De Gendt, W. Tsai, G. Groeseneken, K. De Meyer, M. Heyns, IEEE Trans. on Elec. Dev., 53, p. 1657 – 1668 (2006).
- [22] F. Fillot, T. Morel, S. Minoret, I. Matko, S. Maitrejean, B. Guillaumot, B. Chenevier, T. Billon, Microelect. Eng. 82, p. 248–253 (2005).
- [23] J. K. Schaeffer, C. Capasso, L. R. C. Fonseca, S. Samavedam, D. C. Gilmer, Y. Liang, S. Kalpat, B. Adetutu, H.-H. Tseng, Y. Shiho, A. Demkov, R. Hegde, W. J. Taylor, R. Gregory, J. Jiang, E. Luckowski, M. V. Raymond, K. Moore, D. Triyoso, D. Roan, B. E. White Jr., P. J. Tobin, IEDM Tech. Dig., p. 287 – 290 (2005).
- [24] R. Ramos, G. Cunge, O. Joubert, J. Vac. Sci. Technol., 26, p.181 – 188 (2008).
- [25] M. S. Joo, B. J. Cho, N. Balasubramanian, D. L. Kwong, IEEE Elec. Dev. Lett., 25, p. 716 – 718 (2004).
- [26] H. Watanabe, IEEE Trans. on Elec. Dev., 52, p. 2265 – 2271 (2005).
- [27] R.Chau, Proc. 7th Int. Conf. Solid-State and Integr. Circ. Technol., p. 26 (2004).
- [28] R. Chau, J. Brask, S. Datta, G. Dewey, M. Doczy, B. Doyle, J. Kavalieros, B. Jin, M. Metz, A. Majumdar, M. Radosavljevic, *"Application of High-k Gate Dielectrics and Metal Gate Electrodes to enable Silicon and Non-Silicon Logic Nanotechnology"* (2005).
- [29] J.A. Martino, M.A. Pavanello, P.B. Verdonck, *"Caracterização elétrica de tecnologia e dispositivos MOS"*, Thomson (2004).

- [30] M. Adachi, "A Novel Flat Band Voltage Tuning for MetalHigh-k Gate Stack Structure", Master Thesis, Tokyo Institute of Technology (2008).
- [31] Y.C. Yeo, P. Ranade, T.J. King, C. Hu, IEEE Elect. Dev. Lett., 23, 6, p.342 – 344 (2002).
- [32] J.P. Colinge, Microelect. Eng., 84, p. 2071 – 2076 (2007).
- [33] J. Miyoshi; L.P.B. Lima; J.A. Diniz; F.A. Cavarsan; I. Doi; J. Godoy Fo, "TiN/Titanium-Aluminum Oxynitride/Si as new gate structure for 3D MOS Technology", Microelect. Eng., doi:10.1016/j.mee.2011.05.015 (2011).
- [34] M. Galetti, M. Rodrigues, N. Collaert, E. Simoen, C. Clayes, J.A. Martino, ECS Trans., 31, 1, p. 59 – 65 (2010).
- [35] L. Wu, K.S. Yew, D.S. Ang, W.J. Liu, T.T. Le, T.L. Duan, C.H. Hou, X.F. Yu, D.Y. Lee, K.Y. Hsu, J. Xu, H.J. Tao, M. Cao, H.Y. Yu, Proc. IEDM 10, p.11.6.1 – 11.6.4 (2010).
- [36] H.W. Cheng, F.H. Li, M.H. Han, C.Y. Yiu, C.H. Yu, K.F. Lee, Y. Li, Proc. IEDM 10, p. 15.6.1 – 15.6.4 (2010).
- [37] O. Weber, F. Andrieu, J. Mazurier, M. Cassé, X. Garros, C. Leroux, F. Martin, P. Perreau, C. Fenouillet-Béranger, S. Barnola, R. Gassilloud, C. Arvet, O. Thomas, J-P. Noel, O. Rozeau, M-A. Jaud, T. Poiroux, D. Lafond, A. Toffoli, F. Allain, C. Tabone, L. Tosti, L. Brévard, P. Lehnen, U. Weber, P.K. Baumann, O. Boissiere, W. Schwarzenbach, K. Bourdelle, B-Y Nguyen, F. Boeuf, T. Skotnicki, O. Faynot, Proc. IEDM 10, p. 3.4.1 – 3.4.4 (2010).
- [38] C.C. Wu, D.W. Lin, A. Keshavarzi, C.H. Huang, C.T. Chan, C.H. Tseng, C.L. Chen, C.Y. Hsieh, K.Y. Wong, M.L. Cheng, T.H. Li, Y.C. Lin, L.Y. Yang, C.P. Lin, C.S. Hou, H.C. Lin, J.L. Yang, K.F. Yu, M.J. Chen, T.H. Hsieh, Y.C. Peng, C.H. Chou, C.J. Lee, C.W. Huang, C.Y. Lu, F.K. Yang, H.K. Chen, L.W. Weng, P.C. Yen, S.H. Wang, S.W. Chang, S.W. Chuang, T.C. Gan, T.L. Wu, T.Y. Lee, W.S. Huang, Y.J. Huang, Y.W. Tseng, C.M. Wu, Eric Ou-Yang, K.Y. Hsu, L.T. Lin, S.B. Wang, T.M. Kwok, C.C. Su, C.H. Tsai, M.J. Huang, H.M. Lin, A.S. Chang, S.H. Liao, L.S. Chen, J.H. Chen, P.S. Lim, X.F. YU, S.Y. Ku, Y.B. Lee, P.C. Hsieh, P.W. Wang, Y.H. Chiu, S.S. Lin, H.J. Tao, M. Cao, Y.J. Mii, Proc. IEDM 10, p. 27.1.1 – 27.1.4 (2010).
- [39] E. Simoen, S. Put, N. Collaert, C. Claeys, V. Kilchytska, J. Alvarado, D. Flandre, ECS Trans., 31, 1, p. 43-50 (2010).
- [40] S.D. dos Santos, T. Nicoletti, J.A. Martino, E. Simoen, C. Clayes, ECS Trans., 31, 1, p. 51-58 (2010).
- [41] Y. Taur, IBM J. Res. & Dev., 46, p. 213 – 222 (2002).

- [42] H-C Wen, P. Majhi, K. Choi, C. S. Park, H. N. Alshareef, H. R. Harris, H. Luan, H. Niimi, H-B Park, G. Bersuker, P. S. Lysaght, D-L Kwong, S. C. Song, B. H. Lee, R. Jammy, *Microelect. Eng.* 85, p. 2–8 (2008).
- [43] P. A. Kraus, K. Z. Ahmed, C. S. Olsen, F. Nouri, *IEEE Trans. on Elec. Dev.*, 52, p. 1141 – 1147 (2005).
- [44] M. Houssa, L. Pantisano, L. A. Ragnarsson, R. Degraeve, T. Schram, G. Pourtois, S. De Gendt, G. Groeseneken, M. M. Heyns, *Mat. Sci. and Eng.*, 51, p. 37–85 (2006).
- [45] C. H. Ling D. S. Ang, J. A. Ooi, *Semic. Sci. Technol.* 12, p. 245 – 257 (1997).
- [46] K. Choi, H. N. Alshareef, H. C. Wen, H. Harris, H. Luan, Y. Senzaki, P. Lysaght, P. Majhi, B. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 89, p. 032113(1) – 032113(3) (2006).
- [47] D.C. Gilmer, R. Hegde, R. Cotton, R. Garcia, V. Dhandapani, D. Triyoso, D. Roan, A. Franke, R. Rai, L. Prabhu, C. Hobbs, J. M. Grant, L. La, S. Samavedam, B. Taylor, H. Tseng, P. Tobin, *Appl. Phys. Lett.*, 81, p. 1288 – 1890 (2002).
- [48] H. N. Alshareef, K. Choi, H. C. Wen, H. Luan, H. Harris, Y. Senzaki, P. Majhi, B. H. Lee, R. Jammy, S. Aguirre-Tostado, B. E. Gnade, R. M. Wallace, *Appl. Phys. Lett.*, 88, p. 072108(1) – 072108(3) (2006).
- [49] K. Iwamoto, A. Ogawa, Y. Kamimuta, Y. Watanabe, W. Mizubayashi, S. Migita, Y. Morita, M. Takahashi, H. Ito, H. Ota, T. Nabatame, A. Toriumi, *Symp. on VLSI Technol. Dig. of Technol. Pap.*, p. 70 – 71 (2007).
- [50] C. C. Hobbs, L. R. C. Fonseca, A. Knizhnik, V. Dhandapani, S. B. Samavedam, W. J. Taylor, J. M. Grant, L. G. Dip, D. H. Triyoso, R. I. Hegde, D. C. Gilmer, R. Garcia, D. Roan, M. L. Lovejoy, R. S. Rai, E. A. Hebert, H-H. Tseng, S. G. H. Anderson, B. E. White, P. J. Tobin, *IEEE Trans. on Elect. Dev.*, 51, p. 971 – 977 (2004).
- [51] A Hokazono *et al*, *IEDM Digest. Int.*, 639 (2002).
- [52] M. Poljak, V. Jovanovic, T. Suligoj, *Microelect. Eng.*, doi:10.1016/j.mee.2009.01.066 (2009).
- [53] International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), *“Process Integration, Devices and Structures”* (2003).
- [54] J.W. Swart, *“Semicondutores: Fundamentos, técnicas e aplicações”*, editora Unicamp (2008),
- [55] G. He, L.Q. Zhu, Z.Q. Sun, Q. Wan, L.D. Zhang, *Prog. Mat. Scie.*, 56, 5, p. 415 – 572 (2011).

- [57] J.C. Vickerman, I.S. Gilmore, *“Surface Analysis – The Principal Techniques”*, 2ª edição (2009).
- [58] P.R. de Souza, *“Estudo de Processo de Fabricação de Diodo Schottky de Potência”*, dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Março de 2003.
- [59] Y.C. Yeo, P. Ranade, T.J. King, C. Hu, IEEE Elect. Dev. Lett., 23 ,6, p.342-344 (2002).
- [60] R. Sreenivasana, T. Sugawara, K. C. Saraswat, P. C. McIntyre, Appl. Phy. Lett., 90, 102101 (2007).
- [61] D. Hoogeland, K. B. Jinesh, F. Roozeboom, W. F. A. Besling, M.C.M. van de Sanden, W.M.M. Kessels, Journ. Appl. Phy., 106 (2009).
- [62] A Tsormpatzoglou, D H Tassis, C A Dimitriadis, M Mouis, G. Ghibaudo, N.Collaert, Semic. Sci. Technol., 24 (2009).
- [63] C. Biasotto, *“Obtenção e Caracterização de Filmes Finos de Óxido, Nitreto e Oxinitreto de Silício por Deposição ECR-CVD”*, dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Abril (2005).
- [64] M. Kadoshima, K. Akiyama, K. Yamamoto, H. Fujiwara, T. Yasuda, T. Nabatame, A. Toriumi, J. Vac. Sci. Technol. B, 23, 1, p. 42-47 (2005).
- [65] M. Wittmer, J.R. Noser, H. Melchior, J. Appl. Phys, 54, 3 (1983).
- [66] Y.L. Jeyachandran, Sa.K. Narayandass, D. Mangalaraj, S. Areva, J.A. Mielczarski, Mat. Scie. Eng. A, 445-446, p.223-236 (2007).
- [67] Li-Jian Meng, M.P. dos Santos, Surf. Coat. Technol., 90 p.64-70 (1997).
- [68] N. D. Cuong, N. M. Phuong, D.-J. Kim, B.-D. Kang, C.-S. Kim, and S.-G. Yoon, J. Vac. Sci. Technol. B, 24, p. 682-685 (2006)
- [69] M.S.R.N. Kiran, M.G. Krishna, K.A. Padmanabhan, Appl. Surf. Sci., 255, p.1934-1941 (2008).
- [70] X. Sun. E. Kolawa, J.S. Chen, J.S. Reid, M. A. Nicolet, Thin Sol. Fil., 236, p. 347 (1993).
- [71] N. Saoula, S. Djerourou, K. Yahiaoui, K. Henda, R. Kesri, R. M. Erasmus, J. D. Comins, Surf. Inter. Anal., 42, p. 1176-1179 (2010).
- [72] T. Hussain, R. Ahmad, I. A. Khan, J. Siddiqui, N. Khalid, A. S. Bhatti, S. Naseem, Nuc. Inst. Meth. Phy. Res. B, 267, p. 768-772 (2009).

- [73] M. Bernard, A. Deneuve, O. Thomas, P. Gergaud, P. Sandstrom, J. Birch, *Thin Sol. Fil.*, 380, p.252-255 (2000).
- [74] C. C. Chen, N. T. Liang, W. S. Tse, L. Y. Chen, J. G. Duh, *Chin. J. Of Phy.*, 32, 2 (1994).
- [75] H. C. Barshilia, K. S. Rajam, *J. Mater. Res.*, 19, 11 (2004).
- [76] A.S. Ingason, F. Magnus, J. S. Agustsson, S. Olafsson, J. T. Gudmundsson, *Thin Sol. Fil.* 517, p. 6731 – 6736 (2009).
- [77] C. S. Kang, H.-J. Cho, Y. H. Kim, R. Choi, K. Onishi, A. Shahriar, and J. C. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 21, p. 2026-2028 (2003).
- [78] N. D. Cuong, D. J. Kim, B. D. Kang, C. S. Kim, K. M. Yu, and S. G. Yoon, *J. Electrochem. Soc.* 153, G164 (2006).
- [79] M. Stoehr, C. S. Shin, I. Petrov, J. E. Greene, *J. of Appl. Phy.*, 101, 123509 (2007).
- [80] C.C. Chang, J.S. Jeng, J.S. Chen, *Thin Sol. Fil.*, 413, p. 46-51 (2002).
- [81] W.H. Lee, J.C. Lin, C. Lee, *Mat. Chem. and Phy.*, 68, p. 266-271 (2001).
- [82] H. Demiryont, J.R. Sites, K. Geib, *Appl. Opt.*, 24 ,4, p. 490-495 (1985).
- [83] J.Y. Zhang, V. Dusastre, I.W. Boyd, *Mat. Sci. in Semi. Proc.*, 4, p.313-317 (2001).
- [84] W. Kulisch, D. Gilliland, G. Ceccone, L. Sirghi, H. Rauscher, P.N. Gibson, M. Zürn, F. Bretagnol, F. Rossi, *Nanost. Mat. for Appl. Tech. Appl.*, p. 509-524 (2009).
- [85] W. K. Hensen, K. Z. Ahmed, E. M. Vogel, J. R. Hauser, J. J. Wortman, R. D. Venable, M. Xu, and D. Venable, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, 20 ,4, 179 (1999).
- [86] Y. Liu, T. Hayashida, T. Matsukawa, K. Endo, M. Masahara, S. O'Uchi, K. Sakamoto, K. Ishii, J. Tsukada, Y. Ishikawa, H. Yamauchi, A. Ogura, E. Suzuki, *Jap. J. of Appl. Phy.*, 47, 4, p. 2433-2437 (2008).
- [87] J. Chen, X. P. Wang, M. F. Li, S. J. Lee, M. B. Yu, C. Shen, Y. C. Yeo, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, 28 ,10, p. 862- 864 (2007).
- [88] P. Özdag, "Capacitance-Voltage spectroscopy in Metal-Tantalum Pentoxide Silicon MOS capacitors", Master Thesis, İzmir Institute of Technology, July 2005.

- [89] S. Eleutério Filho, *"Magnetron Sputtering Planar: Construção e Aplicação"*, tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas (1991).
- [90] A.V. Melo Jr., *"Desenvolvimento de um sistema de deposição de filmes finos pela técnica de sputtering com aplicação a filmes de Ta e TaN"*, tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas (1979).
- [91] G.A. Manera, *"Dielétricos de Porta de Oxinitreto de Silício Obtidos Por Plasma ECR"*, dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas (2004).
- [92] E.N. Nicollian, J.R. Brews, *"MOS Physics and Technology"*, New York, NY, John Wiley & Sons (1982).
- [93] N.D. Cuong, D.J. Kim, B.D. Kang, C.S. Kim, S.G. Yoon, *Microel. Relia.*, 47, p.752-754 (2007).
- [94] Z.G. Wang, C.G. Parker, D.W. Hodge, R.T. Croswell, N. Yang, V. Misra, J.R. Hauser, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, 21, 4, (2000).
- [95] J. R. Hauser, K. Ahmed, *"Characterization of ultrathin oxides using electrical C-V and I-V measurements,"* in AIP Conf. Proc., p. 235–239(1998).

Anexo 1

XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*)[57]

A análise de XPS é uma medida confiável até 10nm de profundidade dentro da superfície do material (como descrito previamente). Com isso, a partir da análise de XPS é um estudo da composição das camadas mais superficiais que compõe o filme. Através da análise XPS é possível extrair as seguintes informações:

- Identificação da maioria dos elementos químicos – exceto H e He – com concentrações atômicas maiores do que 0,1%;
- Determinação semi-quantitativa dos elementos que compõe a superfície da amostra, com erro menor do que 10%;
- Informações sobre estruturas aromáticas e não-saturadas ou transições de espécies paramagnéticas ($\pi^* \rightarrow \pi$);
- Identificação de compostos orgânicos;
- Pelas análises dos espectros de banda de valência e dos orbitais de ligação é possível identificar os materiais;
- Estudo de superfícies hidratadas.

Basicamente a medida de XPS consiste no estudo e da análise das energias dos foto-elétrons emitidos da superfície. Para tanto, a superfície a ser analisada é colocada em vácuo e irradia-se esta superfície com fótons, sendo que a energia desses fótons é da ordem de raios-X. Os fótons incidentes na superfície do material (no caso deste trabalho, metal) podem fornecer energia suficiente para que ocorra a ejeção de alguns elétrons das camadas eletrônicas dos átomos que compõe o material da amostra a ser analisada. Desta forma, os átomos da superfície do material que foram irradiados podem emitir foto-elétrons através da transferência de energia dos fótons que atingem a superfície do material. A energia dos foto-elétrons está relacionada com as

características atômicas e moleculares dos materiais que compõe a superfície da amostra analisada. O número de elétrons emitidos é proporcional com a concentração de átomos, que poderão emitir foto-elétrons, na superfície da amostra. Na interação de um fóton com a matéria, podem ocorrer três eventos diferentes:

- (1) O fóton pode passar direto pelo átomo sem interagir;
- (2) O fóton pode ser espalhado através de um elétron, orbitando ao redor do átomo, que acarreta na perda de energia;
- (3) O fóton pode interagir com o elétron, orbitando ao redor do átomo, e transferir totalmente a energia para esse elétron, gerando a emissão desse elétron do átomo.

No primeiro caso, não existe interação. O segundo caso, onde o fóton é espalhado através de um elétron, é chamado de espalhamento Compton e é um importante processo de perda de energia. O terceiro caso descreve o processo básico de foto-emissão em que se baseia a análise de XPS. A transferência total da energia do fóton para o elétron é essência para o processo de foto-emissão (vide Figura 67). A seguir será dada uma explicação rápida do processo de foto-emissão.

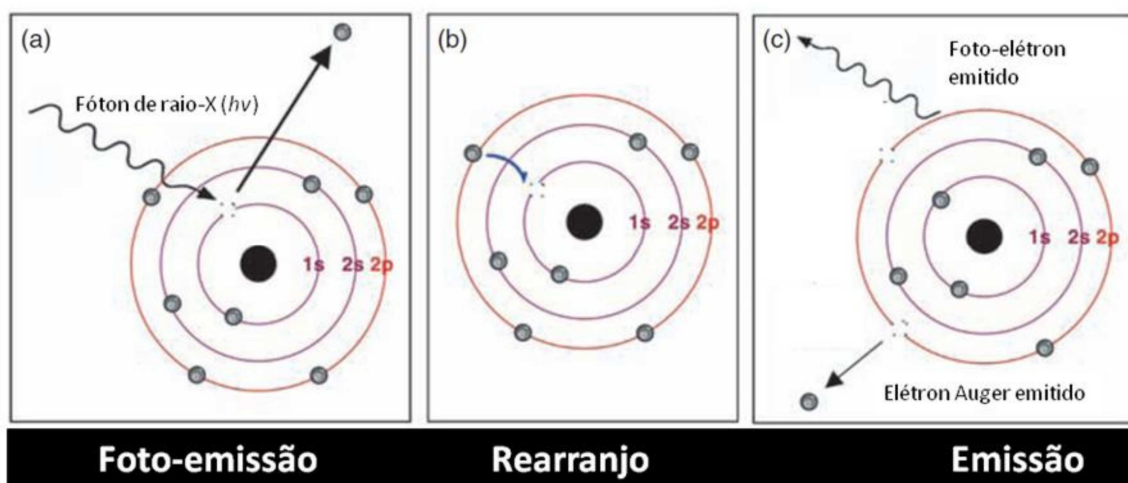


Figura 67 - Processo de Foto-emissão, rearranjo e emissão de elétrons de um átomo[57].

Primeiramente, nenhum elétron é ejetado do átomo até que a energia dos fótons seja igual ou maior do que o limiar característico de cada material. Se a energia do fóton de excitação é menor do que o limiar necessário para ejetar o elétron do átomo, nenhum foto-elétron será

observado, pois não irá ocorrer o processo de foto-emissão. Aumentando-se gradualmente a energia do fóton de excitação até que a energia do fóton seja igual à energia de limiar necessária para ejetar o elétron do átomo ($E_{\text{ligação}}$), começa-se a observar alguns foto-elétrons ejetados do átomo. Vale ressaltar que a ejeção de elétrons independe da intensidade da fonte luminosa. Uma vez que a energia do fóton é suficiente para que ocorra o processo de foto-emissão, o número de foto-elétrons emitidos será proporcional a intensidade da radiação incidente, no caso fótons. Desta forma, quanto mais fótons irradiados com energia suficiente para ejetar um elétron atingir a superfície da amostra, maior a probabilidade de ejetar foto-elétrons, ou seja, maior o número de foto-elétrons ejetados do átomo. A energia cinética desses foto-elétrons ($E_{\text{cinética}}$) é linearmente proporcional à frequência dos fótons irradiados que irão atingir a superfície da amostra, sendo que se os fótons possuírem energia superior à energia necessária para ejeção de um elétron, a diferença de energia ou energia excedente será transferida para o foto-elétron na forma de energia cinética (como mostra a equação 1.1). O processo de foto-emissão é extremamente rápido, o tempo deste processo é da ordem de 10^{-16}s .

$$E_{\text{ligação}} = h\nu - E_{\text{cinética}} \quad (1.1)$$

Onde $h\nu$ é a energia da fonte de raios-x. O espectrômetro de XPS analisa, basicamente, a energia cinética, $E_{\text{cinética}}$, dos foto-elétrons ejetados do átomo. Na análise de XPS é possível obter a energia de ligação do foto-elétron do átomo através de $h\nu$ e $E_{\text{cinética}}$, dado que ambas energias são conhecidas.

Vale lembrar que quanto mais próximo o elétron está do núcleo atômico, maior é a energia de ligação, $E_{\text{ligação}}$, ou seja, os foto-elétrons emitidos de camadas eletrônicas mais internas dos átomos possuem energia de ligação maiores do que os foto-elétrons emitidos das camadas eletrônicas mais afastadas do núcleo atômico. Além disso, a energia de ligação depende das características do átomo. Logo, as variações nos valores da energia de ligação possibilitam a obtenção dos elementos químicos que compõe a amostra. Para gases, a energia de ligação de um elétron em um dado orbital é idêntica ao valor da energia de ionização ou potencial de ionização

eletrônica. No caso de sólidos, existe a influência da superfície, então deve-se considerar na energia de ligação, a energia necessária para remover um elétron da superfície do material, sendo que essa energia é chamada de função trabalho. Irradiando a superfície de um sólido com raios-x, pode-se obter também a ejeção de elétrons Auger, cuja principal característica é que sua energia independe da energia de irradiação e é proporcional à energia da irradiação, como descrito na equação 1.1.

Entretanto, para que a medida e análise da $E_{cinética}$ e, conseqüentemente, $E_{ligação}$ sejam precisas é necessária uma calibração do aparato experimental de acordo com o tipo da amostra. Como neste trabalho as amostras analisadas foram de materiais metálicos, será descrito brevemente o aparato para realização das medidas de XPS com esse tipo de material. Assim, as amostras metálicas são colocadas em contato elétrico com o espectrômetro, geralmente utilizando o “terra” comum para a amostra e espectrômetro. Desta forma, os níveis de Fermi e de maior energia ocupado do material metálico e do espectrômetro estão alinhados. Então, é possível medir $E_{cinética}$ dos foto-elétrons ejetados da amostra, entretanto, a soma de $E_{cinética}$ e $E_{ligação}$ não é exatamente a energia de raios-x, como mostrado na equação 1.1. Logo, é necessário considerar a função trabalho (W_F) do material metálico:

$$W_F = E_F - E_{vac} \quad (1.2)$$

Onde E_{vac} é a energia necessária para o elétron atingir o nível de vácuo e E_F é o nível de Fermi. Assim, W_F é a energia mínima necessária para ejetar um elétron do nível ocupado de mais alta de energia até o vácuo. Reescrevendo a relação de Einstein (equação 1.1):

$$E_{ligação}^F = h\nu - E_{cinética} - W_{Fsp} \quad (1.3)$$

Onde W_{Fsp} é a função trabalho do espectrômetro e $E_{ligação}^F$ é a energia de ligação do material. Portanto, com a calibração do sistema o valor da energia de ligação do material é mais precisa. A

calibração pode ser feita colocando-se uma amostra padrão de ouro (Au) e ajustando o valor da energia de ligação obtido com o valor da energia de ligação da amostra de Au padrão ($E_F = 0\text{eV}$; $4f_{7/2} = 83,96\text{eV}$). A escala é calibrada em seguida, ajustando a diferença de energia entre duas linhas espaçadas, por exemplo do cobre (Cu) limpo as linhas relativas às transições $3s$ e $2p_{3/2}$, com os valores conhecidos. A calibração do espectrômetro é válida, desde que o mesmo seja mantido em ambiente de UHV (*Ultra High Vacuum*), sendo que se ocorre a injeção de gases reativos dentro da câmara é necessária a re-calibração do sistema.

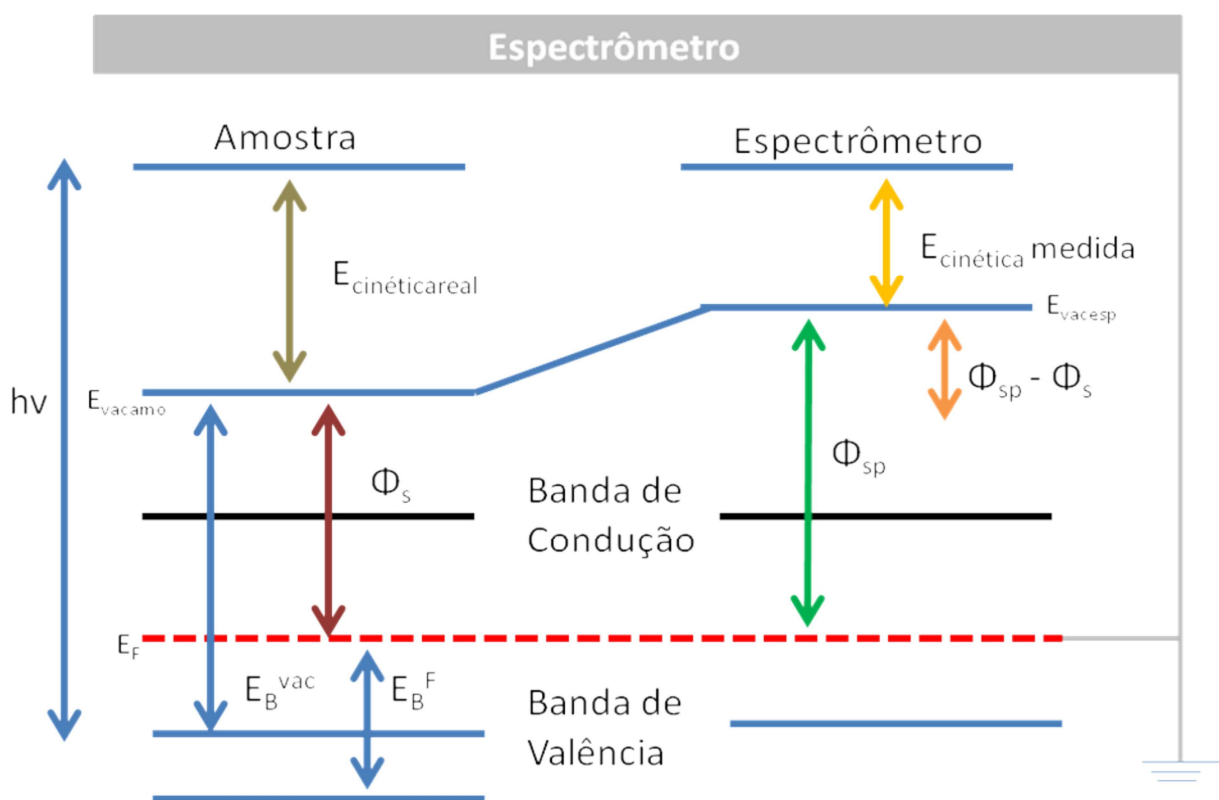


Figura 68 - Diagrama de bandas de energia da amostra e o espectrômetro[57].

A Figura 69 mostra um esquema semelhante ao aparato experimental utilizado para as medidas de XPS deste trabalho.

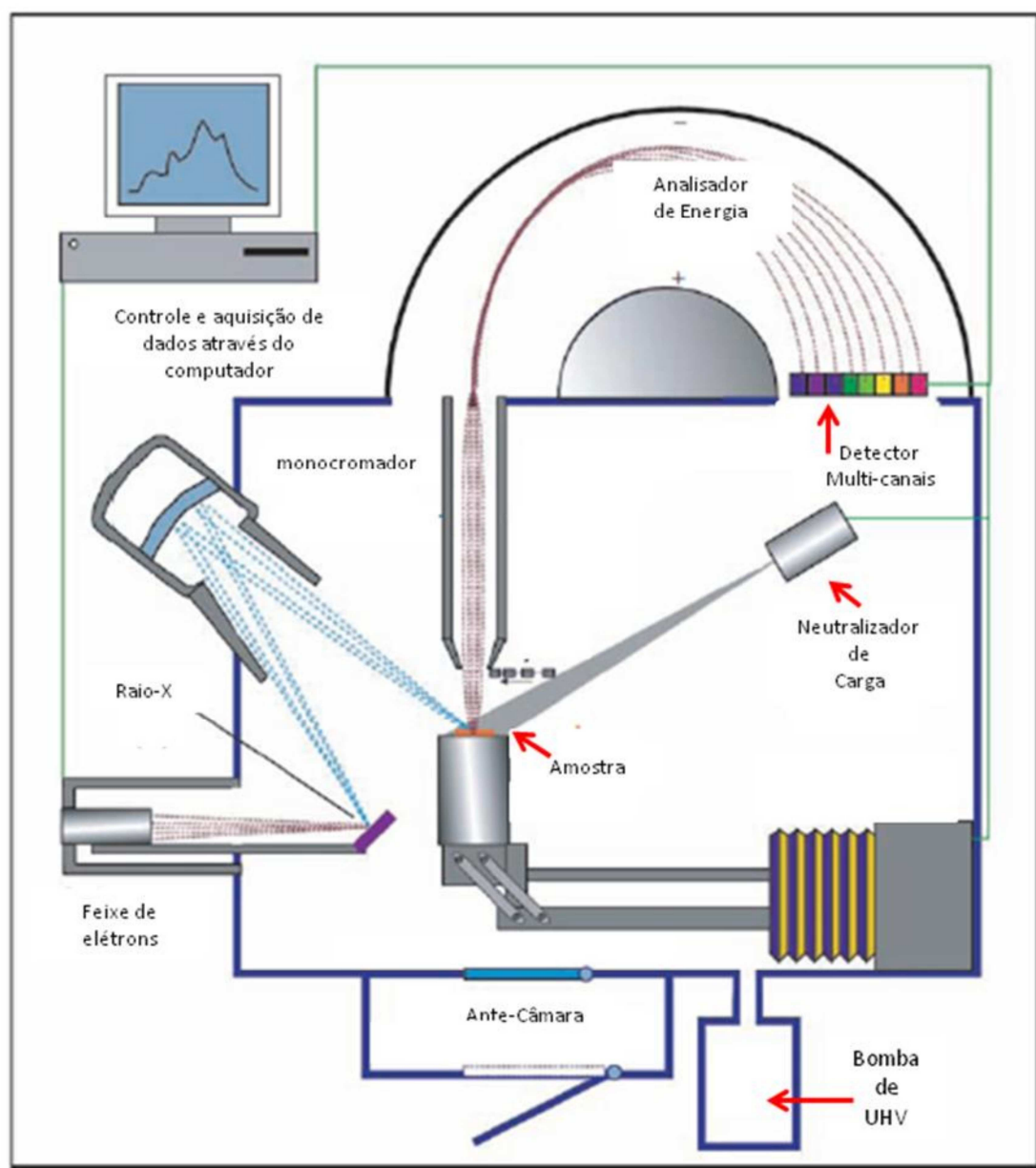


Figura 69 - Esquema do aparato experimental para análises de XPS[57].

Anexo 2

Obtenção do fator de Idealidade e Função trabalho do metal para a junção Schottky [58]

A corrente total que atravessa um diodo real é descrita por:

$$I = I_S \cdot \left[\exp \frac{V k T}{\eta q} - 1 \right] \quad (2.1)$$

Onde I é a corrente da junção, I_S é a corrente de saturação, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura ambiente, q é a carga do elétron ($1,6 \times 10^{-19} \text{C}$), V a tensão aplicada no dispositivo e η o fator de idealidade. A partir da equação (2.1) é possível encontrar uma expressão para o cálculo do fator de idealidade, logo, tomando a curva $\log(I)$ -V, têm-se:

$$n = \frac{\frac{\partial(\log I)}{\partial V} k T}{\ln(10) \cdot q} \quad (2.2)$$

Com a temperatura ambiente em 300K, é possível aproximar o termo $\frac{kT}{\ln(10) \cdot q}$ para aproximadamente 60mV, assim, o fator de idealidade pode ser obtido dividindo a inclinação da parte linear da curva $\log(I)$ x V por 60mV por década. Ajustando uma reta tangente à parte linear

da curva $\log(I) \times V$, têm-se que a corrente de saturação I_s é a intersecção entre a reta tangente e o eixo x. Assim, a altura da barreira Schottky ϕ_b será dada por:

$$\phi_b = -\frac{q}{kT} \ln\left(\frac{I_s}{A^{**}T^2A}\right) \quad (2.3)$$

Onde A^{**} é a constante de Richardson e A é a área do dispositivo. Com isso, é possível calcular a função trabalho do metal como sendo:

$$\phi_m = \phi_b + \chi_{Si} \quad (2.4)$$

Onde χ_{Si} é a afinidade eletrônica do Si.