

JOSÉ CAMARGO DA COSTA

"DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS
E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES
DE SiO_2 PRODUZIDOS POR OXIDAÇÃO TÉR-
MICA PIROGÊNICA DO Si"

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia
de Campinas/UNICAMP, como requisito parcial para
a obtenção do Título de "Mestre em Engenharia Elé-
trica".

Orientador: Prof. Dr. Carlos Ignácio Zamitti Mammana

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA
LABORATÓRIO DE ELETRÔNICA E DISPOSITIVOS

Ofereço este trabalho a meus pais, Jêdes e
Carmem.

Agradecimentos

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao colega Ederly de Lima Barbosa pelo primoroso trabalho datilográfico.

Aos companheiros Paulo, Roberto, Luiz Fernando, Luiz Otávio e José Shindi, pelo estímulo constante e pela convivência amiga, naqueles anos alegres no nosso "reduto brasiliense" em Campinas.

Este trabalho contou com o apoio financeiro da Telecomunicações Brasileiras S/A - TELEBRÁS; da Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Ensino Superior - CAPES.

RESUMO

Neste trabalho são apresentados os resultados de investigação acerca de características de filmes finos de SiO_2 produzidos por oxidação térmica pirogênica de Si. Utilizaram-se substratos de silício, tipo N, orientação $\langle 100 \rangle$, com resistividade na faixa de 4 a 6 $\Omega \cdot \text{cm}$. Foram obtidos dados de espessura do óxido x tempo de oxidação (a temperaturas de 950°C, 1050°C e 1150°C); parâmetros cinéticos da oxidação e respectivas energias de ativação; densidade de cargas fixas no óxido; densidade de cargas móveis no óxido; densidades de cargas capturadas na interface SiO_2 -Si; campo de ruptura do óxido e parâmetros de geração-recombinação de portadores no semicondutor.

Os resultados obtidos, à exceção dos valores determinados para os parâmetros de geração-recombinação, correspondem aos reportados na literatura para filmes de SiO_2 térmico de boa qualidade.

INDICE

CAPITULO I - INTRODUÇÃO	1.1
1.1 - Objetivo do Trabalho	1.1
1.2 - Características Físicas do Si e do SiO ₂	1.2
1.3 - Oxidação Térmica do Silício	1.3
1.4 - Cargas no Óxido e Propriedades da Interface SiO ₂ - Si	1.5
1.5 - A Estrutura MOS	1.8
1.6 - Referências Bibliográficas	1.16
 CAPITULO II - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	 2.1
2.1 - Introdução	2.1
2.2 - Cinética da Oxidação	2.1
2.2.1 - Verificação da dependência da taxa de de oxidação do silício com o tipo e concentração de dopantes no substrato	2.1
2.2.2 - Determinação de parâmetros cinéticos	2.2
2.3 - Construção dos Dispositivos de Teste	2.4
2.4 - Medidas de Espessura do Óxido de Porta	2.9
2.5 - Caracterização Elétrica do Óxido e da Interface SiO ₂ - Si	2.9
2.5.1 - Verificação da constante dielétrica dos filmes de SiO ₂ produzidos	2.9
2.5.2 - Determinação da densidade de cargas fi- xas no óxido	2.12
2.5.3 - Determinação da densidade de cargas mō- veis no óxido	2.18

2.5.4 - Determinação do campo de ruptura do óxido	2.20
2.5.5 - Determinação da densidade total de car- ga capturada na interface	2.21
2.5.6 - Determinação da densidade de carga cap- turada na interface x energia, $N_{it}(E_g/2)$	2.22
2.5.7 - Determinação de parâmetros de geração - recombinação.	2.29
2.6 - Referências Bibliográficas	2.33
 CAPITULO III - RESULTADOS	 3.1
3.1 - Introdução	3.1-
3.2 - Parâmetros Cinéticos para a Oxidação Pirogênica do Si	3.1
3.2.1 - Verificação da dependência da taxa de crescimento do óxido de silício com o tipo e concentração de dopantes no subs <u>tr</u> trato....	3.1
3.2.2 - Determinação da relação entre a espessu <u>r</u> a do óxido e o tempo de oxidação para temperaturas de 950°C, 1050°C e 1150°C.	3.3
3.2.3 - Determinação das constantes linear B/A e parabólica B	3.6
3.2.4 - Determinação das energias de ativação para as constantes B e B/A.	3.12
3.3 - Caracterização Elétrica do SiO ₂ e da Interface SiO ₂ - Si	3.12
3.3.1 - Constante dielétrica dos filmes da SiO ₂ produzidos	3.12
3.3.2 - Cargas fixas no óxido (Q_f , N_f)	3.16
3.3.3 - Cargas móveis no óxido (Q_m , N_m)	3.21

3.3.4 - Densidade total de carga capturada na interface (N_{it})	3.24
3.3.5 - Densidade de carga capturada na interface x energia, $N_{it}(E_g/2)$	3.26
3.3.6 - Campo de ruptura do óxido (E_{rup})	3.31
3.3.7 - Parâmetros de geração-recombinação	3.42
3.4 - Referências Bibliográficas	3.49

CAPITULO IV - ANÁLISE DE RESULTADOS E DISCUSSÃO 4.1

4.1 - Introdução	4.1
4.2 - Cinética da Oxidação - Caracterização	4.1
4.2.1 - Dependência da taxa de crescimento do SiO_2 com o tipo e a concentração de dopantes no substrato	4.1
4.2.2 - Dependência da espessura do óxido com o tempo de oxidação para temperaturas de 950°C, 1050°C e 1150°C..	4.2
4.3 - Caracterização Elétrica do Óxido	4.3
4.3.1 - Densidade de carga fixa no óxido	4.3
4.3.2 - Densidade total de carga capturada na interface	4.3
4.3.3 - Densidade de carga capturada na interface para energias correspondentes ao centro da banda proibida do silício	4.4
4.3.4 - Densidade de cargas móveis no óxido	4.4
4.3.5 - Parâmetros de geração-recombinação	4.5
4.3.6 - Campos de ruptura do óxido	4.6
4.4 - Referências Bibliográficas	4.10

CAPITULO V - CONCLUSÕES 5.1

SÍMBOLOS

Q_f	- Densidade de cargas fixas no óxido	$C.cm^{-2}$
Q_m	- Densidade de cargas móveis no óxido	$C.cm^{-2}$
Q_{it}	- Densidade de carga capturada na interface SiO_2-Si	$C.cm^{-2}$
Q_{ot}	- Densidade de carga capturada no óxido	$C.cm^{-2}$
τ_g	- Tempo de vida de geração de portadores minoritários no semicondutor	μs
S	- Velocidade de recombinação de portadores na superfície do semicondutor	$cm.s^{-1}$
E_{rupi}	- Campo de ruptura inicial do óxido	$MV.cm^{-1}$
E_{rupf}	- Campo de ruptura final do óxido	$MV.cm^{-1}$
ρ	- Resistividade elétrica	$\Omega.cm$
x_{ox}	- Espessura do filme de óxido	nm ou μm
t_{ox}	- Tempo de oxidação	h
τ	- Fator de correção de tempo no modelo de Deal e Grove	h
x_i	- Espessura inicial do filme de óxido	nm ou μm
B	- Constante cinética parabólica	$\mu m^2.h^{-1}$
B/A	- Constante cinética linear	$\mu m.h^{-1}$
T	- Temperatura	$^{\circ}K$
E_C	- Limite inferior da banda de condução no semicondutor	eV
E_V	- Limite superior de banda de valência no semicondutor	eV
E_F	- Nível de Fermi	eV
E_i	- Nível intrínseco	eV
ϕ_M	- Função-trabalho do metal	V

χ	- Afinidade eletrônica do semiconductor	V
χ_o	- Afinidade eletrônica do óxido	V
E_g	- Largura da banda proibida do semiconductor	eV
ϕ_{MO}	- Barreira de potencial entre o metal e o óxido	V
ϕ_F	- Diferença de potencial entre o nível de Fermi no semiconductor e o nível intrínseco	V
q	- Carga do eletrón	$1,6 \times 10^{-19} \text{C}$
ϕ_s	- Potencial de superfície do semiconductor numa estrutura MOS	V
$N_{A,D}$	- Concentração efetiva de dopantes no semiconductor	cm^{-3}
n_i	- Concentração intrínseca de portadores no semiconductor	cm^{-3}
k	- Constante de Boltzmann	$1,38 \times 10^{-23} \text{ joule/}^\circ\text{K}$ $= 8,62 \times 10^{-15} \text{ eV/}^\circ\text{K}$
C_{ox}	- Capacitância do óxido	F
C_D	- Capacitância da camada de depleção do semiconductor	F
C	- Capacitância total da estrutura MOS	F
C_{FB}	- Capacitância total da estrutura MOS na condição de banda plana	F
A_p	- Área do capacitor MOS	cm^2
ϵ_s	- Permittividade elétrica do silício	F/cm
ϵ_{ox}	- Permittividade elétrica do óxido	F/cm
ϵ_o	- Permittividade elétrica do vácuo	$8,854 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$
$E_{B/A}$	- Energia de ativação da constante cinética linear	eV
E_B	- Energia de ativação da constante cinética parabólica	eV

γ	- Taxa de variação da tensão de polarização	mV/S
w_F	- Largura máxima da região de depleção no semicondutor	cm
C_{min}	- Capacitância mínima da característica CxV	F
V_{FB}	- Tensão de banda plana, na estrutura MOS	V
ΔV_{FB}	- Desvio de tensão de banda plana	V
C_{it}	- Capacitância associada aos estados de interface	F
L_{Di}	- Comprimento de Debye intrínseco	μm
C_{eq}	- Valor de equilíbrio da capacitância da estrutura MOS após a aplicação de um degrau de polarização	F
w_{eq}	- Largura final da região de depleção no semicondutor após a aplicação de um degrau de polarização	cm
w_l	- Largura instantânea da região de depleção no semicondutor	cm
t_s	- Fator de correção no método de Rabbani-Lamb	s
t_{eq}	- Tempo de equilíbrio da estrutura MOS após a aplicação de degrau de polarização	s

I - INTRODUÇÃO

1.1 - Objetivo do Trabalho

Os circuitos integrados confeccionados com substrato de silício, que desfrutam de uma posição de destaque no panorama da moderna indústria eletrônica, apresentam como um dos elementos fundamentais de sua tecnologia de construção a utilização de filmes de dióxido de silício, na forma de máscara para difusão, camadas protetoras e mesmo como elemento estabilizador das propriedades da superfície do silício. A tecnologia MOS por sua vez, reserva aos filmes de SiO_2 um papel ainda mais importante, pois ao constituírem o dielétrico de porta em estruturas MOS, eles praticamente determinam as condições de operação e características elétricas dos dispositivos produzidos. Nas duas últimas décadas diversos processos de oxidação [1,14] do Si foram desenvolvidos, sendo alguns deles (em especial o processo de oxidação térmica em oxigênio seco) largamente adotados pela indústria microeletrônica.

O objetivo do presente estudo consiste na determinação de parâmetros cinéticos e elétricos para filmes de SiO_2 produzidos por oxidação térmica úmida pirogênica do silício [2], numa avaliação preliminar das possibilidades de utilização desse processo de oxidação para a confecção do dielétrico de porta em estruturas MOS.

Os parâmetros cinéticos examinados foram as constantes linear $\frac{B}{A}$ e parabólica B (com as respectivas energias de ativação) de modelo de Deal e Grove [3] para a oxidação térmica do Si.

Os parâmetros elétricos estudados foram as densidades de carga fixa no óxido (Q_f), carga móvel no óxido (Q_m), carga capturada na interface (Q_{it}), os parâmetros de geração - recombinação (τ_g e S) e o campo de ruptura do óxido (E_{rup}), por serem de interesse para a caracterização de dispositivos e para o controle do processo de fabricação.

1.2 - Características Físicas do Si e do SiO₂

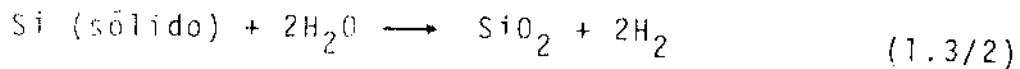
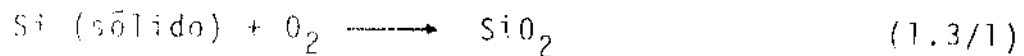
O silício elementar é um semimetal quebradiço, de cor cinza, com ponto de fusão de 1420°C e ponto de ebulição 2600°C, apresentando estrutura cristalina idêntica à do diamante [4]. É inerte à temperatura ambiente, reagindo à temperaturas mais elevadas com todos os halogêneos (formando Tetrahaletos), com o nitrogênio (formando Si₃N₄) e com o oxigênio (formando o SiO₂) [5].

O dióxido de silício (SiO₂) ou sílica ocorre na forma de sólido com estrutura tridimensional, algumas vezes apresentando arranjos atômicos semelhantes ao do diamante. A sílica se funde a 1710°C e, ao ser resfriada solidifica-se como um material vítreo e não como um sólido cristalino. O quartzo fundido é constituído por tetraedros de SiO₄ ligados pelos vértices num arranjo tridimensional desordenado [1], é termicamente estável e quimicamente inerte para com todas as substâncias (exceto HF, F₂ e álcalis quentes). O quartzo fundido é um excelente isolante elétrico ($\rho \approx 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ [1]), possui um coeficiente de expansão térmica muito pequeno, é transparente à luz ultravioleta e, quando esticado em fibras, exibe propriedades elásticas excelentes.

1.3 - Oxidação Térmica do Silício

A oxidação térmica é realizada num reator, vide Figura 1.1, constituído por um tubo de quartzo, com aquecimento resistivo, no interior do qual são colocadas as lâminas de Si. A espécie oxidante, em fase gasosa, flui através do reator, entrando em contato com as lâminas de Si ali previamente colocadas. O dióxido de silício assim constituído apresenta uma estrutura semelhante à do quartzo fundido.

A oxidação térmica do Si pode ocorrer segundo as seguintes reações [6]:



Usualmente, emprega-se para a produção do óxido de porta em dispositivos MOS o processo de oxidação térmica com oxigênio seco [7].

Uma alternativa potencialmente interessante, executada a temperaturas mais baixas e com menores tempos de oxidação, é encontrada no processo de oxidação térmica úmida pirogênica do Si [2]. Esse processo é realizado pela injeção simultânea de O_2 e H_2 no reator, produzindo-se vapor d'água, o qual atua como agente oxidante, sob condições mais limpas e controladas [8].

O processo de oxidação térmica do silício [6] é distinto daquele, em geral, verificado nos metais. A reação de oxidação ocorre na interface $\text{SiO}_2\text{-Si}$, sendo o fluxo de átomos do oxidante efetuado através do óxido, até a interface. O processo pode ser dividido em três estágios:

i) Transporte de átomos do oxidante até a superfície externa da camada de óxido (já existente) onde reagem ou são adsorvidos.

ii) Difusão dos átomos do oxidante através da camada de óxido até a superfície do silício.

iii) Reação na superfície do silício, constituindo uma nova camada de SiO_2 .

Admitindo condições de regime permanente para os fluxos acima, Deal e Grove [3] desenvolveram uma relação matemática geral para a oxidação térmica do Si:

$$X_{\text{ox}}^2 + AX_{\text{ox}} = B(t_{\text{ox}} + \tau) \quad (1.3/3)$$

sendo

$$\tau \equiv (x_i^2 + Ax_i)/B \quad (1.3/4)$$

correspondente a um desvio na coordenada de tempo associada à presença de uma camada inicial de óxido x_i .

X_{ox} = espessura do óxido

(O termo x_i incluído na expressão (1.3/4) representa também a espessura da camada de óxido crescida antes que as aproximações envolvidas na formulação de Deal e Grove sejam válidas [3]. A rápida formação dessa camada inicial de óxido estaria associada a mecanismos envolvendo campos e cargas espaciais no interior da camada de óxido [6]).

Resolvendo-se a equação (1.3/3) obtém-se

$$\frac{X_{\text{ox}}}{A/2} = \left[1 + \frac{t_{\text{ox}} + \tau}{A^2/4B} \right]^{1/2} - 1 \quad (1.3/5)$$

Para tempos relativamente grandes, ou seja, $t_{\text{ox}} \gg \frac{A^2}{4B}$

e $t \gg \tau$ a expressão (1.3/5) reduz-se à forma parabólica

$$\frac{x_{ox}}{A/2} \approx \frac{t_{ox}^{1/2}}{A^2/4B} \quad \text{ou} \quad x_{ox}^2 = B t_{ox} \quad (1.3/6) \quad \text{sendo o coeficiente } B \text{ denominado constante parabólica.}$$

Por outro lado, para tempos de oxidação relativamente pequenos, isto é, para $t \ll A^2/4B$, tem-se, da expressão (1.3/5),

$$\frac{x_{ox}}{A/2} \approx \frac{1}{2} - \frac{t_{ox} + \tau}{A^2/4B} \quad \text{ou} \quad x_{ox} \approx \frac{B}{A} (t_{ox} + \tau) \quad (1.3/7)$$

e o coeficiente B/A é chamado constante linear.

As constantes cinéticas B e B/A são funções da temperatura de oxidação, da orientação cristalina do substrato e da composição da atmosfera oxidante [3].

É importante observar que durante o processo de oxidação térmica do Si, verifica-se uma redistribuição das impurezas dopantes presentes no substrato [9], ocorrendo um empilhamento de átomos de fósforo (dopante N) e uma depleção dos átomos de boro (dopante P), por exemplo. Essa redistribuição é levada em conta, na determinação dos parâmetros elétricos de interesse, pela introdução de um valor efetivo para a concentração de impurezas no substrato, após a oxidação.

1.4 - Cargas no Óxido e Propriedades da Interface $\text{SiO}_2\text{-Si}$

Nesta seção e na seguinte é efetuada uma breve exposição sobre as distribuições de carga no óxido, propriedades da interface $\text{SiO}_2\text{-Si}$ e acerca da estrutura MOS utilizada nesta investigação. Descrições pormenorizadas do sistema $\text{SiO}_2\text{-Si}$, assim como da estrutura MOS são encontradas na refs. [6] e [10].

Disponíveis em português, encontram-se os excelentes trabalhos de N.F. Gonçalves [11] e L.C. Kretly [12], onde esses tópicos são exaustiva e didaticamente desenvolvidos.

Em geral, quatro tipos de cargas [13] estão associados à estruturas de silício termicamente oxidadas, vide Figura 1.2, sendo suas características principais abaixo apresentadas:

i) Carga fixa no óxido (Q_f) - É sempre positiva, estável, dependente da orientação cristalina no substrato, localizada a menos de 3,0nm da interface com o silício e distribuída espacialmente na região de transição SiO_2-Si . É afetada pela temperatura de oxidação [15] e pelas condições de recozimento do óxido [15,16]. Sua existência está provavelmente ligada à presença de átomos de silício em excesso [16], devida à oxidação incompleta, ou à existência de compostos intermediários da reação de oxidação, produzidos durante a formação da região de transição [17].

ii) Carga móvel no óxido (Q_m) - Constituída, na maior parte dos casos, por íons alcalinos (Na^+ , em especial) [18], introduzidos na lâmina durante o processamento ou manipulação. Em geral encontra-se, inicialmente, na região vizinha à superfície exterior do óxido [13].

iii) Carga capturada na interface (Q_{it}) - Distribuição de cargas positivas ou negativas, causadas por defeitos estruturais, defeitos induzidos pela oxidação ou pela presença de impurezas metálicas [13] e usualmente associada a átomos de silício com ligações covalentes não-saturadas [17]. Essa distribuição de cargas pode variar em função do potencial de superfície do silício e depende da orientação cristalina do substrato e das condições de recozimento do óxido [19].

iv) Carga capturada no óxido (Q_{ot}) - Distribuição de carga positiva ou negativa, constituída por lacunas ou elétrons capturados no corpo do óxido. A captura é decorrente da gera-

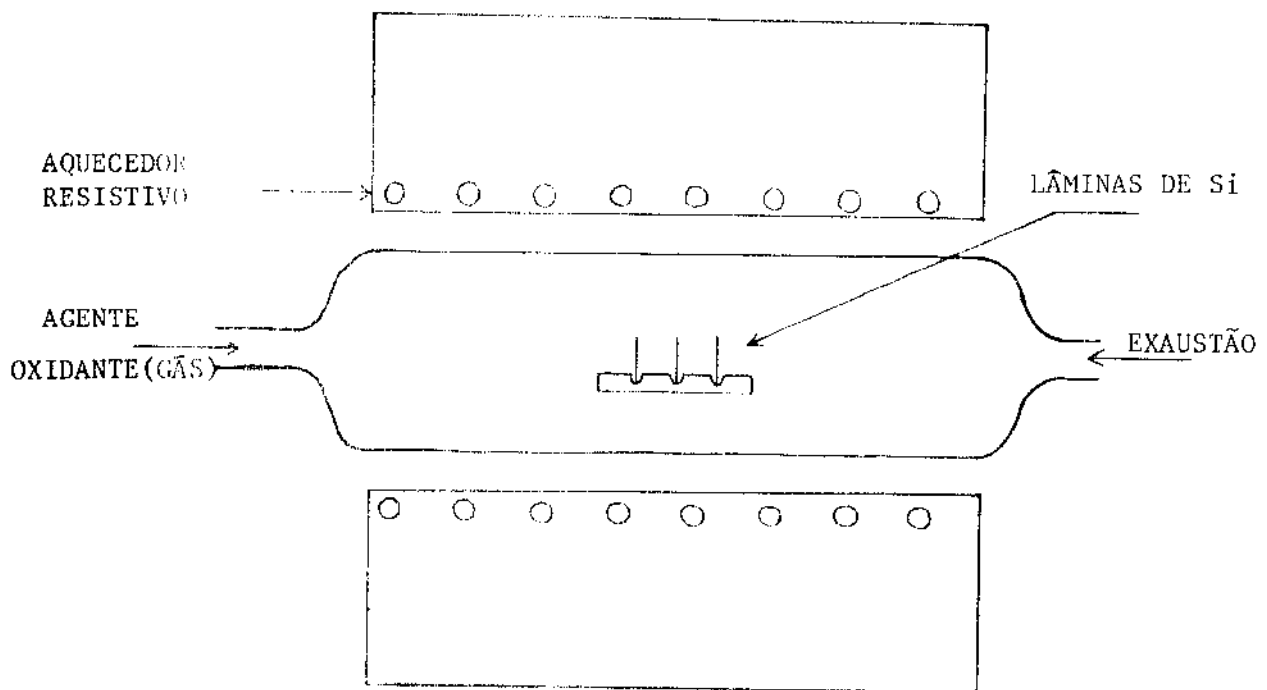


Figura 1.1 - Reator para oxidação Térmica do Silício

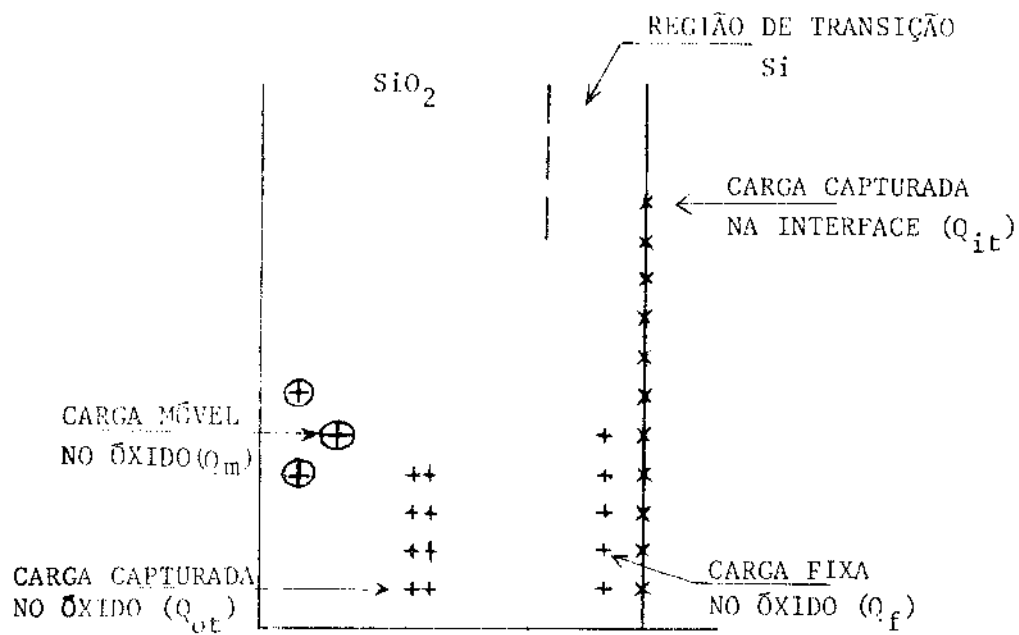


Figura 1.2 - Distribuição espacial (esquemática) das cargas localizadas no óxido e na interface óxido-silício

ção de pares elétron-lacuna por radiações ionizantes ou da injeção de portadores por avalanche [13,20].

Parâmetros de geração-recombinação- Os processos de geração-recombinação num semiconductor [21] são descritos por parâmetros tais como o tempo de geração τ_g e a velocidade de recombinação de superfície S [11], os quais se associam à tendência de retorno ao equilíbrio térmico, apresentada por cristais eventualmente retirados desse equilíbrio. Semicondutores como o Si, por não apresentarem o ponto de mínimo de banda de condução e o ponto de máximo da banda de valência para um mesmo valor de vetor momento, têm como principal mecanismo de recombinação a recombinação através de estados intermediários [10], situados no interior da banda proibida do semiconductor. Configura-se assim uma significativa dependência dos parâmetros τ_g e S com o número de defeitos no corpo e na superfície do semiconductor. Tais parâmetros podem ser empregados na avaliação da qualidade do substrato e da interface óxido-silício [11].

1.5 - A Estrutura MOS

A determinação das diversas distribuições de cargas no óxido e na interface óxido-silício, dos parâmetros de geração-recombinação [11] no corpo do semiconductor e na interface, assim como o campo de ruptura do óxido é usualmente efetuada com emprego de capacitores MOS. A descrição dessa estrutura, abaixo apresentada, segue de forma sucinta a abordagem desenvolvida por Sze [10].

O capacitor MOS ideal, mostrado na Figura 1.3 apresenta as seguintes características: não possui cargas elétricas em seu interior e a interface óxido-silício é livre de defeitos. Não existe diferença de energia entre a função-trabalho do metal ϕ_M e a função-trabalho do semiconductor.

A Figura 1.4 mostra os diagramas de bandas de energia para capacitores MOS com substratos tipo p e N, quando a tensão aplicada é zero.

sendo,

$\phi_M \equiv$ função-trabalho do metal

$\chi \equiv$ afinidade eletrônica do semiconductor

$\chi_0 \equiv$ afinidade eletrônica do óxido

$E_g \equiv$ largura da banda proibida do semiconductor

$\phi_{MO} \equiv$ barreira de potencial entre o metal e o óxido

$\phi_F \equiv$ diferença de potencial entre o nível de Fermi no semiconductor e o nível intrínseco E_i .

Essa estrutura possui as seguintes características:

i) Para a tensão aplicada $V = 0$, a diferença de funções-trabalho entre o metal e o semiconductor é nula, ou seja (Figura 1.4)

$$\phi_{MS} = \phi_M - \left(\chi + \frac{E_g}{2q} \pm \phi_F \right) = 0 \quad (1.5/1)$$

onde, para o silício,

$$E_g = E_g(T) = \begin{cases} 1,165 - 5 \times 10^{-7} T^2 & (T < 300K) \\ 1,205 - 2,829 \times 10^{-4} T & (T > 300K) \end{cases} \quad (1.5/2)$$

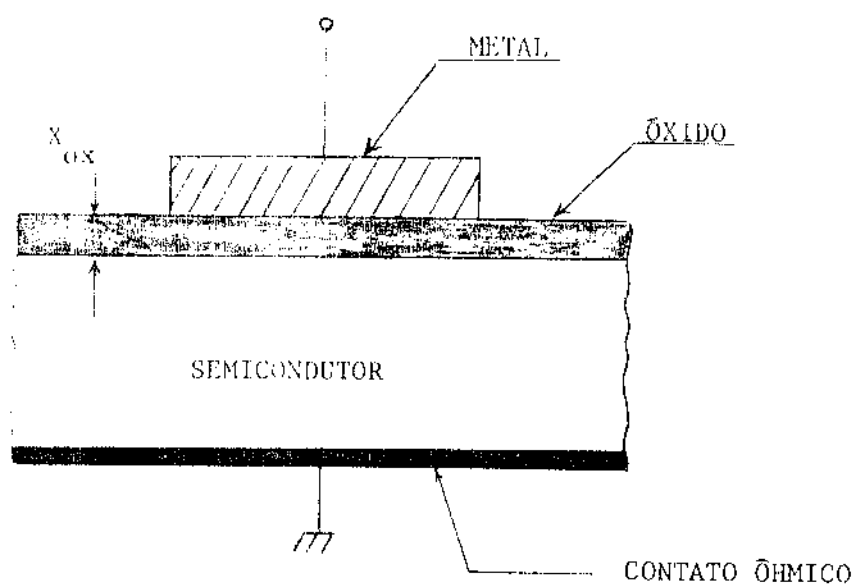


Figura 1.3 - O Capacitor MOS

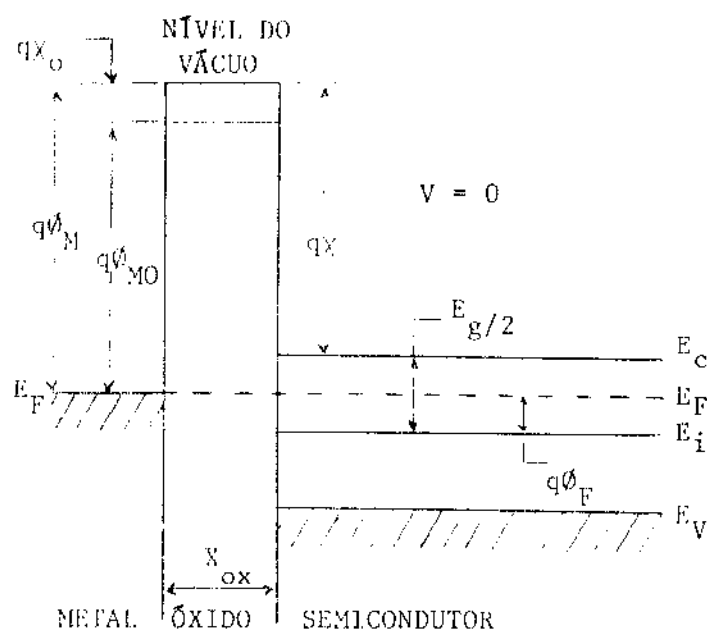


Figura 1.4.a - Diagrama de bandas para a estrutura MOS ideal - Semicondutor tipo N

$$\phi_F = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_{A,D}}{n_i} \quad (1.5/3)$$

e

$$n_i = n_i(T) = 7,085 \times 10^{15} T^{3/2} \exp [-E_g/2kT] \quad (1.5/4)$$

(os sinais +, - na expressão (1.5/1) acima correspondem, respectivamente a substratos tipo P e tipo N).

ii) Em quaisquer condições de polarização as únicas distribuições de carga existentes na estrutura são as encontradas no semiconductor e aquelas, de mesma magnitude e sinal contrário, localizadas no eletrodo metálico, junto à interface metal-óxido.

iii) Não há transporte de cargas através do óxido sob condições de polarização DC, ou seja, a resistividade do óxido é infinita.

Ao polarizar-se o capacitor MOS positiva ou negativamente, verifica-se um encurvamento de bandas de energia para cima ou para baixo. Na Figura 1.5 é mostrado o diagrama de bandas de um capacitor MOS polarizado com $V > 0$ (substrato tipo P).

É possível identificar as seguintes regiões de potencial de superfície:

$\phi_s < 0$ - acumulação (encurvamento de bandas para cima)

$\phi_s = 0$ - condição de banda plana

$\phi_F > \phi_s > 0$ - depleção (encurvamento de bandas para baixo)

$\phi_s = \phi_F$ - a concentração de superfície é igual à concentração intrínseca

$\phi_s > \phi_F$ - inversão (encurvamento de bandas para baixo)

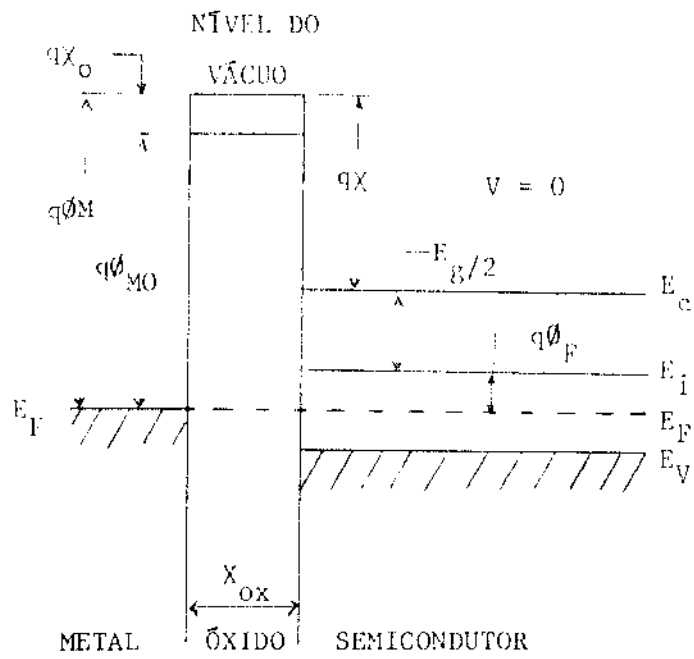


Figura 1.4.b - Diagrama de bandas para a estrutura MOS ideal - Semicondutor P

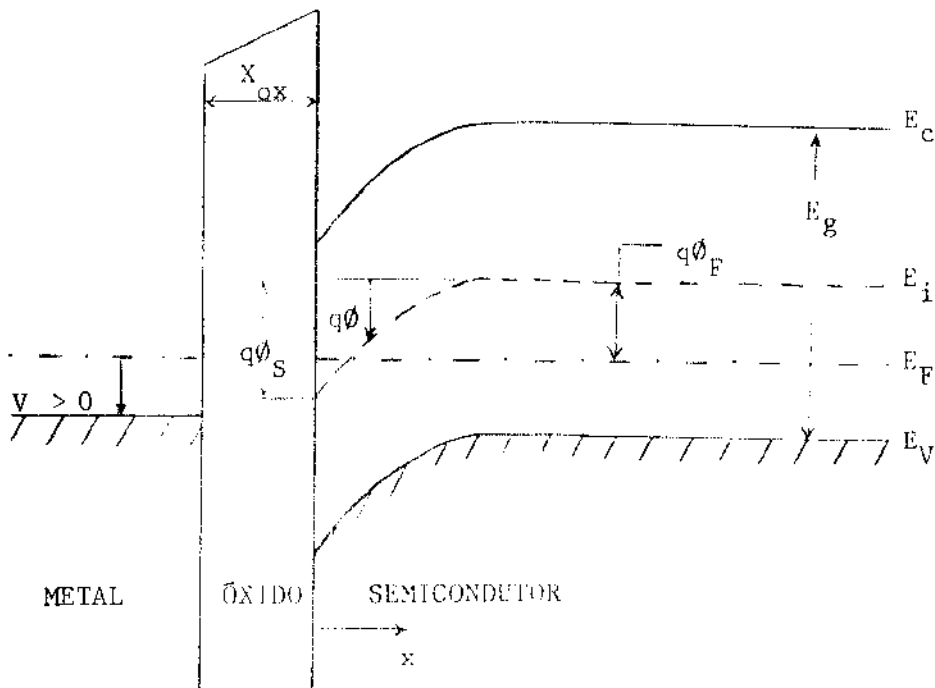


Figura 1.5 - Diagrama de bandas para a estrutura MOS com tensão de polarização aplicada

A capacitância incremental da estrutura MOS ideal é constituída pela capacitância do óxido C_{ox} e a capacitância da região de carga espacial do semiconductor, C_D .

Na condição de banda plana ($\phi_s=0$) tem-se,

$$C_D(\text{banda plana}) = \frac{C_s q^2 N_{A,D}}{kT}^{1/2} \quad (1.5/5)$$

Como a capacitância total C , do sistema é dada pela combinação série da capacitância do óxido C_{ox} e a capacitância C_D , então, para a condição de banda plana tem-se

$$C = C_{FB} = \frac{C_{ox} \cdot A_p}{X_{ox} + \frac{C_{ox}}{C_s} \left(\frac{kT C_s}{N_{A,D} q^2} \right)^{1/2}} \quad (1.5/6)$$

onde $A \equiv$ área do dispositivo

A capacitância da estrutura MOS é função da tensão aplicada, na Figura 1.6 são mostradas curvas $C \times V$ típicas. A diferença entre as características $C(\text{alta-frequência}) \times V$ e $C(\text{baixa-frequência}) \times V$ decorre do fato de que os portadores minoritários não conseguem acompanhar o sinal de alta-frequência ($f > 5\text{Hz}$); [22].

A diferença entre as funções-trabalho do metal e do semiconductor, bem como as diversas distribuições de cargas no óxido e na interface óxido-semiconductor contribuem para que a característica $C \times V$ da estrutura MOS real apresente desvios em relação à característica determinada para o capacitor MOS ideal [10].

A comparação entre características $C \times V$ experimentais e curvas teóricas calculadas para estruturas ideais possibilita a determinação das magnitudes das diversas distribuições de cargas presentes na estrutura MOS [6,10], enquanto os

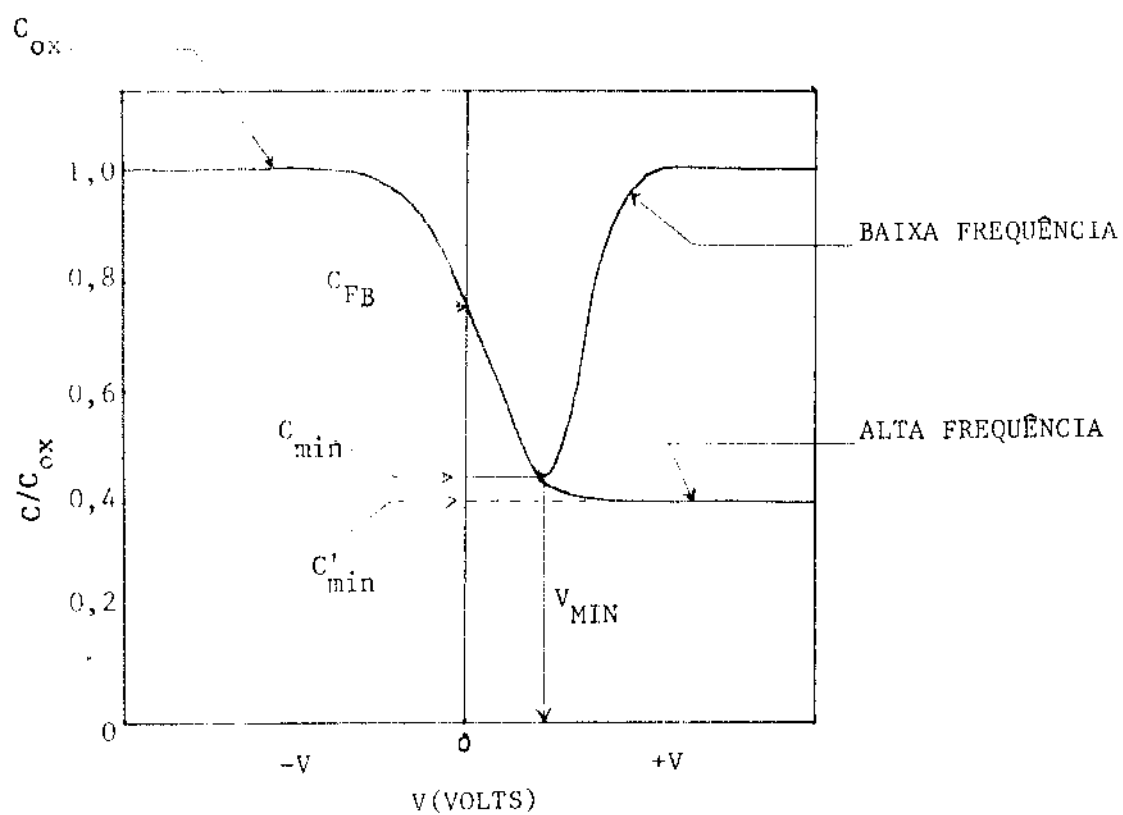


Figura 1.6 - Curvas $C \times V$ para a estrutura MOS

parâmetros de geração-recombinação podem ser determinados pela avaliação da variação da capacitância total da estrutura MOS a p_{ós} a aplicação de um transitório de polarização, até que o sis tema retorne à condição de equilíbrio [23] |.

1.6 - Referências Bibliográficas

- | 01| Wolf, H. - "Semiconductors" - Wiley-Interscience, New York, 1^a edição, 1971
- | 02| McLouski, R.M. - "Open Tube Steam Oxidation Techniques Using the Direct Combination of Hydrogen and Oxygen Gases" Trabalho nº 177 do "Fall meeting of the Electrochemical Society", Chicago, Ill. Oct. 15-20, 1967
- | 03| Deal, B.E. e Grove, A.S. - "General Relationship for The Thermal Oxidation of Silicon" - Journal of Applied Physics 36, 3770 (1965)
- | 04| Pauling, L. - "Química Geral" - Vol. 2 - 1^a edição - Ao Livro Técnico - RJ - 1969
- | 05| Mahan, B.H. - "Química, um curso universitário" - 2^a edição Edgar Blücher - SP - 1978
- | 06| Grove, A.S. - "Physics and Technology of Semiconductor Devices" - 1^a edição - John Wiley, New York, 1967
- | 07| Penney, W.M. e Lau, L.(ed) - "MOS Integrated Circuits" - 1^a edição - Van Nostrand Reinhold - New York, 1972.
- | 08| Deal, B.E. - "Thermal Oxidation Kinetics of Silicon in Pyrogenic H₂O and 5% HCl/H₂O Mixtures" - Journal of the Electrochemical Society 125, 576 (1978)
- | 09| Deal, B.E. et al. - "Observation of Impurity Redistribution During Thermal Oxidation of Silicon Using the MOS Structure" Journal of the Electrochemical Society 112, 308 (1965)

- [10] Sze, S.M. - "Physics of Semiconductor Devices" - 1ª edição John Wiley, New York, 1969
- [11] Gonçalves, N.F. - "Estudo Teórico-Experimental do Sistema $S_i-S_iO_2$ Utilizando Capacitores MOS" - Dissertação de Mestrado - EPUSP - São Paulo - 1978
- [12] Kretly, L.C. - "Medidas Elétricas em Dispositivos Semicondutores" - Dissertação de Mestrado - FEC-UNICAMP - Campinas - SP - 1978
- [13] Deal, B.E. - "Standardized Terminology for Oxide Charges Associated with Thermally Oxidized Silicon" - IEEE Transactions on Electron Devices - ED-27, 606 (1980)
- [14] Deal, B.E. et al. - "The Oxidation of Silicon in Dry Oxygen and Steam" - Journal of the Electrochemical Society 110, 527 (1963)
- [15] Deal, B.E. et al. - "Characteristics of the Surface-State Charge (Q_{ss}) of Thermally Oxidized Silicon" - Journal of the Electrochemical Society 114, 266 (1967)
- [16] Deal, B.E. - "The Current Understanding of Charges in the Thermally Oxidized Silicon Structure" - Journal of the Electrochemical Society 121, 1980 (1974)
- [17] Raider, S.I. e Berman, A. - "On the Nature of Fixed Oxide Charge", *ibid*, 125, 629 (1978)
- [18] Yon, E. et al. - "Sodium Distribution in Thermal Oxide on Silicon by Radiochemical and MOS Analysis" - IEEE Transactions on Electron Devices ED-13, 276 (1966)
- [19] Montillo, F. e Balk, P. - "High Temperature Annealing of Oxidized Silicon Surfaces" - Journal of the Electrochemical Society 118, 1463 (1971).

- [20] Snow, E.H. et al. - "Effects of Ionizing Radiation on Oxidized Silicon Surfaces and Planar Devices" - Proceeding of the IEEE, 55, 1168 (1967)
- [21] Schroeder, D.K. - "The Concept of Generation and Recombination Lifetimes in Semiconductors" - IEEE Transactions on Electron Devices, ED-29, 1336 (1982)
- [22] Hofstein, S.R. e Warfield, G. - "Physical Limitations on the Frequency Response of a Semiconductor Surface Inversion Layer" - Solid State Electronics 8, 321 (1965)
- [23] Schroeder, D.K. e Guldberg, J. - "Interpretation of Surface and Bulk Effects Using the Pulsed MIS Capacitor", ibid, 14, 1285 (1971)

II - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 - Introdução

Neste capítulo são descritos os procedimentos adotados para a determinação de parâmetros cinéticos da oxidação térmica pirogênica do Si e para a caracterização elétrica do SiO_2 e da interface SiO_2 - Si. Apresentam-se as etapas de processo executadas para a produção dos filmes de SiO_2 e para a construção dos dispositivos de teste utilizados na caracterização elétrica. Os procedimentos de análise das características experimentais obtidas são também aqui apresentados.

2.2 - Cinética da Oxidação

2.2.1 - Verificação da dependência da taxa de oxidação do silício com o tipo e concentração de dopantes no substrato.

Foram utilizadas lâminas de silício, com orientação cristalina $\langle 100 \rangle$, tipo N (resistividades entre 0,02 e 10 $\Omega \cdot \text{cm}$) e tipo P (resistividades entre 0,01 e 0,05 $\Omega \cdot \text{cm}$), polidas.

Aos procedimentos de limpeza iniciais [1] (remoção de resíduos orgânicos e inorgânicos) seguiu-se uma etapa de oxida-

ção* pirogênica das lâminas, a 950°C, por 20' com os seguintes fluxos de gases:

fluxo de H_2 = 0,45 l/min

fluxo de O_2 = 1,00 l/min

Processaram-se 4 lâminas por vez, todas com o mesmo tipo de dopante (N ou P).

A espessura de cada filme de óxido produzido foi de terminada por elipsometria [2], utilizando o elipsômetro GAERTNER II, com laser de He-Ne.

2.2.2 - Determinação de parâmetros cinéticos

Empregaram-se lâminas de silício tipo N, <100>, com resistividades entre 4,0 e 6,0 Ω .cm.

O processo de oxidação foi realizado às temperaturas de 950°C, 1050°C e 1150°C, por intervalos de tempo de 0,25 horas a 4,00 horas. Os fluxos de gases adotados foram:

fluxo de H_2 = 0,45 l/min

fluxo de O_2 = 1,00 l/min

foi processada uma lâmina por vez, a qual era rapidamente retirada do forno, ao término do período de oxidação especificado. Observou-se um intervalo de duas horas (mantidos os fluxos de gases) entre oxidações consecutivas, de modo a garantir a reprodutibilidade do processo. As medidas de espessura do óxido foram realizadas por elipsometria (utilizando o sistema mencionado em 2.2.1). Também foram efetuadas medidas de espessura com um perfilômetro [2] TALYSTEP mod. 112-1037 da Taylor-Hobson.

* Observação: Todos os processos de oxidação realizados neste trabalho foram executados em forno constituído por um tubo de quartzo, com aquecimento resistivo, sistema de gases e controlador de temperatura, modelo MB71 da Thermco.

A avaliação dos resultados obtidos foi efetuada considerando-se a relação matemática geral para a oxidação térmica dos silício [3]:

$$X_{ox}^2 + A X_{ox} = B (t_{ox} + \tau) \quad (2.2.2/1)$$

$B \equiv$ constante parabólica

$\frac{B}{A} \equiv$ constante linear

$$\tau = \frac{x_i^2 + A x_i}{B} \quad (2.2.2/2) \text{ onde } x_i \equiv \text{espessura inicial do \u00f3xido}$$

A determinação de x_i foi efetuada por meio de uma extrapolação da característica $X_{ox} \times t_{ox}$ (em escala linear) para a temperatura de 950°C [3].

As constantes B e A , para cada temperatura de oxidação foram obtidas a partir de uma parametrização da relação geral [3,4], plotando-se a espessura do \u00f3xido X_{ox} em função de $\frac{t_{ox} + \tau}{X_{ox}}$ onde t \u00e9 o tempo de oxidação e τ o fator de correção apresentado em (2.2.2/2).

Os valores de τ foram determinados a partir da extrapolação das curvas $X_{ox} \times t_{ox}$ para cada temperatura, utilizando o valor de x_i previamente determinado.

Para cada temperatura de teste foi ajustada uma reta de regressão \u00e0 distribuição de pontos do gr\u00e1fico $X_{ox} \times \frac{t_{ox} + \tau}{X_{ox}}$, sendo a inclinação dessa reta igual a B e a interseção da reta com o eixo das ordenadas igual a $-A$.

A depend\u00eancia do processo de oxidação com a temperatura foi considerada pela determina\u00e7\u00e3o de energias de ativa\u00e7\u00e3o para as constantes cin\u00e9ticas B e $\frac{B}{A}$. Admitiu-se uma depend\u00eancia t\u00e9rmica exponencial do tipo:

$$B = C_1 e^{-E_1/kT} \quad (2.2.2/3) \quad \frac{B}{A} = C_2 e^{-E_2/kT} \quad (2.2.2/4)$$

$k \equiv$ constante de Boltzmann

$T \equiv$ temperatura (°K)

Traçaram-se gráficos de Arrhenius, para $\log B \times 1/T$ e $\log \frac{B}{A} \times \frac{1}{T}$, calculando-se retas de regressão para os pontos obtidos. A inclinação de cada reta forneceu a energia de ativação e a interseção com o eixo vertical indicou a constante pre-exponencial correspondente.

2.3 - Construção dos Dispositivos de Teste

Os ensaios para caracterização elétrica foram realizados com capacitores MOS produzidos com filmes de S_iO_2 de espessura semelhante à utilizada para o óxido de porta (~100nm) nos transistores PMOS produzidos no LED.

As condições de oxidação (fluxos de gases, temperatura e tempo de oxidação) foram especificadas a partir das seguintes premissas:

i) Fluxo de gases

Empregaram-se os mesmos fluxos ($H_2 = 0,45 \text{ l/min}$ e $O_2 = 1,00 \text{ l/min}$) adotados no laboratório para a produção do óxido de campo, de modo a prevenir riscos de explosão decorrentes da presença de hidrogênio a alta temperatura na boca do forno, quando a proporção de H_2 para O_2 é próxima à estequiométrica (2:1).

ii) Temperatura e tempo de oxidação

Escolheu-se uma temperatura de oxidação tão baixa quanto possível, de modo a permitir um controle razoável da espessura do filme de óxido produzido (para óxidos de 100nm são comuns tempos de oxidação inferiores a 5 minutos, quando as temperaturas supera os 1000°C, dificultando a reprodutibilidade do processo). A temperatura escolhida foi a de 950°C e o

tempo de oxidação necessário para a obtenção de filmes de 100,0 nm sob essas condições de temperatura e fluxo de gases, determinado experimentalmente, foi de ~20 minutos.

Os capacitores foram construídos a partir de lâminas de silício tipo N. <100>, com resistividade de 4 a 6 Ω cm, segundo o procedimento:

1) Limpeza inicial [1] - remoção de resíduos orgânicos e inorgânicos

2) Oxidação pirogênica

fluxo de gases: H_2 - 0,45 ℓ /min, O_2 - 1,0 ℓ /min

temperatura: 950°C

tempo de oxidação: boca de forno - 5 minutos

transporte - 5 minutos

patamar -20 minutos

3) Recozimento

Nitrogênio seco - tempo de 15 minutos - temperatura: 950°C

fluxo: 1 ℓ /min

(Utilizado para reduzir a densidade de carga fixa no óxido a partir da redistribuição do oxigênio em seu interior [5]).

Remoção da amostra - transporte - 5 minutos

- boca de forno - 5 minutos

4) Deposição de alumínio - camada de aproximadamente 1 μ m de espessura depositada sobre o óxido, com o emprego de um evaporador de feixe eletrônico.

5) Fotolitografia da metalização [1]

A etapa de fotolitografia foi realizada empregando-se u'a máscara de testes (máscara DIH026) para processo MOS disponível no laboratório, a qual possui um conjunto de capacitores MOS retangulares, com as seguintes características:

Eletrodos de contato ("pads") - 100 x 100 μ m (todas as estruturas)

Estrutura	Dimensões aprox. do eletrodo de porta	Observações
a	1000 x 1000 μm	sem anel de guarda
b	500 x 500 μm	com anel de guarda
c	300 x 300 μm	sem anel de guarda
d	500 x 500 μm	sem anel de guarda

6) Sinterização*

Recozimento em N_2 seco a 450°C por 30 minutos
fluxo de N_2 - 1,0 l/min

Etapas adicionais - nas LS796 e LS795 foi realizada uma difusão de fósforo no fundo da lâmina, para melhorar o contato com o substrato, sendo que na LS795 metalizou-se também o fundo da lâmina após a difusão de fósforo.

Não foi incluído nenhum procedimento de passivação de cargas móveis (camada de fosforosilicato[6] ou oxidação em atmosfera clorada[7]) para que se avaliassem as condições de contaminação do sistema de oxidação. Em caso de necessidade, procedimentos de passivação poderiam ser introduzidos em etapas posteriores.

* Observação - A etapa de sinterização foi executada em um forno provido de Tubo de quartzo, aquecimento resistivo, controlador de temperatura e quadro de gases desenvolvido no LED.

- O quadro 2.1 apresenta um resumo das etapas de construção de capacitores MOS utilizados neste estudo.

QUADRO 2.1 - Processo de construção dos dispositivos de teste			
Etapa	Instrução	Observações	IEP11
0100	Limpeza inicial	Banhos sucessivos em solução de H_2SO_4/H_2O ; HF/H_2O ; $H_2O/H_2O_2/NH_4OH$; $H_2O/H_2O_2/HCl$ intercalados por lavagens com H_2O .	LP 015
0200	Oxidação inicial	● Pirogênica, 1083°C, 150' O_2 - 1ℓ/min H_2 -0,45ℓ/min espessura = 0,8μm	OX 007
0300	Remoção do óxido das costas da lâmina (proteção da face polida com cera)	● solução de HF/H_2O remoção da cera com C_2HCl_3	
0400	Limpeza	● soluções de $H_2O/H_2O_2/NH_4OH$ e $H_2O/H_2O_2/HCl$, intercalados por lavagens com H_2O	LP 004
0500	Deposição de fósforo	● 1050°C, 30', fonte líquida ($POCl_3$)	DF 015
0600	Penetração de fósforo	● 1000°C, 30' O_2 -1 ℓ/min (úmido)	DF 016
0700	Remoção de óxido	● solução de HF/H_2O	
0800	Limpeza	● vide 0400	LP 004
0900	Oxidação de porta	pirogênica, 950°C, 20' O_2 - 1 ℓ/min, H_2 -0,45ℓ/min espessura = 100,0nm	
1000	Recozimento	950°C, 15', N_2 - 1ℓ/min	
1100	Deposição de alumínio	pressão - 5×10^{-7} Torr espessura = 1μm	EV 002

Etapa	Instrução	Observações	IEP 1
1200	Fotolitografia do alumínio	aplicação de fotoresiste (AZ 1350) Exposição UV Remoção do Alumínio Remoção do Fotoresiste	FL 007 FL 004 FL 009 FL 010
1300	Sinterização	450°C, 30' N ₂ - 1ℓ/min	DF 008

- - observação - As etapas de 0200 a 0800 foram empregadas para melhorar as condições de contato de substrato.

2.4 - Medidas de Espessura do Óxido de Porta

A avaliação da espessura dos filmes de SiO_2 (dielétrico de porta) utilizados nos capacitores MOS foi realizada através de medidas elipsométricas, executadas nas regiões da lâmina não cobertas pela camada metalizada (vide Figura 2.1). Em alguns casos (lâmina LS709, por exemplo) efetuou-se também uma remoção parcial do alumínio e do filme de óxido (Figura 2.2), para avaliar a espessura do filme dielétrico utilizando um perfilômetro TALYSTEP.

2.5 - Caracterização Elétrica do Óxido e da Interface $\text{SiO}_2 - \text{Si}$

Foram realizados diversos tipos de ensaios com os capacitores MOS construídos, os quais serão descritos a seguir. A identificação dos dispositivos em cada lâmina foi efetuada segundo a convenção mostrada na Figura 2.3, identificando-se a posição da pastilha na lâmina e a posição do dispositivo no interior da pastilha.

2.5.1 - Verificação do valor da constante dielétrica dos filmes de SiO_2 produzidos

A determinação da constante dielétrica dos filmes de óxido foi efetuada com o emprego de capacitores MOS, polarizados na condição de acumulação forte (de modo a que a capacitância medida fosse praticamente igual à capacitância do óxido), utilizando-se um medidor BOONTON 72B e a mesma montagem empregada para as medidas $C(\text{alta-frequência}) \times V$ (seção 2.5.2).

O valor de ϵ_{ox} foi calculado segundo a expressão

$$\epsilon_{\text{ox}} = \frac{C_{\text{ox}} X_{\text{ox}}}{A} \quad (2.5.1/1)$$

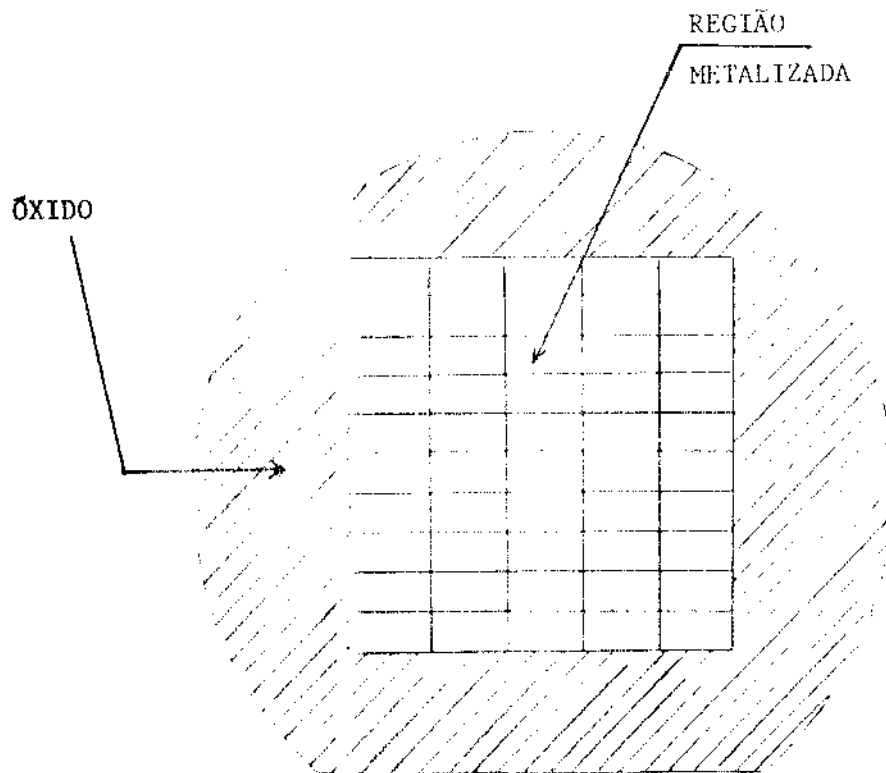


Figura 2.1 - Esboço da lâmina (região metalizada sobre o filme de óxido)

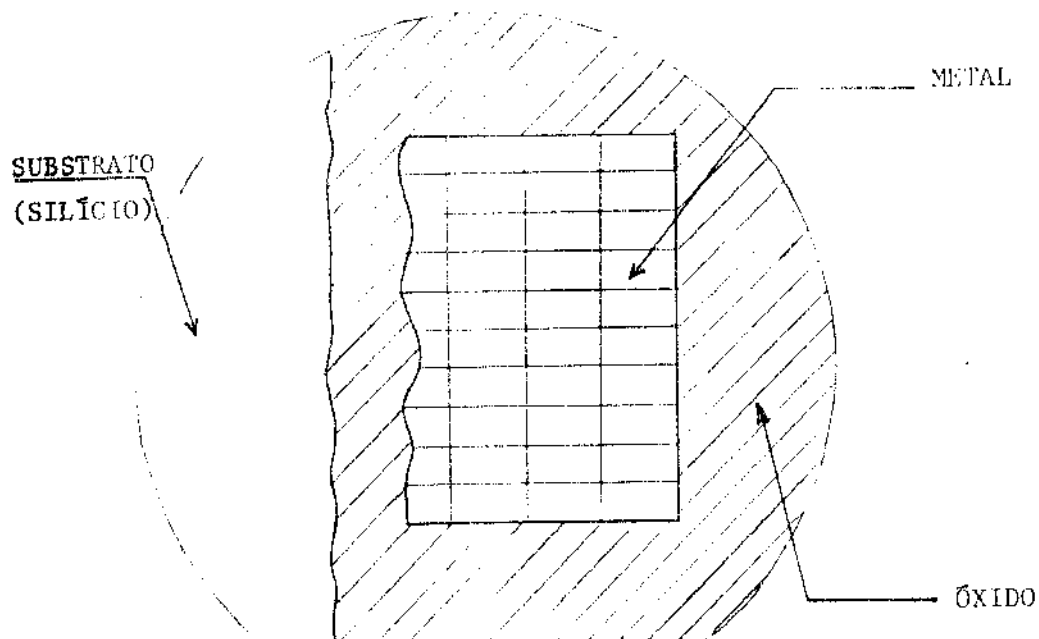


Figura 2.2 - Remoção parcial do óxido e da camada metalizada

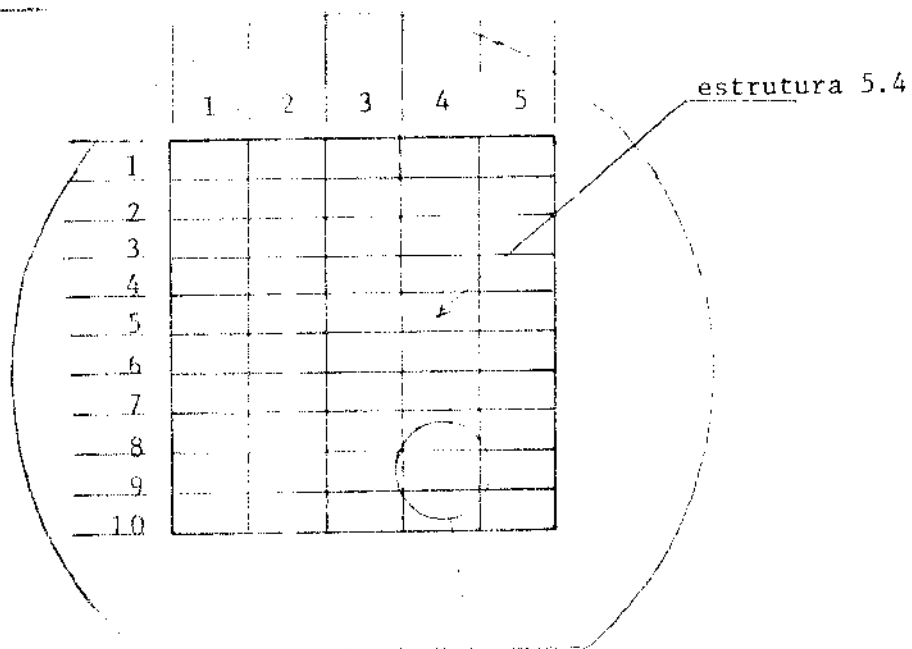


Figura 2.3.a - Localização das
pastilhas na
lâmina

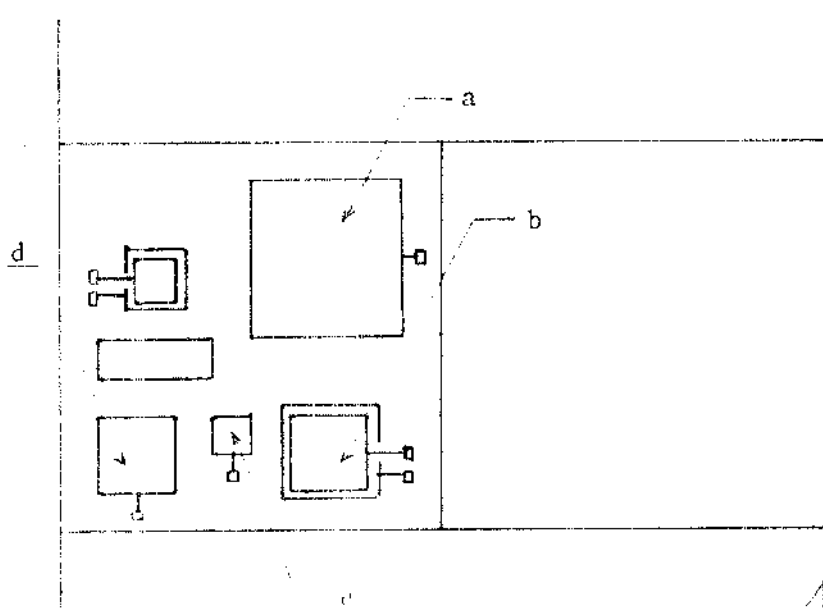


Figura 2.3.b - Estruturas de teste utilizadas na
pastilha

onde A_p - área do eletrodo de porta do capacitor, cujas dimensões foram estabelecidas com auxílio de um microscópio Leitz com ocular micrométrica.

C_{ox} - capacitância do óxido

x_{ox} - espessura do óxido, medida diretamente na lâmina de silício, por elipsometria (Laser de He-Ne) [2] e perfilometria (Talystep) [2].

Cumprir observar que existem métodos mais precisos [8], para a determinação de ϵ_{ox} . Tais procedimentos não foram adotados por não se dispor do instrumental adequado para executá-los.

2.5.2 - Determinação da densidade de cargas fixas no óxido

O procedimento adotado foi aquele introduzido por Terman [9] e extensivamente utilizado por Grove et al. [10], o método $C(\text{alta-frequência}) \times V$.

Nesse método, procura-se determinar a capacitância da estrutura MOS submetida a uma tensão de polarização em rampa, com amplitude suficiente para levar a estrutura desde a acumulação até a inversão. A taxa de variação da polarização é pequena o bastante para mantê-la em equilíbrio com os portadores minoritários. A medida de capacitância é efetuada com um medidor analógico convencional, cujo sinal de medida, de alta frequência (1MHz) é superposto à tensão de polarização. A frequência do sinal do capacitômetro é suficientemente elevada para que os portadores minoritários e os estados de interface não possam acompanhá-lo.

A característica $C \times V$ obtida experimentalmente, é comparada então a uma característica $C \times V$ teórica, calculada admitindo-se uma densidade de cargas fixas nula. O desvio entre as duas curvas, verificado para a condição de banda plana, é utilizado para a determinação de Q_f e N_f .

A característica $C(\text{alta-frequência}) \times V$ para cada dispositivo MOS, foi obtida utilizando a montagem apresentada na Figura 2.4.

A tensão de polarização (Triangular - $\frac{dV}{dt} = 65\text{mV/s}$ - Gerador HP3310A) à qual se sobrepunha o sinal do medidor de capacitâncias, era aplicada entre o eletrodo de porta e o substrato da amostra. A amostra era colocada num microposicionador de agulhas (Figura 2.5) encerrado numa caixa blindada, mantida às escuras. Procurou-se reduzir assim a influência de luz e campos elétricos externos sobre as estruturas em teste.

O capacitmetro utilizado foi o Boonton 72B, o qual aplica um sinal de medida senoidal de 15mV (RMS) de amplitude e $f = 1\text{MHz}$. Empregou-se também um medidor LCR - HP6332A, com sinal de medida senoidal de 70mV (RMS) de amplitude e $f = 100\text{KHz}$.

A densidade de carga fixa foi determinada por meio do seguinte procedimento de cálculo:

i) Determinação da concentração de impurezas efetiva (após a oxidação):

$$\text{A expressão } N_D = \frac{4}{q^2} \frac{e s k T}{w_F^2} \ln \frac{N_D}{n_i} \quad (2.5.2/1) \text{ é uti-}$$

lizada recursivamente, convergindo para o valor de N_D após algumas iterações, sendo w_F - largura máxima da região de depleção no semicondutor, expressa por:

$$w_F = \left| \frac{C_{ox}}{C_{min}} - 1 \right| \frac{\epsilon_s}{C_{ox}} \cdot A_p \quad (2.5.2/2)$$

onde C_{ox} = capacitância do óxido (valor da capacitância experimental na condição de forte acumulação).

C_{min} = capacitância mínima da característica $C(\text{alta-frequência}) \times V$ estando a tensão de polarização em equilíbrio com os portadores minoritários.

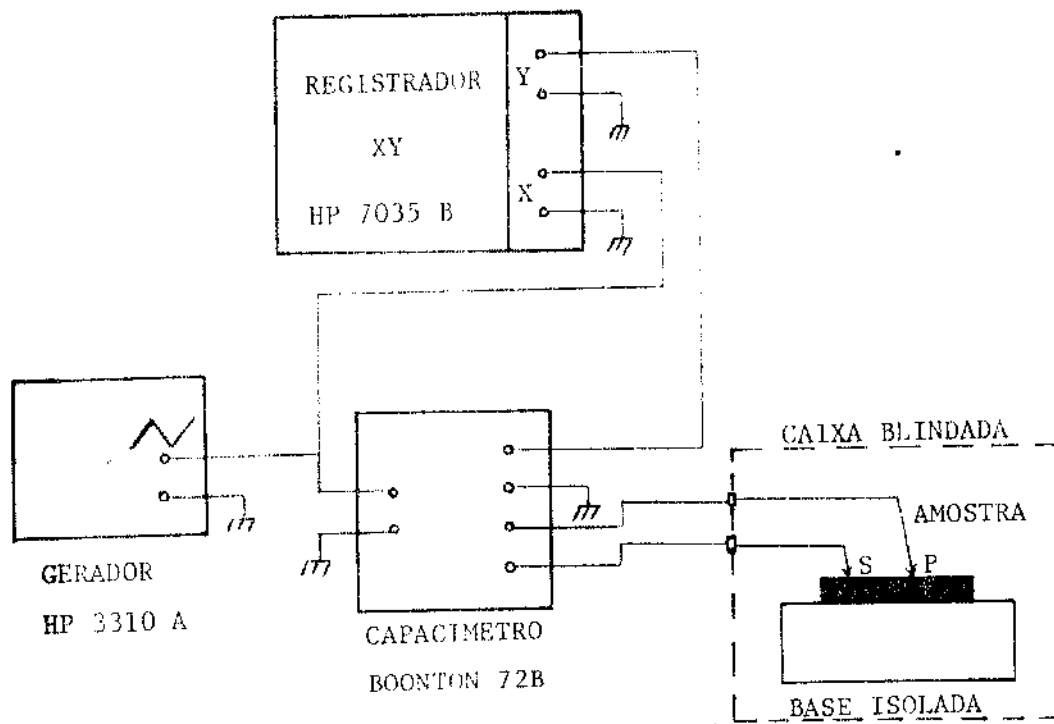


Figura 2.4 - Montagem utilizada para medidas $C(\text{alta-freqüência}) \times V$
(determinação de Q_F)

ii) Determinação de C_{FB} (capacitância de banda plana)

O valor da capacitância da curva teórica para a condição de banda plana ($V = 0$ volts) é dado por:

$$C_{FB} = \frac{\epsilon_{ox} A_p}{X_{ox} + \frac{C_{ox}}{C_s} \left[\frac{kT\epsilon_s}{N_D q^2} \right]^{1/2}} \quad (2.5.2/3)$$

sendo $X_{ox} = \frac{\epsilon_{ox} A_p}{C_{ox}}$ (2.5.2/4)

A comparação entre as curvas teórica e experimental é realizada para $C = C_{FB}$, levando assim à determinação de ΔV_{FB} .

iii) Determinação de ϕ_{MS} (diferença entre as funções-trabalho do metal e do semiconductor)

$$\phi_{MS} = \phi_M - (X_{Si} + \frac{E_g}{2q} + \phi_F) \quad (2.5.2/5)$$

onde

$$\phi_M(Al) = 4,1 \text{ eV}$$

$$qX_{Si} = 4,15 \text{ eV}$$

$$E_{g_{Si}}(300K) = 1,12 \text{ eV}$$

logo $\phi_{MS} = -0,6 - \phi_F$ (2.5.2/6)

$$\phi_F = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_D}{n_i} \quad (2.5.2/7)$$

iv) Cálculo de Q_f e N_f

$$Q_f = \phi_{MS} - \Delta V_{FB} \cdot \frac{C_{ox}}{A_p} \quad (2.5.2/8)$$

$$N_f = \frac{Q_f}{q}$$

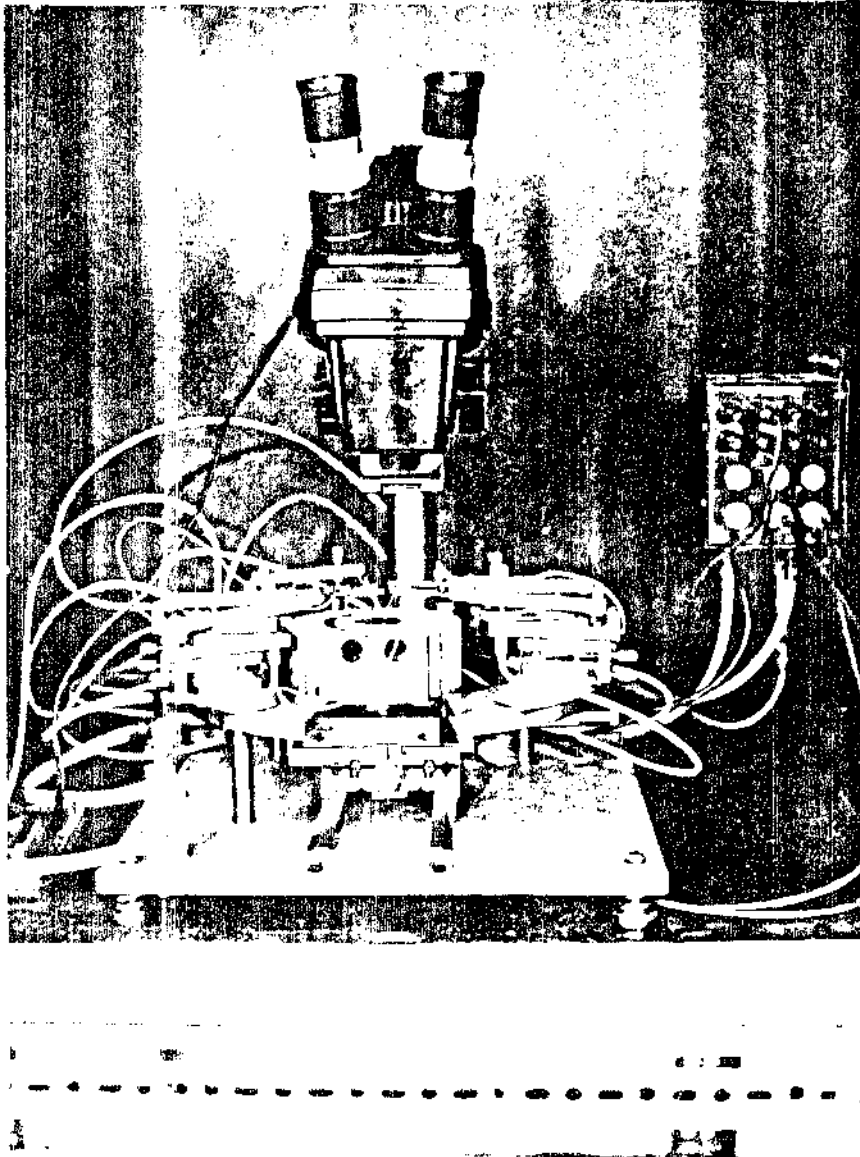


Figura 2.5.a - Microposicionador de agulhas

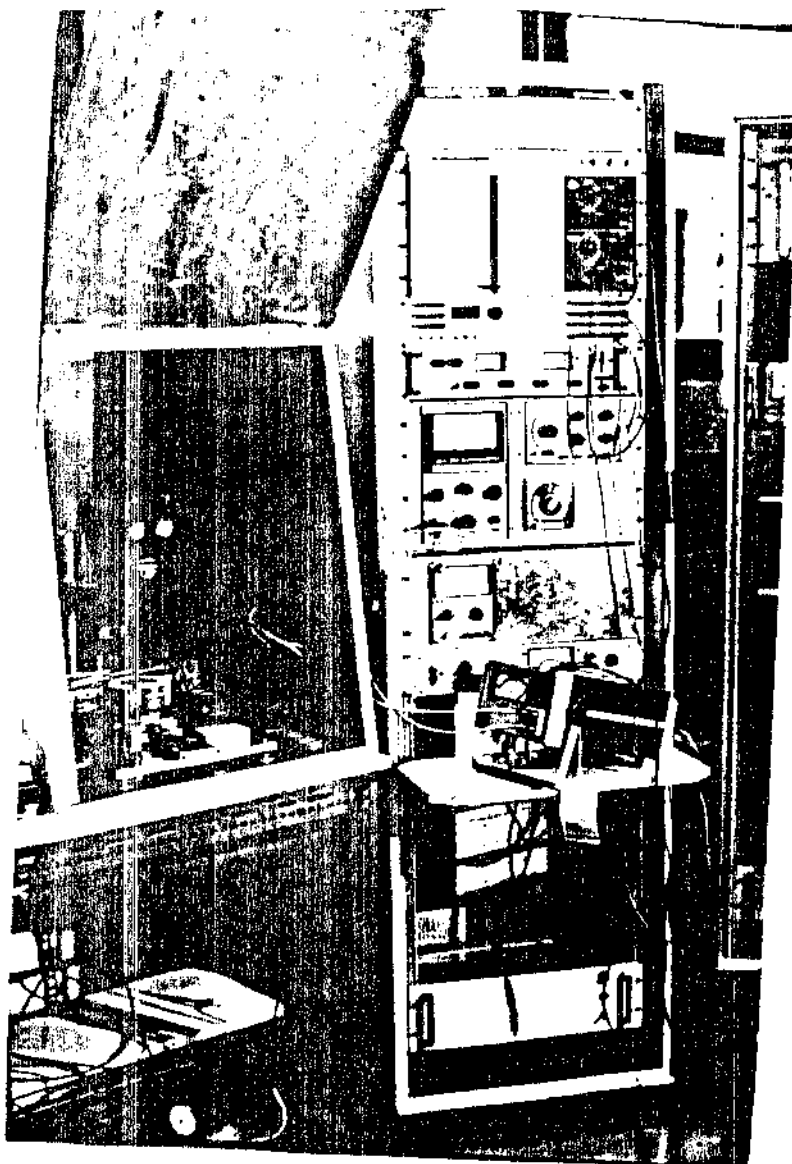


Figura 2.5.b - Microposicionador de agulhas e caixa blindada, numa visão geral do sistema de medidas utilizado.

2.5.3 - Determinação da densidade de cargas móveis no óxido

A densidade de cargas móveis no óxido foi avaliada pelo método $C(\text{alta-frequência}) \times V$, com esforço de temperatura e tensão $(B - T)$ [11,12].

Nesse método o capacitor MOS é mantido por um tempo de 10 a 20 minutos a uma temperatura entre 150°C e 300°C tendo um forte campo elétrico ($\approx +2\text{MV/cm}$) aplicado entre porta e substrato, de modo a acelerar a migração de íons positivos (a contaminação iônica em geral é devida a íons alcalinos como o Na^+ e o K^+ [11]) para a vizinhança da interface óxido-silício. Decorrido o tempo estipulado para o esforço, a amostra é resfriada rapidamente até a temperatura ambiente e remove-se o campo elétrico aplicado.

O desvio de tensão de banda plana ΔV_{FB} entre as características $C(\text{alta-frequência}) \times V$ traçadas antes e depois do esforço, possibilita a determinação de Q_m e N_m :

$$Q_m = -C_{ox} \cdot \Delta V_{FB} \quad (2.5.3/1)$$

$$N_m = \frac{Q_m}{q}$$

Ajustou-se o campo de polarização e o tempo de duração do esforço, de modo a atingir a condição de saturação do desvio de tensão de banda plana, correspondente à transferência de toda a carga móvel para as vizinhanças da interface óxido-silício.

A montagem utilizada para os testes é mostrada na Figura 2.6, ela é semelhante à apresentada na seção 2.5.2, acrescida de um suporte de lâmina com aquecimento resistivo, controlador de temperatura, sensor de temperatura (Termopar NiCr-NiAl) e de uma fonte de tensão DC para polarização da amostra. Durante cada teste manteve-se um leve fluxo de N_2 seco sobre a lâmina, para evitar a oxidação acelerada da camada metalizada.

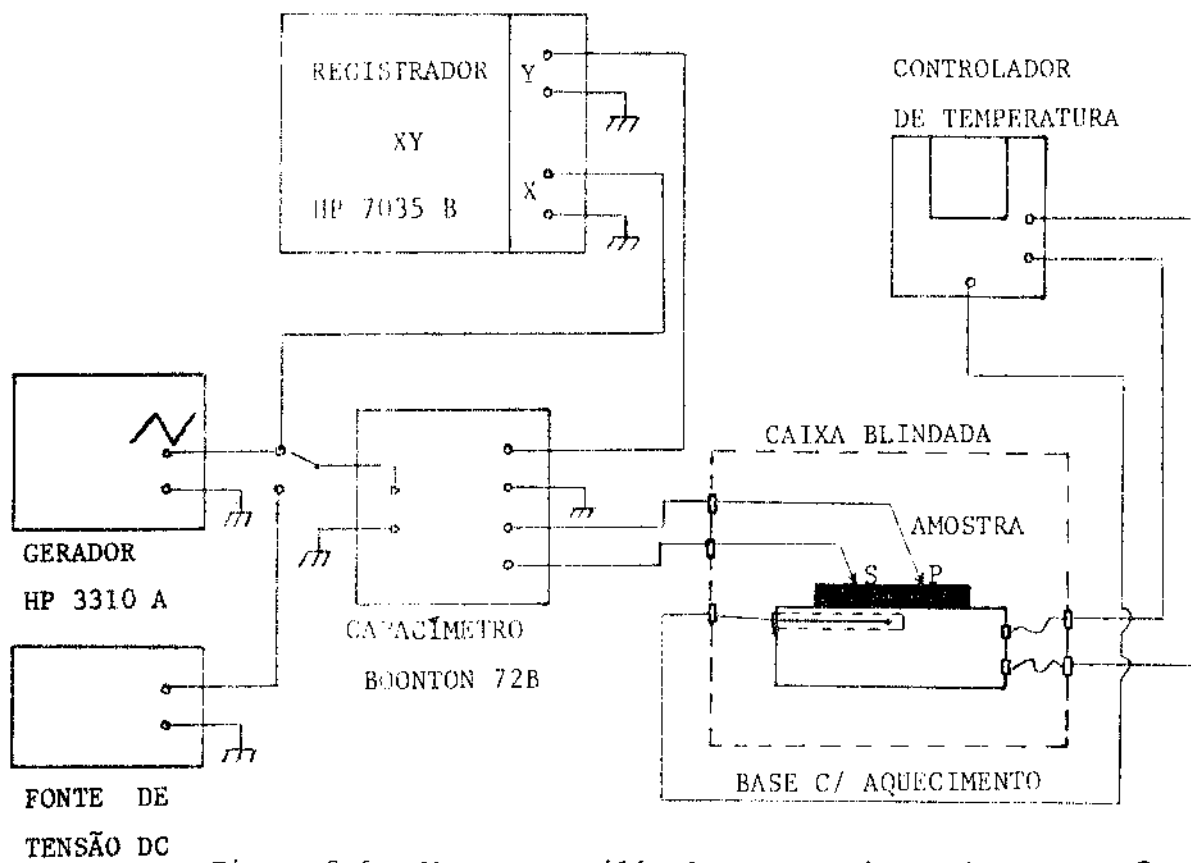


Figura 2.6 - Montagem utilizada para medidas $C(\text{alta-frequência}) \times V$ com esforço B-T (determinação de Q_m)

2.5.4 - Determinação do campo de ruptura do óxido

A verificação do campo de ruptura do óxido foi realizada utilizando a montagem mostrada na Figura 2.7 . Aplicou-se uma rampa de tensão à amostra, monitorando-se a corrente no circuito em função da tensão aplicada (medindo-se a queda de tensão sobre o resistor de limitação de corrente). A ruptura evidenciava-se pelo surgimento de um pico de corrente na característica $I \times V$. Empregou-se um resistor de limitação de corrente relativamente pequeno (6,8k Ω), para evitar a ocorrência de ruptura auto-recuperada [13].

A tensão em rampa com amplitude adequada para a realização dos testes foi obtida utilizando-se uma fonte de tensão HP712C no modo programável por tensão, a qual era excitada pelo sinal triangular de um gerador de funções HP3310A. A taxa de variação do campo aplicado foi de aproximadamente 0,05MV/(cm.s).

A aplicação do campo às amostras foi sempre efetuada de modo a levá-las à condição de acumulação, garantindo assim que a totalidade do campo estivesse sobre o óxido e não compartilhada entre este e a região de depleção do substrato.

Todos os testes foram realizados no escuro, com a amostra no interior da caixa blindada, de modo a evitar efeitos multiplicativos, decorrentes, por exemplo, da injeção ótica de portadores durante a realização dos ensaios.

A maior parte dos dispositivos foram inspecionados visualmente (com um microscópio Leitz-160X) antes e depois dos testes de ruptura, buscando evidências de auto-recuperação (também indicada pela presença de pequenos picos, na característica $I \times V$, para tensões inferiores a tensão de ruptura final).

Alguns testes foram acompanhados fotograficamente, utilizando um microscópio Nikon Apophot-90X com uma câmara Polaroid acoplada.

2.5.5 - Determinação da densidade total de carga capturada na interface.

A densidade total de carga capturada na interface foi determinada pelo método $C(\text{alta-frequência}) \times V$ com medida à baixa-temperatura (77K) [14,15].

O processo consiste no levantamento de características $C(\text{alta-frequência}) \times V$ do capacitor MOS à temperatura ambiente e à temperatura de 77K (N_2 líquido). O desvio de tensão de banda plana ΔV_{FB} verificado entre essas curvas é utilizado então para o cálculo da densidade total de carga na interface, dada por: [16]:

$$N_{it} = 2 \left| \Delta V_{FB}^* + \phi_{MS}(77K) - \phi_{MS}(300K) \right| \frac{C_{ox}}{qA_p} \quad (2.5.5/1)$$

onde $\Delta V_{FB}^* = \Delta V_{FB}(300K) - \Delta V_{FB}(77K)$

O desvio $\Delta V_{FB}(300K)$ e a diferença de função-trabalho $\phi_{MS}(300K)$ são determinados a partir das características $C \times V$ (alta frequência) à temperatura ambiente, conforme o procedimento descrito na seção 2.5.2. A determinação do desvio de tensão de banda plana ΔV_{FB} e de $\phi_{MS}(77K)$ é efetuada calculando-se o valor teórico da capacitância de banda plana C_{FB} e o valor do potencial de Fermi àquela temperatura, os quais são dados por:

$$C_{FB} = \frac{\epsilon_{ox} A_p}{X_{ox} + \frac{\epsilon_{ox}}{\epsilon_s} \left[\frac{kT\epsilon_s}{N_D q^2} \right]^{1/2}} \quad (2.5.2/3)$$

$$\phi_F = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_D}{n_i} \quad (2.5.2/7)$$

Da seção 1.5 tem-se que:

$$n_i = n_i(T) = 7,085 \times 10^{15} \times T^{3/2} \times \exp \frac{-E_g}{2kT} \quad (1.5.4)$$

$$k = 8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/}^\circ\text{K}$$

$$E_g = E_g(T) = 1,165 - 5,0 \times 10^{-7} \times T^2 \quad (1.5.2)$$

Admitindo-se ionização total dos átomos de impurezas doadoras a 77K tem-se $N_D(300K) = N_D(77K)$ e de posse do valor de $n_i(77K)$ pode-se calcular $C_{FB}(77K)$ e $\phi_F(77K)$. Conhecido o valor de $C_{FB}(77K)$ determina-se o valor de $\Delta V_{FB}(77K)$ diretamente sobre a curva $C \times V$ experimental. O valor de $\phi_F(77K)$ é utilizado para o cálculo de $\phi_{MS}(77K)$ segundo a expressão (2.5.2/5).

Substituindo esses valores na expressão (2.5.5/1) obtem-se então o valor de N_{it} .

As condições de polarização e o instrumental de medida adotados para a obtenção das características $C \times V$ (alta-frequência) são idênticas às apresentadas no item 2.5.2. Os dispositivos testados foram previamente encapsulados e as medidas a baixa-temperatura realizadas com as amostras imersas em N_2 líquido.

Este método possibilita a determinação da densidade de carga capturada na interface para as energias compreendidas entre os níveis de Fermi a 77K e à temperatura ambiente. O resultado obtido corresponderá à densidade total de carga capturada na interface se os estados de superfície de natureza intrínseca [14,17] forem predominantes [16].

2.5.6 - Determinação da densidade de carga capturada na interface x energia, $N_{it}(E_g/2)$.

O método empregado utiliza a característica $I \times V$ do

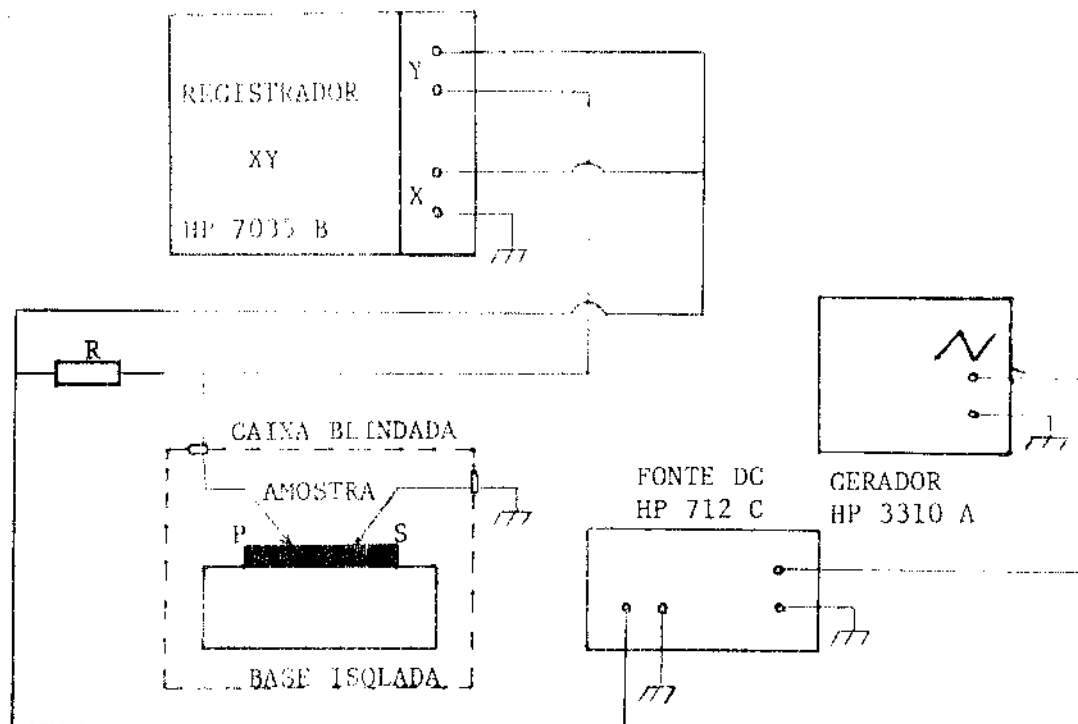


Figura 2.7 - Montagem utilizada nos testes para determinação do campo de ruptura do óxido

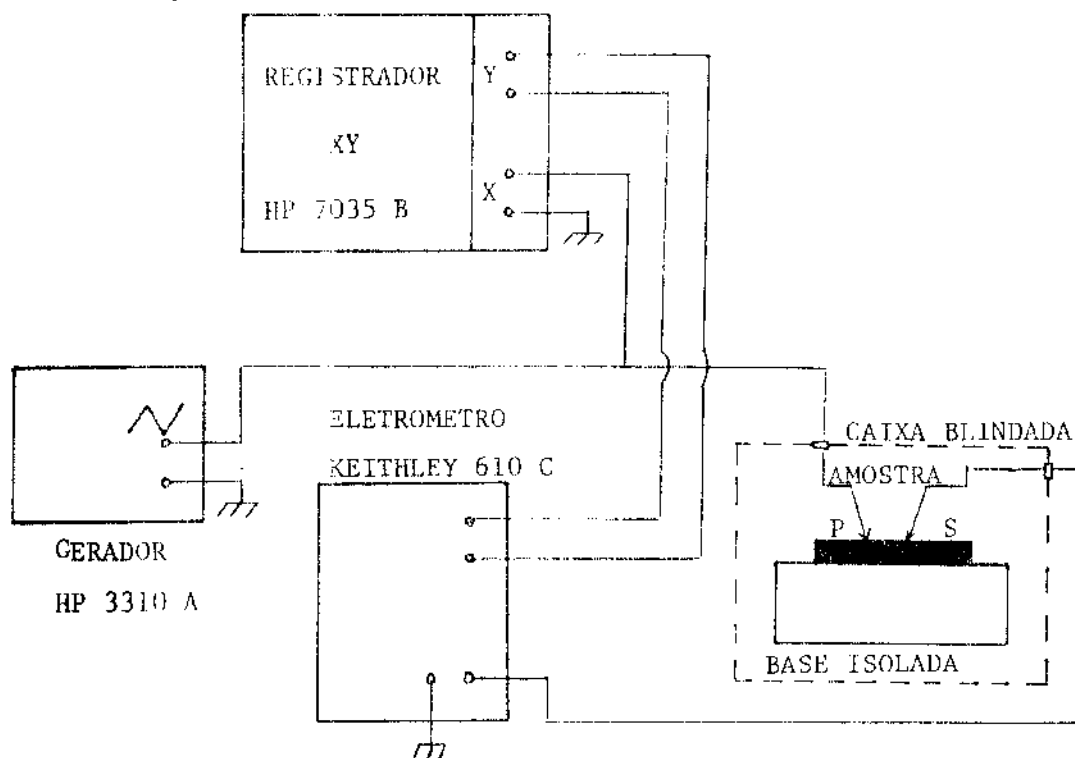


Figura 2.8 - Montagem utilizada para medidas C/baixa-frequência) xV (quase-estática), determinando $N_{it}(E_{g/2})$.

capacitor MOS, obtida sob condição de polarização quase-estática [18]. Para tanto aplica-se uma rampa de tensão lenta ($\frac{dV}{dt}$ da ordem de dezenas de mV/s) entre os terminais do capacitor MOS, medindo-se simultaneamente a corrente de carga.

A montagem utilizada é mostrada na Figura 2.8. A tensão de polarização (triangular, $\frac{dV}{dt} = 65\text{mV/s}$) do gerador HP3310A era aplicada aos terminais do dispositivo, sendo a corrente medida com um eletrometro Keithley 610-C no modo "FAST" (para minimizar as quedas de potencial em sua entrada, reduzindo assim o erro na medida).

A tensão de polarização e a tensão da saída analógica (proporcional ao valor de corrente medido) do eletrômetro eram aplicadas às entradas de um registrador gráfico HP7035B, possibilitando o traçado da característica $I \times V$.

A característica típica obtida é mostrada na Figura 2.9, essa curva é equivalente à curva C (baixa-frequência) $I \times V$, visto que

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(CV)}{dt} = \frac{dC}{dt} V + C \frac{dV}{dt} = \frac{dV}{dt} \cdot C = \gamma C \quad (2.5.6/1)$$

onde γ = inclinação da rampa de polarização.

A condição de equilíbrio quase-estático é verificada pela simetria da curva '19' (para tensões de polarização com taxa de variação de mesmo módulo e de sinais contrários) e também pelo valor de capacitância na condição de inversão, o qual deve ser constante e igual à capacitância do óxido [20].

O procedimento de análise adotado foi o de determinação da densidade de carga capturada na interface para o potencial de superfície correspondente ao mínimo da característica $I \times V$ quase-estática (C (baixa-frequência) $I \times V$) utilizando o método gráfico apresentado por Van Overstraten et al. [21]. Como esse valor de potencial de superfície está próximo ao centro da zona proibida do semicondutor e a distribuição de estados de interface é aproximadamente constante nessa região, [17,21] a densidade

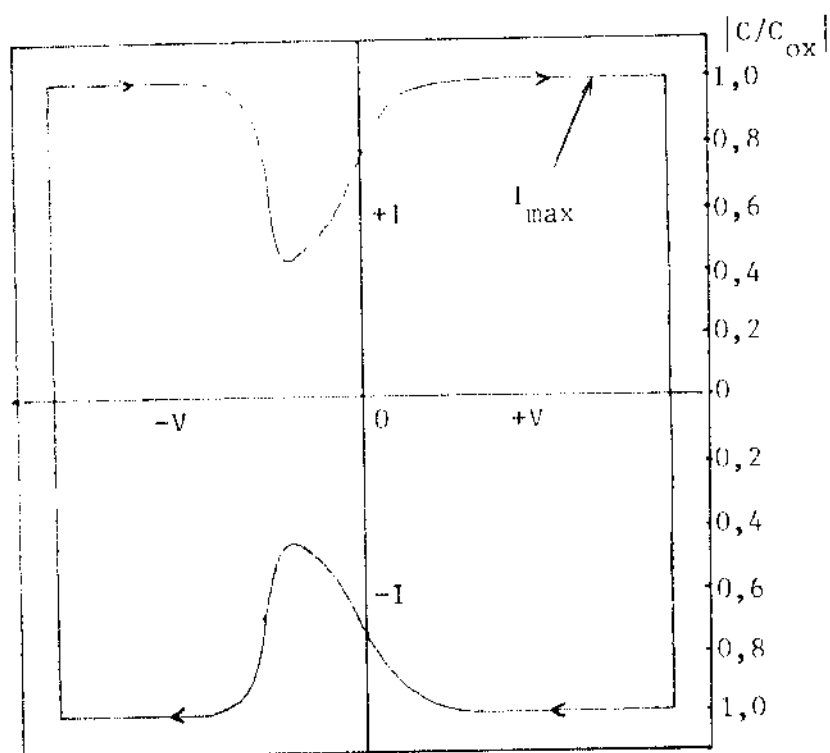


Figura 2.9 - Característica $C(\text{baixa-frequência}) \times V$
($I \times V$ quase-estática)

de carga capturada assim determinada é bastante representativa para a região central da zona proibida. Além disso, o cálculo da distribuição efetiva das densidades de carga capturada na interface e do potencial de superfície a partir da resolução da integral de Berglund [22] é muito afetado por erros na determinação da constante de integração [21] (esse erro é pequeno para o ponto de mínimo da característica $C \times V$ (baixa-frequência) e muito grande para potenciais correspondentes a acumulação e inversão fortes), e por flutuações no potencial de superfície, [23] cuja influência é também reduzida para o ponto de mínimo da curva $C \times V$.

O procedimento escolhido fornece assim, uma estimativa menos afetada por erros experimentais, para a densidade de carga capturada na interface em níveis de energia correspondentes ao centro da banda proibida, e complementa a avaliação efetuada a baixa temperatura (sec. 2.5.5), nela qual se obtêm informações quanto a níveis próximos às bandas de condução e de valência.

Observe-se, também, que não se dispõe de métodos suficientemente precisos para a determinação da carga capturada na interface $\times$ energia em toda a banda proibida [16], sendo todavia, o método adotado bastante eficaz na avaliação, para fins de controle de processo, da qualidade de óxido produzido.

Pelo método de VanOverstraten compara-se o valor da capacitância mínima, experimental, da curva $C \times V$ (baixa-frequência) com o valor mínimo de capacitância de uma curva teórica calculada considerando nula a contribuição dos estados de interface.

Utiliza-se a expressão [18]:

$$C_{it} = q N_{it} = \frac{C_{LF}}{1 - \frac{C_{LF}}{C_{ox}}} - C_{si} \quad (2.5.6/2)$$

C_{si} $\equiv$ capacitância da camada de depleção, numa estrutura MOS ideal

C_{ox} $\equiv$ capacitância do óxido

C_{LF} $\equiv$ capacitância mínima da característica $C \times V$ experimental

C_{it} $\equiv$ capacitância associada aos estados de interface

Os valores de C_{si} e C_{it} são determinados utilizando nomogramas desenvolvidos por VanOverstraten et al. (Figura 2.10):

C_{si} é obtido a partir de N_D e X_{ox} obtidos da característica $C \times V$ experimental, introduzidos no primeiro nomograma.

C_{it} é determinado a partir de $\frac{C_{LF}}{C_{ox}}$ experimental e

$\left(\frac{C_{si}}{C_{ox}}\right)_{\min.}$ obtido do primeiro nomograma, introduzidos no segundo nomograma.

Utilizou-se também o método rápido apresentado por Fogels e Salama [24], que não emprega nomogramas.

Por esse método tem-se:

$$C_{si} \cong \frac{\epsilon_0 \epsilon_s \left| \cosh \left(-\frac{q}{kT} \phi_F \right) \right|^{1/2}}{L_{Di} \left(1 + 0,542 \left| -\frac{q}{kT} \phi_F \right| + 0,115 \left| -\frac{q}{kT} \phi_F \right|^2 \right)} \quad (2.5.6/3)$$

onde

$$L_{Di} = \left[\frac{kT \epsilon_0 \epsilon_s}{2q^2 n_i} \right]^{1/2} \quad (2.5.6/4) \quad \phi_F \cong \frac{kT}{q} \ln \frac{N_D}{n_i} \quad (2.5.6/5)$$

O valor de ϕ_F é determinado a partir do valor de N_D obtido da característica $C \times V$ experimental, da qual também são obtidos os valores C_{LF} e C_{ox} .

Os valores de C_{si} , C_{LF} e C_{ox} são introduzidos em (2.5.6/2), resultando na densidade de carga capturada na interface.

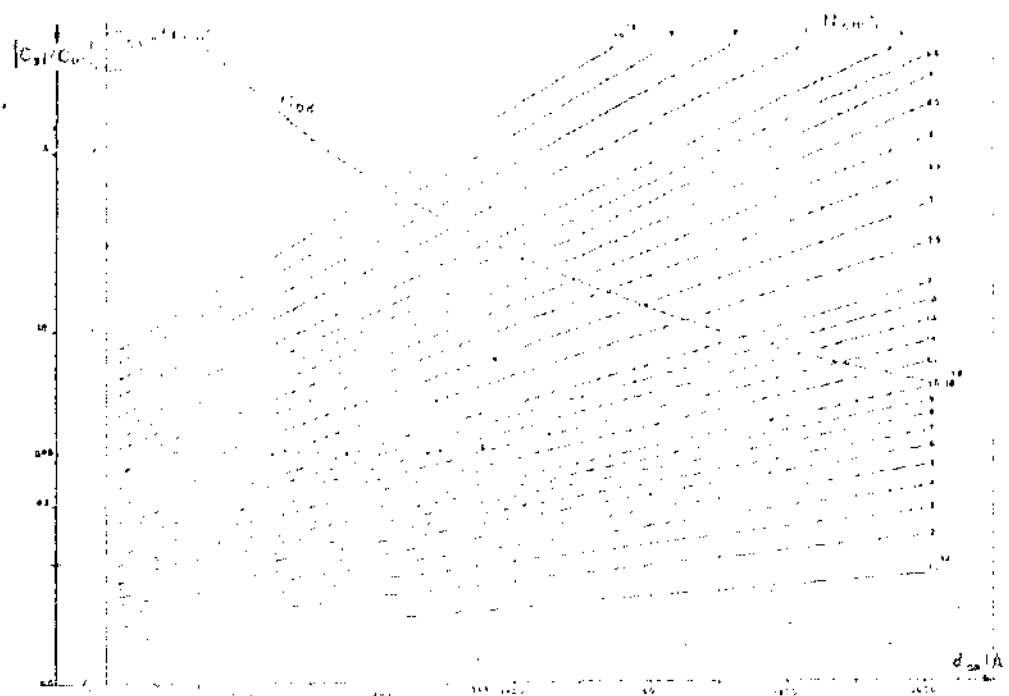


Figura 2.10.a - Nomograma nº 1 |determinação de $(C_{Si}/C_{OX})_{min}$ |

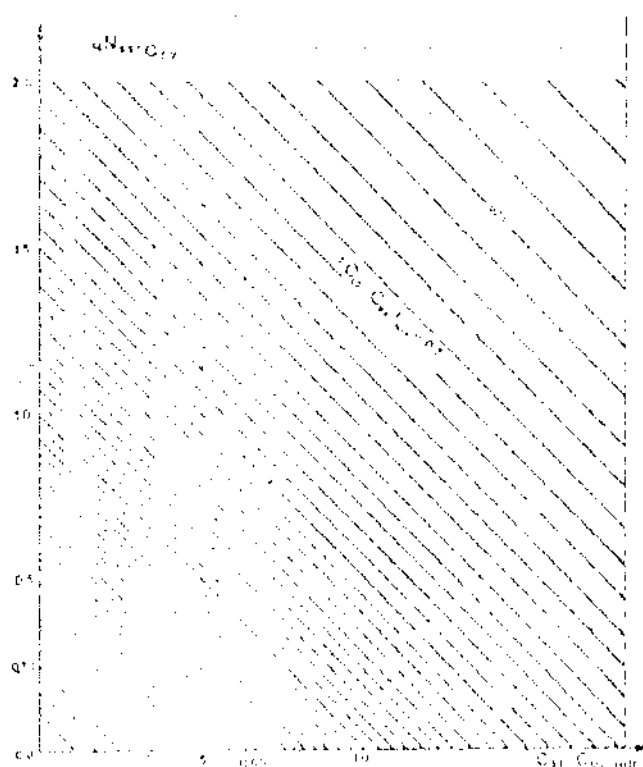


Figura 2.10.b - Nomograma nº 2 |determinação de
 $C_{it} \Rightarrow N_{it}$ |

2.5.7 - Determinação de parâmetros de geração-recombinação

A determinação do tempo de geração na camada de carga espacial e da velocidade de recombinação superficial foi realizada a partir de análise da curva $C \times t$ experimental. Obtêve-se a curva $C \times t$ aplicando-se um degrau de tensão ao capacitor MOS de modo a levá-lo rapidamente da acumulação à inversão forte, plotando-se a sua capacitância (de alta-frequência) em função do tempo até que a estrutura retornasse à condição de equilíbrio.

A montagem utilizada é mostrada na Figura 2.11

O degrau de polarização produzido com o gerador HP3310A era aplicado ao dispositivo juntamente com o sinal de medida (senoidal - 1MHz) do capacitômetro Boonton 72B. A tensão da saída analógica do capacitômetro era monitorada pelo registrador Y-t HP680M, com a escala de tempos convenientemente ajustada.

Todos os ensaios foram executados no escuro, com a amostra encerrada numa caixa blindada, minimizando os efeitos de geração ótica de portadores.

Os dados obtidos da característica $C \times t$ foram tratados segundo o método de Zerbst [25,26], tendo sido levantadas curvas

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{C_{ox}}{C} \right)^2 \times \left(\frac{C_{eq}}{C} - 1 \right)$$

$C \equiv$ capacitância instantânea total da estrutura MOS

$C_{ox} \equiv$ capacitância do óxido

$C_{eq} \equiv$ capacitância de equilíbrio após a aplicação do degrau de tensão

Para determinar-se $\frac{d}{dt} \left(\frac{C_{ox}}{C} \right)^2$ utilizou-se a expressão

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{C_{ox}}{C} \right)^2 = -2 \frac{C_{ox}^2}{C^3} \frac{dC}{dt} \quad (2.5.7/1)$$

sendo $\frac{dC}{dt}$ determinada diretamente sobre a curva $C \times t$ experimental.

A inclinação da curva de Zerbst em seu trecho linear ($\text{tg}\alpha$), e a interseção da extrapolação desse trecho linear com o eixo das ordenadas (Y_c), fornecem, respectivamente, o tempo de geração τ_g e a velocidade de recombinação superficial S , segundo as expressões:

$$\tau_g = \frac{N_i C_{ox}}{N_D C_{eq} \text{tg}\alpha} \quad (2.5.7/2)$$

$$S = \frac{N_D \epsilon_0 A_p Y_c}{N_i C_{ox}} \quad (2.5.7/3)$$

O tempo de geração de portadores foi também calculado através dos métodos Rabbani-Lamb [27] e Schroeder-Guldberg, [26] abaixo descritos:

A determinação de τ_g pelo método Rabbani-Lamb é efetuada com o emprego de uma ajustante, empiricamente obtida, para a curva $C \times t$. Essa ajustante foi desenvolvida considerando uma aproximação linear para a característica $C \times t$, exceto por um pequeno trecho ao final do transiente.

O tempo de geração τ_g é dado por [27]:

$$\tau_g = (t_s - t_1) \frac{n_i}{2N_D} \cdot \frac{\ln\left(\frac{w_1}{w_{eq}}\right)^{-1} - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{w_{eq}}{w_1 - w_{eq}}}{1 + \frac{C_{ox}}{2\epsilon_s} (w_1 + w_{eq})} \quad (2.5.7/4)$$

w_1 e w_{eq} são obtidos a partir da expressão para a largura de depleção instantânea:

$$w = \frac{\epsilon_s}{C_{ox}} \left(\frac{1}{C_n} - 1 \right) \quad (2.5.7/5)$$

W_{eq} $\equiv$ valor de equilíbrio da largura da camada de depleção, após a aplicação do degrau de tensão.

C_n $\equiv$ valor da capacitância instantânea total, por unidade de área, normalizada para C_{ox} :

$$C_n = \frac{C}{C_{ox}}$$

O valor de t_s em (2.5.7/4) é estimado por extrapolação do gráfico $C \times t$ (vide Figura 2.12).

O tempo de geração é calculado para diversos valores de $t_1 < t_s$, considerados na região intermediária da curva $C \times t$ utilizando-se a expressão (2.5.7/4), e tomando-se a média dos valores obtidos.

O método Schroeder-Guldberg baseia-se também numa aproximação linear para a característica $C \times t$, e considera desprezível a velocidade de recombinação superficial.

O tempo de geração é dado por:

$$t_g = \frac{n_i}{8N_D} \cdot \frac{C_{eq}}{C_{ox}} \cdot t_{eq} \left(1 + \frac{C_i}{C_{eq}}\right)^2 \quad (2.5.7/6)$$

onde

C_{eq} $\equiv$ valor da capacitância de equilíbrio após a aplicação do degrau

C_i $\equiv$ valor da capacitância imediatamente após a aplicação do degrau

C_{ox} $\equiv$ capacitância do óxido

t_{eq} $\equiv$ tempo de equilíbrio da estrutura após a aplicação do degrau

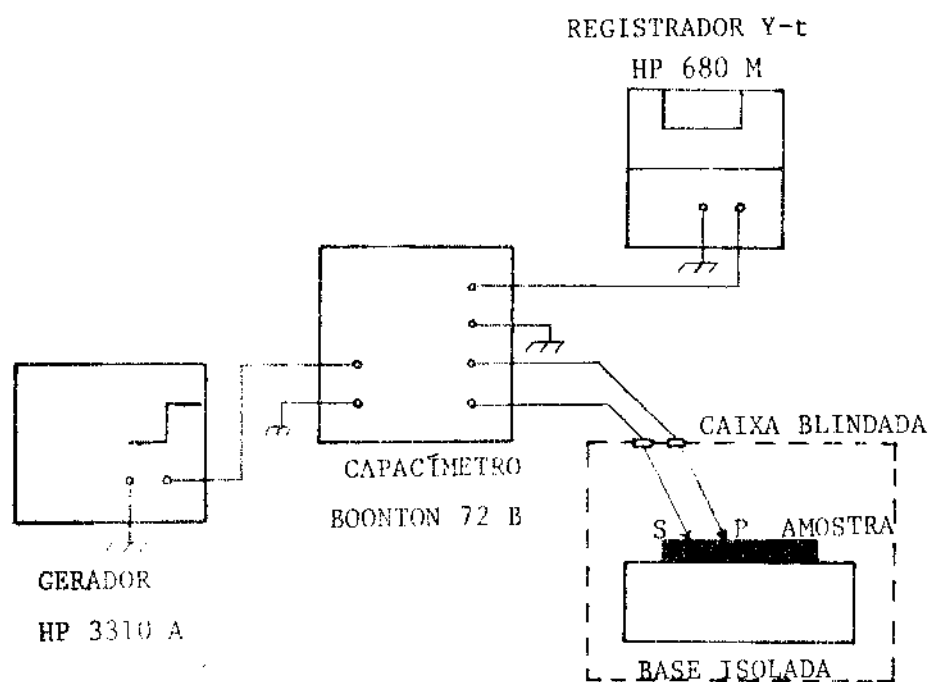


Figura 2.11 - Montagem empregada para a determinação de parâmetros de geração-recombinação.

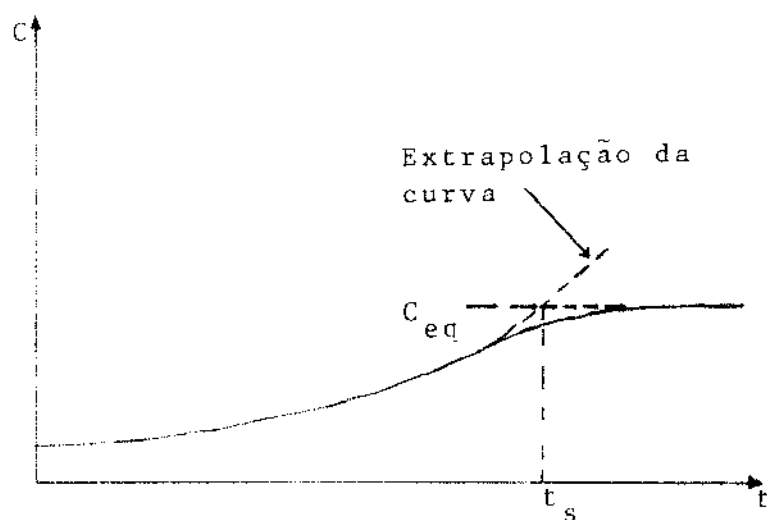


Figura 2.12 - Determinação de t_s (método de Rabbani-Lamb) diretamente da característica C_{xt} .

2.6 - Referências Bibliográficas

- [01] Conjunto das Instruções para Execução de Processos (IEP) Laboratório de Eletrônica e Dispositivos - FEC-UNICAMP
- [02] Maissel, L.I. e Glang, R. - "Handbook of Thin Film Technology", McGraw-Hill, New York, 1970
- [03] Deal, B.E. e Grove, A.S. - "General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon" - Journal of Applied Physics 36, 3770 (1965)
- [04] Deal, B.E. - "Thermal Oxidation Kinetics of Silicon in Pirogenic H_2O and 5% HCl/H_2O Mixtures" - Journal of the Electrochemical Society 125, 576 (1978)
- [05] Deal, B.E. - "The Current Understanding of Charges in the Thermally Oxidized Silicon Structure" - Journal of the Electrochemical Society 121, 1980 (1974)
- [06] Balk, P. e Eldridge, J.M. - "Phosphosilicate Glass Stabilization of FET Devices" - Proceeding of the IEEE, 57, 1558 (1969)
- [07] Chen, M. e Hile, J.W. - "Oxide Charge Reduction by Chemical Gettering with TCE During Thermal Oxidation of Silicon"
- [08] Cooke, C. e Ford, J.E. - "Accurate Measurement of the Dielectric Constant of Solids" - Journal of Physics E: Scientific Instrumentation, 14, 1285 (1981).
- [09] Terman, L.M. - "An Investigation of Surface States at a Silicon/Silicon Oxide Interface Employing Metal-Oxide-Silicon Diodes" - Solid State Electronics 5, 285 (1962)
- [10] Grove, A.S. et al. - "Investigation of Thermally Oxidized Silicon Surfaces Using Metal-Oxide-Semiconductor Structures" - Solid State Electronics 8, 145 (1965)
- [11] Snow, E. H. et al. - "Ion Transport Phenomena in Insulating Films" - Journal of Applied Physics, 36, 1664 (1965)
- [12] Hofstein, S.R. - "Stabilization of MOS Devices" - Solid State Electronics 10, 657 (1967)
- [13] Osburn, C.M. e Ormond, D.W. - "Dielectric Breakdown in Silicon Dioxide Films on Silicon 'I'" - Journal of The Electrochemical Society 119, 591 (1972)

- [14] Gray, P.V. - "The Silicon-Silicon Dioxide System" - Proceedings of the IEEE 57, 1543 (1969)
- [15] Brown, D.M. e Gray, P.V. - " $S_i-S_iO_2$ Fast Interface State Measurements" - Journal of the Electrochemical Society 115, 760 (1968)
- [16] Gonçalves, N.F. - "Estudo Teórico-Experimental do Sistema $S_i-S_iO_2$ Utilizando Capacitores MOS" - Dissertação de Mestrado - EPUSP - São Paulo - 1978
- [17] Gray, P.V. e Brown, D.M. - "Density of $S_iO_2-S_i$ Interface States" - Applied Physics Letters 8, 31 (1966)
- [18] Kuhn, M. - "A Quasi-Static Technique for MOS C-V- and Surface State Measurements" - Solid-State Electronics 13, 873 (1970)
- [19] Allman, P.G.C. e Simmons, J.G. - "Quasistatic Response of an MOS System to a Constant Gate-Current Bias" - IEEE Electron Device Letters, EDL-2, 1 (1981)
- [20] Kuhn, M. e Nicollian, E.H. - "Nonequilibrium Effects in Quasi-Static MOS Measurements" - Journal of the Electrochemical Society 118, 370 (1971)
- [21] Van Overstraten, R. et al. - "Graphical Technique to Determine the Density of Surface States at the $S_i-S_iO_2$ Interface of MOS Devices Using the Quasistatic C-V Method" - Journal of the Electrochemical Society 120, 1785 (1973)
- [22] Berglund, C.N. - "Surface States at Steam-Grown Silicon-Silicon Dioxide Interfaces" - IEEE Transactions on Electron Devices ED-13, 701 (1966)
- [23] Declerck, G. et al. - "Measurement of low Densities of Surface States at the $S_i-S_iO_2$ interface" - Solid-State Electronics, 16, 1451 (1973)
- [24] Fogels, E.A. e Salama, C.A.T. - "Characterization of Surface States at the $S_i-S_iO_2$ Interface Using the Quasi-Static Technique" - Journal of the Electrochemical Society, 118, 2002 (1971)

- [25] Zerbst, M. - "Relaxationseffekte an Halbleiter-Isolator-Grenzflächen" - Z. Angew. Phys. 22, 30 (1966)
- [26] Schroeder, D.K. e Guldborg, J. - "Interpretation of Surface and Bulk Effects Using the Pulsed MIS Capacitor" - Solid-State Electronics 14, 1285 (1971)
- [27] Rabbani, K.S. e Lamb, D.R. - "A Quick Method for the Determination of Bulk Generation Lifetime in Semiconductors From Pulsed MOS Capacitance Measurements" - Solid State Electronics, 24, 661 (1981)

CAPITULO III - RESULTADOS

3.1 - Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos ao longo desta investigação, para os parâmetros cinéticos e elétricos de interesse. Procurou-se incluir, em cada seção, exemplos numéricos de aplicações dos procedimentos adotados.

3.2 - Parâmetros Cinéticos para a Oxidação Pirogênica do Si

3.2.1 - Verificação da dependência da taxa de crescimento do ôxido de silício com o tipo e concentração de dopantes no substrato.

A Tabela 3.1 e a Figura 3.1 reúnem os resultados de ensaios realizados conforme o procedimento descrito na seção 2.2.1.

Os valores de espessura de ôxido apresentados são as médias de medidas efetuadas em cinco pontos, por lâmina.

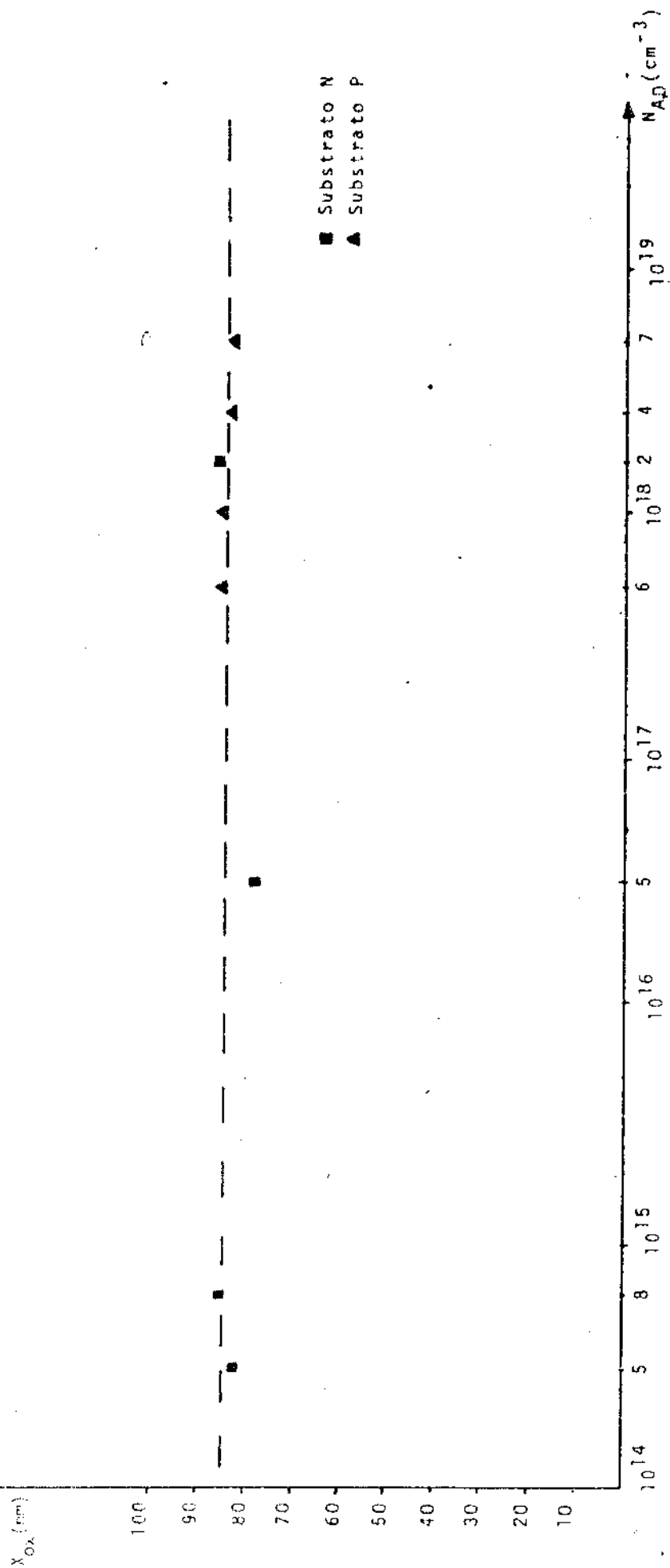


Figura 3.1 - Dependência da taxa de crescimento do óxido com o tipo de concentração de dopantes na lâmina

TABELA 3.1 - Dependência da taxa de crescimento do SiO_2 com o tipo e concentração de dopantes no substrato

Lâmina	Tipo	Orientação	ρ (Ω .cm)	N_D, N_A (cm^{-3})	X_{ox} (μm)
LS687	N	<100>	9,370	5×10^{14}	82,0
LS686	N	<100>	5,970	8×10^{14}	85,0
LS684	N	<100>	0,175	5×10^{16}	78,0
LS685	N	<100>	0,015	2×10^{18}	86,0
LS682	P	<100>	0,049	6×10^{17}	85,0
LS689	P	<100>	0,023	1×10^{18}	85,0
LS681	P	<100>	0,018	4×10^{18}	84,0
LS688	P	<100>	0,011	7×10^{18}	83,0

3.2.2 - Determinação da relação entre a espessura do óxido e o tempo de oxidação para temperaturas de 950°C, 1050°C e 1150°C

A Tabela 3.2 e a Figura 3.2 apresentam os valores de espessura de filmes de SiO_2 térmico pirogênico obtidos com substratos de silício, tipo N, <100>, com resistividades na faixa de 4 ——— 6 Ω .cm, para temperatura de 950°C, 1050°C e 1150°C. Os testes foram efetuados segundo o procedimento da seção 2.2.2.

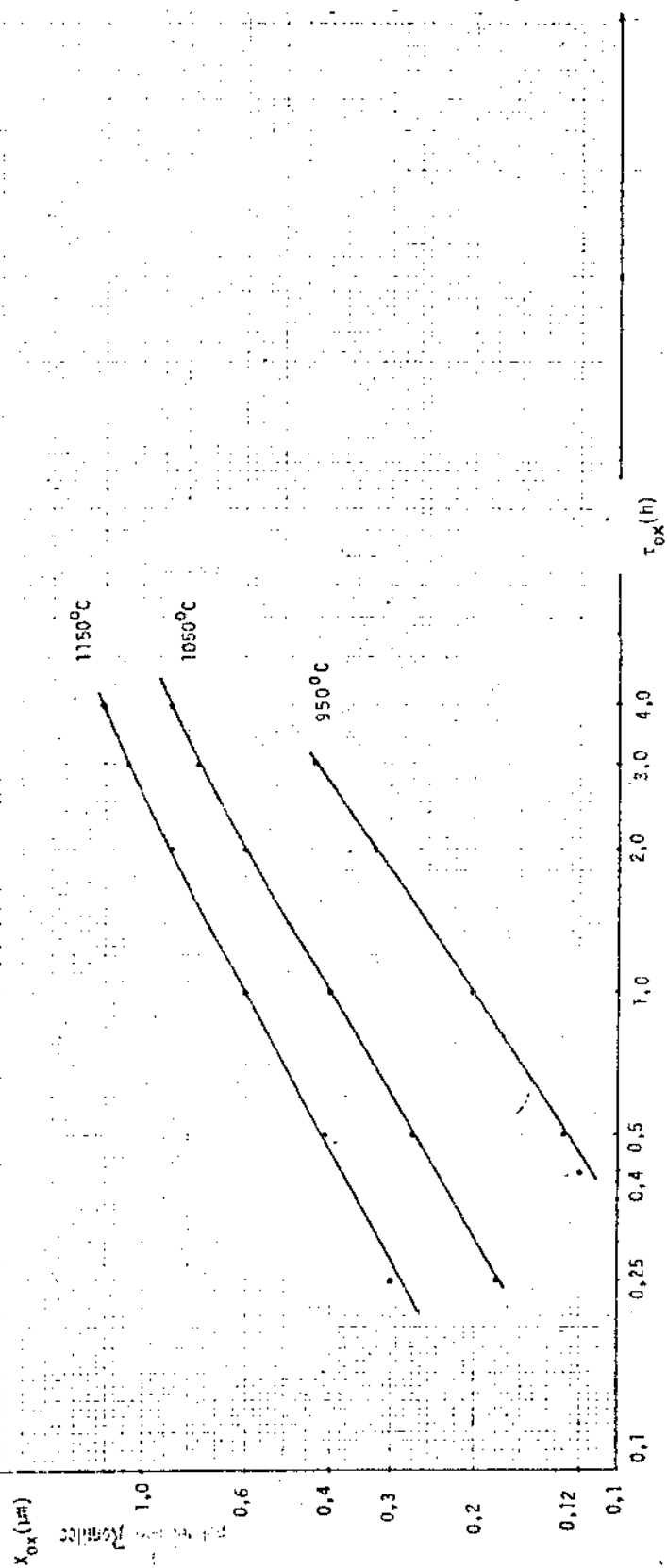


Figura 3.2 - Espessura do óxido vs tempo de oxidação para temperaturas de 950°C, 1050°C e 1150°C.

TABELA 3.2 - Espessura do óxido vs tempo de oxidação para três temperaturas de oxidação

Tempo de oxidação t (hora)	Espessura do óxido (μm)		
	T = 950°C	T = 1050°C	T = 1150°C
0,25	0,08	0,18	0,30
0,42	0,12	-	-
0,50	0,13	0,27	0,41
1,00	0,20	0,40	0,60
2,00	0,32	0,60	0,87
3,00	0,43	0,76	1,07
4,00	-	0,88	1,21

3.2.3 - Determinação das constantes linear $\frac{B}{A}$ e parabólica B

O valor x_i a ser considerado no modelo de Deal e Grove obtido segundo o procedimento da seção 2.2.2 foi de 21,2nm. A curva X_{ox} vs t utilizada para a extrapolação é mostrada na Figura 3.3.

As constantes linear e parabólica foram determinadas por meio de parametrizações da equação geral (sec. 2.2.2) para cada temperatura de oxidação, apresentadas na Tabela 3.3 e nas Figuras 3.4.a a 3.4.c. A Tabela 3.4 reúne os resultados obtidos.

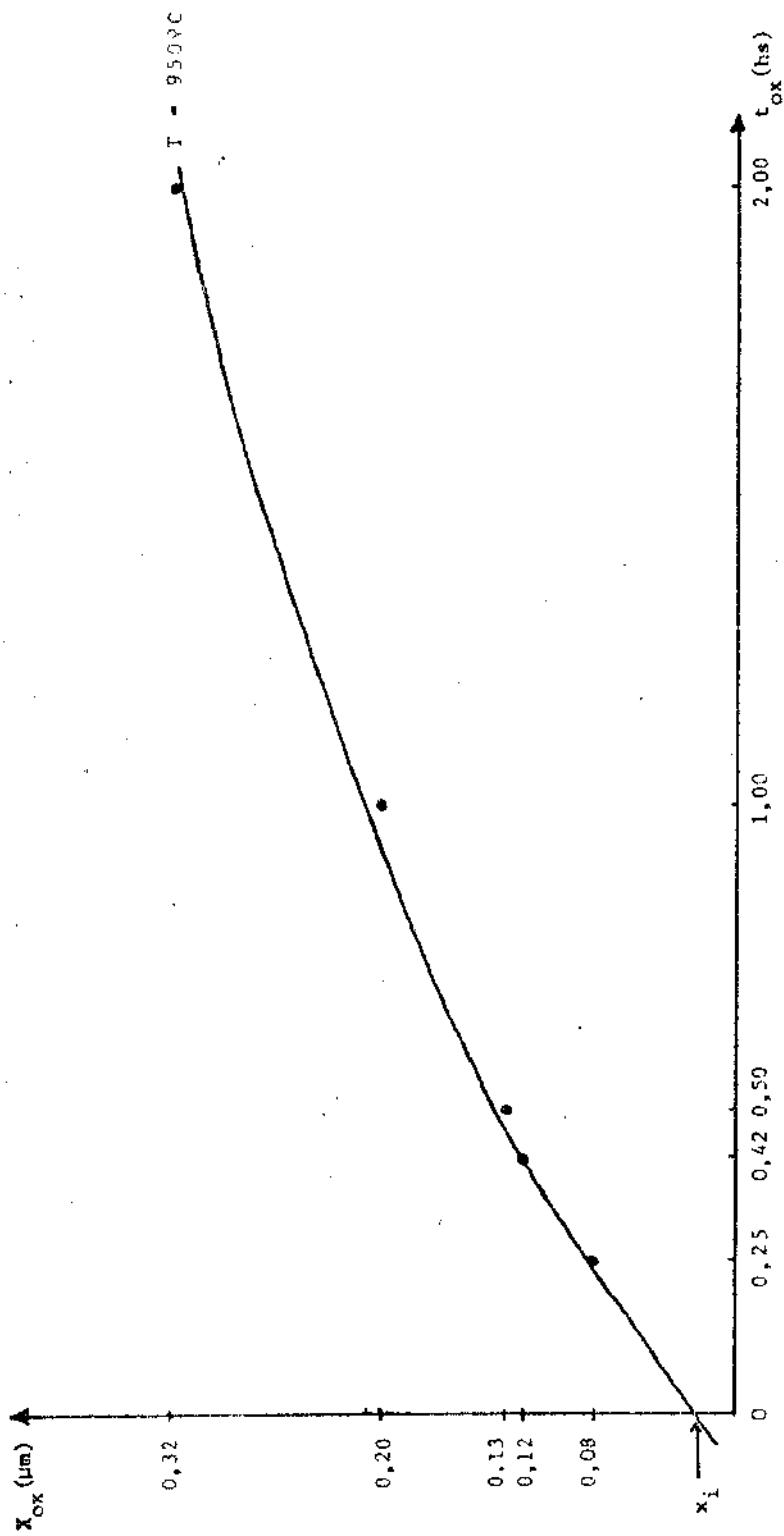


Figura 3.3 - Determinação de x_i por extrapolação da curva X_{ox} vs t_{ox}

TABELA 3.3 - Parametrização da equação geral da oxidação para temperaturas de 950°C, 1050°C e 1150°C

Temperatura de oxidação (°C)	τ (h)	tempo de oxidação τ (h)	espessura do óxido X_{ox} (μm)	$\frac{t_{ox} + \tau}{X_{ox}}$ (h/ μm)
950	0,090	0,25	0,08	4,25
		0,42	0,12	4,25
		0,50	0,13	4,54
		1,00	0,20	5,45
		2,00	0,32	6,53
		3,00	0,43	7,19
1050	0,031	0,25	0,18	1,56
		0,50	0,27	1,97
		1,00	0,40	2,58
		2,00	0,60	3,39
		3,00	0,76	3,99
		4,00	0,88	4,58
1150	0,018	0,25	0,30	0,89
		0,50	0,41	1,26
		1,00	0,60	1,70
		2,00	0,87	2,32
		3,00	1,07	2,82
		4,00	1,21	3,32

TABELA 3.4 - Constantes cinéticas linear e parabólica para a oxidação pirogênica do S_i

Temperatura T (°C)	$\frac{1000}{T}$ ($^{\circ}K^{-1}$)	A (μm)	B ($\mu m^2/h$)	B/A ($\mu m/h$)
950	0,82	0,36	0,11	0,30
1050	0,76	0,19	0,24	1,21
1150	0,70	0,06	0,39	6,79

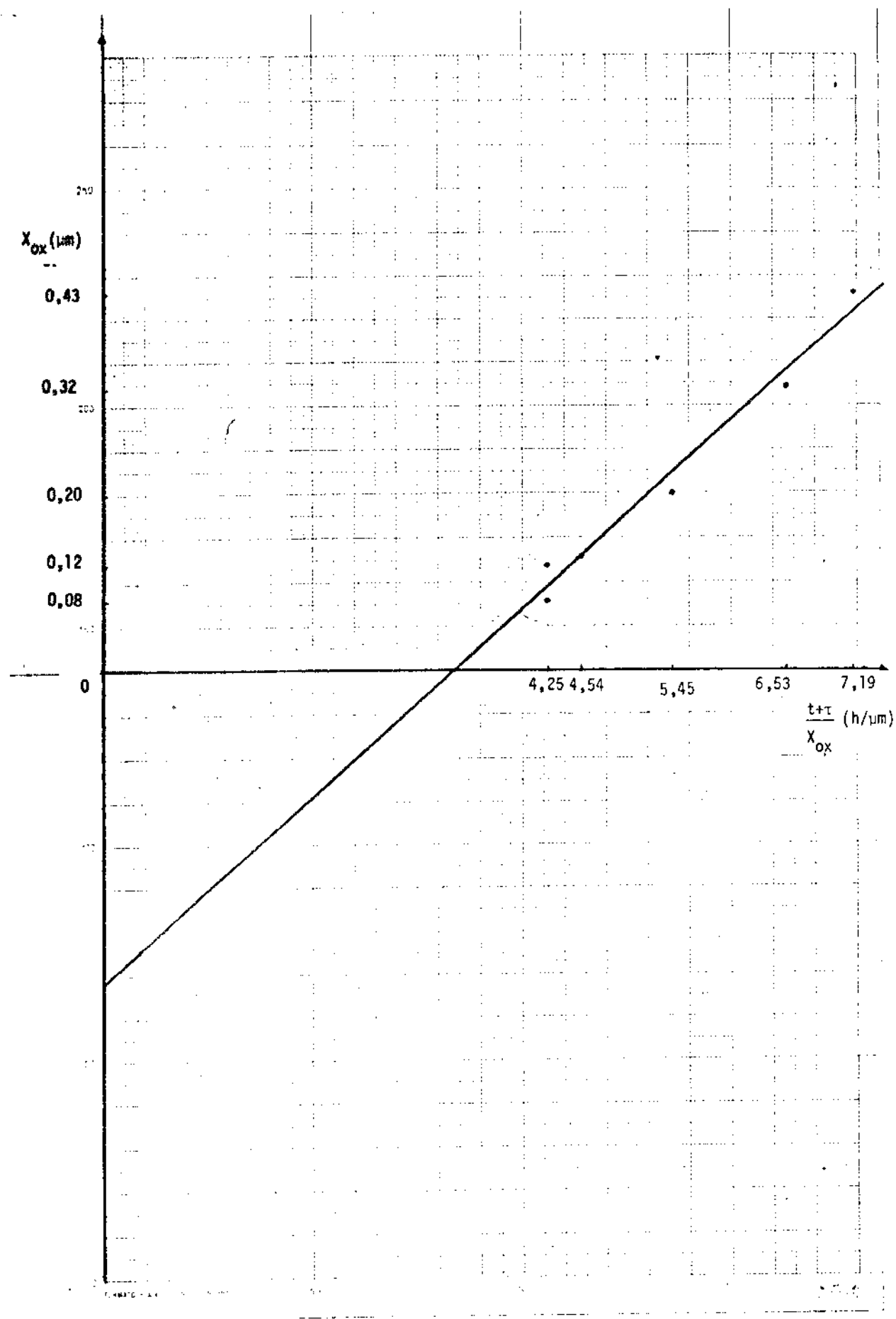


Figura 3.4.a - Parametrização da relação matemática geral (950°C)

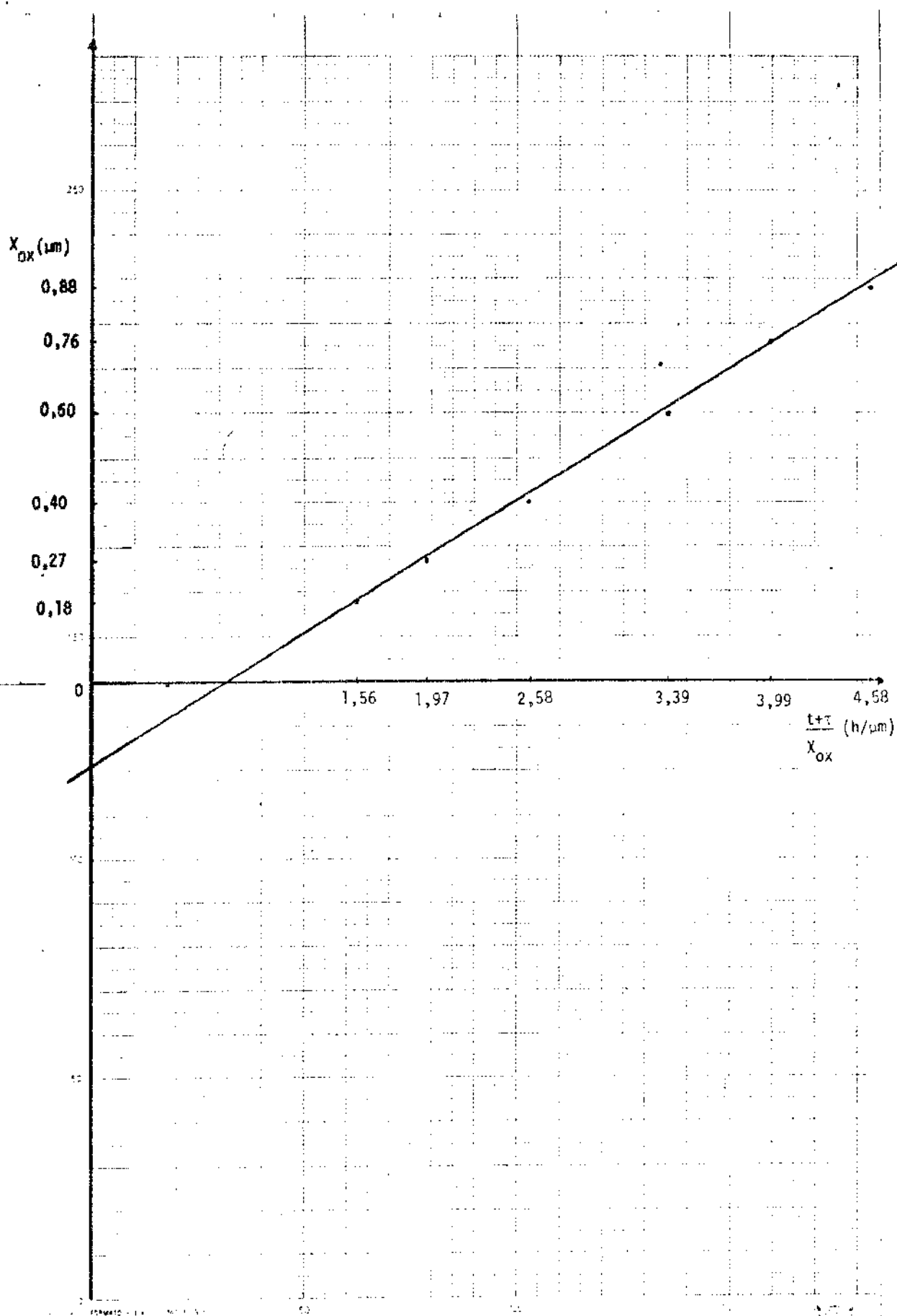


Figura 3.4.b - Parametrização da relação matemática geral ($1050^{\circ}C$)

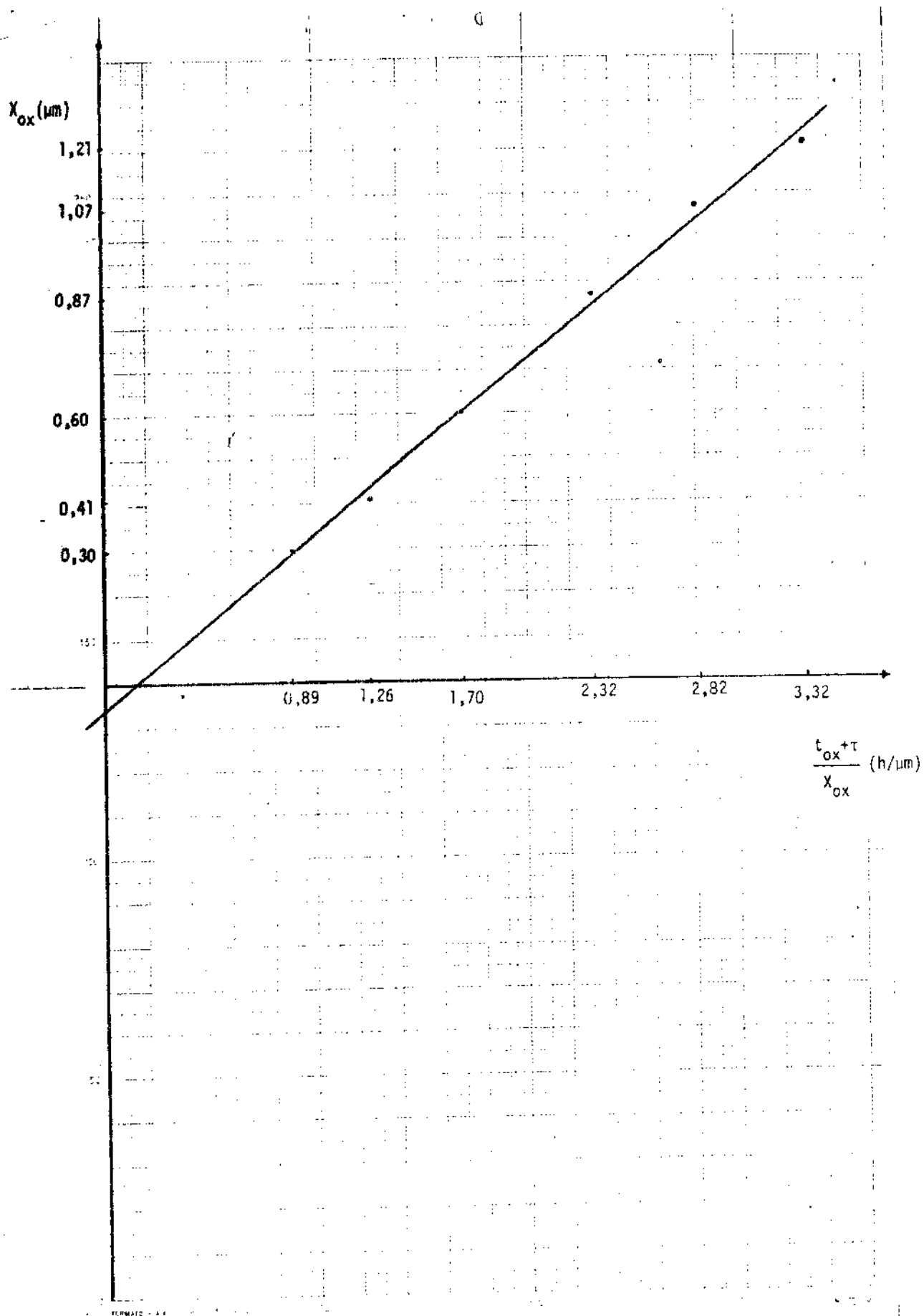


Figura 3.4.c - Parametrização da relação matemática geral (1150°C)

3.2.4 - Determinação das energias de ativação para as constantes B e B/A.

Utilizando os valores da Tabela 3.4 foram traçados gráficos de Arrhenius (sec. 2.2.2) para as constantes linear e parabólica (Figuras 3.5.a e 3.5.b). As energias de ativação e as constantes preexponenciais obtidas são mostradas na Tabela 3.5.

TABELA 3.5 - Dependência térmica das constantes cinéticas linear e parabólica		
Constante cinética	Energia de ativação	Constante preexponencial
B	0,93(eV)	$7,76 \times 10^2 (\mu\text{m}^2/\text{h})$
B/A	2,24(eV)	$5,01 \times 10^8 (\mu\text{m}/\text{h})$

3.3 - Caracterização Elétrica do SiO_2 e da Interface SiO_2 - Si

3.3.1 - Constante dielétrica dos filmes de SiO_2 produzidos

Adotando-se os procedimentos da seção 2.5.1, obteve-se para a lâmina LS709, em estrutura do tipo c (descrita na seção 2.3)

$$X_{\text{ox}} \cong 87,0 \text{ nm}$$

$$A_p = 1,03 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$$

$$C_{\text{ox}} \cong 38,3 \text{ pF}$$

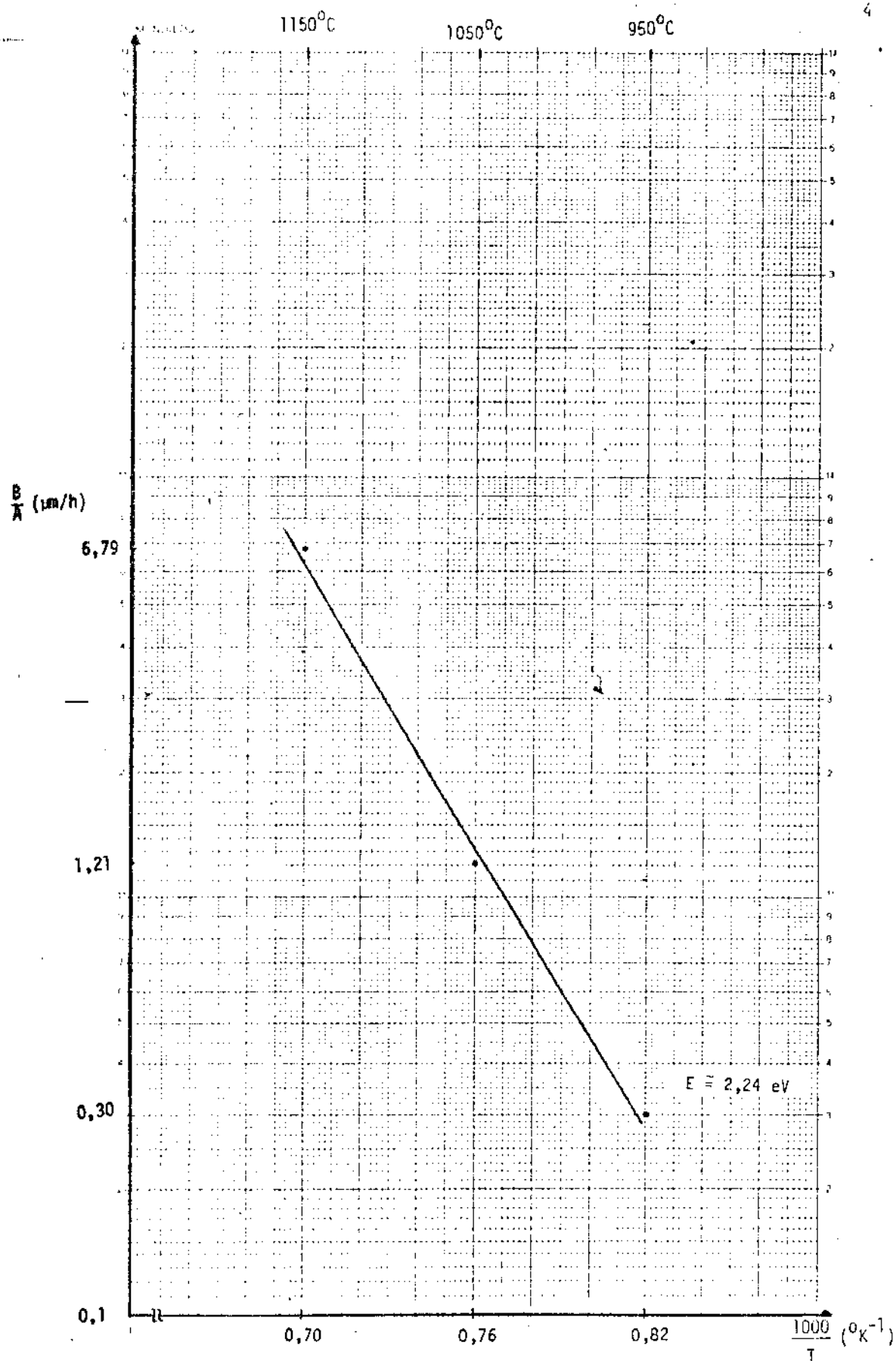


Figura 3.5.a - Dependência térmica da constante linear B/A

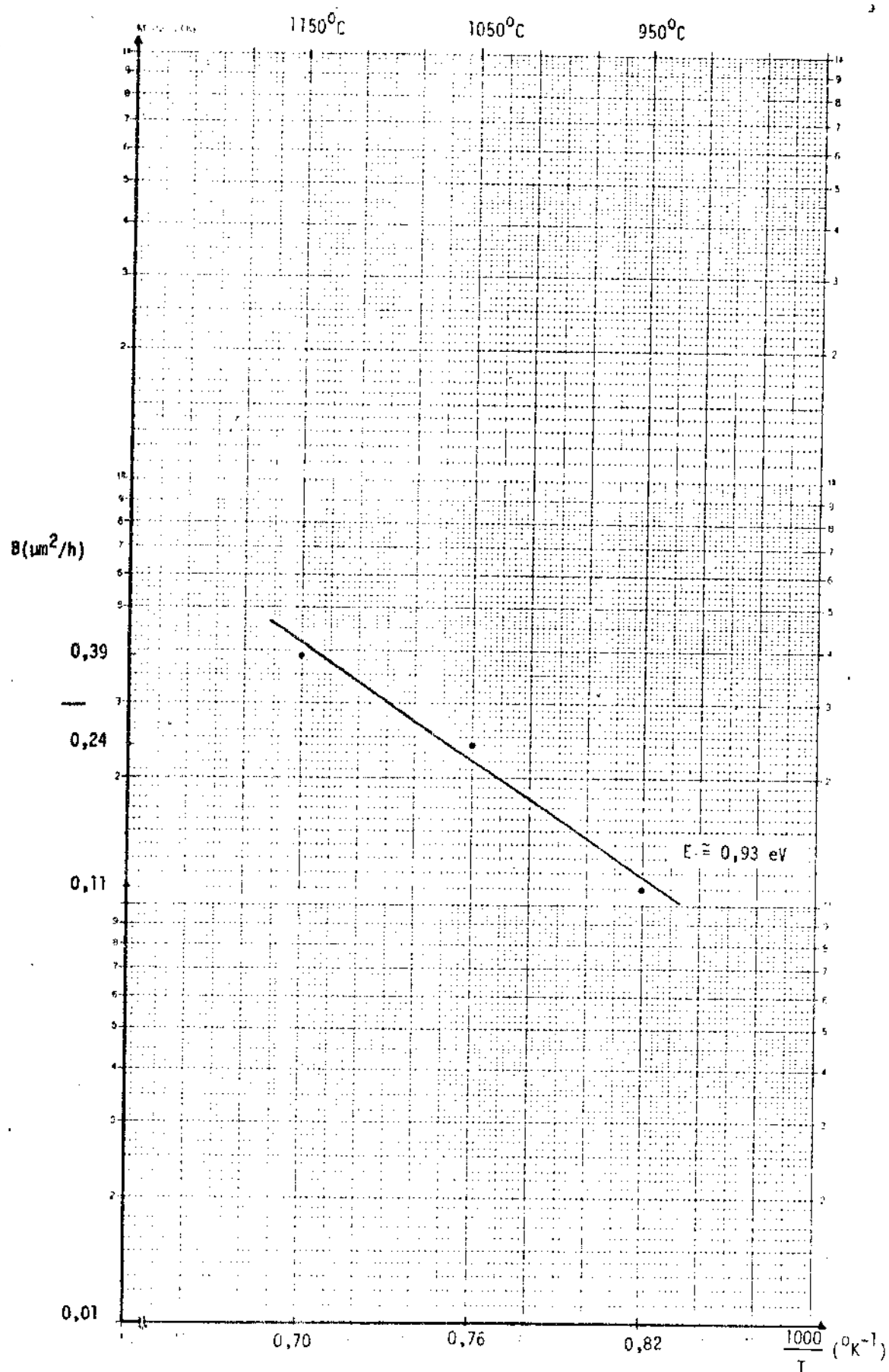


Figura 3.5.b - Dependência térmica da constante parabólica B

segundo a expressão (2.5.1) tem-se $\epsilon_{ox} = \frac{C_{ox} X_{ox}}{A} \approx 3,65 \epsilon_0$

$$\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$$

Esse valor é um pouco inferior ao usualmente reportado para a constante dielétrica do óxido de silício ($\frac{\epsilon_{ox}}{\epsilon_0}$ entre 3,8 e 4,0 [1,2]).

Sabe-se, no entanto, que a constante dielétrica do SiO_2 pode variar com a concentração de H_2O ou OH no interior do óxido, sendo também afetada pela presença de outras impurezas [3,4].

Lindner [5] apresenta uma expressão para $\frac{\epsilon_{ox}}{\epsilon_0}$ em função da frequência do sinal de medida aplicado ao material:

$$\frac{\epsilon_{ox}}{\epsilon_0} = \frac{\epsilon_{ox_0}}{\epsilon_0} (1 - 0,0465 \log_{10} f) \quad (3.3.1/1)$$

sendo $\frac{\epsilon_{ox_0}}{\epsilon_0}$ = valor da constante dielétrica do óxido a 1MHz

e a frequência f dada em MHz.

O índice de refração do SiO_2 , para dispositivos da LS709, medido a frequência do laser de He-Ne do elipsômetro foi $n(f = 4,74 \times 10^{14} \text{ Hz}) = 1,47$ e portanto $\frac{\epsilon_{ox}}{\epsilon_0} (f = 4,74 \times 10^8 \text{ MHz}) = n^2 = 2,16$.

Introduzindo-se os valores de $\frac{\epsilon_{ox}}{\epsilon_0}$ e f (laser de He-Ne) na expressão (3.3.1/1) obtem-se $\frac{\epsilon_{ox_0}}{\epsilon_0} \approx 3,62$, valor bastante próximo daquele determinado pelo procedimento da seção 2.5.1.

Os valores de $\frac{\epsilon_{ox}}{\epsilon_0}$ determinados para as lâminas LS 795 e LS796 a partir dos dados de espessura do óxido, área de porta e capacitância do óxido foram, respectivamente 3,89 e 3,90.

3.3.2 - Cargas fixas no óxido (Q_f , N_f)

A densidade de cargas fixas no óxido foi determinada com o emprego do método C (alta-frequência) $\times$ V (seção 2.5.2). No exemplo que se segue os valores de Q_f e N_f são calculados para a estrutura 6.3.d da LS795, cuja característica C (alta-frequência) $\times$ V é mostrada na Figura 3.6.

$$\text{Dados: } A_p = 26,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$$

$$N_{D_0} \equiv (\text{concentração inicial de impurezas no substrato}) = 8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

$$\frac{\epsilon_{ox}}{\epsilon_0} = 3,89$$

Da característica experimental tem-se ainda:

$$C_{ox} = 98,0 \text{ pF}$$

$$C_{min} = 24,5 \text{ pF}$$

introduzindo-se os valores de C_{ox} e C_{min} na expressão 2.5.2/2 obtém-se

$$W_F = \frac{26,8 \times 10^{-4} \times 11,8 \times 8,854 \times 10^{-4}}{93 \times 10^{-12}} \left| \frac{98,0}{24,5} - 1 \right| = 8,57 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

levando-se os valores de W_F e N_{D_0} à expressão 2.5.2./1 e considerando $n_i(300K) = 1,45 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, obtém-se após algumas iterações, $N_D = 1,02 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Pode-se calcular então o valor teórico para a capacitância da banda plana C_{FB} (expressão 2.5.2/3).

$$C_{FB} = \frac{3,44 \times 10^{-13} \times 26,8 \times 10^{-4}}{9,42 \times 10^{-6} + \frac{3,89}{11,8}} \left| \frac{1,38 \times 10^{-23} \times 300 \times 1,04 \times 10^{-12}}{1,02 \times 10^{15} \times 2,56 \times 10^{-38}} \right|^{1/2} = 67,5 \text{ pF}$$

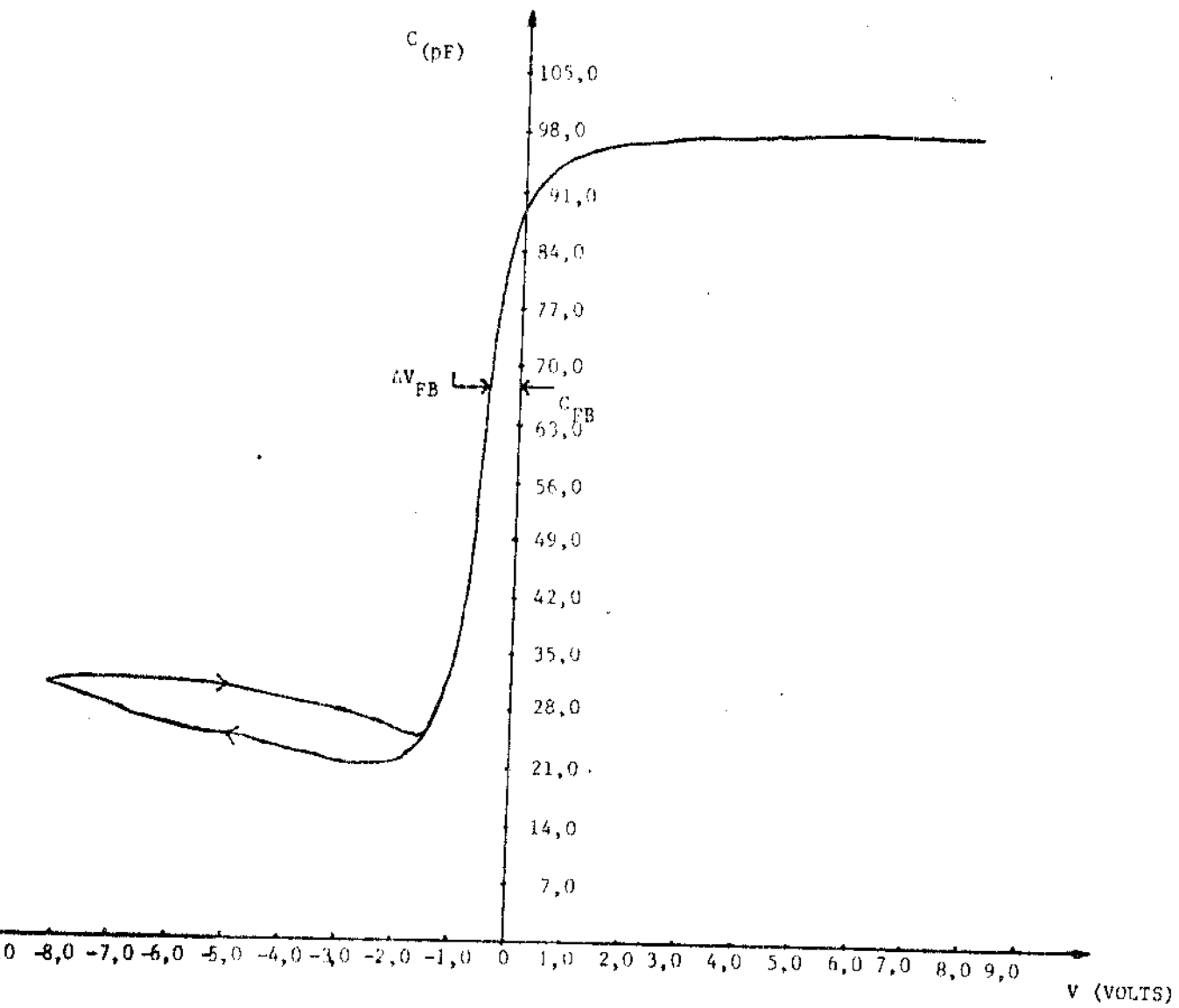


Figura 3.6 - Característica $C(\text{alta-frequência}) \times V$ - estrutura 6.3.d - lâmina LS 795

O desvio de tensão de banda plana ΔV_{FB} , obtido da curva experimental é igual a $-0,5V$ (Figura 3.6).

Das expressões 2.5.2/6 e 2.5.2/7 tem-se:

$$\phi_F = 8.62 \times 10^{-5} \times 300 \times \ln \left(\frac{1,02 \times 10^{15}}{1,45 \times 10^{10}} \right) \approx -0,29V$$

e

$$\phi_{MS} = -0,6 - (-0,29) = -0,31V$$

Da expressão 2.5.2/8:

$$Q_f = |-0,31 - (-0,5)| \cdot \frac{98 \times 10^{-12}}{26,8 \times 10^4} \approx 7 \times 10^{-9} C.cm^{-2}$$

e

$$N_f = \frac{7 \times 10^{-9}}{1,6 \times 10^{-19}} \approx 4,4 \times 10^{10} cm^{-2}$$

As Tabelas 3.6.a e 3.6.b reúnem os valores de Q_f e N_f obtidos para dispositivos das lâminas LS709 e LS795.

TABELA 3.6.a - Densidades de cargas fixas encontradas em dispositivos da lâmina LS709

Est.	$C_{\max}$ (pF)	$C_{\min}$ (pF)	N_D (cm^{-3})	C_{FB} (pF)	ΔV_{FB} (V)	ϕ_{MS} (V)	Q_f (C/cm^2)	N_f (cm^{-2})
4.2.a	94,4	23,7	$9,7 \times 10^{14}$	65,2	-0,65	-0,31	$1,2 \times 10^{-8}$	$7,5 \times 10^{10}$
6.2.b	96,6	22,8	$8,5 \times 10^{14}$	64,9	-0,60	-0,32	$1,0 \times 10^{-8}$	$6,3 \times 10^{10}$
2.2.d	91,7	22,5	$8,5 \times 10^{14}$	62,6	-0,80	-0,32	$1,7 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{11}$
6.2.d	95,4	22,5	$8,3 \times 10^{14}$	64,0	-0,60	-0,32	$1,0 \times 10^{-8}$	$6,3 \times 10^{10}$
2.2.b	91,1	22,5	$8,5 \times 10^{14}$	62,4	-0,80	-0,32	$1,6 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{11}$
3.2.d	94,7	22,5	$8,3 \times 10^{14}$	63,7	-0,70	-0,32	$1,4 \times 10^{-8}$	$8,4 \times 10^{10}$
8.2.d	95,3	22,3	$8,0 \times 10^{14}$	63,9	-0,70	-0,32	$1,4 \times 10^{-8}$	$8,5 \times 10^{10}$
2.2.c	37,6	9,2	$9,6 \times 10^{14}$	25,7	-0,80	-0,31	$1,7 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{11}$
7.2.c	40,4	9,4	$9,9 \times 10^{14}$	27,0	-0,62	-0,31	$1,2 \times 10^{-8}$	$7,6 \times 10^{10}$
9.4.d	91,0	23,1	$9,2 \times 10^{14}$	63,0	-0,75	-0,31	$1,5 \times 10^{-8}$	$9,4 \times 10^{10}$
1.1.d	91,6	22,8	$8,8 \times 10^{14}$	63,4	-0,65	-0,32	$1,1 \times 10^{-8}$	$7,0 \times 10^{10}$
7.3.d	93,8	23,1	$9,0 \times 10^{14}$	64,2	-0,65	-0,31	$1,1 \times 10^{-8}$	$7,0 \times 10^{10}$
7.3.b	95,9	24,5	$1,1 \times 10^{15}$	66,8	-0,70	-0,31	$1,4 \times 10^{-8}$	$8,8 \times 10^{10}$
3.1.b	96,0	22,5	$8,2 \times 10^{14}$	64,2	-0,70	-0,32	$1,4 \times 10^{-8}$	$8,8 \times 10^{10}$

TABELA 3.6.b - Densidade de cargas fixas encontradas em dispositivos da lâmina LS795

Est.	C_{max} (pF)	C_{min} (pF)	N_D (cm^{-3})	C_{FB} (pF)	ΔV_{FB} (V)	φ_{MS} (V)	Q_f (C/cm^2)	N_f (cm^{-2})
6.3.d	98,0	24,5	$1,0 \times 10^{15}$	67,6	-0,50	-0,31	$7,0 \times 10^{-9}$	$4,4 \times 10^{10}$
5.4.d	93,0	24,5	$1,1 \times 10^{15}$	65,6	-0,50	-0,31	$6,6 \times 10^{-9}$	$4,1 \times 10^{10}$
4.4.d	99,0	25,5	$1,1 \times 10^{15}$	69,2	-0,60	-0,31	$1,1 \times 10^{-8}$	$7,0 \times 10^{10}$
9.1.d	97,0	25,5	$1,1 \times 10^{15}$	68,4	-0,60	-0,31	$1,1 \times 10^{-8}$	$7,0 \times 10^{10}$
5.1.d	96,0	25,0	$1,1 \times 10^{15}$	67,4	-0,50	-0,31	$6,8 \times 10^{-9}$	$4,3 \times 10^{10}$
2.1.d	94,5	25,0	$1,1 \times 10^{15}$	66,8	-0,50	-0,31	$6,7 \times 10^{-9}$	$4,2 \times 10^{10}$
2.2.d	100,0	25,0	$1,1 \times 10^{15}$	69,0	-0,45	-0,31	$5,2 \times 10^{-9}$	$3,3 \times 10^{10}$
5.2.d	99,0	26,0	$1,2 \times 10^{15}$	69,8	-0,45	-0,31	$5,2 \times 10^{-9}$	$3,3 \times 10^{10}$
10.2.d	96,5	24,5	$1,0 \times 10^{15}$	67,0	-0,40	-0,31	$3,2 \times 10^{-9}$	$2,0 \times 10^{10}$
10.4.d	100,0	25,5	$1,1 \times 10^{15}$	69,6	-0,45	-0,31	$5,2 \times 10^{-9}$	$3,3 \times 10^{10}$
8.3.d	98,5	26,0	$1,2 \times 10^{15}$	69,6	-0,50	-0,31	$7,0 \times 10^{-9}$	$4,4 \times 10^{10}$
3.3.d	95,5	25,0	$1,1 \times 10^{15}$	67,2	-0,40	-0,31	$3,2 \times 10^{-9}$	$2,0 \times 10^{10}$
3.5.d	101,0	27,5	$1,3 \times 10^{15}$	72,4	-0,35	-0,30	$1,9 \times 10^{-9}$	$1,2 \times 10^{10}$
2.4.d	105,0	27,5	$1,4 \times 10^{15}$	74,1	-0,35	-0,30	$2,0 \times 10^{-9}$	$1,3 \times 10^{10}$
6.4.d	100,0	26,0	$1,2 \times 10^{15}$	70,3	-0,40	-0,31	$3,4 \times 10^{-9}$	$2,1 \times 10^{10}$
7.5.d	99,0	26,0	$1,2 \times 10^{15}$	69,8	-0,45	-0,31	$5,2 \times 10^{-9}$	$3,3 \times 10^{10}$

3.3.3 - Cargas móveis no óxido (Q_m , N_m)

A determinação da densidade de cargas móveis no óxido foi estabelecida com o emprego do procedimento apresentado na seção 2.5.3. Para a estrutura 3.5.d da LS795 obteve-se (após um esforço a 150°C, com + 25V de tensão de porta, por um tempo de 10 minutos) uma variação de 0,9V no desvio de tensão de banda plana, vide Figura 3.7. A densidade de cargas móveis presente naquela estrutura ($C_{ox} = 100,8 \text{ pF}$, $A_p = 26,8 \times 10^{-4}$) era, pela expressão 2.5.3/1:

$$Q_m = \frac{0,9 \times 100,8 \times 10^{-12}}{26,8 \times 10^{-4}} = 3,4 \times 10^{-8} \text{ C x cm}^{-2} \text{ e}$$

$$N_m = 2,1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}.$$

A Tabela 3.7 apresenta os resultados obtidos, de forma análoga, para dispositivos da LS795.

TABELA 3.7 - Densidade de cargas móveis LS795 esforço: 150°C/+25V/10 minutos				
estrutura	$C_{ox} \text{ (pF)}$	$\Delta V_{FB} \text{ (V)}$	$Q_m \text{ (C x cm}^{-2})$	$N_m \text{ (cm}^{-2})$
8.3.d	98,0	0,75	$2,7 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{11}$
6.3.d	95,9	0,75	$2,7 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{11}$
3.5.d	100,8	0,90	$3,4 \times 10^{-8}$	$2,1 \times 10^{11}$

Os dispositivos da lâmina LS796 apresentaram um considerável desvio de banda plana, conforme mostrado na Figura 3.8, correspondendo a concentrações de íons móveis superiores a $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

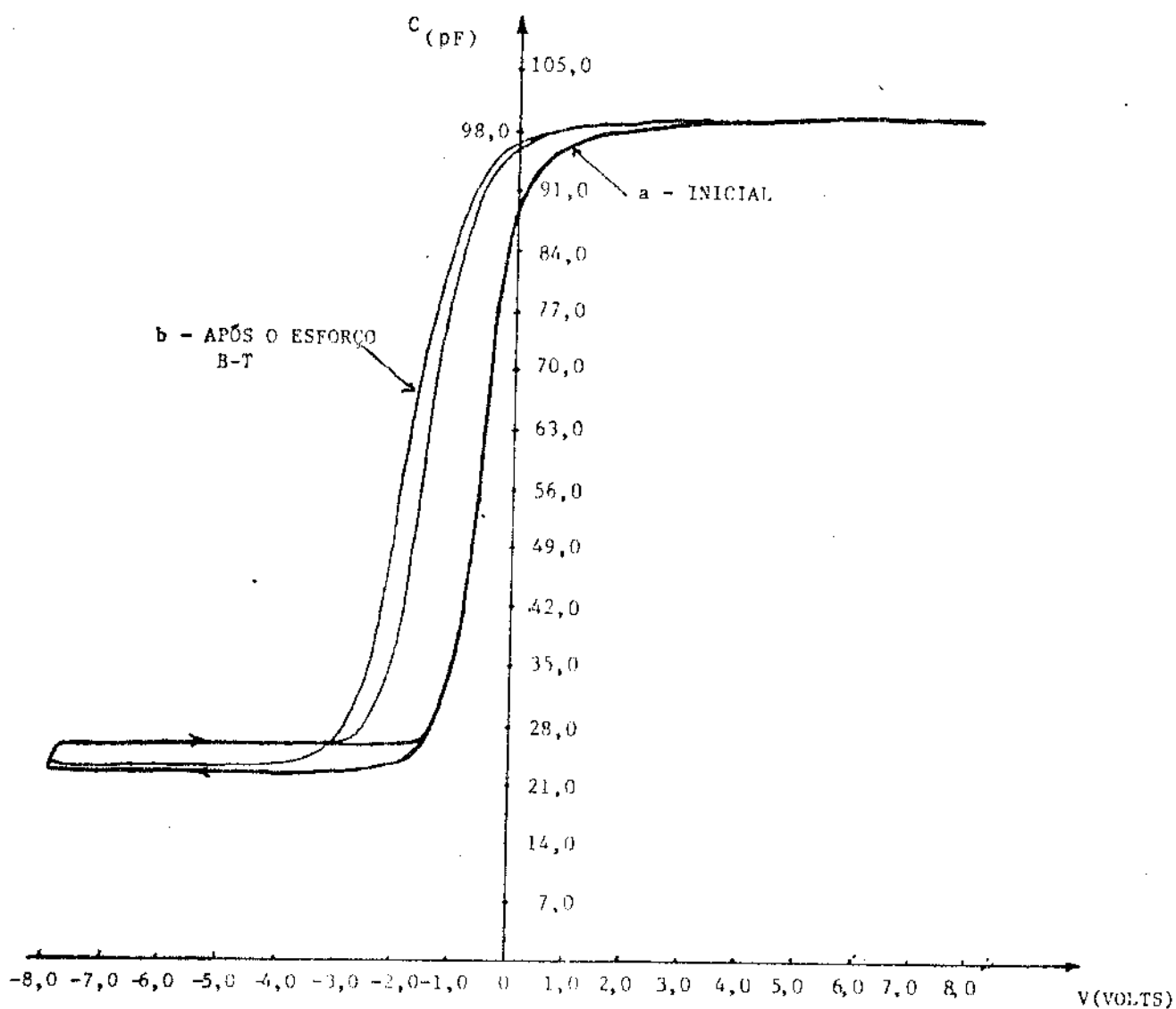


Figura 3.7 - Característica $C(\text{alta-frequência}) \times V$ antes e depois do esforço B-T - estrutura 3.5.d LS 795

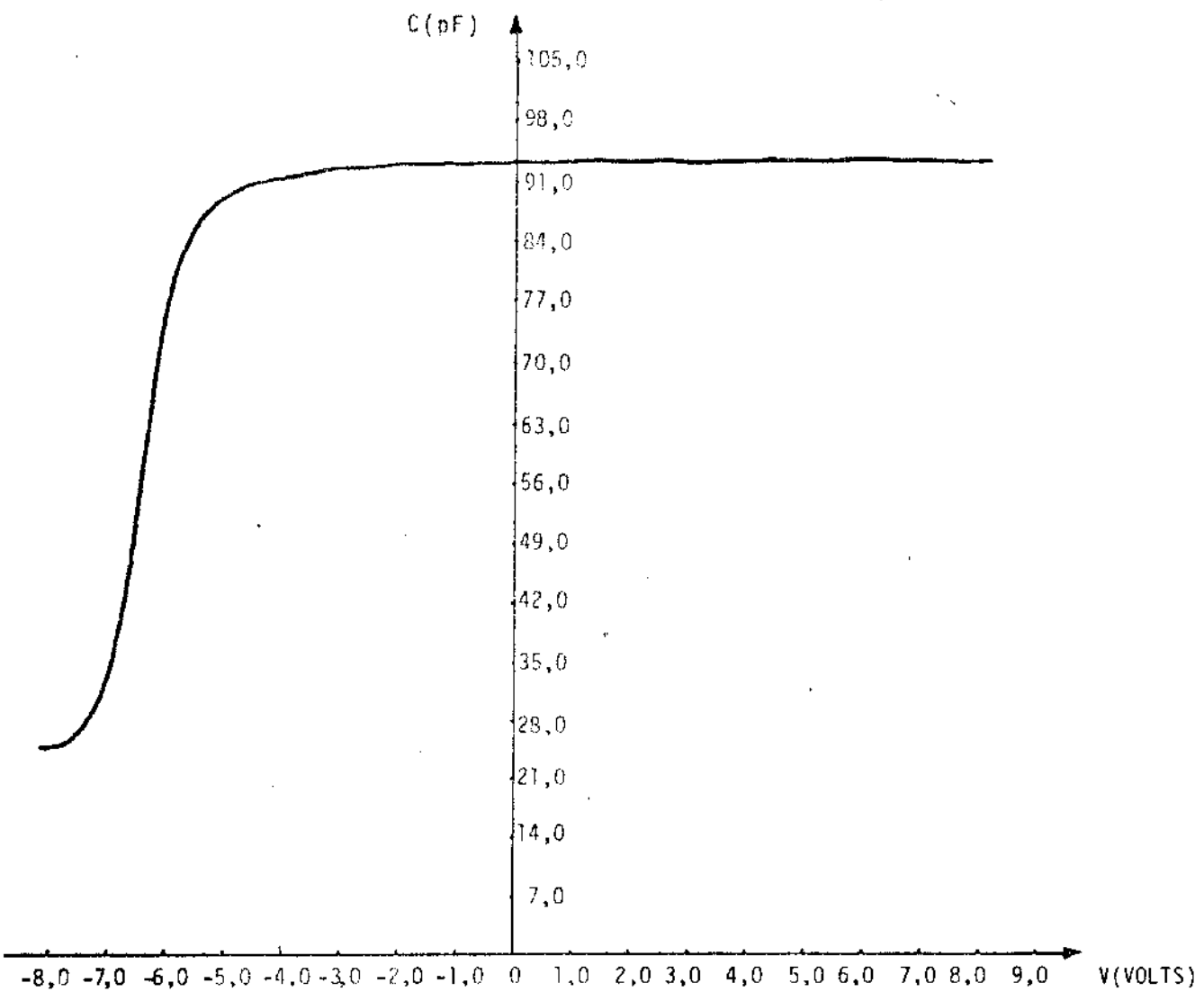


Figura 3.8 - Característica $C(\text{alta-frequência}) \times V$ - estrutura 4.2.d - LS 796

3.3.4 - Densidade total de carga capturada na interface (N_{it})

Os resultados foram obtidos através da comparação entre as características $C \times V$ levantadas à temperatura ambiente (300 K) e à temperatura do N_2 líquido (77 K), segundo o procedimento descrito na seção 2.5.5.

A partir de características C (alta-frequência) $\times V$ (Figura 3.9) para a estrutura 9.1.c da LS795 à temperatura ambiente, obtem-se os seguintes resultados:

$$C_{ox} = 36,8 \text{ pF} \quad N_D = 1,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \quad \phi_F(300 \text{ K}) = -0,298 \text{ V}$$

$$C_{min} = 10,4 \text{ pF} \quad C_{FB}(300 \text{ K}) = 26,8 \text{ pF} \quad \Delta V_{FB}(300 \text{ K}) = -0,76 \text{ V}$$

Utilizando as expressões apresentadas na seção 2.5.5 e a característica $C \times V$ (77 K) [Figura 3.9 curva b] determinam-se os valores de C_{FB} , ϕ_F e ΔV_{FB} a temperatura do N_2 líquido:

$$E_g(77) = 1,165 - 5,0 \times 10^{-7} (77)^2 = 1,162 \text{ e V}$$

$$\begin{aligned} n_i(77) &= 7,085 \times 10^{15} (77)^{3/2} \exp \left[-(1,162) / (2 \times 8,62 \times 10^{-5} \times 77) \right] = \\ &= 4,62 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-3} \end{aligned}$$

Admitindo-se a ionização total das impurezas doadoras a 77 K tem-se

$$N_D(77 \text{ K}) = N_D(300 \text{ K}) = 1,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

Da expressão 2.5.2/3 tem-se $C_{FB}(77 \text{ K}) = 30,9 \text{ pF}$ e da característica $C \times V(77 \text{ K})$ obtem-se $\Delta V_{FB}(77 \text{ K}) = -0,44 \text{ V}$

Os valores de $N_D(77 \text{ K})$ e $n_i(77 \text{ K})$ introduzidos em 2.5.2/6 fornecem $\phi_F(77 \text{ K}) = -0,530 \text{ V}$

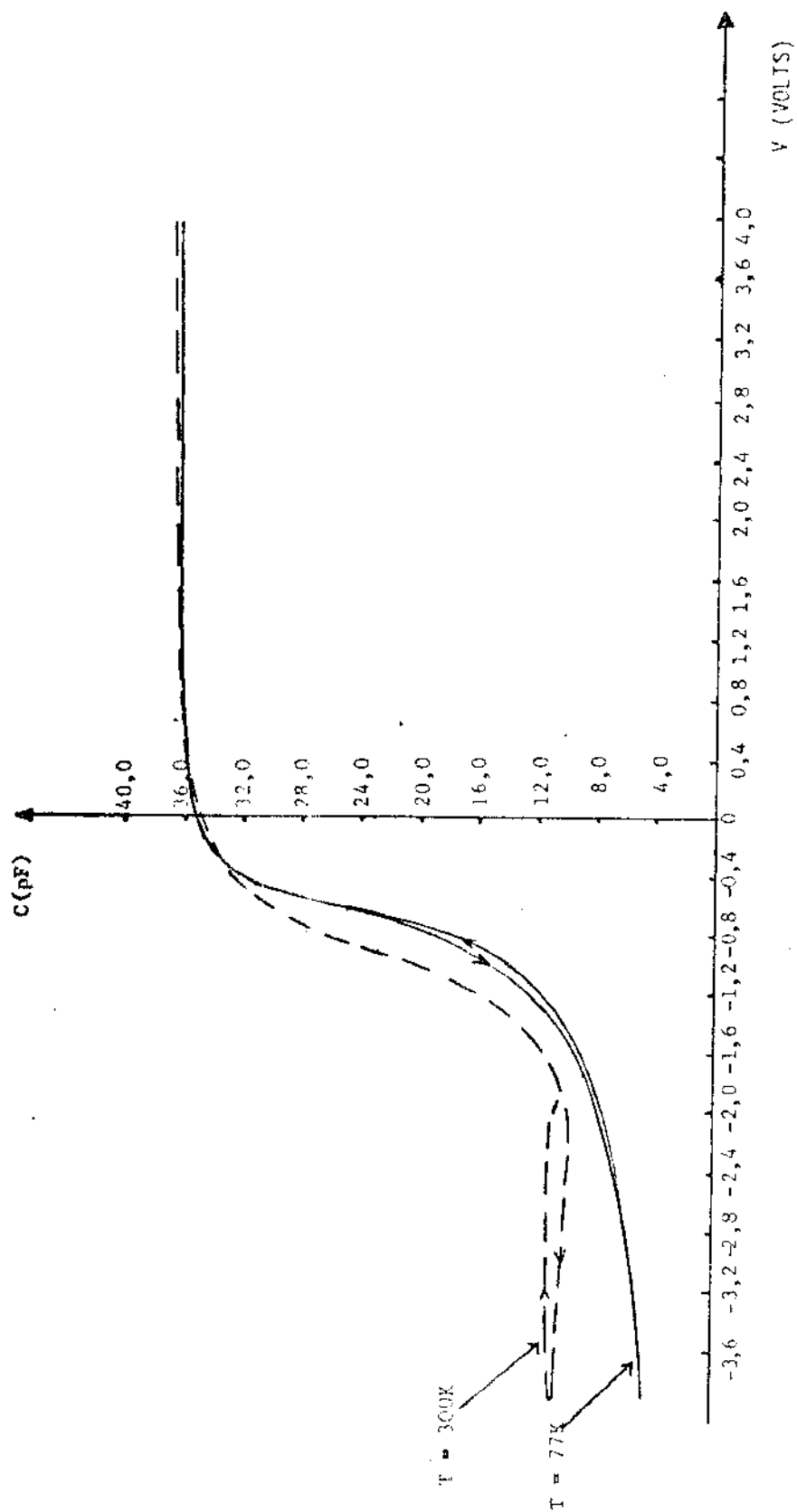


Figura 3.9 - Característica C (alta-freqüência) $\times V$, ensaio à temperatura de 77K, estrutura 9.1c

LS 795

A densidade total de carga capturada na interface po de ser calculada então introduzindo os valores acima apresentados na expressão 2.5.5/1:

$$N_{it} = \frac{2 \times 36,8 \times 10^{-12}}{1,6 \times 10^{-19} \times 1,02 \times 10^{-3}} \left| |-0,76 - (-0,44)| - |-0,298 - (-0,53)| \right| = 4,1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

3.3.5 - Densidade de carga capturada na interface x energia , $N_{it} (E_g/2)$

Os valores de N_{it} para o ponto de mínimo da característica $C(\text{baixa-frequência}) \times V$ foram determinados a partir de características $I \times V$ quase-estáticas, segundo o procedimento da seção 2.5.6.

A Figura 3.10 apresenta as características $C(\text{baixa-frequência}) \times V$ e $C(\text{alta-frequência}) \times V$ obtidas para a estrutura 8.2.d da LS709 ($A_p = 26,6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). Da característica $C(\text{alta-frequência}) \times V$ tem-se:

$$C_{ox} = 95,8 \text{ pF} \quad N_D = 8,03 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \quad X_{ox} = 8,9 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

Da característica $C(\text{baixa-frequência}) \times V$ tem-se

$$\frac{C_{LF}}{C_{ox}} = 0,31.$$

- Determinação de $N_{it} (E_g/2)$ pelo método gráfico de Van Overstraen:

Introduzindo os valores de N_D e X_{ox} no nomograma Nº 1 (Figura 3.11.a) obtem-se

$$\frac{C_{Si}}{C_{ox}} = 0,34.$$

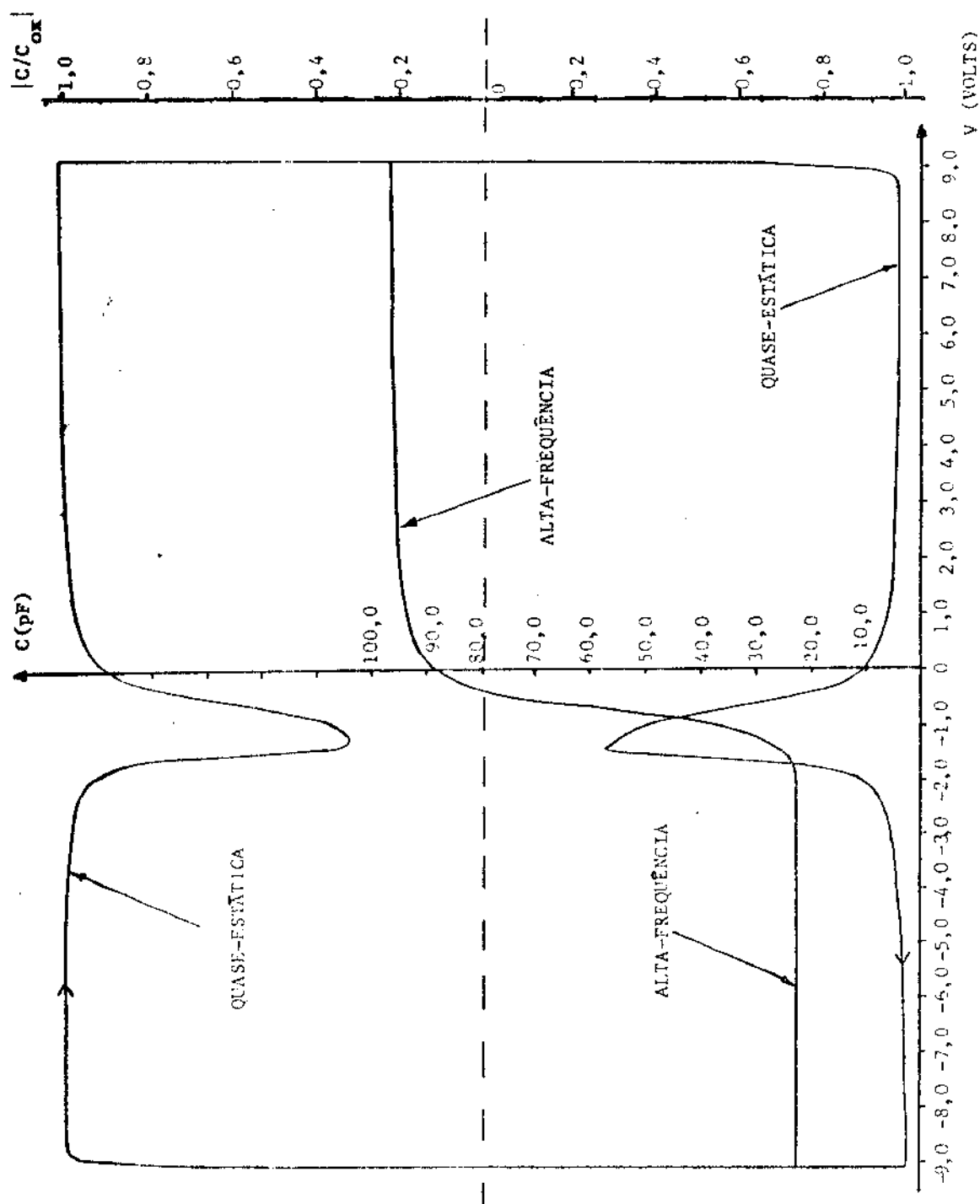


Figura 3.10 - Característica C (baixa-freqüência) $x V$ - estrutura 8.2.d - LS 709

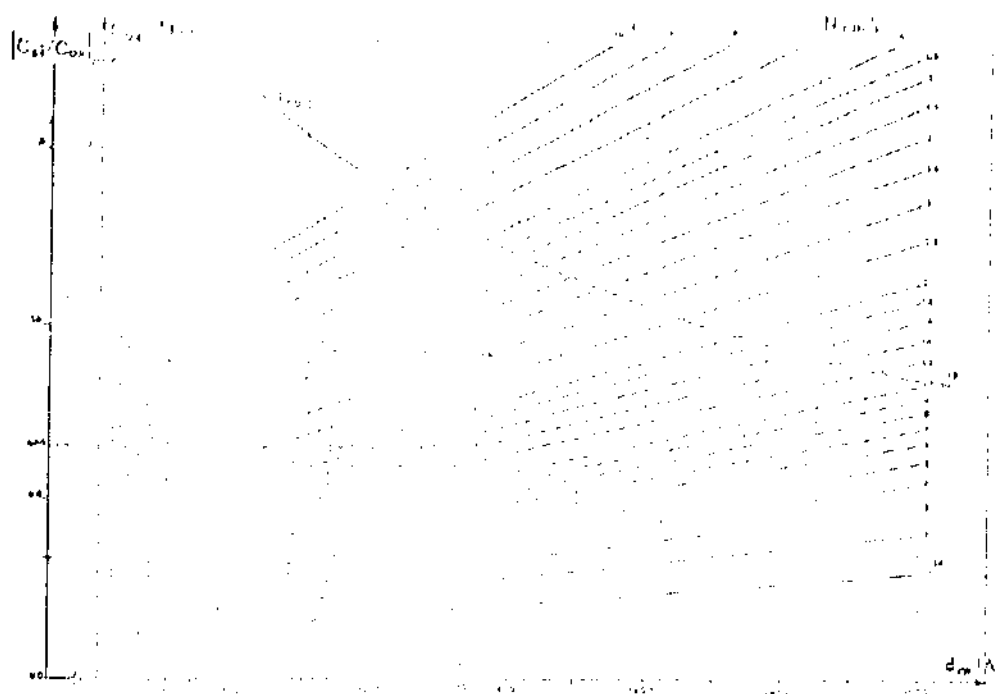


Figura 3.11.a - Nomograma nº 1 - Método de Van Overstraten

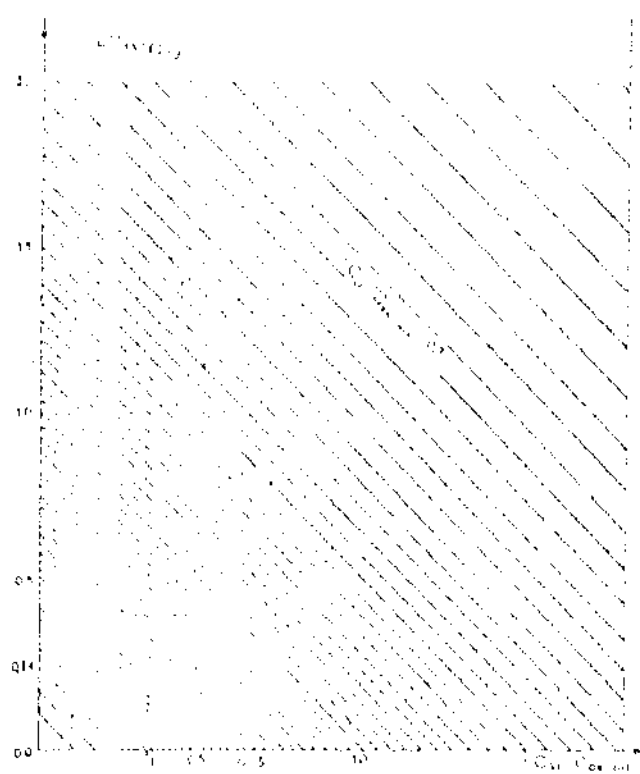


Figura 3.11.b - Nomograma nº 2 - Método de Van Overstraten.

Em seguida os valores de $\frac{C_{LF}}{C_{ox}}$ e $\frac{C_{Si}}{C_{ox}}$, introduzi

dos no nomograma N° 2 (Figura 3.11.b)

fornece $q \frac{N_{it}}{C_{ox}}$. $A = 0,13$. Logo, $N_{it} = \frac{0,13 C_{ox}}{q A_p} \approx 2,9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$

- Determinação de N_{it} ($E_g/2$) pelo método rápido de Fogels e Sala

ma:

$N_i = 1,45 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ e $N_D = 8,03 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ são introduzi

dos nas expressões 2.5.6/4 e 2.5.6/5, fornecendo os valores de L_{Di} e ϕ_F .

Os valores de L_{Di} e ϕ_F obtidos são introduzidos na expressão 2.5.6/3, donde se obtém

$$C_{Si} = 1,30 \times 10^{-8} \text{ F/cm}^2$$

A expressão 2.5.6/2, com os valores de C_{LF} e C_{Si} previamente obtidos fornece

$$N_{it} = \frac{1}{1,6 \times 10^{-19}} \frac{1,11 \times 10^{-8}}{1 - 0,31} - 1,3 \times 10^{-8} \approx 2,0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

A Tabela 3.8 reúne os resultados obtidos para dispositivos da lâmina L5709.

TABELA 3.8 - Densidade de carga capturada na Interface, $N_{it}(E_g/2)$ para dispositivos da LS709

Estrutura	$C_{ox}(pF)$	$C_{min}(pF)$	$X_{ox}(nm)$	$N_D(cm^{-3})$	C_{Si}/C_{ox}	C_{LF}/C_{ox}	1) $N_{it}(cm^{-2})$	2) $N_{it}(cm^{-2})$
8.2.d	95,8	22,3	89,0	$8,03 \times 10^{14}$	0,34	0,31	$2,9 \times 10^{10}$	$2,0 \times 10^{10}$
2.2.d	91,5	22,3	93,0	$8,3 \times 10^{14}$	0,35	0,35	$3,9 \times 10^{10}$	$3,3 \times 10^{10}$
3.2.d	94,7	22,5	90,2	$8,3 \times 10^{14}$	0,34	0,33	$3,6 \times 10^{10}$	$3,2 \times 10^{10}$

1) - Valores obtidos pelo método gráfico de Van derstraten

2) - Valores obtidos pelo método rápido de Fogels e Salama

3.3.6 - Campo de ruptura do óxido (E_{rup})

As Figuras 3.12 a - c apresentam características I x V de ruptura para dispositivos das lâminas LS709, LS795 e LS796. Os valores do campo de ruptura inicial do óxido (seção 2.5.4), são apresentados na Tabela 3.9. Para o cálculo do campo de ruptura do óxido, foi considerada, para cada lâmina, a média dos valores de espessura determinados por elipsometria. A Tabela 3.10 reúne os valores de campo de ruptura médios obtidos, enquanto os histogramas da Figura 3.13 apresentam a distribuição relativa dos valores de campo de ruptura para as lâminas LS795 e LS796.

O percentual de ocorrências de ruptura auto-recuperada é indicado na Tabela 3.11. Alguns dispositivos da lâmina LS796 foram fotografados antes e depois de cada teste (Figura 3.14). A correlação entre os pequenos picos nas características I x V correspondentes a esses dispositivos (Figura 3.12.c) e a ocorrência, de vaporização do alumínio em mais de um ponto do eletrodo de porta é facilmente constatada. Por outro lado, a estrutura 4.5.c, que não apresenta picos intermediários em sua característica I x V, apresenta sinais de volatilização da camada metalizada em apenas um ponto (Figura 3.15).

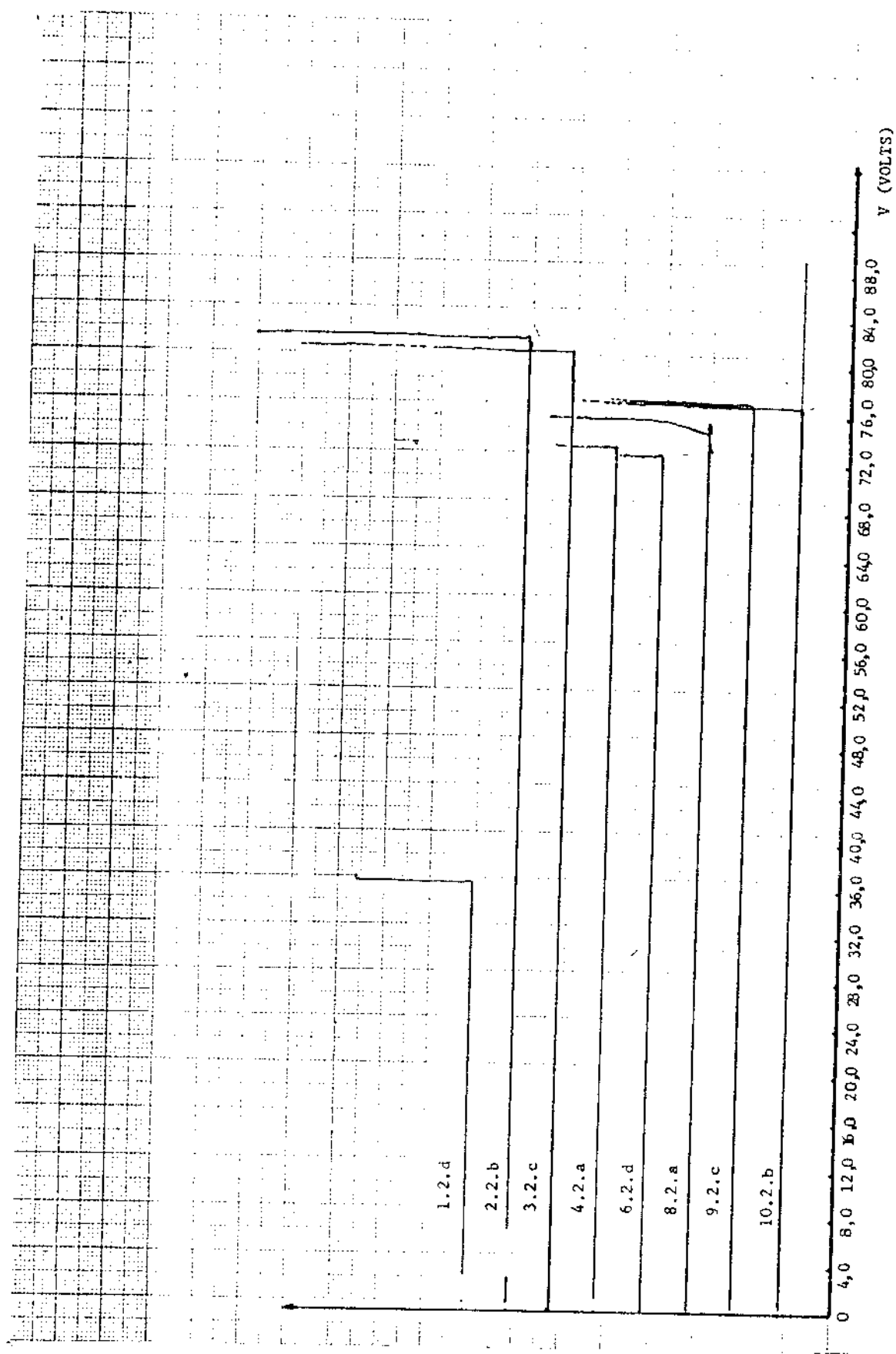


Figura 3.12.a - Determinação de campos de ruptura do Óxido - I.S 709

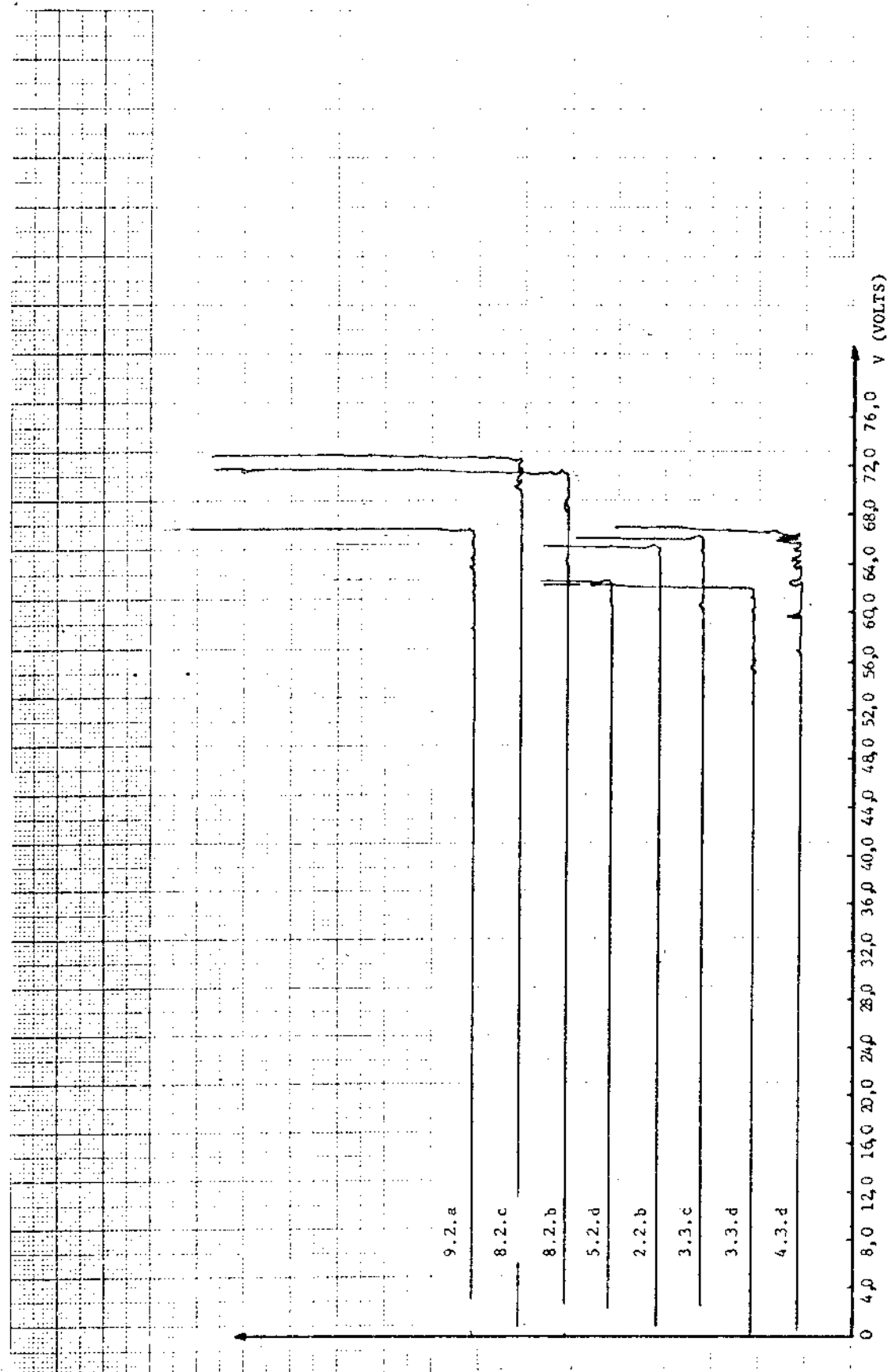


Figura 3.12.b - Determinação de campos de ruptura do óxido - LS 795

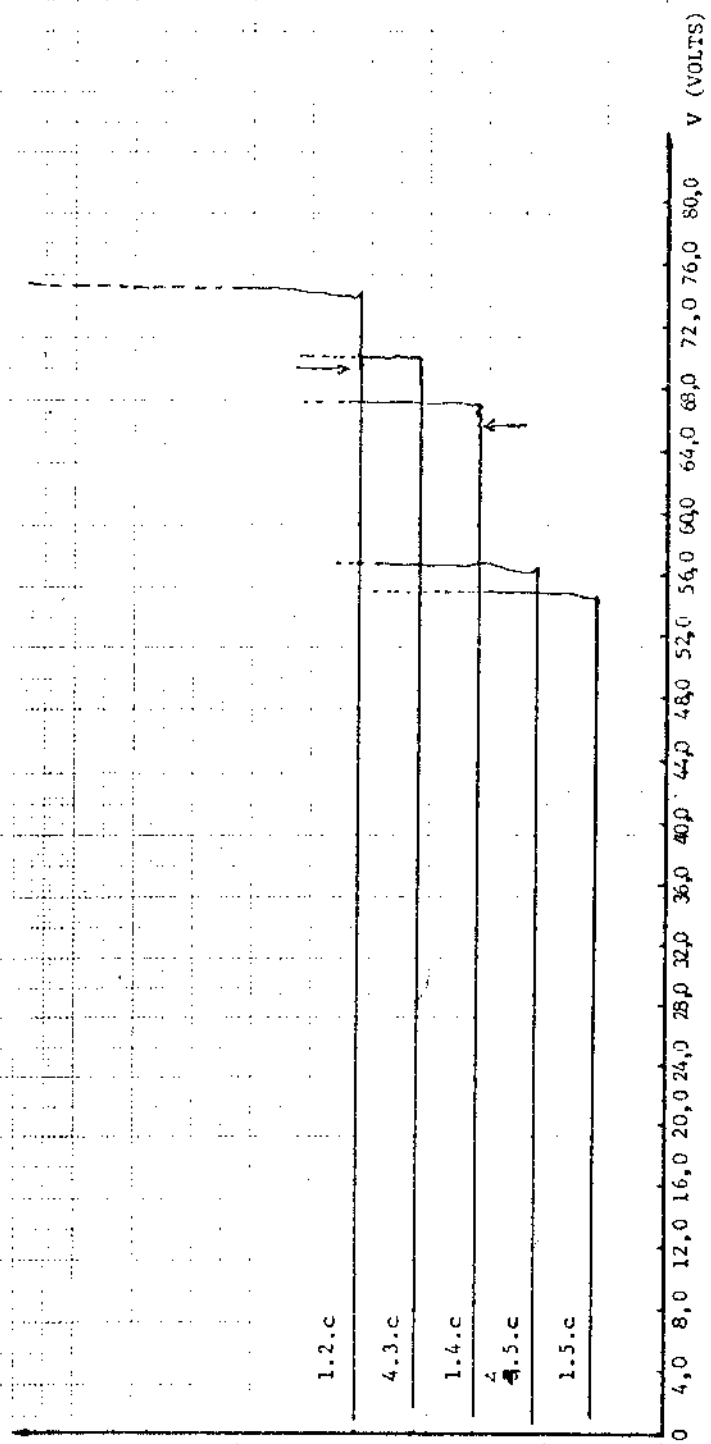


Figura 3.12.c - Determinação de campos de ruptura do óxido - LS 796

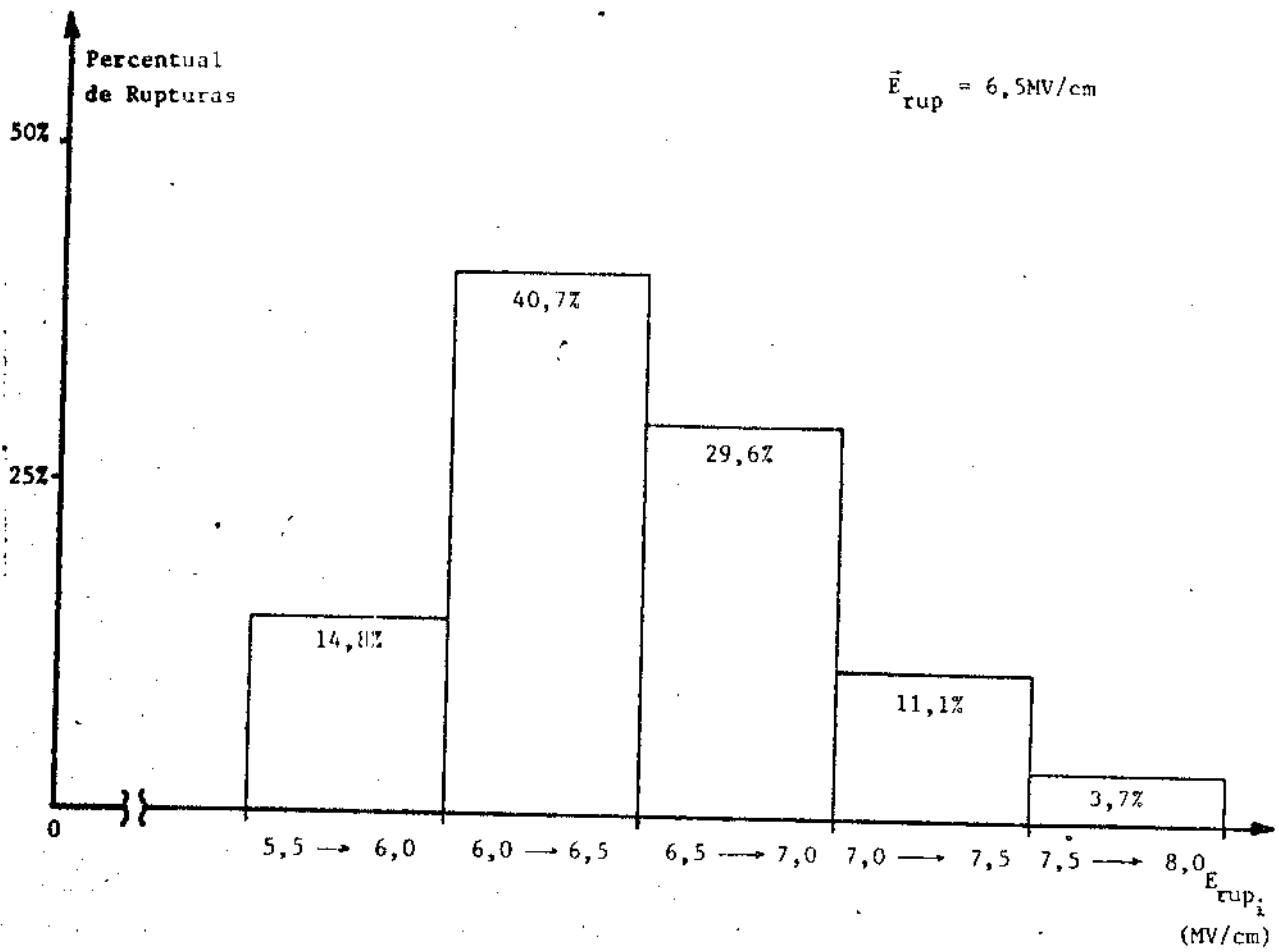


Figura 3.13.a - Histograma com o levantamento dos valores de E_{rup_i} obtidos. LS 795

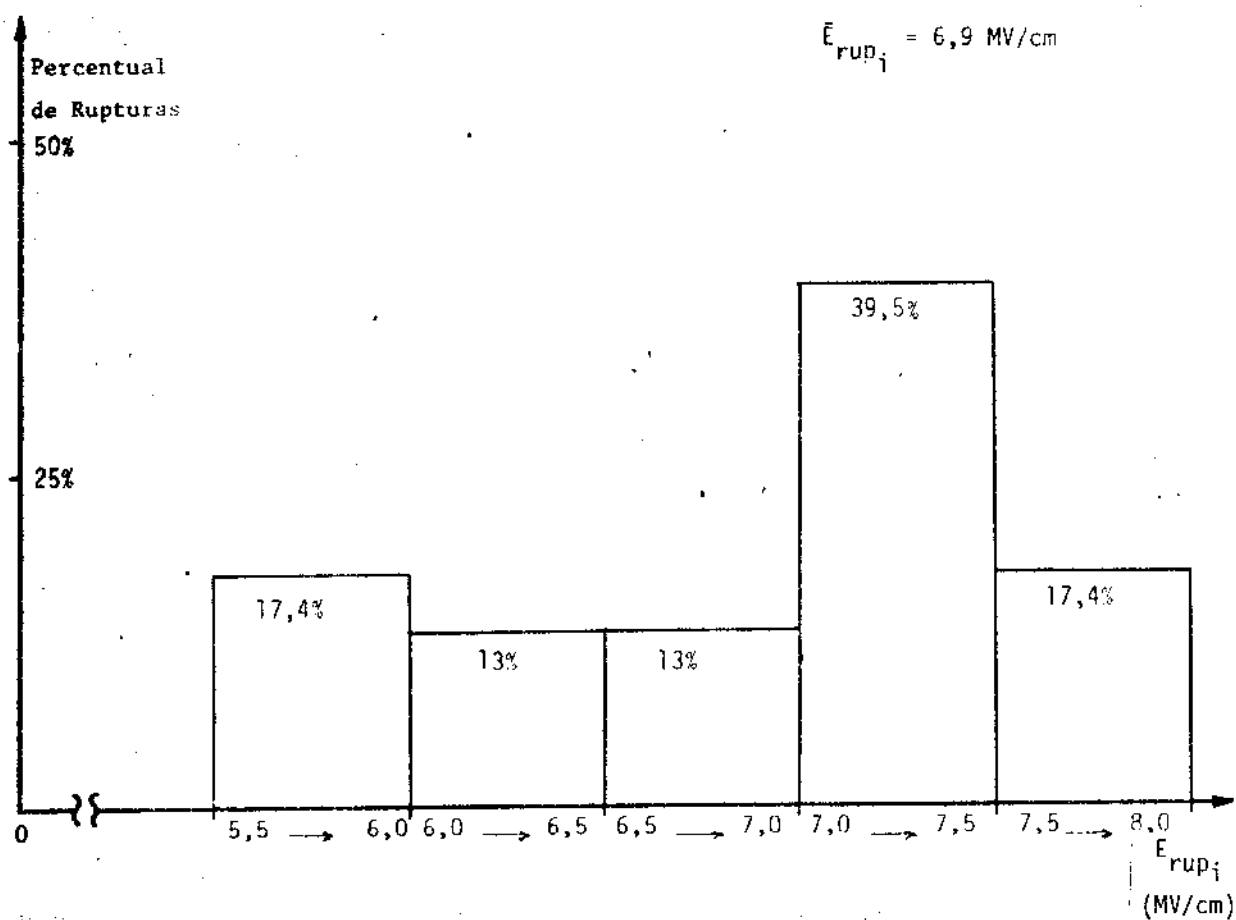


Figura 3.13.b - Histograma com o levantamento dos valores de E_{rup_i} obtidos. LS 796

TABELA 3.9 - Campos de ruptura do óxido (inicial = E_{rup_i} e final = E_{rup_f}), para dispositivos das lâminas LS709, LS795 e LS796

LS709			LS796			LS795		
Estrutura	E_{rup_i} (MV/cm)	E_{rup_f} (MV/cm)	Estrutura	E_{rup_i} (MV/cm)	E_{rup_f} (MV/cm)	Estrutura	E_{rup_i} (MV/cm)	E_{rup_f} (MV/cm)
10.2.b	8,9	8,9	1.2.b	7,7	8,1	4.5.c	7,9	7,9
9.2.c	8,9	8,9	2.2.a	7,6	7,8	9.5.c	6,2	7,5
8.2.a	8,5	8,6	3.2.d	6,3	6,8	10.4.c	6,9	7,7
6.2.d	8,4	8,4	3.2.c	7,9	7,9	4.3.c	6,1	7,4
4.2.a	8,5	8,5	1.3.d	7,4	7,7	9.2.c	7,0	7,7
3.2.c	9,1	9,3	3.3.b	6,3	7,7	9.5.a	5,6	5,9
2.2.b	9,4	9,4	5.2.b	7,4	8,2	8.5.b	6,2	7,0
1.2.b	4,2	4,2	4.3.a	7,0	7,5	8.5.c	6,6	6,9
			5.3.b	7,1	7,9	5.5.b	6,7	7,7
			5.3.c	7,2	7,2	2.5.d	7,1	7,2
			4.4.d	7,4	7,8	2.5.c	6,2	7,4
			2.4.b	7,9	8,4	2.4.a	6,1	6,1
			2.4.c	7,3	7,3	2.4.b	6,8	7,6
			1.4.a	5,6	8,2	6.4.d	6,1	7,4
			2.5.d	7,4	8,3	7.4.c	6,1	7,1
			3.5.a	6,6	7,2	9.4.b	6,4	7,1
			4.5.d	6,5	6,5	8.3.c	7,3	7,3
			4.5.c	6,0	7,5	7.3.a	6,3	7,1
			1.5.c	5,8	5,8	6.3.b	5,8	6,5
			3.5.c	6,0	6,0	4.3.d	6,0	7,0
			1.4.c	6,8	7,1	3.3.d	5,6	6,6
			4.3.c	7,2	7,4	3.3.c	6,4	7,1
			1.2.c	7,3	7,8	2.2.b	7,0	7,0
						5.2.d	6,9	6,9
						8.2.b	6,8	7,6
						8.2.c	7,5	7,9
						9.2.a	6,2	7,1

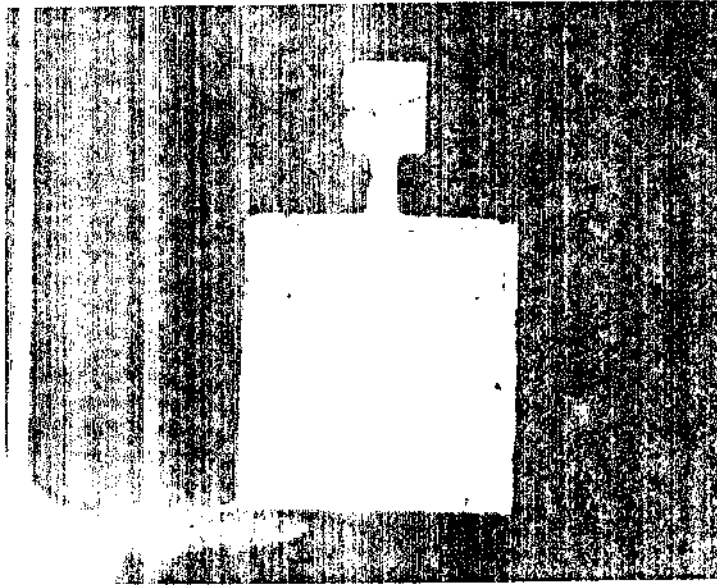


Figura 3.14.a - Estrutura 1.4.c - LS 796 - antes
do teste de tensão de ruptura do
óxido

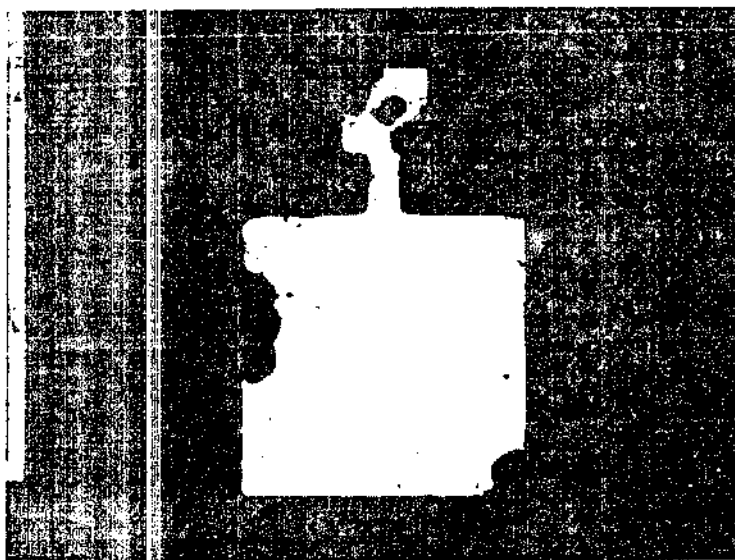


Figura 3.14.b - Estrutura 1.4.c - LS 796 - depois
do teste de tensão de ruptura do
óxido

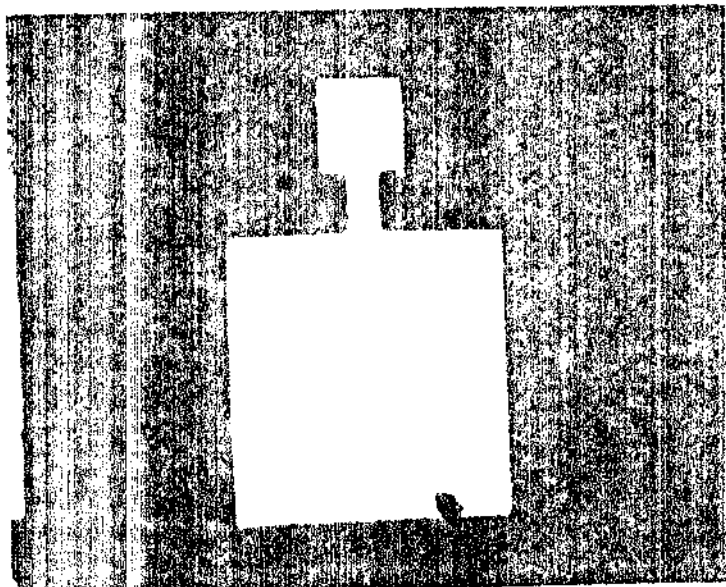


Figura 3.14.c - Estrutura 1.2.c - LS 796 - antes do teste de tensão de ruptura do óxido

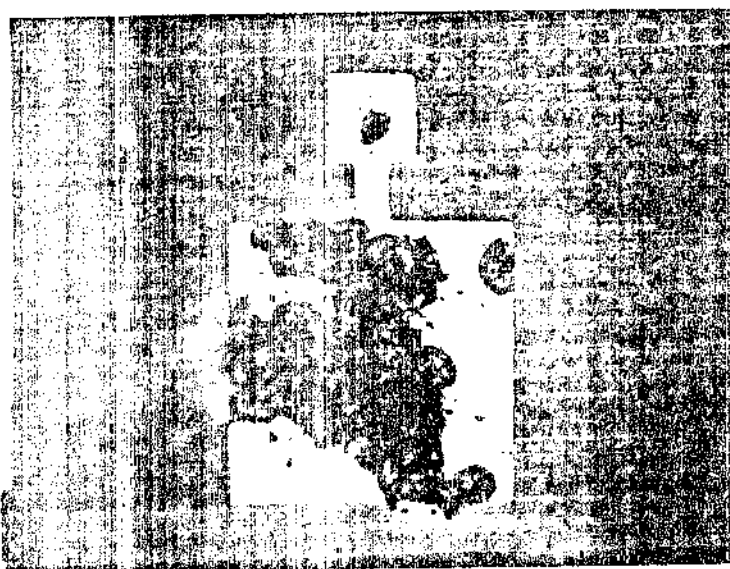


Figura 3.14.d - Estrutura 1.2.c - LS 796 - após o teste de tensão de ruptura do óxido

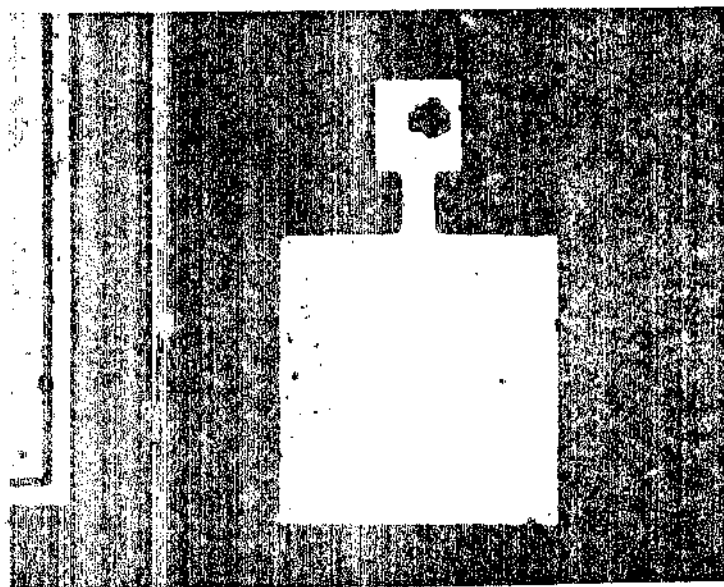


Figura 3.15 - Estrutura 4.5.c - LS 796 - após o teste de tensão de ruptura do ôxido

TABELA 3.10 - Campos de ruptura médios, lâmi
nas LS709, LS795 e LS796

LS	Nº de dispo sitivos tes tados	$X_{ox}(nm)$	$\bar{E}_{rup};$ (MV/cm)	σ (MV/cm)
709	10	87,0	8,4	1,5
795	27	93,6	6,5	0,6
796	23	94,6	6,9	0,7

TABELA 3.11 - Ocorrências de ruptura auto-recu
perada

Lâmina	eventos de auto-recu- peração	% de ocorrências de auto-recupera ção
LS709	02	20%
LS796	18	78%
LS795	22	81,5%

3.3.7 - Parâmetros de geração-recombinação

O tempo de geração de minoritários τ_g e a velocidade de recombinação superficial S foram avaliados a partir de características $C \times t$ (seção 2.5.7). Para o dispositivo 4.4.d da lâmina LS796, submetido a uma variação de polarização de +11V (acumulação) a -11V (inversão), obteve-se a característica $C \times t$ mostrada na Figura 3.16.

Da figura tem-se: $C_{ox} = 93,0 \text{ pF}$ $C_{min} = 12,7 \text{ pF}$ e

$$C_{eq} = 25,3 \text{ pF}$$

$$N_D \text{ (vide seção 2.5.2)} = 1,19 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

sendo $A_p = 26,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ a área do capacitor.

A Tabela 3.12 apresenta os pontos da curva $C \times t$ utilizados para a determinação da curva de Zerbst (os valores de $\frac{dC}{dt}$ foram obtidos diretamente do gráfico $C \times t$).

A curva de Zerbst correspondente é mostrada na Figura 3.17.

Uma reta de regressão ajustada ao trecho linear (os pontos utilizados estão assinalados na Tabela 3.12) fornece:

$$\tan \alpha = 3,34 \text{ s}^{-1}$$

$$Y_c = 0,12 \text{ s}^{-1}$$

Das expressões 2.5.7/2 e 2.5.7/3 obtêm-se então

$$\tau_g = 13,4 \text{ } \mu\text{s} \quad \text{e} \quad S = 0,29 \text{ cm/s}$$

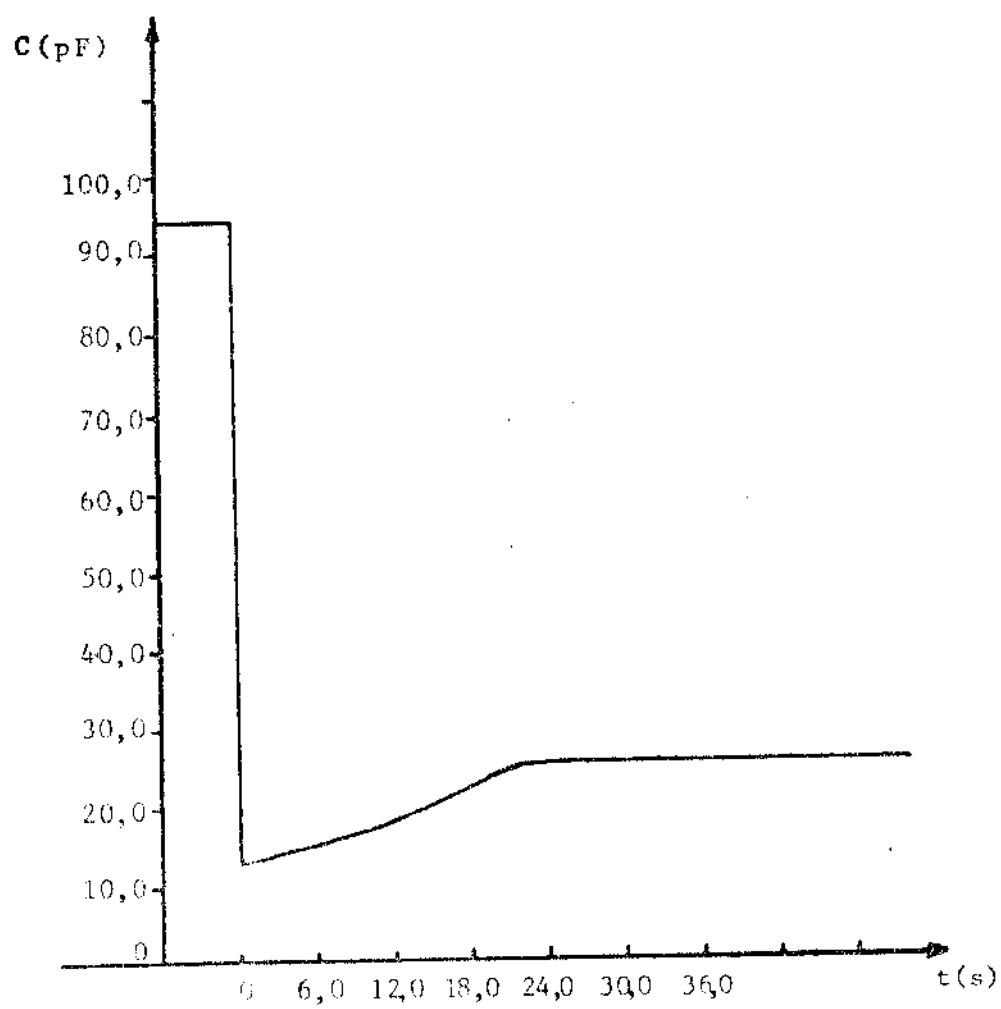


Figura 3.16 - Característica Cxt - estrutura 4.4.d - LS 796

TABELA 3.12 - Determinação da curva de Zerbst.
LS796 est. 4.4.d

C (pF)	$\frac{dc}{dt}$ (pF/s)	$\frac{d}{dt} \left(\frac{C_{ox}}{C} \right)^2 (s^{-1})$	$\frac{C_{eq}}{C} - 1$
13,0	$\frac{1,5}{3,6} = 0,42$	3,31	0,95
13,5		2,95	0,87
14,0		2,65	0,81
14,5		2,38	0,74
15,0	$\frac{1,5}{3,0} = 0,50$	2,56	0,69
15,5		2,32	0,63
16,0		2,11	0,58
16,5		1,93	0,54*
17,0		1,76	0,49*
17,5		1,61	0,45*
18,0		1,48	0,41*
18,5		1,37	0,37*
19,0		1,26	0,33
19,5		1,17	0,30
20,0	$\frac{1,0}{3,0} = 0,34$	0,74	0,27
20,5		0,68	0,23
21,0		0,64	0,20
21,5	$\frac{3}{3,9} = 0,77$	1,34	0,18
22,0		1,25	0,15
22,5		1,17	0,12

* Pontos utilizados para a determinação de Y_c e $\tan \alpha$

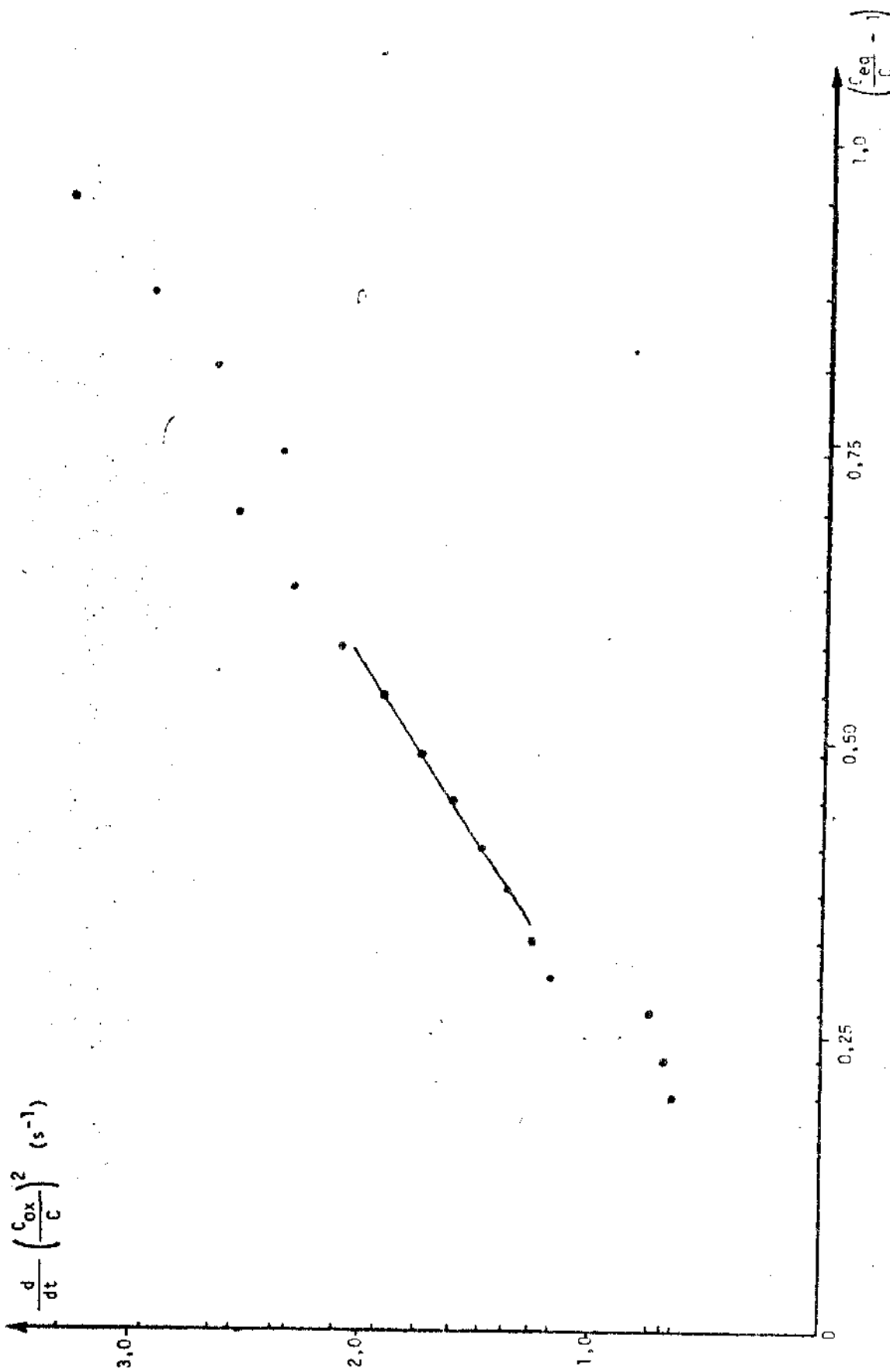


Figura 3.17 - Distribuição dos pontos calculados para o gráfico de Zerbst - estrutura 4.4.d - LS 796

A Tabela 3.13 apresenta os resultados obtidos de forma análoga, para dispositivos das lâminas LS709, LS796 e LS795. Foram incluídos também os tempos de retenção (t_{eq}) verificados para cada dispositivo.

TABELA 3.13 - Parâmetros de geração-recombinação (Zerbst)				
LS	est.	$t_{eq}(s)$	$\tau_q(\mu s)$	$s(cm/s)$
796	4.4.d	21,6	13,4	0,29
795	2.2.d	50,4	21,5	0,48
795	8.3.d	31,5	6,3	1,81
795	3.5.d	91,2	-	-
795	2.4.d	60,0	-	-
709	3.2.d	3,0	1,2	7,20
709	6.2.d	3,6	3,6	2,42
709	7.2.d	1,8	1,2	9,60
709	5.2.d	3,6	2,3	3,85

O tempo de geração de portadores, foi também calculado pelos métodos de Rabbani e Schroeder (seção 2.5.7). Os procedimentos de cálculo para a estrutura 4.4.d da LS796 são abaixo exemplificados.

i) Método de Rabbani

Da característica $C \times t$ obtem-se: $t_s = 20,64 \text{ s}$
 $C_{ox} = 3,47 \times 10^{-8} \text{ F/cm}^2$ $A_p = 26,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$

$$A_p C_{eq} = 25,3 \text{ pF}$$

$$A_p C_{ox} = 93,0 \text{ pF}$$

Da característica C (alta-frequência) x V, obtem-se:

$$N_D = 1,19 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$$

$$n_i = 1,45 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

$$w_{eq} = \frac{\epsilon_s}{C_{ox}} \left(\frac{1}{C_{nf}} - 1 \right)$$

onde

$$C_{nf} = \frac{C_{eq}}{C_{ox}} \quad \quad \quad w_{eq} = 1,79 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

O tempo de geração é dado por:

$$\tau_g = \frac{(t_s - t_1)n_i}{2N_D} \frac{\ln \frac{w_1}{w_{eq}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{w_{eq}}{w_1 - w_{eq}}}{1 + \frac{C_{ox}}{2C_s} (w_1 + w_{eq})} \quad (2.5.7/4)$$

Calculou-se então τ_g para diversos valores de $t_1 < t_s$ conforme o mostrado na Tabela 3.14:

TABELA 3.14 - Tempo de geração (método Rabbani-Lamb)			
t_1 (s)	$A C_1$ (pF)	W_1 (cm)	τ_g (μs)
0,6	13,4	$1,79 \times 10^{-4}$	15,5
4,2	15,0	$1,58 \times 10^{-4}$	15,1
10,8	18,0	$1,27 \times 10^{-4}$	13,1
15,6	21,0	$1,03 \times 10^{-4}$	11,6
19,2	24,2	$8,56 \times 10^{-5}$	12,2

$\bar{\tau}_g = 13,5$

ii) Método de Schroeder

Dados:

$$n_i = 1,45 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

$$A_p C_i = 12,7 \text{ pF}$$

$$N_D = 1,19 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

$$A_p C_{ox} = 93,0 \text{ pF}$$

$$t_{eq} = 21,6 \text{ s}$$

$$A_p C_{eq} = 25,3 \text{ pF}$$

substituindo esses valores na expressão (2.5.7/6) obtem-se:

$$\tau_g = \frac{n_i}{8N_D} \frac{C_{eq}}{C_{ox}} t_{eq} \left(1 + \frac{C_i}{C_{eq}}\right)^2 \approx 20,2 \mu\text{s}$$

Os valores de τ_g calculados pelos métodos de Zerbst, de Schroeder e de Rabbani para dispositivos das LS795, LS796 e LS709, estão reunidos no Quadro 3.1.

QUADRO 3.1 - Tempos de geração τ_g - determinados pelos métodos de Zerbst, Rabbani-Lamb e Schroeder-Guldberg					
LS	Est	$t_{eq}(s)$	Tempo de geração $\tau_g(\mu\text{s})$		
			Zerbst	Rabbani	Schroeder
709	3.2.d	3,0	1,2	2,0	2,9
	6.2.d	3,6	1,6	0,6	3,7
	7.2.d	1,8	1,2	2,0	1,8
	5.2.d	3,6	2,3	1,8	3,5
796	4.4.d	21,6	13,4	13,5	20,2
	3.5.d	91,2	-	71,0	68,5
	2.2.d	50,4	21,5	62,3	47,6
	8.3.d	31,5	6,3	6,7	32,9
	2.4.d	60,0	-	6,3	44,6

3.4 - Referências Bibliográficas

- [01] Sze, S.M. - "Physics of Semiconductor Devices" - 1ª Edição
John Wiley, New York, 1969
- [02] Grove, A.S. - "Physics and Technology of Semiconductor
Devices" - 1ª Edição - John Wiley, New York, 1967
- [03] Wolf, H. - "Semiconductors" - Wiley-Interscience, New York,
1ª Edição, 1971
- [04] Zaininger, K.H. e Warfield, G. - "Limitations of the MOS
Capacitance Method for the Determination of Semiconductor
Surface Properties" - IEEE Transactions on Electron.
Devices, ED - 12, 179 (1965)
- [05] Lindner, R. - "Semiconductor Surface Varactor" - Bell
System Technical Journal 41, 803 (1962)

CAPITULO IV - ANÁLISE DE RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Introdução

Neste capítulo os resultados obtidos ao longo desta investigação são confrontados com aqueles reportados na literatura. Procura-se também evidenciar correlações entre as condições em que cada processo foi desenvolvido e os valores medidos para os parâmetros cinéticos e elétricos de interesse.

4.2 - Cinética da Oxidação - Caracterização

4.2.1 - Dependência da taxa de crescimento do SiO_2 com o tipo e a concentração de dopantes no substrato.

Examinando os dados da Tabela 3.1 e os da Figura 3.1 não se evidencia uma dependência da espessura da camada de óxido produzida com a concentração ou tipo de dopantes presentes no substrato. Esse resultado corresponde àqueles obtidos por Deal e Sklar [1], que só verificaram alterações nas taxas de oxidação para substratos tipo P ou N com concentrações de dopantes superiores a $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

4.2.2 - Dependência da espessura do óxido (X_{ox}) com o tempo de oxidação (t) para temperaturas de 950°C, 1050°C e 1150°C

Os resultados obtidos, apresentados na Tabela 3.2 e na Figura 3.2, seguem a relação matemática geral para a oxidação térmica do Si.

É importante observar que o procedimento ora adotado para a determinação das constantes linear e parabólica não considera a proporção não-estequiométrica de H_2 e O_2 , a qual dá origem a uma concentração não-nula de oxigênio no forno de oxidação. O processo seria descrito com maior precisão por um modelo que considerasse a presença de duas espécies oxidantes (H_2O e O_2 , no caso) [2,3]. Em virtude da complexidade da análise, entretanto, é de uso corrente a utilização do modelo convencional, inclusive porque a influência do O_2 sobre a taxa de oxidação quando o percentual volumétrico de H_2O é superior a 20% seria pouco significativa [2] e, no caso, tem-se um percentual de 37%.

As constantes cinéticas parabólica (B) e linear (B/A) são apresentadas nos Quadros 4.1 e 4.2 juntamente com as reportadas por Deal [4].

Os valores de B apresentados por Deal foram corrigidos para as condições encontradas nesta investigação, considerando uma relação linear entre a constante parabólica e a pressão parcial da espécie oxidante [5] (admitindo-se H_2O como único agente oxidante) e aproximam-se bastante dos obtidos neste estudo para uma temperatura 950°C (pressão parcial de $\approx$ 280 Torr). Por outro lado, considerando-se uma pressão parcial de 380 Torr para a espécie oxidante, obtém-se uma concordância ainda melhor entre os resultados.

Seria conveniente, portanto, uma verificação das condições de oxidação de modo a comprovar os valores das pressões parciais dos agentes oxidantes. Além disso, admitindo-se que as pressões parciais estejam corretas, a discrepância entre os valores da literatura corrigidos para um percentual de H_2O da ordem de 37% e os obtidos neste estudo poderia ser ex-

plicada pela contribuição de O_2 no processo de oxidação, justificando a introdução de um fator de correção a ser considerado nos cálculos.

As energias de ativação obtidas para as constantes linear e parabólica, apresentadas na Tabela 3.5, aproximam-se bastante das registradas na literatura ($E_B = 0,9$ eV e $E_{B/A} = 2,0$ eV) [4] para processos semelhantes.

A introdução dos parâmetros cinéticos obtidos nesta investigação, em programas de simulação de processos, tais como o SUPREM, torna possíveis avaliações mais precisas das espessuras dos filmes de óxido desejadas para os óxidos de campo ou de porta, em processos que utilizem a oxidação térmica pirotérmica do silício.

4.3 - Caracterização Elétrica do Óxido

4.3.1 - Densidade de carga fixa no óxido, Q_f e N_f

Os valores obtidos neste estudo (N_f na faixa de 10^{10} portadores por cm^2) para as densidades de cargas fixas nas lâminas LS709 e LS795, correspondem aos medidos em óxidos de boa qualidade [6-10]. Considere-se ainda que as únicas etapas de neutralização empregadas foram o recozimento pós-oxidação em N_2 seco a 950°C e o recozimento pós-metalização em N_2 seco a 450°C.

4.3.2 - Densidade total de carga capturada na interface, N_{it}

Utilizando o método proposto por Gray [11,12], comparou-se a característica $C \times V$ (1MHz) levantada à temperatura ambiente, com outra efetuada com o dispositivo à temperatura do N_2 líquido (77K). Os valores obtidos para a densidade total de carga capturada na interface são da ordem de $4 \times 10^{10} cm^{-2}$ e correspondem aos valores apresentados por óxidos de boa qualidade [8,9].

Os baixos valores de N_{it} obtidos quando comparados aos valores de N_f medidos, indicam certa correlação entre a densidade de carga fixa e a densidade de carga capturada na interface, conforme o sugerido por Goetzberger et al. [13]

4.3.3 - Densidade de carga capturada na interface (N_{it}) para energias correspondentes ao centro de banda proibida do silício

Os valores de densidade da carga capturada na interface, determinados para o ponto de mínimo da característica $I \times V$ (quase-estática) de capacitores MOS, com o emprego do método do gráfico desenvolvido por Van Overstraten et al. [14] estão na faixa de $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$. Este resultado assim como os obtidos para a densidade total de carga capturada na interface, correspondem aos apresentados para óxidos de boa qualidade [9,15,30]. Foi efetuado, também, cálculo para $N_{it} \times$ energia para o mesmo ponto de mínimo de potencial, utilizando o processo simplificado apresentado por Fogels e Salama [16], obtendo um resultado bastante próximo do calculado pelo método gráfico.

4.3.4 - Densidade de cargas móveis no óxido (N_m)

As concentrações de íons móveis obtidas ($N_m = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) estão próximas dos valores reportados [6] para óxidos de boa qualidade. É interessante observar que esses resultados foram atingidos, neste estudo, com filmes de óxido produzidos sem qualquer tipo de passivação (PSG [18] ou oxidação em atmosfera cloorada [19,20]) para neutralização de íons móveis, constituindo um indicador das boas condições de limpeza do sistema de oxidação, quando da confecção das amostras analisadas.

Os baixos valores de N_m verificados, juntamente com as baixas densidades de carga capturada na interface, estariam

a indicar também a eficácia do processo de recozimento pós-metalização em N_2 seco utilizado. Neste caso não se evidenciou o efeito de contaminação iônica do óxido mencionado por Yeow et al. [17] para este tipo de recozimento.

Já o considerável desvio de tensão de banda plana constatado em dispositivos da lâmina LS796 pode ser decorrente das condições desfavoráveis nas quais foi efetuada a etapa de fotolitografia da metalização (devido a problemas no sistema de deionização de água do laboratório, utilizou-se água de baixa qualidade naquela etapa, durante o processamento da LS796).

4.3.5 - Parâmetros de geração-recombinação (τ_g e S)

Os valores de tempo de geração determinados para dispositivos da LS709 estão bastante baixos (próximos a 1ps), enquanto aqueles medidos para dispositivos da LS795 situam-se numa faixa intermediária ($\sim 10ps$) quando comparados aos apresentados na literatura [21,31].

As velocidades de recombinação superficial (com a superfície blindada por portadores) obtidas para dispositivos da LS709 são elevadas (2,4 — 9,6cm/s). Já os valores verificados para dispositivos das LS795 e LS796 (0,3 — 0,5cm/s) são similares aos da literatura [8,21].

Os resultados obtidos para os parâmetros de geração-recombinação, especialmente para os dispositivos da LS709, não correspondem aos resultados verificados para as densidades de carga capturada na interface. De fato, os baixos valores de N_{it} ($E_g/2$) medidos nos levariam a esperar velocidades de recombinação superficial bastante inferiores às obtidas.

É importante ressaltar que as curvas de Zerbst levantadas não apresentaram, para a maior parte dos dispositivos testados, o comportamento regular esperado e os parâmetros de geração-recombinação foram determinados a partir de retas de regressão calculadas em trechos aproximadamente lineares de cada cur-

va. Como esse procedimento pode levar a resultados equivocados, também foram utilizados (para a determinação dos tempos de geração de minoritários) os procedimentos descritos por Schroeder e Guldberg [22] e por Rabbani e Lamb [23]. Na maior parte dos casos (vide Quadro 3.1), ocorreu uma boa concordância entre os valores obtidos por esses métodos e os calculados pelo método de Zerbst, confirmando, assim, a validade da sua utilização, apesar do comportamento das curvas obtidas.

As discrepâncias verificadas para os parâmetros de geração nos dispositivos da LS709 poderiam estar, talvez, associadas a um fenômeno de taxa de geração de portadores estimulada pelo campo aplicado [21,24]. Esse efeito, entretanto, costuma ser significativo para campos superiores aos utilizados nesta investigação.

Cumprir que se observe, ainda, que as imprecisões na determinação da curva $C \times t$, devidas principalmente às limitações do registrador gráfico empregado (quais sejam: ajuste de tempo, inércia do carro, dimensões do papel, linearidade) afetam de forma significativa os parâmetros obtidos pelo método de Zerbst, uma vez que a determinação da curva de Zerbst envolve considerável manipulação dos dados do gráfico $C \times t$ experimentalmente obtido.

4.3.6 - Campos de ruptura do óxido

Os resultados obtidos para o campo elétrico de ruptura dos filmes de óxido da lâmina LS709 (8,4 MV/cm), correspondem aos registrados na literatura [8,25-28]. Os menores valores de campo de ruptura (6 — 7,0 MV/cm) verificados para dispositivos das lâminas LS795 e LS796 seriam explicados, no caso da LS795, pelo recozimento pós-metalização ter sido realizado por 120', a 450°C em N_2 seco. Em consequência podem ter surgido defeitos, decorrentes da reação do alumínio com o SiO_2 [25]. Observando-se os histogramas da Figura 3.13 para os campos de ruptura do óxido correspondentes às LS795 e LS796, constata-se que

para a primeira, aproximadamente 55% dos eventos de ruptura ocorreram para campos inferiores a 6,5 MV/cm, enquanto para a segunda apenas 30% dos eventos situaram-se nesta faixa. Como as duas lâminas são de mesma procedência e o processamento de cada uma foi semelhante, exceto pelas condições de recozimento pós-metalização, esse seria, então o responsável pelo desempenho inferior da LS795 frente à LS796.

Em ambos os casos, problemas decorrentes da limpeza pós-metalização (realizada em condições desfavoráveis), também justificariam os valores de campo de ruptura obtidos.

A ocorrência de rupturas com auto-recuperação [29] (constatadas com mais frequência, para dispositivos da LS795 (Tabela 3.11)), poderia ser devida à espessura dos filmes de óxido (~94nm) produzidos. Osburn e Ormond [26] registram um aumento na ocorrência de auto-recuperação para filmes de SiO_2 com espessura superior a 80nm, fato por eles atribuído à maior quantidade de energia armazenada nos capacitores quando se aumenta a espessura do dielétrico (para um dado campo aplicado e uma dada área eo eletrodo de porta).

Comentário - A Tabela 4.1 reúne valores de parâmetros elétricos de filmes de óxido de boa qualidade, reportados na literatura.

TABELA 4.1 - Parâmetros elétricos para filmes de SiO_2 de boa qualidade			
Parâmetro	valor	referências	Observações
N_f	$< 1 \times 10^{11} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	6,7,9,10	-
N_m	$< 1 \times 10^{11} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	6,8	-
$N_{it}(E_g/2)$	$\sim 5 \times 10^{10} \text{ (cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}\text{)}$	9,10,15,30	-
$N_{it}(\text{total})$	$< 1 \times 10^{11} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	8,9	-
τ_q	$> 100 \text{ (}\mu\text{s)}$	8,21,31	boa qualidade
	$10 \text{ --- } 100 \text{ (}\mu\text{s)}$	8,21,31	qualid.interm
S	$< 1,0 \text{ (cm/s)}$	8,21	-
E_{rup}	$8 \text{ --- } 10 \text{ (MV/cm)}$	25,26,27,28	ruptura inicial

QUADRO 4.1 - Comparação entre os valores das constantes linear e parabólica obtidas nesta investigação e os resultados reportados por Deal [4].		
T(°C)	B($\mu\text{m}^2/\text{h}$)	B/A($\mu\text{m}/\text{h}$)
950	^o 0,11 0,11* (0,14) [□]	^o 0,3 0,31
1050	^o 0,24 0,20* (0,24) [□]	^o 1,21 1,40
1150	^o 0,39 0,25* ^Δ (0,39) ^{□Δ}	^o 6,79 5,40 ^Δ

^o - resultado obtido nesta investigação

* - resultado corrigido para $p_{\text{H}_2\text{O}} = 280$ Torr

□ - resultado corrigido para $p_{\text{H}_2\text{O}} = 380$ Torr

Δ - resultado corrigido para T = 1150°C

QUADRO 4.2 - Comparação entre o valor da constante parabólica B obtido nesta investigação (T=1150°C) e o valor calculado a partir da extrapolação dos resultados de Deal[2]	
Constante parabólica B ($\mu\text{m}^2/\text{h}$) (T=1150°C)	Constante parabólica B ($\mu\text{m}^2/\text{h}$) ref. 2
0,39	Δ $\bullet$ $\circ$ 0,3 (0,4)

Δ - resultado corrigido para T = 1150°C

$\bullet$ - resultado corrigido para 37% de H₂O

$\circ$ - resultado corrigido para 50% de H₂O

4.4 - Referências Bibliográficas

- [01] Deal, B.E. e Sklar, M. - "Thermal Oxidation of Heavily Doped Silicon" - Journal of the Electrochemical Society 112, 430 (1965)
- [02] Deal, B.E. et al. - "Kinetics of the Thermal Oxidation of Silicon in O_2/H_2O and O_2/Cl_2 Mixtures" - id - 125, 339 (1978)
- [03] Hirabayashi, K. e Iwamura, J. - "Kinetics of Thermal Growth of $HCl-O_2$ Oxides on Silicon" - ibid - 120, 1595 (1973)
- [04] Deal, B.E. - "Thermal Oxidation Kinetics of Silicon in Pironeitic H_2O and 5% HCl/H_2O Mixtures" - id ibidem - 125, 576 (1978)
- [05] Deal, B.E. e Grove, A.S. - "General Relationship for the Thermal Oxidation os Silicon" - Journal of Applied Physics 36, 3770 (1965)
- [06] Irene, E.A. e Van der Meulen, Y.J. - "Silicon Oxidation Studies: Analysis of S_iO_2 Film Growth Data" - Journal of the Electrochemical Society 123, 1380 (1976)
- [07] Raider, S.I. e Berman, A. - "On the Nature of Fixed Oxide Charge" id. 125, 629 (1978)
- [08] Gonçalves, N.F. - "Estudo Teórico-Experimental do Sistema $S_i-S_iO_2$ Utilizando Capacitores MOS" - Dissertação de Mestrado - EPUSP - São Paulo - 1978
- [09] Deal, B.E. - "The Current Understanding of Charges in the Thermally Oxidized Silicon Structure" - Journal of the Electrochemical Society 121, 1980 (1974)

- [10] Razouk, R.R. e Deal, B.E. - "Dependence of Interface State Density on Silicon Thermal Oxidation Process Variables" - *id* 126, 1573 (1979)
- [11] Gray, P.V. - "The Silicon-Silicon Dioxide System" - *Proceedings of the IEEE*, 57, 1543 (1969)
- [12] Brown, D.M. e Gray, P.V. - " S_i - S_iO_2 Fast Interface State Measurement" - *Journal of the Electrochemical* 115, 760 (1968)
- [13] Goetzberger, A. et al - "Surface States in Silicon From Charges in the Oxide Coating" - *Applied Physics Letters*, 12, 95 (1968)
- [14] Van Oerstraten, R. et al - "Graphical Technique to Determine the Density of Surface States at the S_i - S_iO_2 Interface of MOS Devices Using the Quasistatic C-V Method" - *Journal of the Electrochemical Society* 120, 1785 (1973)
- [15] Declerck, G. et al. - "Measurement of low Densities of Surface States at the S_i - S_iO_2 Interface" - *Solid State Electronics*, 16, 1451 (1973)
- [16] Fogels, E.A. e Salama, C.A.T. - "Characterization of Surface States at the S_i - S_iO_2 Interface Using the Quasi-Static Technique" - *Journal of the Electrochemical Society*, 118, 2002 (1971)
- [17] Yeow, Y.T. et al. - "An Investigation of the Influence of Low-Temperature Annealing Treatments on the Interface State Density at the S_i - S_iO_2 Interface" - *Journal of Physics D: Appl. Phys.* 8, 1495 (1975)
- [18] Balk, P. e Eldridge, J.M. - "Phosphosilicate Glass Stabilization of FET Devices" *Proceedings of the IEEE*, 57, 1558 (1968)

- [19] Chen, M. e Hile, J.W. - "Oxide Charge Reduction by Chemical Gettering With TCE During Thermal Oxidation of Silicon" - Journal of the Electrochemical Society, 119, 223 (1972)
- [20] Van der Meulen, Y.J. et al. - "Properties of SiO_2 Grown in the Presence of HCl or Cl_2 " - Journal of the Electrochemical Society, 122, 284 (1975)
- [21] Werner, C. et al. - "Field Enhanced Carrier Generation in MOS - Capacitors Containing Defects" - Solid-State Electronics, 24, 275 (1981)
- [22] Schroeder, D.K. e Guldberg, J. - "Interpretation of Surface and Bulk Effects Using the Pulsed MIS Capacitor" - Solid-State Electronics, 14, 1285 (1971)
- [23] Rabbani, K.S. e Lamb, D.R. - "A Quick Method for the Determination of Bulk Generation Lifetime in Semiconductors from Pulsed MOS Capacitance Measurements" - Solid-State Electronics 24, 661 (1981)
- [24] Calzolari, P.V. et al. - "Field-Enhanced Carrier Generation in MOS Capacitors" - Solid-State Electronics, 17, 1001(1974)
- [25] Solomon, P. - "Breakdown in Silicon Dioxide - A Review" - Journal of Vacuum Science Technology, 14, 1122 (1977)
- [26] Osburn, C.M. e Ormond, D.W. - "Dielectric Breakdown in Silicon Dioxide Films on Silicon I" - Journal of the Electrochemical Society, 119, 591 (1972)
- [27] Osburn, C.M. e Ormond, D.W. - "Dielectric Breakdown in Silicon Dioxide Films on Silicon II" - Journal of the Electrochemical Society, 119, 597 (1972)
- [28] Hirayama, M. et al. - "High-Pressure Oxidation for Thin Gate Insulator Process" IEEE Transactions on Electron Devices, ED-29, 503 (1982)

- [29] Klein, N. - "The Mechanism of Self-Healing Electrical Breakdown in MOS Structures" - IEEE Transactions on Electron Devices, ED-13, 768 (1966)

- [30] Nicollian, E.H. - "Electrical Properties of the Si-SiO₂ Interface and Its Influence on Device Performance and Stability" - Journal of Vacuum Science Technology, 14, 1112 (1977)

- [31] Kuper, P. e Grimbergen C.A. - "Determination of Generation Lifetime from Non-Equilibrium Linear-Sweep Current and Capacitance Measurements on an MOS Capacitor" - Solid-State Electronics 21, 549 (1978)

V - CONCLUSÕES

Foram determinados os parâmetros cinéticos para a oxidação térmica úmida pirogênica de lâminas de Si, para processos realizados a temperaturas de 950°C, 1050°C e 1150°C. Os valores obtidos para as constantes parabólica B e linear B/A, e respectivas energias de ativação, correspondem aos reportados na literatura para processos semelhantes.

Efetuuou-se também a caracterização elétrica do óxido e da interface óxido-silício, obtendo-se valores para N_f , N_{it} e $N_{it}(E_g/2)$ similares aos verificados para óxidos de boa qualidade. Os valores obtidos para N_m e E_{rup} em geral correspondem aqueles encontrados na literatura, sendo que o desempenho inferior apresentado por algumas amostras parece estar associado às condições desfavoráveis nas quais foram realizadas determinadas etapas do processamento de tais lâminas.

Os resultados verificados para os parâmetros de geração-recombinação, semelhantes aos encontrados em filmes de óxido de qualidade intermediária ou inferior, poderiam estar talvez associados a um fenômeno de taxa de geração de portadores estimulada pelo campo aplicado, ou ainda à presença de defeitos de superfície, não comprovada pelas medidas C(baixa-frequência) x V, nas lâminas utilizadas.

O conjunto de resultados obtidos através deste estudo constitui um passo inicial para a caracterização efetiva do processo de oxidação pirogênica do Si e aparece como um indicador favorável à viabilidade de utilização desse processo para a confecção do dielétrico de porta em estruturas MOS.

A caracterização de filmes de SiO_2 térmico pirogênico produzidos sob outras condições de oxidação (variando-se a proporção de H_2 e O_2 e realizando oxidação em atmosfera clorada, por exemplo) aparece como uma continuação natural deste trabalho.