

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FEEC – FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO
DSIF – DEPARTAMENTO DE SEMICONDUTORES, INSTRUMENTAÇÃO E
FOTÔNICA.

ISOLANTES DE PORTA COM ALTAS CONSTANTES DIELÉTRICAS (*HIGH K*) PARA TECNOLOGIA MOS

*Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia Elétrica e Computação da
Universidade Estadual de Campinas para a
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Elétrica.*

Autora: Juliana Miyoshi

Orientador: Prof. Dr. José Alexandre Diniz

Banca examinadora:

Prof. Dr. José Alexandre Diniz

Prof. Dr. Peter J. Tatsch

Prof. Dr. Marcelo Antonio Pavanello

Campinas – Agosto de 2008

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

M699i Miyoshi, Juliana
Isolantes de porta com altas constantes dielétricas (High k) para tecnologia MOS / Juliana Miyoshi. -- Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientador: José Alexandre Diniz.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Filmes finos. 2. Filmes Finos - Propriedades elétricas. 3. Semicondutores. I. Diniz, Alexandre José. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Titulo em Inglês: High k gate insulators for MOS technology

Palavras-chave em Inglês: High k, Ultra-thin films, MOS, Semiconductors, Electricals Properties

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Peter Jürgen Tatsch, Marcelo Antonio Pavanello

Data da defesa: 07/08/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Elétrica

COMISSÃO JULGADORA - TESE DE MESTRADO

Candidata: Juliana Miyoshi

Data da Defesa: 7 de agosto de 2008

Título da Tese: "Isolantes de Porta com Altas Constantes Dielétricas (high-k) para Tecnologia MOS"

Prof. Dr. José Alexandre Diniz (Presidente): José Alexandre Diniz

Prof. Dr. Marcelo Antônio Pavanello: Marcelo Antônio Pavanello

Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch: Peter Jürgen Tatsch

Agradecimentos

- ✚ Ao meu orientador, Prof. Dr. José Alexandre Diniz, pela orientação, apoio e amizade para a realização deste trabalho;
- ✚ Ao Godoy, pelas fotograções, recozimentos e pela amizade;
- ✚ A Regina pelas limpezas e, principalmente, pela amizade e apoio;
- ✚ Aos meus amigos Marcos, Carla, Angélica, Leonardo, André, Thiago, Felipe, Leandro, Augusto e Marcelo pela amizade e companhia durante todo o trabalho;
- ✚ Ao Fábio, por todo o auxílio durante os processos e, principalmente, pela amizade;
- ✚ Ao Antonio Celso Saragossa Ramos e Antonio Augusto Godoy Von Zuben pela colaboração técnica prestada;
- ✚ A todos os funcionários do Centro de Componentes Semicondutores (CCS), que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho;
- ✚ A Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação (FEEC/UNICAMP), Departamento de Semicondutores, Instrumentação e Fotônica (DSIF/UNICAMP), Centro de Componentes Semicondutores (CCS/UNICAMP), Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW/UNICAMP) e Laboratório de Pesquisas em Dispositivos (LPD) por possibilitar a realização deste trabalho;
- ✚ A CAPES, pelo apoio financeiro.

Sumário

Resumo.....	5
Abstract.....	7
Apresentação.....	13
Capítulo 1 - Introdução.....	15
1.1 Objetivo.....	17
1.2 Motivação.....	18
1.3 A Estrutura MOS e os Dielétricos de Alternativos de Alto k.....	20
1.4 Os Dielétricos Alternativos de Alto k Baseados em Ti.....	24
1.5 Métodos de Obtenção dos Dielétricos Baseados em Ti.....	26
1.6 Métodos de Obtenção dos Dielétricos Baseados em Ti Usados Neste Trabalho.....	29
Capítulo 2 - Procedimento Experimental.....	31
2.1 Introdução.....	33
2.2 Capacitores.....	33
2.2.1 Etapas de Fabricação.....	36
2.3 Transistores nMOSFETs.....	44
2.3.1 Etapas de Fabricação.....	44
Capítulo 3 - Resultados e Discussões.....	53
3.1 Introdução.....	55
3.2 Dielétricos Baseados em Ti ou em TiAl, e de Controles.....	55
3.3 Resultados de Elipsometria.....	57
3.4 Espectroscopia de Emissão do Infravermelho (FTIR).....	62
3.5 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	65
3.6 Espectroscopia por Emissão Óptica (OES).....	67
3.7 Caracterização Elétrica dos Capacitores MOS.....	69
3.8 Caracterização Elétrica dos Transistores nMOSFETs.....	75
Capítulo 4 - Conclusões e Perspectivas Futuras.....	81
Referências Bibliográficas.....	87
Anexo A.....	93
Anexo B.....	99
Anexo C.....	125
Anexo D.....	133
Anexo E.....	141

*Dedico este trabalho à minha
mãe Nair e à minha tia Lúcia
por terem me dado apoio,
confiança e incentivo
para a sua conclusão.*

*Também dedico este trabalho ao
meu companheiro Breno, por
estar ao meu lado e me
apoiar sempre.*

Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes entidades:

- CAPES
- CCS/UNICAMP
- DSIF/UNICAMP
- IFGW/UNICAMP

Resumo

Filmes isolantes com alta constante dielétrica (*high k*) para a próxima geração (tecnologia CMOS de 32 nm), tais como óxido de titânio (TiO_x), oxinitreto de titânio (TiO_xN_y), oxinitreto de titânio alumínio ($\text{Al}_x\text{Ti}_w\text{O}_y\text{N}_z$), nitreto de titânio alumínio ($\text{Al}_x\text{Ti}_w\text{N}_z$) e óxido de titânio alumínio ($\text{Al}_x\text{Ti}_w\text{O}_y$) foram obtidos por evaporação por feixe de elétrons de Ti ou TiAl, com adicional nitretação ou oxinitretação ou oxidação por plasma ECR (*Electron Cyclotron Resonance*) em substratos de Si. Os filmes foram caracterizados por elipsometria (espessura), espectroscopia de emissão do infravermelho (FTIR) (ligações químicas) e microscopia de força atômica (AFM) (rugosidade da superfície). Os plasmas ECR foram caracterizados por espectroscopia por emissão óptica (OES). Estes filmes foram usados como isolantes de porta em capacitores MOS, que foram fabricados com eletrodos de Al e TiAl. Estes capacitores foram utilizados para a obtenção das medidas de capacitância – tensão (C-V) e corrente – tensão (I-V). Um valor relativo para a constante dielétrica de 3,9 foi adotado para extrair o valor de EOT dos filmes, a partir das medidas C-V sob região de forte acumulação, resultando em valores entre 1,1 nm e 1,5 nm, e densidades de carga efetiva em torno de 10^{12} cm^{-2} . Das medidas I-V, foram extraídas valores de correntes de fuga através do dielétrico de porta entre 0,02 mA e 20 mA. Os melhores resultados (com correntes de fuga menores que 4 mA e EOT menores que 1,5 nm) foram obtidos pelas estruturas MOS com dielétrico de porta de $\text{Al}_x\text{Ti}_w\text{O}_y$ e $\text{Al}_x\text{Ti}_w\text{O}_y\text{N}_z$. Devido a estes resultados, nMOSFETs com eletrodo de Al e dielétrico de porta de $\text{Al}_x\text{Ti}_w\text{O}_y\text{N}_z$ foram fabricados e caracterizados por curvas características I-V. Foram obtidas características elétricas do nMOSFET, tais como transcondutância de 380 μS e *slope* de 360 mV/dec. Estes resultados indicam que os filmes $\text{Al}_x\text{Ti}_w\text{O}_y$ e $\text{Al}_x\text{Ti}_w\text{O}_y\text{N}_z$ são adequados para a próxima geração de dispositivos (MOS).

Abstract

High k insulators for the next generation (sub-32 nm CMOS (complementary metal-oxide-semiconductor) technology), such as titanium oxide (TiO_x), titanium oxynitride (TiO_xN_y), titanium-aluminum oxynitride ($\text{Al}_x\text{Ti}_w\text{O}_y\text{N}_z$), titanium-aluminum nitride ($\text{Al}_x\text{Ti}_w\text{N}_z$) and titanium-aluminum oxide ($\text{Al}_x\text{Ti}_w\text{O}_y$), have been obtained by Ti or Ti/Al e-beam evaporation, with additional electron cyclotron resonance (ECR) plasma nitridation or oxynitridation or oxidation on Si substrates. The films were characterized by ellipsometry (thickness), Fourier Transformed Infra Red (FTIR) (chemical bonds) and Atomic Force Microscopy (AFM) (surface roughness). The ECR plasmas were characterized by optical emission spectroscopy (OES). These films have been used as gate insulators in MOS capacitors, which were fabricated with Al or TiAl gate electrodes. These capacitors were used to obtain capacitance-voltage (C-V) and current-voltage (I-V) measurements. A relative dielectric constant of 3.9 was adopted to extract the Equivalent Oxide Thickness (EOT) of films from C-V curves under strong accumulation condition, resulting in values between 1.1 and 1.5 nm, and the effective charge densities of about 10^{12} cm^{-2} . From I-V measurements, gate leakage currents through these gate dielectrics between 0,02 mA and 20 mA were extracted. The best results (leakage current lower than 4 mA and EOT thinner than 1.5 nm) were obtained by MOS structures with gate dielectrics of $\text{Al}_x\text{Ti}_w\text{O}_y$ and $\text{Al}_x\text{Ti}_w\text{O}_y\text{N}_z$. Because of these results, nMOSFETs with Al gate electrode and $\text{Al}_x\text{Ti}_w\text{O}_y\text{N}_z$ gate dielectric were fabricated and characterized by I-V characteristic curves. nMOSFET electrical characteristics, such as transconductance of 380 μS and sub-threshold slope of 360 mV/dec, were obtained. These results indicate that the obtained $\text{Al}_x\text{Ti}_w\text{O}_y\text{N}_z$ and $\text{Al}_x\text{Ti}_w\text{O}_y$ films are suitable gate insulators for the next generation (MOS) devices.

Lista de Símbolos

V_G = Tensão aplicada à porta
 I_G = Corrente de Fuga
 I_{DS} = Corrente entre fonte e dreno
 V_{DS} = Tensão entre fonte e dreno
 V_{GS} = Tensão entre porta e fonte
Ti = Titânio
Al = Alumínio
Si = Silício
 E_{CS} = Energia do limite inferior da banda de condução do semiconductor
 E_{CO} = Energia do limite inferior da banda de condução do óxido (dielétrico)
 $\Delta E_C = E_{CO} - E_{CS}$ = Variação entre os limites inferiores das bandas de condução
 E_{FS} = Energia do nível de Fermi no semiconductor tipo – p
 E_{FM} = Energia do nível de Fermi do metal
 E_{VS} = Energia do limite superior da banda de valência do semiconductor
 E_{VO} = Energia do limite superior da banda de valência do óxido (dielétrico)
 $\Delta E_V = E_{VS} - E_{VO}$ = Variação entre os limites superiores das bandas de valência
 E_i = Energia do nível de Fermi do semiconductor intrínseco
 $E_G = E_C - E_V$ = Magnitude da energia da banda proibida
 E_{VAC} = Energia de referência no nível de vácuo
 τ_M = Função trabalho do metal
 τ_S = Função trabalho do semiconductor
 χ_S = Afinidade eletrônica do semiconductor
 χ_{OX} = Afinidade eletrônica do óxido (dielétrico)
 $C_{portaMOS}$ = Capacitância de porta MOS
 ϵ_o = Permissividade no vácuo (igual a $8,854 \times 10^{-14}$ F/cm)
 k_{SiO_2} = Constante dielétrica do SiO_2 (igual a 3,9)
 k_{highK} – Constante dielétrica do material de alto k
 t_{highK} = Espessura física do material de alto k
 t_{SiO_2} (= EOT) = Espessura física equivalente ao SiO_2
 k = Constante Dielétrica
TTIP = *Titanium Tetrakis Isopropoxide*
TN = *Titanium Nitride*
 TiO_2 = Óxido de Titânio
 SiH_4 = Silana
TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$) = Tetraetilortosilicato
 Al_2O_3 = Óxido de Alumínio
H = Hidrogênio
C = Carbono
 HfO_2 = Óxido de Háfênio
Ni = Níquel
Au = Ouro
Pt = Platina

Pd = Paládio
Ge = Germânio
 λ = Comprimento de Onda
 ω_H = Frequência de Giro
 e = Carga do Elétron
 m_e = Massa do Elétron
B = Intensidade do Campo Magnético
 ϵ_{si} = Coeficiente de Permissividade Elétrica do Silício
 $N_{A,D}$ = Concentração de Dopantes Aceitadores ou Doadores no Silício
 $C_t(V_G)$ = Capacitância Total da Estrutura MOS
 C_{ox} = Capacitância do Óxido
 $C_{sd}(V_G)$ = Capacitância da Região de Depleção
 W_{dmax} = Largura Máxima da Camada de Depleção
Cma = Capacitância Medida na Região de Acumulação
Gma = Condutância Medida na Região de Acumulação
Cc = Capacitância Corrigida

Lista de Abreviaturas

CCS = Centro de Componentes Semicondutores
DSIF = Departamento de Semicondutores, Instrumentação e Fotônica
LPD = Laboratório de Pesquisa em Dispositivos
IFGW = Instituto de Física “*Gleb Wataghin*”
CMOS = *Complementary Metal Oxide Semiconductor* (Complementar MOS)
OES = *Optical Emission Spectroscopy* (Espectroscopia Por Emissão Óptica)
FTIR = *Fourier Transformed Infra-Red* (Espectroscopia de Emissão do Infra-vermelho)
AFM = *Atomic Force Microscope* (Microscopia de Força Atômica)
ECR = *Electron Cyclotron Resonance* (Resonância Ciclotrônica do Elétron)
CVD = *Chemical Vapor Deposition* (Deposição Química em Fase Vapor)
MOSFET = *Field Effect Transistor MOS* (Transistor de Efeito de Campo Com Estrutura Metal Óxido Semicondutor)
EOT = *Equivalent Oxide Thickness* (Espessura Equivalente do Óxido)
MOS = *Metal Oxide Semiconductor* (Metal Óxido Semicondutor)
LPCVD = *Low Pressure Chemical Vapor Deposition* (Deposição Química em Fase Vapor a Baixa Pressão)
MOCVD = *Metalorganic Chemical Vapor Deposition* (Deposição Metalorgânica em Fase Vapor)
ALD = *Atomic Layer Deposition* (Deposição por Camada Atômica)
TEM = *Transmission Electron Microscope* (Microscopia Eletrônica de Transmissão)
EDS = *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (Espectroscopia da Energia Dispersiva do Raio-X)
FIB = *Focused Ion Beam* (Feixe de Íons Focalizados)
SIMS = *Second Ion Mass Spectroscopy* (Espectroscopia de Massa do Íon Secundário)
ULSI = *Ultra Large Scale Integration* (Integração de Escala Muito Ampla)
MBE = *Molecular Beam Epitaxy* (Epitaxia por Feixe Molecular)

Apresentação

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

- **Capítulo 1 (Introdução):** apresenta a motivação para o desenvolvimento deste projeto, os objetivos do trabalho, os dielétricos alternativos com alto k e métodos de obtenção de filmes com alto k baseados em Ti;
- **Capítulo 2 (Procedimento Experimental):** apresenta, de forma detalhada, as etapas de fabricação dos capacitores MOS e dos transistores nMOSFETs;
- **Capítulo 3 (Resultados e Discussões):** apresenta os resultados e discussões da caracterização estrutural dos filmes por elipsometria (espessura e índice de refração), espectroscopia de emissão do infravermelho (FTIR – ligações químicas) e microscopia de força atômica (AFM – rugosidade da superfície do filme) e caracterização elétrica, através das curvas C-V e I-V (capacitores MOS) e curvas I-V (transistores nMOSFETs). Os plasmas ECR foram caracterizados por espectroscopia por emissão óptica (OES);
- **Capítulo 4 (Conclusões e Perspectivas Futuras):** apresenta as conclusões dos resultados de caracterização dos filmes obtidos, perspectivas futuras e referências bibliográficas;
- **Anexos A, B, C, D, E e F:** tratam, respectivamente, dos seguintes temas: ECR (*Electron Cyclotron Resonance*), Capacitores MOS, Elipsometria, Espectroscopia de Emissão do Infravermelho (FTIR), Espectroscopia por Emissão Óptica (OES) e Microscopia de Força Atômica (AFM).

Capítulo 1

Introdução

1.1. Objetivo

Este trabalho tem por objetivo a obtenção e a caracterização de filmes dielétricos ultra-finos, com espessuras menores que 10 nm, de nitretos de silício (SiN_x), oxinitretos de silício (SiO_xN_y), óxidos de titânio (TiO_x), oxinitretos de titânio (TiO_xN_y), nitretos de titânio (TiN_x), óxidos de titânio alumínio (TiAlO_x), oxinitretos de titânio alumínio (TiAlO_xN_y) e nitretos de titânio alumínio (TiAlN_x). Os valores da constante dielétrica (k) destes filmes são maiores do que o valor de 3,9 do SiO_2 . Estes filmes são usados como dielétrico de porta em dispositivos (capacitores e transistores) MOS. Será analisada a viabilidade da utilização destes filmes como alternativa ao SiO_2 e/ou ao SiO_xN_y ou HfO_2 .

Os filmes de nitretos (SiN_x), oxinitretos (SiO_xN_y) e óxidos de silício (SiO_2), utilizados como amostras controle, foram crescidos sobre substrato de Si por nitretação, oxinitretação ou oxidação por plasma ECR (*Electron Cyclotron Resonance* (Anexo A)) de alta densidade.

Os filmes de óxidos (TiO_x), oxinitretos (TiO_xN_y) e nitretos (TiN_x) de titânio foram fabricados através da deposição de Ti, com espessura de 0,5 nm, por evaporação por feixe de elétrons (*e-beam*) com processos posteriores de oxidação, oxinitretação ou nitretação por plasma ECR (de O_2 ou de N_2/O_2 , respectivamente) de alta densidade, respectivamente.

Como novidade, pois filmes dielétricos *high k* baseados em ligas de TiAl são pouco estudados [1- 3], os filmes de óxidos de titânio alumínio (TiAlO_x), oxinitretos de titânio alumínio (TiAlO_xN_y) e nitretos de titânio alumínio (TiAlN_x) foram obtidos através de deposições sequenciais de Ti e de Al, com espessura de 0,5 nm para cada material, por evaporação por feixe de elétrons (*e-beam*), com processos posteriores de oxidação e/ou nitretação por plasmas ECR (de O_2 ou de N_2/O_2 , respectivamente) de alta densidade.

A qualidade dos filmes foi caracterizada por elipsometria (espessura e índice de refração), espectrometria de absorção do infravermelho (FTIR - ligações químicas) e por microscopia de força atômica (AFM – rugosidade da superfície do filme). A caracterização elétrica foi executada em capacitores MIS (*Metal-Insulator-Semiconductor*) por medidas de capacitância x tensão (C-V) e corrente x tensão (I-V) e em transistores MISFET (*Metal-Insulator-Semiconductor-Field Effect Transistor*), por medidas de tensão de limiar (V_t), transcondutância (gm) e de inclinação

de sublimar ($slope(S)$). Os plasmas ECR foram caracterizados por espectroscopia por emissão óptica (OES - espécies que formam o plasma).

1.2. Motivação

O tema desta dissertação foi motivado por um trabalho executado em nosso grupo de pesquisa, que estudou a oxinitretação do Si por plasma ECR de alta densidade [4]. Na Figura 1.1 tem-se as curvas C-V medida e simulada por um programa denominado CVC, doado pela *North Caroline State University/USA*, de uma estrutura Al/Ti/SiO_xN_y/Si com SiO_xN_y crescido por plasma ECR de N₂/O₂/Ar no sistema que é usado nesta dissertação, em temperatura de 20°C. Observa-se que as curvas ficaram sobrepostas, mostrando a confiabilidade da medida. Esta amostra apresentou um erro (CVC) entre simulado e medido de 4,8%. A espessura EOT (*Equivalent Oxide Thickness*, que será definida no próximo item) extraída pela simulação é de 0,5 nm. Espessuras EOT tão finas para estes filmes podem ser creditadas a uma possível contaminação de Ti (proveniente do eletrodo de Al/Ti) no filme de oxinitreto, durante a sinterização de 35 minutos, formando um isolante *high k* do tipo TiSiO_xN_y. Esta hipótese pode ser confirmada pelas medidas TEM e EDS (Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectrometria da Energia Dispersiva do Raio-X), que determinam a espessura do filme e os elementos químicos na estrutura eletrodo-isolante-semicondutor, como indicado nas Figuras 1.2 (a) e (b). Da medida TEM, observou-se que o filme apresentou uma espessura física na ordem de 1,5 nm. Usando este valor de espessura, com os dados extraídos da medida C-V, pode-se estimar uma constante dielétrica em torno de 12. Portanto, a formação de filmes TiSiO_xN_y ocorreu. Isto foi comprovado pela medida EDS, que indica a contaminação de Ti no filme de SiO_xN_y. Estes filmes de 0,5 nm de TiSiO_xN_y podem ser usados para tecnologia de 25 nm, pois a dimensão da tecnologia (que é representado pela largura mínima efetiva L_E de canal do transistor MOS) é resultado de uma equação de escalamento do tipo L_E ~ 45*EOT [4, 5].

Este resultado motivou esta dissertação para o estudo de oxinitretação e/ou oxidação por plasma ECR de substratos de Si com e sem uma ultra-fina (0,5 nm) camada de Ti ou de Ti/Al, para a formação intencional do dielétrico TiSiO_xN_y. Este método pode obter filmes de oxinitretos

(com ou sem inclusão do Ti) de espessuras EOT mais finas que 2 nm, para adequar ao desenvolvimento dos atuais dispositivos com dimensões nanométricas (sub-90 nm) [4].

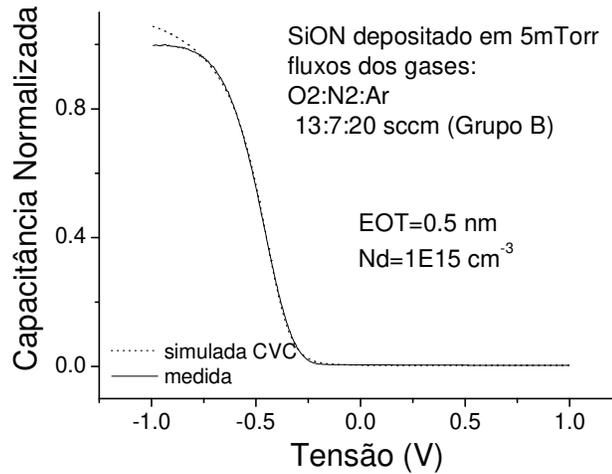


Figura 1. 1: Curvas C-V (medida e simulada) do capacitor com estrutura Al/Ti/SiO_xN_y/Si, com SiO_xN_y crescido por plasma ECR de N₂/O₂/Ar. [4]

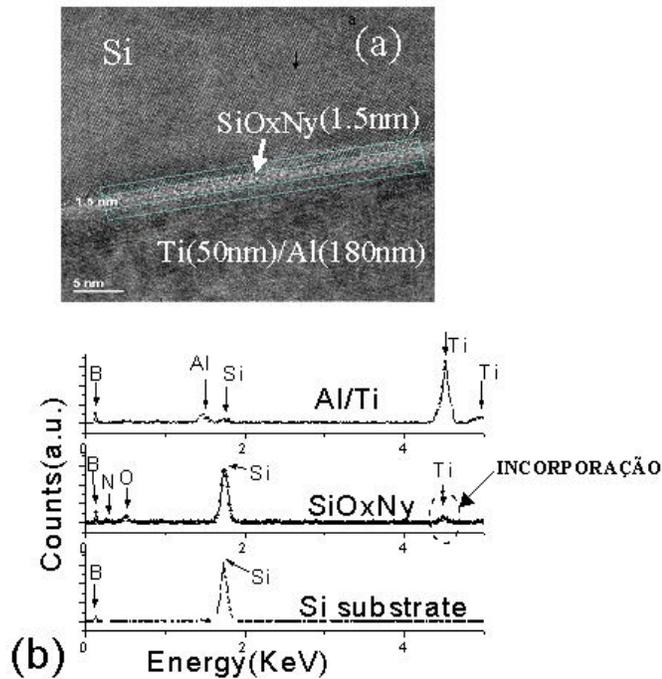


Figura 1. 2: Análises TEM (a) e EDS (b) da estrutura Al/Ti/SiO_xN_y/Si, com EOT de 0,5 nm. [4]

1.3. A Estrutura MOS e os Dielétricos Alternativos de Alto k

A estrutura de um capacitor MOS apresenta três interfaces: metal-dielétrico (óxido), dielétrico (óxido) - semicondutor e semicondutor-metal, como ilustra a Figura 1.3 (a). A Figura 1.3 (b) apresenta o diagrama de faixas (ou bandas) de energia de um capacitor MOS ideal em equilíbrio termodinâmico. Um capacitor é considerado ideal quando: não há presença de cargas no óxido ou na interface Si/SiO₂, as funções trabalho do semicondutor e do metal são idênticas, e a distribuição de dopantes no substrato (semicondutor) é uniforme [4].

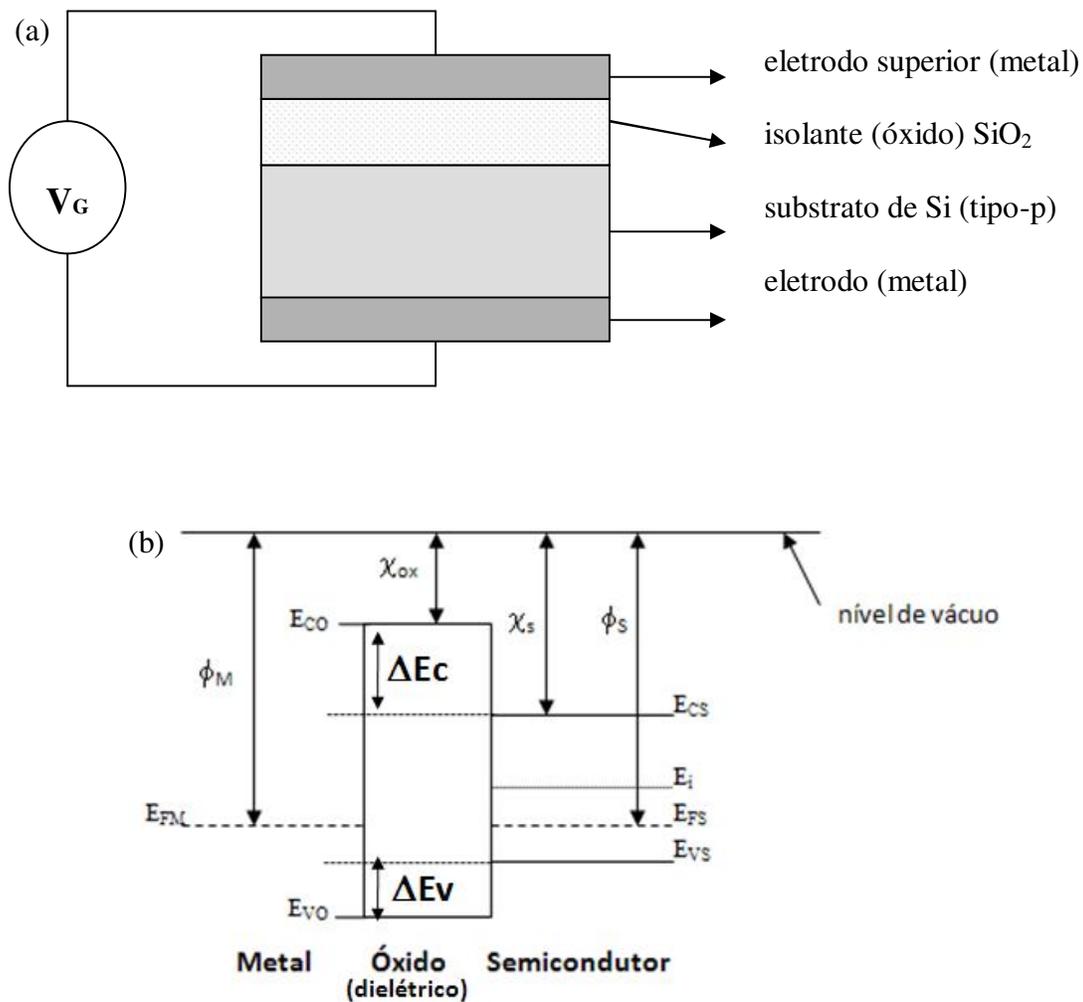


Figura 1. 3: (a) Estrutura de um capacitor MOS, com substrato de Si tipo-p [4], (b) Diagrama de bandas de energia de um capacitor MOS ideal, com substrato de Si tipo-p [4].

Onde:

E_{CS} – Energia do limite inferior da banda de condução do semicondutor;

E_{CO} – Energia do limite inferior da banda de condução do óxido (dielétrico);

$\Delta E_C = E_{CO} - E_{CS}$ – Variação entre os limites inferiores das bandas de condução;

E_{FS} – Energia do nível de Fermi no semicondutor tipo – p;

E_{FM} – Energia do nível de Fermi do metal;

E_{VS} – Energia do limite superior da banda de valência do semicondutor;

E_{VO} – Energia do limite superior da banda de valência do óxido (dielétrico);

$\Delta E_V = E_{VS} - E_{VO}$ – Variação entre os limites superiores das bandas de valência;

E_i – Energia do nível de Fermi do semicondutor intrínseco;

$E_G = E_C - E_V$ – Magnitude da energia da banda proibida;

E_{VAC} – Energia de referência no nível de vácuo;

ϕ_M – Função trabalho do metal;

ϕ_S – Função trabalho do semicondutor;

χ_S – Afinidade eletrônica do semicondutor;

χ_{OX} – Afinidade eletrônica do óxido (dielétrico).

Um capacitor MOS é fabricado da seguinte forma: sobre uma lâmina (substrato) semicondutora é depositada ou crescida (oxidação térmica) uma camada fina de material isolante (óxido). Utilizando-se material condutor (metal), são formados dois eletrodos: o primeiro sobre a camada de óxido (denominado eletrodo superior) e o segundo sob a lâmina (denominado eletrodo do substrato), como ilustra a Figura.1.3 (a).

Basicamente, os dispositivos com estrutura metal-óxido-semicondutor (MOS), quando polarizados por um sinal de tensão elétrica V_G aplicada entre seus eletrodos (Figura 1.3 (a)), operam sob o efeito do campo elétrico resultante na superfície do semicondutor. Mas, quando o óxido de porta tornou-se mais fino que 10 nm, para acompanhar o escalamento nas dimensões dos dispositivos MOS [4, 5], a corrente de fuga, devido ao efeito de tunelamento do elétron através do óxido, pode aumentar em uma ordem de grandeza para cada redução na espessura do dielétrico de 0,2 nm [4, 5]. Isto resulta em densidades de corrente de fuga maiores que 1 A/cm² para isolantes mais finos que 2 nm, como mostra a Figura 1.4. Assim, uma das principais

exigências para o desenvolvimento da tecnologia CMOS (*Complementary MOS (Metal-Oxide-Semiconductor)*) com dimensões nanométricas (sub-90 nm) é o estudo de novos materiais, tais como os isolantes de porta com altas constantes dielétricas (*high k*). Isolantes com alto k podem apresentar valores de constante dielétrica entre 4 e 80 e, portanto, os transistores MOS com dielétrico de porta de alto k podem apresentar menor corrente de fuga por tunelamento do que os transistores com isolante de porta de SiO₂. A Figura 1.4 mostra que, para uma tensão de 1,5 V aplicada à porta, transistores MOS com dielétrico de porta *high k* (com espessura equivalente ao SiO₂ – EOT (*Equivalent Oxide Thickness* de 1,5 nm)) podem apresentar uma redução na densidade de corrente de quatro ordens de grandeza quando comparados com transistores com isolante de porta de SiO₂ com espessura de 1,5 nm [6]. A espessura equivalente ao óxido de Si (EOT) é extraída da capacitância de porta MOS, que tem como isolante um material de alto k , conforme mostra a Expressão (1.1) [6]. Esta capacitância (C_{portaMOS}) é obtida por medida C-V (Figura 1.1) com o capacitor da porta MOS polarizado na região de acumulação. Para o cálculo da espessura EOT, utiliza-se a constante dielétrica de 3,9 (k_{SiO_2}) do óxido de Si. Conhecendo-se o valor da espessura (t_{highK}) do dielétrico de alto k , através da Expressão 1.1 obtém-se a constante dielétrica (k_{highK}) deste material. Como o k_{highK} é maior que o k_{SiO_2} , permite-se que a espessura física t_{highK} seja maior que a EOT. Como exemplo tem-se que: a próxima geração de dispositivos CMOS, que será o nó tecnológico de 32 nm, exigirá um EOT menor que 1 nm [7]. Se for desenvolvido um material de alto k com espessura física t_{highK} menor que 10 nm, este material deverá ter uma constante dielétrica k_{highK} de pelo menos 3,9 para manter constante a relação apresentada na Expressão (1.1). Quanto maior a espessura, menor será a corrente de fuga através do isolante, pois o efeito de tunelamento decai exponencialmente com a espessura do dielétrico [6]. Isto explica a diferença na corrente de fuga de quatro ordens de grandeza mostrado na Figura 1.4.

$$\text{Constante Dielétrica} = \frac{C_{\text{portaMOS}}}{\epsilon_0 \text{Área}} = \frac{k_{\text{SiO}_2}}{t_{\text{SiO}_2}} = \frac{3,9}{\text{EOT}} = \frac{k_{\text{highK}}}{t_{\text{highK}}} \quad (1.1)$$

Onde:

C_{portaMOS} – Capacitância de porta MOS;

ϵ_0 – Permissividade no vácuo (igual a $8,854 \times 10^{-14}$ F/cm);

k_{SiO_2} – Constante dielétrica do SiO_2 (igual a 3,9);

k_{highK} – Constante dielétrica do material de alto k ;

t_{highK} – Espessura física do material de alto k ;

t_{SiO_2} (= EOT) – Espessura física equivalente ao SiO_2 .

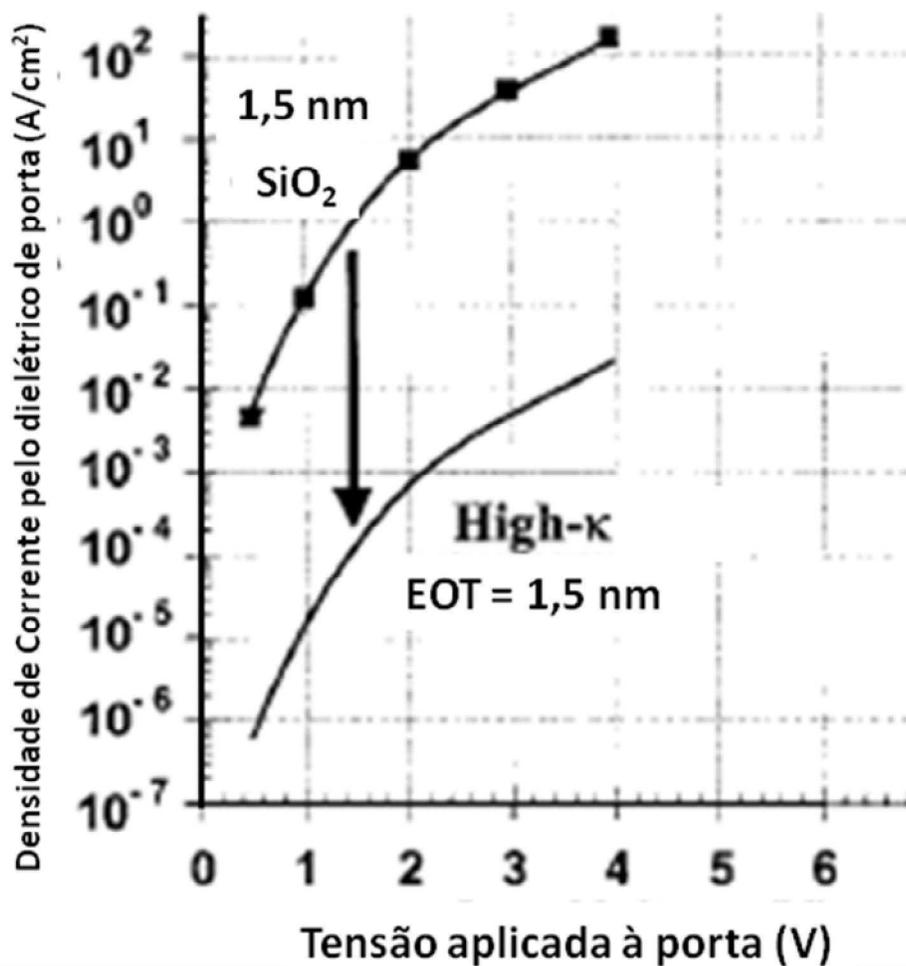


Figura 1. 4: Curvas de densidade de corrente pelo dielétrico de porta por tensão de transistores MOS com dielétricos de *high k* (com EOT de 1,5 nm) e de SiO_2 com espessura de 1,5 nm. [6]

O oxinitreto de silício (SiO_xN_y) (com constante dielétrica entre 4 e 7, foi usado nos nós tecnológicos de 130 nm, 90 nm e 65 nm) e o óxido de háfnio (HfO_2) (com constante dielétrica em torno de 25, vem sendo usado nos nós tecnológicos de 65 nm e 45 nm) são os materiais alternativos que substituíram o SiO_2 como dielétrico de porta nos últimos dez anos [6, 7, 8]. Mas isolantes com elementos metálicos, tais como o Al_2O_3 , o La_2O_3 , o Ta_2O_5 e o TiO_2 , HfTiSiON e HfSiON vêm sendo pesquisados como novas alternativas na substituição do SiO_2 [7, 8, 9]. Neste contexto, este trabalho visa a obtenção e a caracterização de filmes dielétricos ultra-finos de nitretos de silício (SiN_x), oxinitretos de silício (SiO_xN_y), óxidos de titânio (TiO_x), oxinitretos de titânio (TiO_xN_y), óxidos de titânio alumínio (TiAlO_x), oxinitretos de titânio alumínio (TiAlO_xN_y) e nitretos de titânio alumínio (TiAlN_x). Estes filmes são usados como dielétrico de porta em dispositivos (capacitores e transistores) MOS. Será analisada a viabilidade da utilização deste filmes como alternativa aos filmes utilizados atualmente. A inclusão do elemento Ti em alguns filmes foi motivada pelo que já foi apresentado no item 1.2 [4]. Mas, filmes dielétricos baseados em Ti apresentam algumas desvantagens, que serão apresentadas no próximo item.

1.4. Os Dielétricos Alternativos de Alto k Baseados em Ti

A Tabela 1.1 apresenta os materiais isolantes de mais alto k , que vêm sendo testados em estruturas MOS há mais de dez anos, com os respectivos valores de constante dielétrica, de banda proibida (E_G) e da variação (ΔE_C) entre os limites inferiores das bandas de condução dos dielétricos e do semicondutor Si. Tanto E_G , quanto ΔE_C foram definidos na Figura 1.3 (b). Através desta Figura 1.3 (b) pode-se verificar que quanto maior o valor de E_G e ΔE_C , menor será a probabilidade da transição do elétron da banda de valência para banda de condução (por emissão termo-iônica) e maior será a impedância à passagem do elétron por sobre a barreira de potencial formada pelo dielétrico, respectivamente. Estas características tornam o dielétrico eficaz contra estes tipos de corrente de fuga pela estrutura MOS [6, 7, 8]. Da Tabela 1.1 pode-se verificar que os maiores valores de ΔE_C de 3,2 e 2,8 são dos filmes de SiO_2 e de Al_2O_3 , respectivamente. Além disso, estes filmes apresentam valores de E_G similares (8,9 e 8,7, respectivamente) e o óxido de Al apresenta uma constante dielétrica de 9. Mas, este dielétrico

com mais alto k , e que permite reduzir o tunelamento (Figura 1.4), não substituiu o óxido de silício. Isto ocorre pelo fato do Al, que é um dopante tipo-p para o semicondutor Si, proveniente do Al_2O_3 , na interface isolante-semicondutor migra para o substrato, alterando a dopagem na superfície do semicondutor. Isto altera a tensão de limiar do transistor MOS [1 – 3, 6, 8]. Mas, de qualquer forma, este valor k de 9 já está baixo para as exigências atuais. Como já foi mostrado no item anterior, a próxima geração de dispositivos CMOS, que será o nó tecnológico de 32 nm, exigirá um EOT menor que 1 nm [7].

A Tabela 1.1 mostra que o dielétrico com k maior que 40 é o TiO_2 , que apresenta k_{highK} de 80. Mas, este material apresenta os menores valores de E_G e ΔE_C , permitindo corrente de fuga por emissão termo-iônica (transição entre bandas de valência e de condução no dielétrico, devido ao baixo valor de E_G) e por sobre a barreira formada pelo isolante, devido ao mais baixo valor de ΔE_C [1 – 3, 6]. Filmes baseados em Ti, como o HfTiSiON e o TiAlO vêm sendo pesquisados como novas alternativas na substituição do SiO_2 e do HfO_2 [1 – 3, 7, 8, 9]. Estas misturas de diferentes elementos nos dielétricos tentam manter as boas características de mais altos valores de E_G e ΔE_C dos filmes de HfO_2 e Al_2O_3 . Além disso, com a incorporação do Ti, estes filmes podem apresentar k_{highK} maior que 40 [1 – 3, 7, 8, 9].

Tabela 1. 1: Materiais isolantes de alto k , com os respectivos valores de constante dielétrica (k), de banda proibida (E_G) e da variação (ΔE_C) entre os limites inferiores das bandas de condução dos dielétricos e do semicondutor Si [6].

Material	Constante Dielétrica (k)	E_G (eV) Banda Proibida	ΔE_C (eV) Comparado ao Si
SiO_2	3,9	8,9	3,2
Si_3N_4	7	5,1	2
La_2O_3	30	4,3	2,3
Ta_2O_5	26	4,5	1-1,5
ZrO_2	25	7,8	1,4
HfO_2	25	5,7	1,5
Al_2O_3	9	8,7	2,8
TiO_2	80	3,5	1,2

1.5. Métodos de Obtenção Dos Dielétricos Baseados em Ti

Deposição química a partir da fase vapor em baixa pressão (LPCVD – *Low Pressure Chemical Vapor Deposition*), com fontes de TTIP (*Titanium Tetrakis Isopropoxide*) e TN (*Titanium Nitrate*) [10] ou de TiCl_4 e N_2O [11], CVD com precursores metalorgânicos (MOCVD), tais como o precursor $\text{Ti}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ [12] e CVD assistido por plasma [12] são processos usados para a obtenção do dielétrico de porta de TiO_2 . No processo CVD, a reação de espécies químicas em fase vapor forma um filme sólido a partir da reação de uma mistura de gases, que contém os elementos que compõe o filme a ser depositado em um substrato. Esta reação, que é induzida pela temperatura e pode ser assistida por plasma ou por fótons, ocorre sobre o substrato aquecido. Utilizam-se composições de gases (mistura gasosa) com as fontes já apresentadas acima para a deposição de uma camada sólida de óxido de titânio sobre o substrato. Esta técnica apresenta algumas vantagens como [12]: temperaturas de deposição baixas (menores que 800°C); baixo tempo de processo (altas taxas de deposição, maiores que 10 nm/min); não há consumo do substrato; pode-se utilizar qualquer material como substrato. Todos estes processos CVD [10 – 12] formaram filmes de TiO_2 estequiométricos, mas para usá-los como dielétricos de porta, estes trabalhos tiveram que utilizar uma camada de SiO_2 sobre o substrato de Si obtendo estruturas do tipo $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Esta camada de SiO_2 na interface isolante-semicondutor serve para reduzir a corrente de fuga pelo TiO_2 , por transição entre bandas de valência e de condução no dielétrico, devido ao baixo valor de E_G , e por sobre a barreira formada pelo isolante, devido ao mais baixo valor de ΔE_C [10 – 12]. Mas, esta camada interfacial dificulta a obtenção de estruturas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ com EOT menor que 1 nm , (exigência para a próxima geração de 32 nm), como mostra a Expressão (1.2) [13]:

$$\text{EOT} = t_{\text{SiO}_2} + \left\{ \frac{k_{\text{SiO}_2}}{k_{\text{HighK}}} \right\} t_{\text{HighK}} \quad (1.2)$$

Onde:

EOT – Espessura Equivalente ao SiO₂;

k_{SiO₂} – Constante dielétrica do SiO₂ (igual a 3,9);

k_{highK} – Constante dielétrica do material de alto *k*;

t_{highK} – Espessura física do material de alto *k*;

t_{SiO₂} – Espessura física do SiO₂.

A camada de SiO₂ na interface foi utilizada por pelo menos dois trabalhos [13, 14] que usaram outro método de obtenção de filmes de TiO₂, que é o processo por pulverização catódica (*sputtering*) de Ti seguido da oxidação por plasma desta camada depositado de Ti. No processo de *sputtering*, um material é retirado de uma superfície, o alvo, normalmente metálico, pela colisão de partículas ionizadas com relativa alta energia (tipicamente maior que 10 eV). Estas partículas ionizadas são geradas através de um plasma de um gás nobre, normalmente o argônio, que se colidem contra o alvo, transferindo energia. Alguns átomos deste alvo são removidos, tornando-se livres e depositando-se por todo interior da câmara, inclusive sobre a amostra em processamento. Os filmes de óxido de silício foram obtidos por oxidação de substratos de silício por plasmas de alta densidade com misturas gasosas de N₂O ou/e O₂. Este processo de oxidação direta do Si por plasmas com estas misturas gasosas, como fonte de O, sem a presença da silana (SiH₄), e do tetraetilortosilicato - TEOS (Si(OC₂H₅)₄), é uma maneira encontrada para a formação de filmes SiO₂ eliminando-se a incorporação de sub-produtos de H e C [4].

Para evitar o uso da camada interfacial de SiO₂, que dificulta a obtenção de um valor de EOT menor que 1 nm, vem sendo usado um novo tipo de isolante, o TiAlO_x, que é uma mistura dos dielétricos Al₂O₃ e TiO₂. Como já observado anteriormente, esta mistura de diferentes elementos nos dielétricos tentam manter as boas características de mais altos valores de E_G e ΔE_C dos filmes de HfO₂ e Al₂O₃. Além disso, com a incorporação do Ti, estes filmes podem apresentar k_{highK} maior que 40 [1 – 3, 7, 8, 9]. Os filmes de TiAlO das referências [1] e [3] foram obtidos por técnicas similares ao processo de *sputtering*, utilizando alvos metálicos de TiAl e apresentaram valores de EOT menores que 0,5 nm e entre 1 e 2,5 nm, respectivamente. Estes filmes foram avaliados em capacitores MOS. Nenhum resultado usando transistores MOS foi apresentado.

Atualmente, para a formação de filmes ultra-finos de alto k , utiliza-se a deposição de camada atômicas (ALD - *Atomic Layer Deposition*) [2, 7, 8, 15, 16, 17], que é um processo proveniente do CVD. Diferentemente do CVD, nas câmaras de processo dos reatores ALD são injetados pulsos (intervalos entre 0,2 s e 0,5 s [16]) alternados e separados de fluxos de pelo menos dois precursores, o que evita as reações na fase gasosa destes precursores, sendo a camada crescida somente pela reação na superfície do substrato. Em cada pulso, aplica-se uma dose excessiva do precursor para saturar totalmente todas as reações sobre a superfície do substrato. Com a saturação, as reações tornam-se auto-limitantes, o que permite o controle preciso da espessura do filme. Mas, para isto, a preparação da superfície do substrato é extremamente importante para se obter um crescimento por ciclo equilibrado e uniforme, desde o início do processo. As deposições são executadas para temperaturas do substrato entre 300°C e 400°C [8, 16]. Para a formação de TiO₂, utiliza-se os precursores TiCl₄ e H₂O [15, 16], e para filmes de HfO₂ utiliza-se os precursores HfCl₄ e H₂O [8]. Por exemplo, para a obtenção do filme de HfO₂ por deposição ALD, a fonte de HfCl₄ é sólida em temperatura ambiente. Para se obter a pressão de vapor suficiente para o processo, aquece-se esta fonte até 190°C. O crescimento por ciclo, definido como a quantidade de HfO₂ depositada em um ciclo de reação, é de $1,3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ ciclo}^{-1}$ [8]. As referências [2] e [16] obtiveram os filmes TiAlO pelo método ALD. A referência [2] apresentou as características físicas dos filmes, tais como a cristalinidade e o índice de refração. A referência [16] além de características físicas, tais como a composição dos filmes, apresentou características elétricas (tais como C-V) de capacitores MOS com valores de EOT entre 5 e 6 nm. Novamente nenhum resultado usando transistores MOS foi apresentado.

Vale ressaltar que a referência [1] foi a única que apresentou valores de EOT menores que 1 nm de filmes TiAlO. Estes filmes foram formados por deposição de TiAl por *sputtering* com alvo de TiAl (75% Ti/25% Al) seguida por oxidação *in-situ* do substrato em temperatura ambiente. O motivo desta proporção do alvo de TiAl não foi divulgado, mas resultou em um filme de TiAlO de cerca de 5 nm, formado a partir de uma camada depositado de TiAl de 3 nm, conforme mostra as análises TEM e EDS da Figura 1.5 ((a) e (b), respectivamente). Nesta Figura, observa-se que a estrutura do filme apresenta três camadas [1]:

- i) a da interface com o semiconductor (cerca de 1 nm), mais rica em O, Al e Si, resultou em uma estrutura AlSiO. Pode-se evidenciar que ocorreu a formação de SiO_x, mas não

- de estrutura baseada em Ti na interface, o que reduz o efeito da corrente de fuga devido ao menor ΔE_c dos filmes de TiO_2 em relação ao Si (discutido no item 1.4);
- ii) a do meio (menor que 2 nm), mais rica em O e Al, resultou em uma estrutura AlO, de mais alto k do que a da interface, pois não é baseada em SiO;
 - iii) a da superfície do dielétrico (cerca de 3 - 4 nm), rica em Ti, Al e O, formando o TiAlO de mais alto k do que as estruturas anteriores, pois é baseado em TiO.

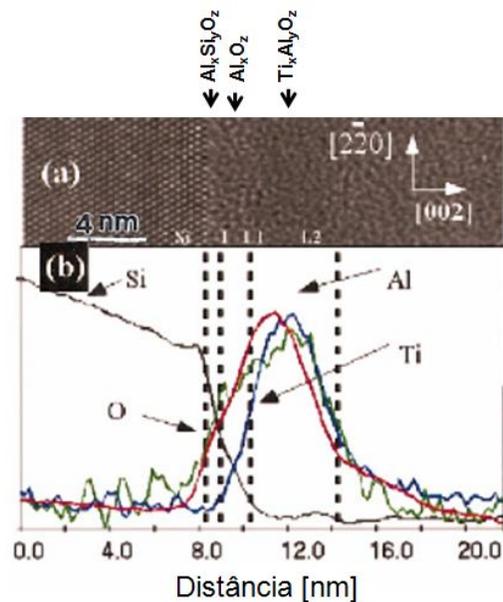


Figura 1. 5: Análises TEM (em (a)) e de mapeamento EDS (em (b)) da estrutura Si/TiAlO [1].

1.6. Métodos de Obtenção dos Dielétricos Baseados em Ti Usados Neste Trabalho

Neste trabalho, os filmes ultra-finos (com espessuras menores que 1 nm) de Ti ou de Ti/Al usados foram evaporados sobre as superfícies de Si em um sistema de feixe de elétrons de ultra-

alto vácuo (em torno de 10^{-9} mbarr). Este sistema permite a deposição de Ti, Al, Ni, Ge, Au, Pt e Pd. As taxas de deposição destes materiais são menores que 1 nm/min. E as espessuras dos filmes de Ti ou de Ti/Al foram estimadas pelas taxas de deposição previamente obtidas.

Os filmes de Ti ou de Ti/Al foram oxidados, nitretados ou oxinitretados por plasmas ECR de O_2/Ar , N_2/Ar e $O_2/N_2/Ar$. O sistema de plasma ECR produz alta densidade de espécies reativas, o que permite o crescimento (por oxidação e/ou nitretação) de filmes até em temperatura ambiente. O Anexo A apresenta uma descrição sobre este sistema. As referências de [1 – 3] e de [6 – 17] não utilizaram sistemas de plasma de alta densidade como o ECR. Assim, os métodos usando o sistema ECR são novidades na literatura para fabricação de filmes de óxidos de titânio (TiO_x), oxinitretos de titânio (TiO_xN_y), óxidos de titânio alumínio ($TiAlO_x$), oxinitretos de titânio alumínio ($TiAlO_xN_y$) e nitretos de titânio alumínio ($TiAlN_x$).

Capítulo 2

Procedimiento

Experimental

2.1 Introdução

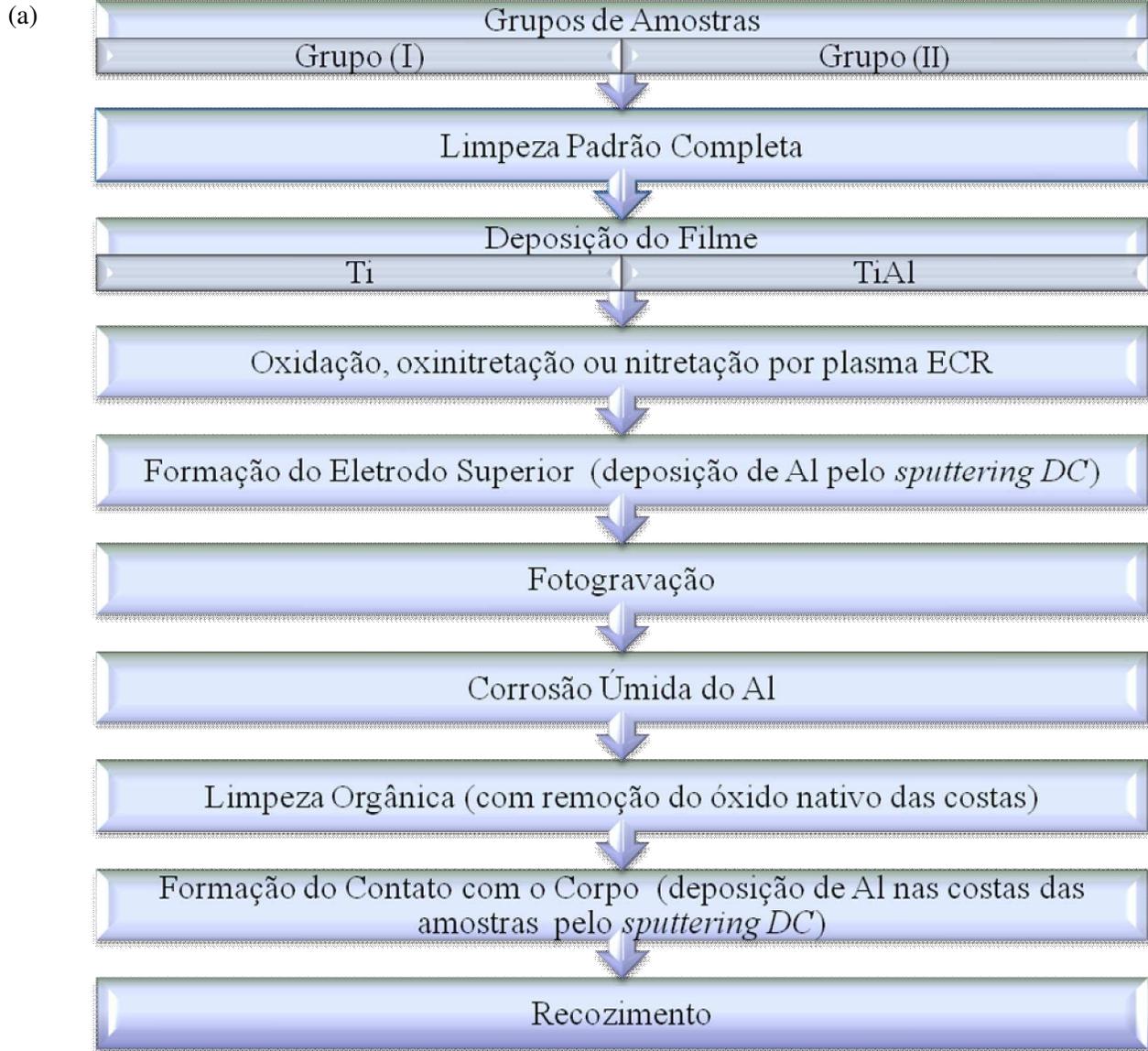
Os filmes de titânio (Ti) e de alumínio sobre titânio (TiAl) foram depositados sobre lâminas de silício por evaporação por feixe de elétrons. O equipamento utilizado para as deposições é um MBE adaptado, cujo sistema é de ultra-alto vácuo, com pressões em torno de 10^{-9} mbar. Após esta etapa, os filmes foram oxidados, oxinitretados ou nitretados pelo sistema ECR com plasma remoto (modelo SLR-770 da *Plasma Therm*). Ambos os sistemas pertencem ao grupo de pesquisa formado por três departamentos da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp):

- Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica (DSIF) da Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação (FEEC);
- Laboratório de Pesquisas em Dispositivos (LPD) do Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW);
- Centro de Componentes Semicondutores (CCS).

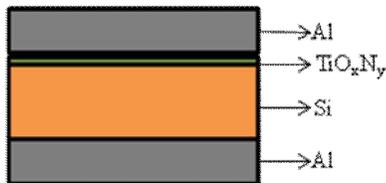
Maiores detalhes sobre o plasma ECR encontram-se no Anexo A. Neste sistema, os gases foram ionizados por fonte ECR de microondas de 2,45 GHz com potência de 750 W, por um tempo de 15 minutos, com ambiente de processo em 5 mTorr e com os substratos mantidos a uma temperatura de 20°C pelo sistema de refrigeração do porta-amostra. Os fluxos dos gases foram variados conforme o filme depositado.

2.2 Capacitores

As amostras (capacitores) foram divididas em quatro grupos diferentes, com etapas de fabricação distintas, indicadas nas Figuras 2.1 e 2.2.



(b) Capacitores MOS com estrutura Al/TiO_xN_y/Si



(c) Capacitores MOS com estrutura Al/TiAlO_xN_y/Si

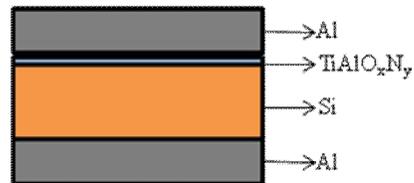
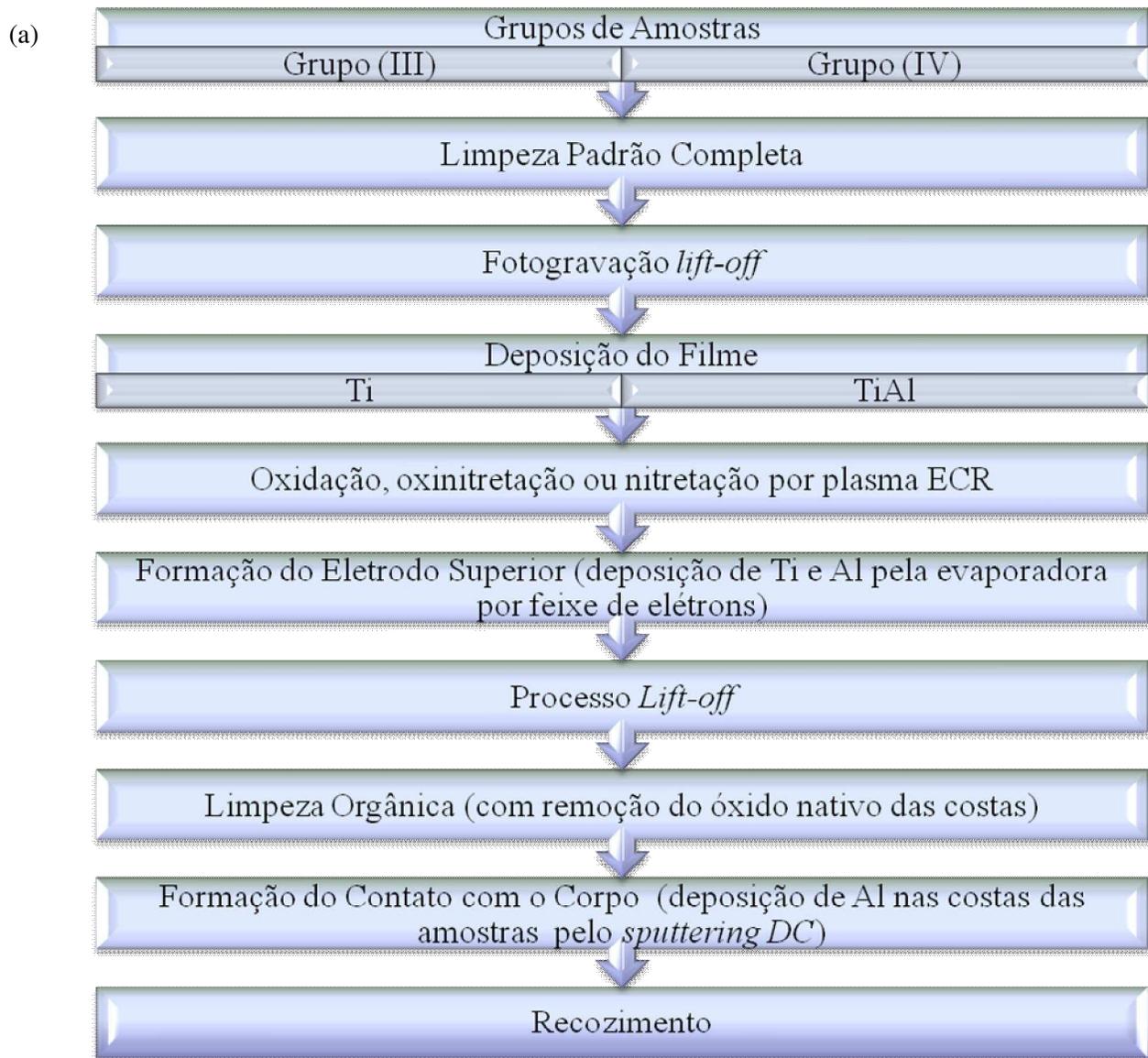


Figura 2. 1: (a) Etapas de fabricação das estruturas MOS pertencentes aos grupos I e II, (b) Esquema em corte de um capacitor MOS do grupo I e (c) Esquema em corte de um capacitor MOS do grupo II.



(b) Capacitores MOS com estrutura $Ti/Al/TiO_xN_y/Si$



(c) Capacitores MOS com estrutura $Ti/Al/TiAlO_xN_y/Si$



Figura 2. 2: (a) Etapas de fabricação das estruturas MOS pertencentes aos grupos III e VI, (b) Esquema em corte de um capacitor MOS do grupo III e (c) Esquema em corte de um capacitor do grupo VI.

2.2.1 Etapas de Fabricação

Para a fabricação dos capacitores MOS dos grupos I, II, III e IV foram utilizadas lâminas de Si 3", polida nas duas faces, tipo-p, com orientação cristalina [100], resistividade entre 1 e 10 Ω .cm e espessura de 350 ± 25 μ m. Estas lâminas foram clivadas em 4 pedaços, com o auxílio de uma caneta com ponta de diamante. As etapas de fabricação, esquematizadas nas Figuras 2.1 (a) e 2.2 (a), estão descritas abaixo:

- **Limpeza Padrão Completa (Piranha + HF + RCA)** [18]: Antes de qualquer etapa do processo, as amostras passaram por uma limpeza padrão completa. Esta limpeza consiste na seguinte seqüência, mergulhando as lâminas em soluções de:

- $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (proporção 4:1) em 80°C por 10 min (solução "piranha"): esta solução, denominada "piranha", é utilizada para remover principalmente quantidades de compostos orgânicos presentes na superfície das lâminas de silício;
- $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ (proporção 1:10) em temperatura ambiente por 10s: nesta etapa da limpeza remove-se o óxido de Si (SiO_2) nativo, que encontra-se na superfície da lâmina de silício;
- $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (proporção 1:1:5) em 80°C por 10 min: nesta etapa, removem-se os compostos orgânicos e os metais do grupo IB e IIIB (Cu, Ag, Zn, Cd) (etapa I da limpeza padrão RCA);
- $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (proporção 1:1:5) em 80°C por 10 min: nesta etapa dissolvem-se os íons alcalinos e hidróxidos de Fe, Al e Mg das superfícies dos substratos (etapa II da limpeza padrão RCA);
- $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ (1:10) em temperatura ambiente por 10s: nesta etapa da limpeza remove-se o óxido de Si (SiO_2) nativo na superfície do silício.

Entre uma solução e outra, as lâminas foram submetidas a um enxágüe com água deionizada (DI), com resistividade de 18 $\text{M}\Omega$.cm. A justificativa para a utilização de água DI 18 $\text{M}\Omega$.cm é

assegurar a ausência de íons metálicos, que podem atuar como cargas móveis no dielétrico de porta, degradando o desempenho do dispositivo.

Após a limpeza completa descrita acima, as lâminas de silício foram secas com jato de nitrogênio. Todos os reagentes químicos utilizados nesta etapa possuem grau de pureza CMOS (99,9999%).

- **Deposição dos Filmes de Ti e TiAl Para a Formação do Dielétrico de Porta MOS:** Foram utilizados dois tipos de filmes, cujas deposições estão descritas a seguir:

- **Filmes de Ti:** Os filmes de titânio, com espessura de 0,5 nm, foram depositados sobre os substratos de Si com o auxílio da evaporadora por feixe de elétrons. Os parâmetros de deposição utilizados estão indicados na Tabela 2.1:

Tabela 2. 1: Parâmetros utilizados pela evaporadora por feixe de elétrons na deposição dos filmes de Ti.

Camada	Espessura Depositada (nm)	Corrente do Feixe (mA)	Taxa de Deposição (nm/s)	Varredura do Feixe (S/N)	Pressão de Deposição (mbarr)
Ti	0,5	48	0,07	S	-

- **Filmes de TiAl:** As estruturas TiAl foram obtidas pela deposição seqüencial de 0,5 nm de Ti e 0,5 nm de Al, depositadas com o auxílio da evaporadora de feixe de elétrons sobre os substratos de Si. Os parâmetros de deposição utilizados estão indicados na Tabela 2.2:

Tabela 2. 2: Parâmetros utilizados pela evaporadora por feixe de elétrons na deposição dos filmes de TiAl.

Camada	Espessura Depositada (nm)	Corrente do Feixe (mA)	Taxa de Deposição (nm/s)	Varredura do Feixe (S/N)	Pressão de Deposição (mbarr)
Ti	0,5	52	0,08	S	-
Al	0,5	160	0,05	N	-

- **Tratamentos das Superfícies por plasmas ECR:** Após a deposição dos filmes ou de Ti ou de TiAl, estes foram oxidados, oxinitretados ou nitretados por plasma ECR. Os parâmetros utilizados estão listados nas Tabelas 2.3 e 2.4. Nestas Tabelas estão apresentadas seis razões de fluxos de gases, sendo que os outros parâmetros foram mantidos os mesmos. Os parâmetros listados na Tabela 2.3, baseados nos melhores resultados da referência [4], foram utilizados no primeiro lote de fabricação dos capacitores (grupos I e III). Mas, conforme será apresentado no capítulo 3, com estas razões de fluxos de gases, as espessuras dos dielétricos foram maiores (cerca de 20%). A causa deste problema foi identificada: depois de finalizado o trabalho da referência [4], o sistema ECR sofreu uma reforma total, e os controladores de fluxo de massa de gases de O₂ e N₂ não estavam mantendo os fluxos corretos. Estes controladores foram trocados e o sistema re-calibrado para se obter espessuras dos filmes crescidos por plasma ECR similares às obtidas na referência [4]. Assim, os parâmetros da Tabela 2.4 foram provenientes desta re-calibração do sistema ECR.

Tabela 2. 3: Parâmetros utilizados pelo ECR na oxidação, oxinitretação e nitretação para obtenção dos dielétricos de Ti dos grupos I e III.

Processo	Pressão (mTorr)	Potência (W)	Fluxo de Gases (sccm)	Tempo de Processo (min)	Temperatura (°C)
Oxidação	5	750	20Ar/20O ₂	15	20
Oxinitretação	5	750	20Ar/13O ₂ /7N ₂	15	20
Nitretação	5	750	20Ar/20N ₂	15	20

Tabela 2. 4: Parâmetros utilizados pelo ECR na oxidação, oxinitretação e nitretação para obtenção dos dielétricos de TiAl dos grupos II e IV.

Processo	Pressão (mTorr)	Potência (W)	Fluxo de Gases (sccm)	Tempo de Processo (min)	Temperatura (°C)
Oxidação	5	750	20Ar/13O ₂	15	20
Oxinitretação	5	750	20Ar/3O ₂ /10N ₂	15	20
Nitretação	5	750	20Ar/13N ₂	15	20

Para cada dielétrico, foi fabricada simultaneamente uma amostra controle (ou de óxido, ou de oxinitreto ou de nitreto de silício crescidos sobre Si por plasma ECR, apenas omitindo a

deposição dos filmes), que posteriormente foi caracterizada tanto estruturalmente quanto eletricamente (as mesmas caracterizações sofridas pelos filmes).

- **Formação dos Eletrodos Superiores:** Foram utilizados dois tipos de eletrodos – Al e TiAl. As etapas de deposição e fotogração estão listadas abaixo, para cada tipo de eletrodo:

- **Eletrodo de Al:** Os eletrodos superiores de Al dos capacitores MOS dos grupos I e III, com espessura estimada (pela taxa de deposição) de 300 nm, foram depositados através de pulverização catódica (*sputtering DC*), utilizando os parâmetros listados na Tabela 2.5:

Tabela 2. 5: Parâmetros utilizados pelo *sputtering DC* para a deposição do eletrodo de Al.

Pressão (mbarr)	Gases	Tempo de Pré-sputtering (min)	Pressão de Base (mbarr)	Potência (W)	Tempo de Deposição (min)	Espessura Estimada (nm)
1×10^{-2}	100% Ar	2	$3,6 \times 10^{-6}$	400	3	300

Em seguida foram realizadas as etapas de fotogração e corrosão úmida do Al, onde foram utilizados o fotorresiste AZ 1518, o revelador MIF 300, os ácidos ortofosfórico e nítrico e água deionizada 18 MΩ.cm, conforme a receita abaixo:

- A aplicação do fotorresiste foi efetuada por centrifugação em um *spinner* com rotação de 7000 RPM durante 40 segundos, sendo que o ambiente onde foi realizado o processo apresentava umidade relativa do ar em torno de 55% e temperatura de 22°C;

- A cura do fotorresiste (*Pré-Bake*) foi feita em uma placa quente (*hot plate*) a 90°C durante 60 segundos. Esta etapa é realizada para a retirada do solvente do fotorresiste, aumentando assim a sua densificação e aderência sobre o substrato;

- As amostras foram expostas (com o fotorresiste devidamente aplicado) aos raios ultravioletas ($S = 9 \text{ mW/cm}^2$) durante 20 segundos no modo CP (ajuste da fotoalinhadora);

- A revelação foi efetuada com o revelador MIF 300 por 25 segundos;

- A cura do fotorresiste (*Hard-Bake*) foi realizada em uma placa quente (*hot plate*) a 120°C por 10 minutos. Esta etapa é realizada para a densificação do fotorresiste, com a finalidade de que este suporte a corrosão;

- A corrosão do alumínio foi efetuada com o auxílio dos ácidos ortofosfórico + nítrico (proporção 9,5:0,5) durante 35 segundos;

- Para a retirada do fotorresiste foi realizada uma limpeza orgânica, onde as amostras são imersas em acetona fervente por 10 minutos e, posteriormente, em isopropanol fervente por mais 10 minutos. O enxágüe das lâminas foi realizado utilizando água deionizada 18 MΩ.cm.

- **Eletrodo de TiAl:** As estruturas dos eletrodos superiores de TiAl dos capacitores MOS dos grupos II e IV, foram obtidas com a deposição seqüencial de 20 nm de Ti e 180 nm de Al, depositados com o auxílio da evaporadora por feixe de elétrons. Os parâmetros de deposição estão indicados na Tabela 2.6:

Tabela 2. 6: Parâmetros utilizados pela evaporadora por feixe de elétrons para a deposição das camadas subsequentes de Ti e Al.

Camada	Espessura Depositada (nm)	Corrente do Feixe (mA)	Taxa de Deposição (nm/s)	Varredura do Feixe (S/N)	Pressão de Deposição (mbarr)
Ti	20	60	0,1	S	-
Al	180	180	0,2	N	-

Neste processo foi utilizada a técnica de *lift-off*, utilizando o fotorresiste AZ 5114 e o revelador MIF 300, conforme a receita abaixo:

- A aplicação do fotorresiste sobre o substrato de Si foi realizada por centrifugação em um *spinner* com rotação de 5000 RPM durante 40 segundos, sendo que o ambiente de processo apresentava umidade relativa do ar em torno de 55% e temperatura de 22°C;

- A pré cura do fotorresiste foi feita em uma placa quente (*hot plate*) a 90°C durante 40 segundos. Esta etapa tem a finalidade de retirar o solvente do fotorresiste, aumentando assim a sua densificação e aderência sobre o substrato;

- A exposição das amostras, sem máscara (denominada *Flood*), aos raios ultra-violetas (S = 9 mW/cm²) foi realizada durante 1 segundo no modo CI-II (ajuste da fotoalinhadora);

- A cura do fotorresiste, após o *flood*, foi feita em uma placa quente (*hot plate*) a 120°C durante 1 minuto e 45 segundos;
- Foi efetuada outra exposição, desta vez com máscara, aos raios ultra-violeta ($S=9 \text{ mW/cm}^2$) durante 55 segundos no modo CI-II (ajuste da fotoalinhadora);
- A revelação foi efetuada com o revelador MIF 300 por 25 segundos.

Após a etapa de fotolitografia, foi executada a deposição seqüencial dos filmes de Ti (20 nm) e Al (180 nm) em ambiente de ultra-alto vácuo de 10^{-9} mbar, utilizando a evaporadora por feixe de elétrons (conforme parâmetros detalhados na Tabela 2.6). Em seguida as amostras foram imersas em um béquer contendo acetona. As lâminas permaneceram imersas por um período de 1 hora. Para a remoção do fotorresiste e do metal utilizou-se o aparelho de ultra-som durante 30 segundos, seguido de limpeza orgânica.

- Remoção do Óxido Nativo das Costas das Amostras: Antes da formação do contato metálico com o corpo, foi feita uma limpeza orgânica com remoção do óxido nativo das costas das amostras. Para isso, foi utilizada uma solução de HF + H₂O (proporção 1:10), que foi aplicada com o auxílio de um bastonete de algodão, para que a solução não afetasse a outra face da amostra.

- Formação do Contato Com o Corpo: o filme de Al, com espessura de 300 nm, depositado por *sputtering DC* para a formação do contato com o corpo, seguiu os mesmos parâmetros utilizados (Tabela 2.5) para a formação do eletrodo superior de Al dos capacitores dos grupos I e II.

- Recozimento: Os recozimentos dos contatos (sinterização) metal-semicondutor e metal-dielétrico foram executados (em forno convencional) em ambiente de mistura verde (92% N₂ + 8% H₂O), com temperatura de 450°C e tempos de 2 até 30 minutos.

O procedimento apresentado na Figura 2.3 foi utilizado para melhorar o contato ôhmico entre metal-semicondutor, para verificar a corrente de fuga (extraída da medida I-V para tensões de porta $V_G = -2 \text{ V}$) através dos dielétricos de porta e para analisar a estabilidade térmica destes dielétricos sob a influência de várias etapas de recozimento. A tensão de porta $V_G = -2 \text{ V}$ aplicada ao capacitor, deixa na superfície do semicondutor uma região de acumulação de

portadores majoritários (no caso do substrato tipo-p são as lacunas – Anexo B), e todo o campo elétrico resultante fica sobre o dielétrico. Assim, com a estrutura MOS na região de acumulação, se obtém a maior corrente de fuga através do dielétrico. Esta corrente não deve ultrapassar 4 mA, pois este é o valor máximo que o capacitômetro utilizado para a obtenção das curvas C-V suporta. Para correntes com valores menores, é possível extrair a medida C-V e, com isso, obter os valores de EOT (*Equivalent Oxide Thickness*) para os materiais de alta constante dielétrica.

Para conseguir valores baixos de corrente de fuga, foi realizada a etapa de recozimento, que tem por objetivo rearranjar a estrutura MOS. Antes de cada recozimento foi feita uma limpeza orgânica, para evitar a contaminação do forno. A rotina de medidas era a seguinte:

- Após cada recozimento era feita a medida I-V para a obtenção do valor da corrente de fuga. Se esta corrente fosse maior que 4 mA, era iniciado um novo ciclo, denominado medidas I-V/recozimento;
- Caso a corrente de fuga apresentasse um valor menor que 4 mA, era realizada a medida C-V, dando início ao ciclo medidas C-V/I-V/recozimento. Com esta rotina foi possível estudar a relação entre tempo de processamento e corrente de fuga (I_G) e, com isso, estimar um tempo ótimo de sinterização com valor mínimo de I_G .

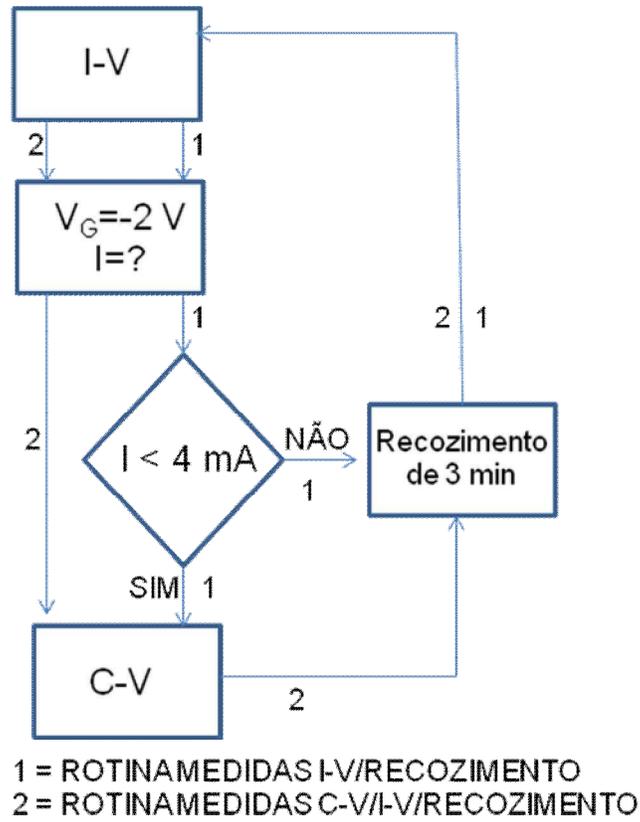


Figura 2. 3: Procedimento para execução das medidas I-V e C-V das estruturas MOS.

A Figura 2.4 mostra uma fotografia (obtida por Feixe de Íons Focalizado - FIB), com vista superior de um capacitor MOS de área circular com diâmetro de 200 μm .

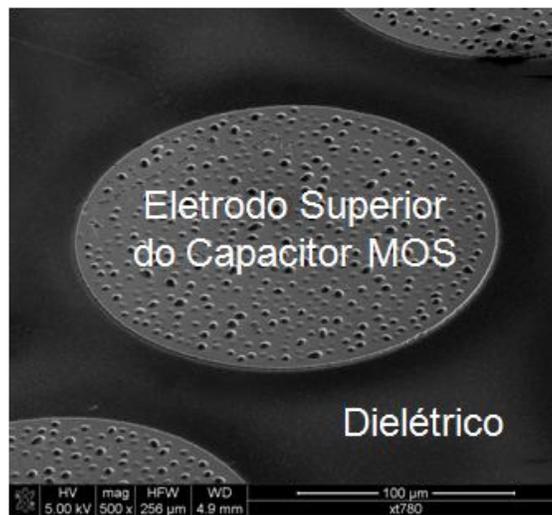


Figura 2. 4: Foto tirada pelo FIB mostrando a estrutura dos capacitores MOs fabricados.

2.3 Transistores nMOSFETs

Foram fabricados quatro transistores nMOSFETs, com dielétricos de porta diferentes. A seqüência de fabricação esta indicada na Figura 2.5.

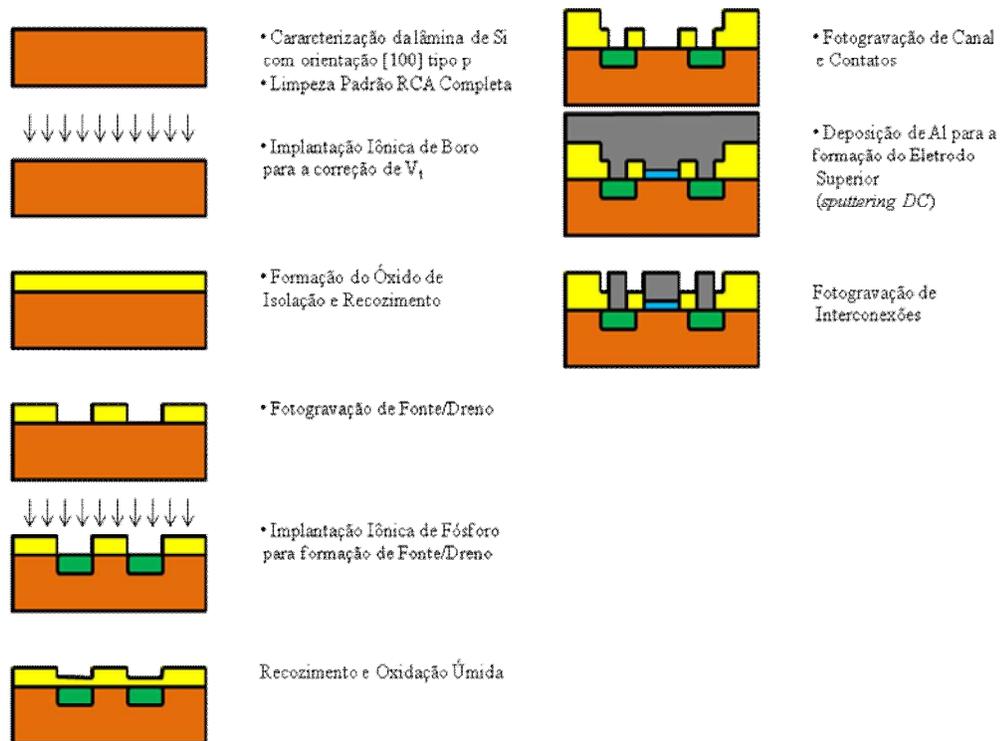


Figura 2. 5: Esquema ilustrando o procedimento de fabricação dos transistores nMOSFETs.

2.3.1 Etapas de Fabricação

Para a fabricação dos transistores nMOSFETs dos grupos V e VI, foram utilizadas lâminas de Si 2", polidas de um lado, tipo-p, com orientação cristalina [100], com resistividade entre 0 e 10 Ω .cm e espessura de $350 \pm 5 \mu\text{m}$. As etapas de fabricação estão descritas abaixo:

- **Caracterização das lâminas:** Antes de qualquer etapa do processo, as lâminas de Si foram caracterizadas com o auxílio dos seguintes equipamentos: ponta quente (determinação do tipo de

lâmina – n ou p), quatro pontas (determinação da resistividade da lâmina) e relógio comparador (determinação da espessura da amostra).

- **Limpeza Padrão Completa (Piranha + HF + RCA)** [18]: Após a caracterização das lâminas, foi feita uma limpeza padrão completa, para evitar o acúmulo de impurezas na interface entre o silício e o dielétrico de porta. As etapas desta limpeza já foram descritas na seção anterior.

- **Implantação Iônica de $^{11}\text{B}^+$** : Foi feita uma implantação iônica de boro, utilizando uma energia de 65 KeV e dose de $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Esta etapa foi realizada com a intenção de compensar a parcela de boro que migrará para o óxido durante as etapas térmicas e garantir o valor esperado na tensão de limiar (V_t).

- **Limpeza Padrão Completa (Piranha + HF + RCA)**: Depois de serem implantadas, as amostras passaram novamente por uma limpeza padrão completa.

- **Oxidação Úmida**: Com a intenção de isolar os dispositivos uns dos outros e de formar uma camada para servir como anteparo para a implantação iônica de fonte e dreno, foi feita uma oxidação úmida da lâmina de Si, utilizando um forno convencional. Esta oxidação foi realizada a uma temperatura de 1000°C com o fluxo de gases a 1 litro por minuto, seguindo as etapas descritas na Tabela 2.7:

Tabela 2. 7: Etapas utilizadas no forno convencional para a formação do óxido de isolamento.

Ambiente	Tempo (minutos)
N_2	3
N_2	30
O_2	10
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	180
N_2	10
N_2	3

A espessura estimada do óxido formado nesta etapa do processo é de $0,7 \mu\text{m}$.

- **Fotogravação de Fonte/Dreno (Primeira Máscara):** Concluída a oxidação úmida, deu-se início a fotogravação de fonte e dreno, utilizando o fotorresiste AZ 1518 e o revelador MIF 300, conforme receita descrita anteriormente. Esta primeira fotogravação tem como objetivo retirar o óxido de cima das regiões de fonte e dreno, para posterior implantação de fósforo.

- **Corrosão do Óxido:** Feita a fotogravação, foi realizada a corrosão do óxido, utilizando a solução tampão (*buffer*) de HF e NH₄F. A função do *buffer* é garantir que todo o óxido tenha sido retirado, além de manter o pH da solução constante. A molécula de HF se liga com a do óxido, retirando-o da lâmina, e a molécula de NH₄F separa as moléculas de HF e de SiO₂, fazendo com que ele possa voltar e reagir com outra molécula de óxido, tornando a solução renovável (até que esta atinja seu limite de saturação).

Além disso, o *buffer* é bem seletivo, atacando somente o óxido de silício. A taxa de corrosão do HF utilizado é de 1000 Å/min, e a do *buffer* aquecido a 60°C é de 1700 Å/min.

Após a corrosão foi feita a remoção do fotorresiste, com o auxílio de acetona fria, isopropanol frio e água deionizada 18 MΩ.cm, seguida de limpeza orgânica.

- **Implantação Iônica de Fonte/Dreno:** Nesta etapa foram formadas as regiões de fonte e dreno dos transistores nMOSFETs. Para isto, foi utilizado o implantador GA-4204 EATON, que implantou fósforo (³¹P⁺) com uma energia de 50 KeV e uma dose de 5x10¹⁵ cm⁻².

- **Recozimento e Oxidação Úmida:** A implantação de íons gera muitos defeitos na rede cristalina. Para corrigir estes defeitos, foi feito um recozimento térmico, que além de reconstruir estas regiões, ainda serviu para ativação dos dopantes. Juntamente com a necessidade de recozimento, foi feita uma oxidação úmida, com a intenção de aumentar a espessura do óxido de isolamento. Para isto foi utilizado um forno convencional a 1000°C com fluxo de gases a 1 litro por minuto, seguindo as seguintes etapas, descritas na Tabela 2.8:

Tabela 2. 8: Etapas utilizadas no forno convencional para recozimento.

Ambiente	Tempo (minutos)
N ₂	3
N ₂	5
O ₂	10
O ₂ + H ₂ O	100
O ₂	10
N ₂	10
N ₂	3

A espessura estimada do óxido formado nesta etapa do processo é de 0,5 µm.

- **Fotogravação de Canal e Contatos (Segunda Máscara):** Esta fotogravação tem como objetivo abrir as portas dos transistores enriquecimento e depleção. Para isto foi utilizado o fotorresiste AZ 1518 e o revelador MIF 300.

Concluída a fotogravação, foi realizada a corrosão do óxido existente nestas regiões utilizando *buffer*, cujo processo de funcionamento já foi descrito acima. Após este passo, foi feita a remoção do fotorresiste e uma limpeza orgânica.

- **Fotogravação Lito-Deple (Terceira Máscara):** Esta máscara tem como objetivo proteger as portas dos transistores enriquecimento, deixando somente as portas dos transistores depleção expostos para a deposição do filme que atuará como dielétrico de porta. Para tal, foi utilizado o fotorresiste AZ 1518 e o revelador MIF 300.

- **Deposição dos Filmes de Ti e TiAl Para a Formação do Dielétrico de Porta MOS:** Foram utilizados dois tipos de filmes, cujas deposições estão descritas a seguir:

- **Filmes de Ti:** os filmes de titânio, com espessura de 0,5 nm, foram depositados com o auxílio da evaporadora por feixe de elétrons. Os parâmetros utilizados estão indicados na Tabela 2.9:

Tabela 2. 9: Parâmetros utilizados pela evaporadora por feixe de elétrons para deposição dos filmes de Ti.

Camada	Espessura Depositada (nm)	Corrente do Feixe (mA)	Taxa de Deposição (nm/s)	Varredura do Feixe (S/N)	Pressão de Deposição (mbarr)
Ti	0,5	48	0,07	S	-

- **Filmes de TiAl:** os filmes de titânio e alumínio, com espessura de 0,7 nm de Ti e 0,3 nm de Al, foram depositados com o auxílio da evaporadora por feixe de elétrons. Os parâmetros utilizados estão indicados na Tabela 2.10:

Tabela 2. 10: Parâmetros utilizados pela evaporadora por feixe de elétrons para a deposição de camadas subsequentes de Ti e Al.

Camada	Espessura Depositada (nm)	Corrente do Feixe (mA)	Taxa de Deposição (nm/s)	Varredura do Feixe (S/N)	Pressão de Deposição (mbarr)
Ti	0,7	52	0,08	S	-
Al	0,3	160	0,05	N	-

- **Tratamento da Superfície por Plasma ECR:** Logo após a deposição, os filmes foram oxidados ou oxinitretados por plasma ECR. Os parâmetros utilizados estão listados na Tabela 2.11:

Tabela 2. 11: Parâmetros utilizados pelo ECR na oxidação e oxinitretação dos filmes de Ti e TiAl.

Processo	Pressão (mTorr)	Potência (W)	Fluxo de Gases (sccm)	Tempo de Processo (min)	Temperatura (°C)
Oxidação	5	750	20Ar/13O ₂	15	20
Oxinitretação	5	750	20Ar/3O ₂ /10N ₂	15	20

- **Fotogravação Lito-Via (Quarta Máscara):** Concluídos os processos no ECR, foi realizada a fotogravação de lito-via, para remoção dos filmes que se localizavam em cima de fonte e dreno. Para isso, foi utilizado o fotorresiste AZ 1518 e o revelador MIF 300.

- **Deposição do Eletrodo Superior:** Os filmes de alumínio, com espessura estimada de 300 nm, foram depositados através de pulverização catódica (*sputtering DC*), utilizando os parâmetros listados na Tabela 2.12:

Tabela 2. 12: Parâmetros utilizados pelo *sputtering DC* para deposição do eletrodo de Al.

Pressão (mbarr)	Gases	Tempo de Pré-sputtering (min)	Pressão de Base (mbarr)	Potência (W)	Tempo de Deposição (min)	Espessura Estimada (nm)
1×10^{-2}	100% Ar	2	$3,6 \times 10^{-6}$	400	3	300

- **Fotogravação de Contatos (Quinta Máscara):** Por fim, foi feita uma fotogravação para a definição de contatos, utilizando o fotorresiste AZ 1518 e o revelador MIF 300.

- **Corrosão do Alumínio:** A corrosão do eletrodo foi feita utilizando os ácidos ortofosfórico + nítrico (proporção 9,5:0,5), durante 35 segundos. Após esta etapa, foi realizada a remoção do fotorresiste com acetona fria e isopropanol frio.

- **Remoção do Óxido Nativo das Costas:** Antes da formação do contato com o corpo, foi feita uma limpeza orgânica com a remoção do óxido nativo das costas das amostras. Para isso, foi utilizada uma solução de HF + H₂O (proporção 1:10), que foi aplicada com o auxílio de um bastonete de algodão, para que a solução não afetasse a face em que se encontrava o filme.

- **Formação de Contato Com o Corpo:** O filme de Al, com espessura estimada de 300 nm, depositado para a formação do contato com o corpo seguiu os mesmos parâmetros utilizados na formação do eletrodo superior de Al.

- **Recozimento:** Os recozimentos foram feitos em ambiente de gás verde (92% N₂ + 8% H₂), em um forno convencional, com uma temperatura de 450°C de cinco até dez minutos.

O esquema do chip ilustrado na Figura 2.6 mostra as estruturas das amostras pertencentes aos grupos V e VI. Com área total de 2483 x 3104 μm , o chip é composto por marcas de alinhamento (duas), estrutura de medida de resistividade Berger, estrutura tipo Kelvin (uma para camada de metal e outra para camada de dopagem de boro/fósforo), cadeia de contatos entre metal e camada dopada (boro ou fósforo), vernier para estimar erro de alinhamento litográfico e estruturas para caracterizar *under* e *over etch* entre todos os níveis. Apresenta também capacitor com anel de guarda, de óxido fino e de óxido de campo, transistores MOS de diversos tamanhos de porta, de depleção e enriquecimento, e transistor com óxido de campo. Os diodos são de três tipos: “área pequena”, “área grande” e interdigital. Os transistores bipolares são do tipo lateral e de substrato. Há também um transistor JFET. Os circuitos disponíveis são: flip-flop RS síncrono (com MOS E/E), NOR (MOS E/E), inversor (um com MOS E/E e outro com E/D), oscilador em anel de 17 estágios com saída em “buffer” (um com MOS E/E e outro com E/D). [19]

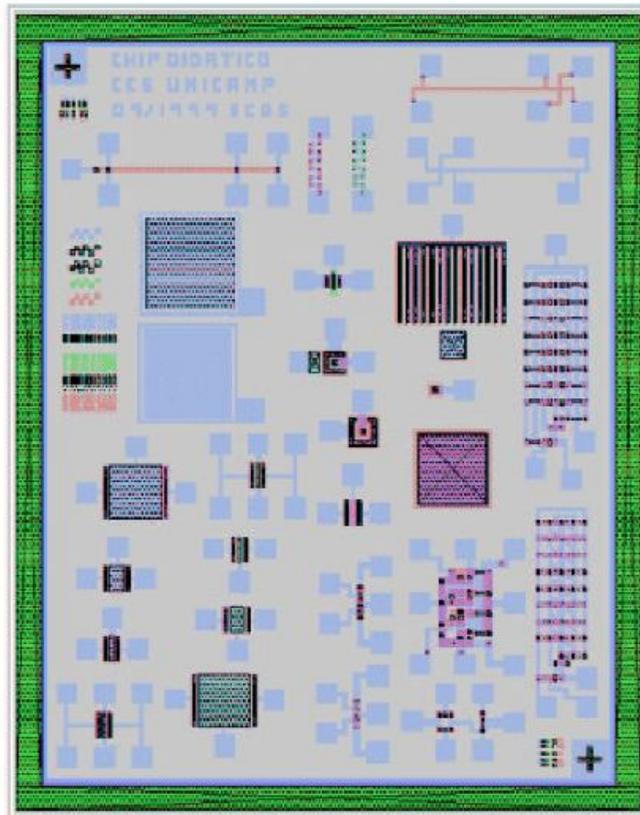


Figura 2. 6: Esquema do chip fabricado, ilustrando todas as estruturas contidas no mesmo [19].

Os dispositivos estudados neste trabalho são os transistores com dimensões de porta de W 100 μm x L 10 μm . Estas estruturas estão ilustradas na Figura 2.7:

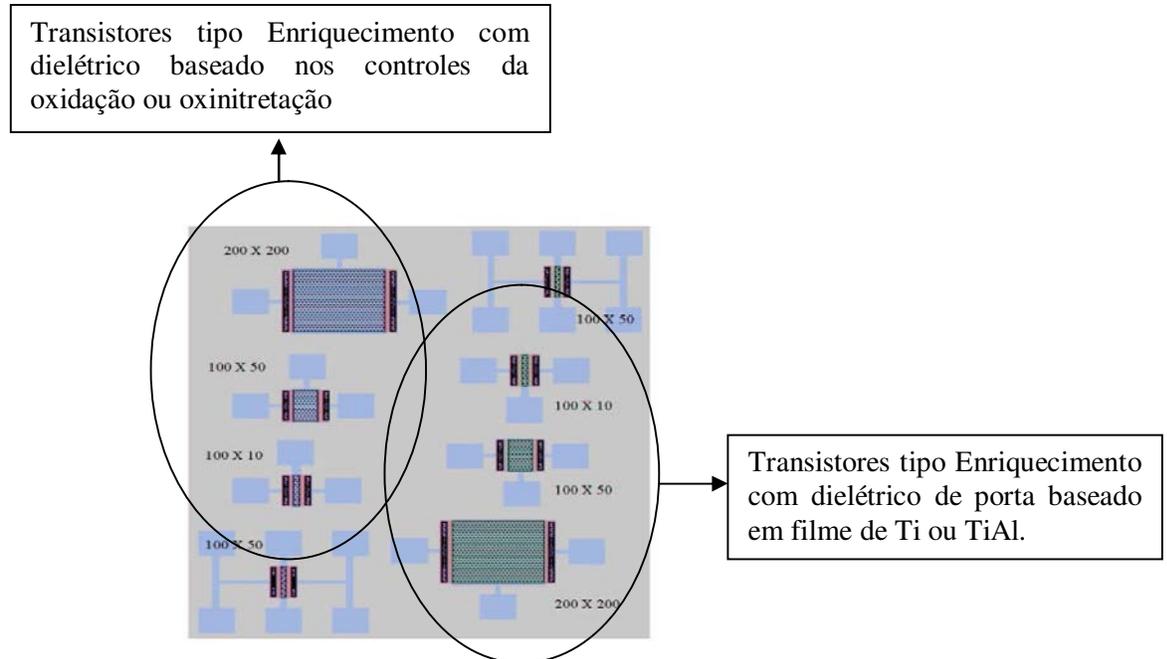


Figura 2. 7: Esquemas das estruturas estudadas: transistores tipo enriquecimento [19].

A Figura 2.8 mostra uma foto, tirada pelo FIB (Feixe de Íon Focalizado), mostrando as estruturas das amostras dos grupos V e VI.

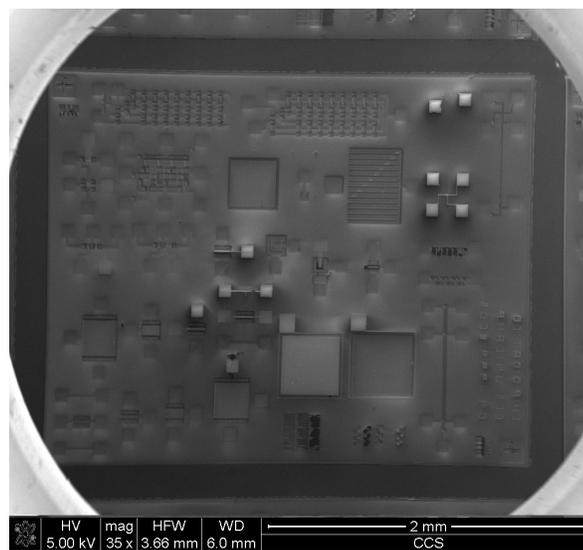


Figura 2. 8: Foto tirada pelo FIB mostrando a estrutura dos transistores nMOSFETs fabricados.

Capítulo 3

Resultados e

Discussões

3.1 Introdução

Os filmes de nitreto de silício (SiN_x), oxinitreto de silício (SiO_xN_y), óxido de silício (SiO_x), nitreto de titânio (TiN_x), oxinitreto de titânio (TiO_xN_y), óxido de titânio (TiO_x), nitreto de titânio alumínio (TiAlN_x), oxinitreto de titânio alumínio (TiAlO_xN_y) e óxido de titânio alumínio (TiAlO_x) foram caracterizados por elipsometria (espessura), espectroscopia de absorção do infravermelho (FTIR – ligações químicas) e microscopia de força atômica (AFM – rugosidade da superfície do filme). Para a caracterização elétrica dos filmes, foram processados dois tipos de dispositivos: capacitores MOS (com eletrodo superior circular com 200 μm de diâmetro), que foram usados para a obtenção das curvas de capacitância por tensão (C-V) e corrente por tensão (I-V), e transistores nMOSFETs, que foram usados para a obtenção das curvas de corrente de dreno por tensão de porta ($I_{\text{DS}} \times V_{\text{GS}}$), de corrente de dreno por tensão no dreno ($I_{\text{DS}} \times V_{\text{DS}}$), da raiz quadrada da corrente no dreno por tensão na porta na região de saturação ($\sqrt{I_{\text{DS}} \times V_{\text{GS}}}$) e do logaritmo da corrente no dreno por tensão na porta ($\log I_{\text{DS}} \times V_{\text{GS}}$) na região sub-limiar. Os plasmas, utilizados na oxidação, oxinitretação ou nitretação dos filmes foram caracterizados por espectroscopia por emissão óptica (OES), que fornece a composição dos mesmos.

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

3.2 Dielétricos Baseados em Ti ou em TiAl, e de Controles

Conforme apresentado no capítulo 2, as amostras foram separadas em seis grupos e identificadas com sufixos GI, GII, GIII, GIV, GV e GVI, e com prefixos TiO, TiON, TiN, AlTiO, AlTiON, AlTiN, SiO, SiON e SiN, indicando que tipo dielétrico formado sobre o substrato de Si foi obtido, conforme mostra a Tabela 3.1. Além disso, esta Tabela 3.1 mostra os

tipos de eletrodos superiores utilizados, de dielétricos obtidos, dos plasmas ECR usados (e a correspondente Tabela (2.3 ou 2.4 - parâmetros dos plasmas), dos dispositivos MOS fabricados.

Tabela 3. 1: Nomenclatura das amostras e tipos dos eletrodos superiores utilizados, dos dielétricos obtidos, dos plasmas ECR usados (e a correspondente Tabela 2.3 ou 2.4 – parâmetros dos plasmas) e dos dispositivos MOS fabricados.

Amostras	Grupo	Eletrodo Superior	Dielétrico de Ti ou de TiAl ou de Controle	Plasma ECR	Tabela	Dispositivo Fabricado
TiO_GI	I	Al (300 nm)	Ti (0,5 nm)	O ₂ /Ar	2.3	Capacitor
SiO_GI			Controle	O ₂ /Ar		
TiON_GI			Ti (0,5 nm)	O ₂ /N ₂ /Ar		
SiON_GI			Controle	O ₂ /N ₂ /Ar		
AlTiO_GII	II	Al (300 nm)	Ti(0,5 nm)/Al(0,5 nm)	O ₂ /Ar	2.4	Capacitor
SiO_GII			Controle	O ₂ /Ar		
AlTiON_GII			Ti(0,5 nm)/Al(0,5 nm)	O ₂ /N ₂ /Ar		
SiON_GII			Controle	O ₂ /N ₂ /Ar		
AlTiN_GII			Ti(0,5 nm)/Al(0,5 nm)	N ₂ /Ar		
SiN_GII			Controle	N ₂ /Ar		
TiO_GIII	III	Al(180nm) Ti (20nm)	Ti (0,5 nm)	O ₂ /Ar	2.3	Capacitor
SiO_GIII			Controle	O ₂ /Ar		
TiON_GIII			Ti (0,5 nm)	O ₂ /N ₂ /Ar		
SiON_GIII			Controle	O ₂ /N ₂ /Ar		
AlTiO_GIV	IV	Al(180nm) Ti (20nm)	Ti(0,5 nm)/Al(0,5 nm)	O ₂ /Ar	2.4	Capacitor
SiO_GIV			Controle	O ₂ /Ar		
AlTiON_GIV			Ti(0,5 nm)/Al(0,5 nm)	O ₂ /N ₂ /Ar		
SiON_GIV			Controle	O ₂ /N ₂ /Ar		
AlTiN_GIV			Ti(0,5 nm)/Al(0,5 nm)	N ₂ /Ar		
SiN_GIV			Controle	N ₂ /Ar		
TiO_GV	V	Al (300 nm)	Ti (0,5 nm)	O ₂ /Ar	2.4	Transistor
SiO_GV			Controle	O ₂ /Ar		
TiON_GV			Ti (0,5 nm)	O ₂ /N ₂ /Ar		
SiON_GV			Controle	O ₂ /N ₂ /Ar		
AlTiO_GVI	VI	Al (300 nm)	Ti(0,5 nm)/Al(0,5 nm)	O ₂ /Ar	2.4	Transistor
SiO_GVI			Controle	O ₂ /Ar		
AlTiON_GVI			Ti(0,5 nm)/Al(0,5 nm)	O ₂ /N ₂ /Ar		
SiON_GVI			Controle	O ₂ /N ₂ /Ar		

3.3 Resultados de Elipsometria

O Elipsômetro foi utilizado para a determinação da espessura dos filmes obtidos. Para isto, foi utilizado o equipamento Rudolph modelo Auto-EL NIR 2 [20], que utiliza uma fonte de laser de He-Ne de comprimento de onda $\lambda = 632,8$ nm e ângulo de incidência igual a 70° . Através dos parâmetros Ψ e Δ (Anexo C), fornecidos pelo equipamento, é possível determinar a espessura e o índice de refração (η) do filme estudado.

O procedimento para utilização do elipsômetro segue os seguintes passos:

- Para verificar a calibração do equipamento, é utilizada uma amostra padrão de óxido de silício, com espessura de 113 nm e $\eta = 1,462$. Para que o processo seja inicializado, é necessário o alinhamento do sistema óptico polarizador/analizador com a amostra e a introdução de parâmetros de entrada;
- Depois de verificado estes parâmetros, o equipamento pode ser utilizado para medidas.

Medidas elipsométricas não são confiáveis para filmes com espessuras menores que 10 nm, pois os cálculos usados para extração da espessura e do índice de refração de um filme sobre substrato de Si não convergem para valores exatos. Assim, para ser estimado a espessura deste filme sobre Si, o índice de refração deve ser fixado, como é feito para extração da espessura EOT, em que é fixado a constante dielétrica k_{SiO_2} de 3,9; conforme apresentado no capítulo 1. Os índices de refração para estes casos são maiores do que o valor fixado durante as medidas, mas não são extraídos por elipsometria, pois o cálculo para obtenção do índice de refração não converge para um valor exato. O índice de refração de 1,462 (relativo ao SiO_2) foi fixado no cálculo da espessura das amostras controles, visto que estes dielétricos são filmes baseados em óxido de silício. Para a obtenção das espessuras das amostras controles da oxinitretação e nitretação, foi usado também o valor do índice de refração do nitreto de silício (Si_3N_4), que apresenta o valor 2,0 [21]. No caso dos filmes de Ti, foram utilizados três valores de índices de refração: 1,462 (SiO_2), 1,9 (TiO_x) e 2,4 (TiO_2) [22] para estimar as espessuras equivalentes dos dielétricos obtidos a estes filmes. Se as espessuras equivalentes aos filmes de TiO_x e de TiO_2 são similares, os filmes podem ser estimados como baseados em óxido de Ti. Devido às dificuldades

de se medir filmes com espessuras menores que 10 nm (como já foi citado acima), os valores obtidos encontram-se dentro de um erro de $\pm 100\%$. Mas, mesmo assim, o desvio padrão das medidas foi extraído, que é mostrado na Tabela 3.2. Esta Tabela 3.2 apresenta os valores medidos de espessura para os índices de refração fixados. As amostras apresentam terminação GI_GIII, pois foram obtidos com os mesmo plasmas (parâmetros mostrados na Tabela 2.3). Dos valores de espessura e índice de refração provenientes da Tabela 3.2, foi confeccionado o gráfico apresentado na Figura 3.1. Verifica-se que os filmes obtidos são ultra-finos, pois todos apresentam espessuras menores que 10 nm, e que os controles SiO, SiON e SiN são mais espessos (ou de mesma espessura) que os filmes TiO, TiON e TiN (para o índice de refração fixado em 1,462), indicando que as camadas de Ti de 0,5 nm depositado sobre Si (antes do processamento por plasma) pode ter inibido a oxidação, a nitretação e a oxinitretação do substrato. Para os índices fixados em 1,9 e 2,4, verifica-se que: os filmes dos grupos GI_GIII de TiO, TiON e TiN estão com espessuras (em nm) entre 4,5 e 4,8, 4,4 e 4,7, e 4,0 e 4,3, respectivamente. Como estas espessuras estão próximas, com variação de 0,3 nm, se pode estimar que estes filmes são baseados em óxido de Ti.

Tabela 3. 2: Valores medidos de espessura de filmes baseados em Ti (TiO, TiON e TiN) e os respectivos controles (SiO, SiON e SiN). Os índices de refração apresentados foram fixados em 1,462 (SiO₂), 1,9 (TiO_x) e 2,4 (TiO₂). Para os filmes de SiON e SiN também foi usado o índice de refração de 2,0 (Si₃N₄), pois estes filmes são baseados em Si-N.

Amostra	Índice de Refração (η)	Espessura (nm) $\pm 0,6$ nm
TiO_GI_GIII	1,462	5,4
	1,9	4,5
	2,4	4,8
SiO_GI_GIII	1,462	6,1
TiON_GI_GIII	1,462	5,2
	1,9	4,4
	2,4	4,7
SiON_GI_GIII	1,462	6,1
	2,0	5,0
TiN_GI_GIII	1,462	4,8
	1,9	4,0
	2,4	4,3
SiN_GI_GIII	1,462	4,8
	2,0	4,0

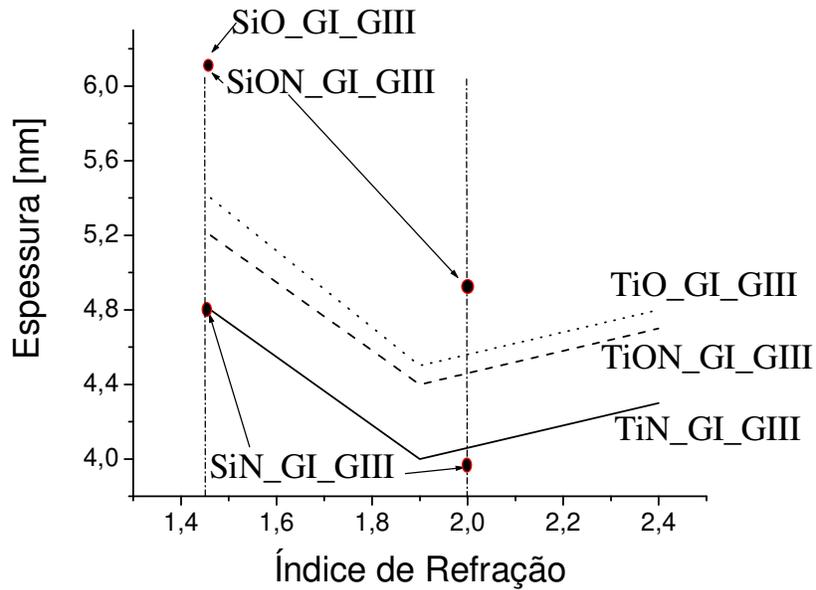


Figura 3. 1: Valores medidos de espessura de filmes baseados em Ti (TiO, TiON e TiN) e dos respectivos controles (SiO, SiON e SiN) dos grupos GI_GIII em função dos índices de refração fixados em 1,462 (SiO₂), 1,9 (TiO_x) e 2,4 (TiO₂). Para os filmes de SiON e SiN também foi usado o índice de refração de 2,0 (Si₃N₄), pois estes filmes são baseados em Si-N.

Para os filmes de TiAl, foram fixados três valores de índice de refração para a obtenção da espessura: 1,462 (SiO₂), 1,64 (Al₂O₃) e 2,4 (TiO₂) [23], para estimar as espessuras equivalentes dos dielétricos obtidos a estes filmes [4]. Se as espessuras equivalentes aos filmes de Al₂O₃ e de TiO₂ são similares, os filmes podem ser estimados como baseados em óxido de TiAl. No cálculo para as amostras controles, foi fixado o índice de refração de 1,462 (relativo ao SiO₂), visto que estes dielétricos são filmes baseados em óxido de silício. Além disso, para os controles da oxinitretação e nitretação, foi usado também o valor do índice de refração do nitreto de silício, que apresenta o valor 2,0. A Tabela 3.3 apresenta os valores medidos de espessura para os índices de refração fixados. As amostras que têm terminação GII_GIV, foram obtidas com os mesmos plasmas, cujos parâmetros são mostrados na Tabela 2.4. Dos valores de espessura e índice de refração provenientes da Tabela 3.3, foi confeccionado o gráfico apresentado na Figura 3.2. Verifica-se que os filmes obtidos são ultra-finos, pois todos apresentam espessuras menores que 10 nm, e que os controles SiO, SiON e SiN são mais finos que os filmes AlTiO, AlTiON e AlTiN (para o índice de refração fixado em 1,462), indicando que as camadas da estrutura Al (0,5 nm)/Ti (0,5 nm) depositados sobre Si (antes do

processamento por plasma) podem ter reagido mais à oxidação, à oxinitretação e à nitretação do substrato. Isto deve estar relacionado com a presença do Al, que além de aumentar a espessura em 0,5 nm, deve ter oxidado ou nitretado ou oxinitretado totalmente, o que aumenta a espessura final dos dielétricos baseados em TiAl. Para os índices fixados em 1,64 e 2,4, verifica-se que: os filmes dos grupos GII_GIV de AlTiO, AlTiON e AlTiN estão com espessuras (em nm) de 6,3, 5,7 e 6,0, respectivamente, não obtendo variação na espessura quando se modifica o índice de refração. Assim, se pode estimar que estes filmes são baseados em óxido de TiAl. Para finalizar, as camadas da estrutura Al (0,3 nm)/Ti (0,7 nm) depositadas sobre Si (antes do processamento por plasma) das amostras do grupo GVI apresentaram o mesmo comportamento anterior, ou seja, para os índices fixados em 1,64 e 2,4, verifica-se que (Figura 3.3): os filmes do grupo GIV de AlTiO e AlTiON estão com espessuras de 6,1 nm e 6,1 nm, respectivamente, não obtendo variação na espessura quando se modifica o índice de refração. Assim, também para este caso, se pode estimar que estes filmes são baseados em óxido de TiAl.

Tabela 3. 3: Valores medidos de espessura de filmes baseados em TiAl (AlTiO, AlTiON e AlTiN) e dos respectivos controles (SiO, SiON e SiN). Os índices de refração apresentados foram fixados em 1,462 (SiO₂), 1,64 (Al₂O₃) e 2,4 (TiO₂). Para os filmes de SiON e SiN também foi usado o índice de refração de 2,0 (Si₃N₄), pois estes filmes são baseados em Si-N.

Amostra	Índice de Refração (η)	Espessura (nm) \pm 0,7 nm
AlTiO_GII_GIV	1,462	7,1
	1,64	6,3
	2,4	6,3
SiO_GII_GIV	1,462	6,9
AlTiON_GII_GIV	1,462	6,5
	1,64	5,7
	2,4	5,7
SiON_GII_GIV	1,462	4,6
	2,0	3,8
AlTiN_GII_GIV	1,462	6,8
	1,64	6,0
	2,4	6,0
SiN_GII_GIV	1,462	4,3
	2,0	3,6
AlTiO_GVI	1,462	6,9
	1,64	6,1
	2,4	6,1
AlTiON_GVI	1,462	6,9
	1,64	6,1
	2,4	6,1

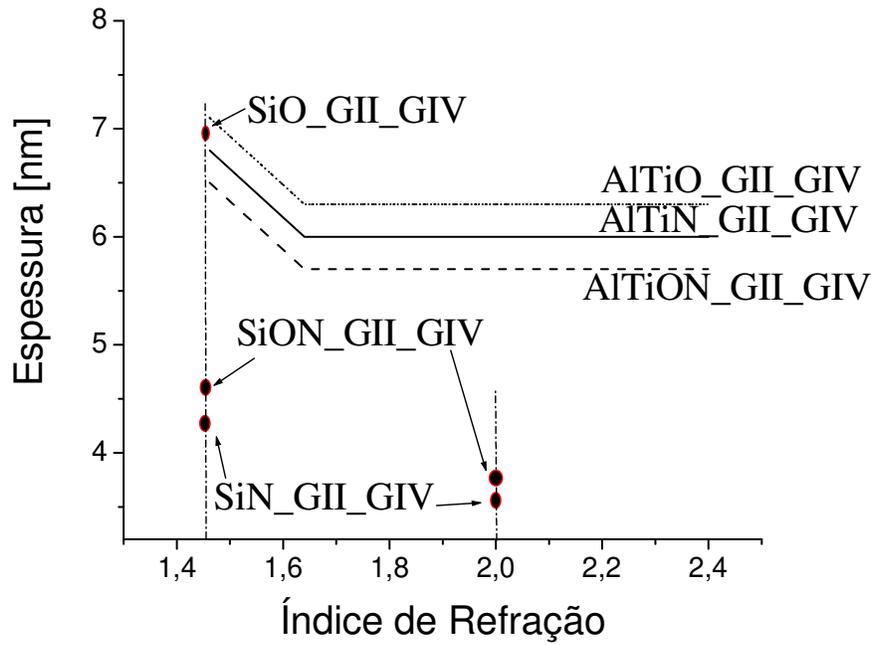


Figura 3. 2: Valores medidos de espessura de filmes baseados em TiAl (AlTiO, AlTiON e AlTiN) e dos respectivos controles (SiO, SiON e SiN) em função dos índices de refração fixados em 1,462 (SiO₂), 1,64 (Al₂O₃) e 2,4 (TiO₂). Para os filmes de SiON e SiN também foi usado o índice de refração de 2,0 (Si₃N₄).

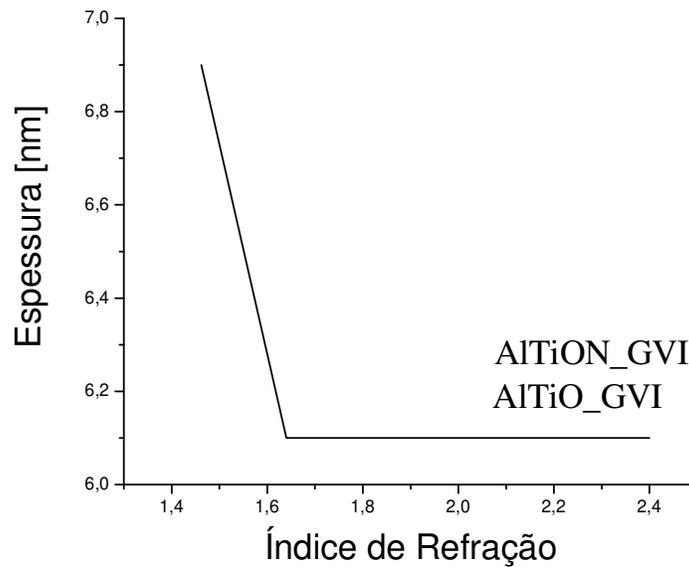


Figura 3. 3: Valores medidos de espessura de filmes baseados em TiAl (AlTiO e AlTiON) em função dos índices de refração fixados em 1,462 (SiO₂), 1,64 (Al₂O₃) e 2,4 (TiO₂).

3.4 Espectroscopia de Emissão do Infravermelho (FTIR)

A análise FTIR foi realizada para determinar as ligações químicas dos filmes em questão. As ligações dos átomos que formam as moléculas possuem diferentes frequências de vibração, que variam de acordo com a estrutura, a composição e o modo de vibração [24, 25 e 26].

As medidas foram realizadas com o auxílio do espectrômetro do tipo FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*) modelo Digilab-BIO-RAD FTS-40. Este equipamento permite que as medidas sejam feitas em um ambiente inerte (nitrogênio), minimizando a detecção de ligações das moléculas de H₂O e CO₂, presentes no meio ambiente (ar), que poderiam fornecer a falsa presença de hidrogênio e de carbono nos filmes, além de interferir na intensidade dos outros picos.

O procedimento para utilização do equipamento foi o seguinte:

- Executava-se a medida de uma lâmina de silício, com características idênticas (resistividade, dopagem e orientação) à da lâmina utilizada para processar as amostras. Essa análise do corpo do substrato de silício é definida como medida de referência (*background*).
- Após este primeiro passo, eram feitas as medidas das lâminas contendo os filmes.

O equipamento subtrai automaticamente da medida realizada a medida de referência. Com isso conseguimos obter um espectro mais claro, livre da interferência do pico referente à ligação Si-Si. Como todos os filmes estudados neste trabalho são ultra-finos (com espessuras entre 4 e 7,1 nm), os substratos de referência foram imersos em BHF (solução tampão de HF) para a remoção do óxido nativo imediatamente antes da medida no sistema FTIR.

Como as análises FTIR foram extraídas próximo do limite mínimo de detecção do equipamento (obtêm-se espectros para filmes com espessura > 5 nm), os espectros que serão mostrados a seguir apresentarão oscilações, características de filmes ultra-finos, onde se poderá identificar alguns poucos picos mais intensos, como os relacionados com as ligações Si-O (em torno de 1100 cm⁻¹) - modo de vibração *stretching* [27]. Para filmes de SiO₂ estequiométricos, o valor da posição do pico (número de onda) relacionado a este modo de vibração é de 1080 cm⁻¹

[28]. Na presença de nitrogênio no filme, a posição do pico é deslocada para valores de número de onda menores que 1080 cm^{-1} . Quanto maior a concentração de nitrogênio no filme, maior é o deslocamento do pico, e menor é o valor do número de onda. [29]

A Figura 3.4 apresenta os espectros FTIR das amostras TiO, SiO, TiON e SiON do grupo GI. Verifica-se que todos os espectros são similares e as posições do pico principal são iguais e estão em 1107 cm^{-1} . Pela posição deste pico, identifica-se que ligações Si-O forma formadas e, portanto, os filmes de Ti depositados sobre substrato de Si foram oxidados ou oxinitretados. Como discutido anteriormente, não foi possível identificar ligações Ti-O e Si-N em picos secundários, pois as espessuras dos filmes fazem com que se esteja no limite mínimo de detecção do equipamento. Vale salientar que os espectros dos controles SiO e SiON são semelhantes. Mas, esperava-se que houvesse alguma variação nas posições dos picos principais dos espectros, pois o filme SiO_xN_y tem a presença de nitrogênio no filme. Este resultado esta de acordo com o obtido por elipsometria, pois na Figura 3.1 verifica-se que as espessuras dos filmes SiO e SiON são iguais, mas deveriam ser diferentes devido à presença do nitrogênio no filme de SiON [30]. Este resultado fez com que fossem avaliados os controladores de fluxo de massa do sistema ECR. Como mencionado no capítulo 2, verificou-se a necessidade de trocá-los, pois os seus ajustes não estavam corretos após a reforma do sistema ECR.

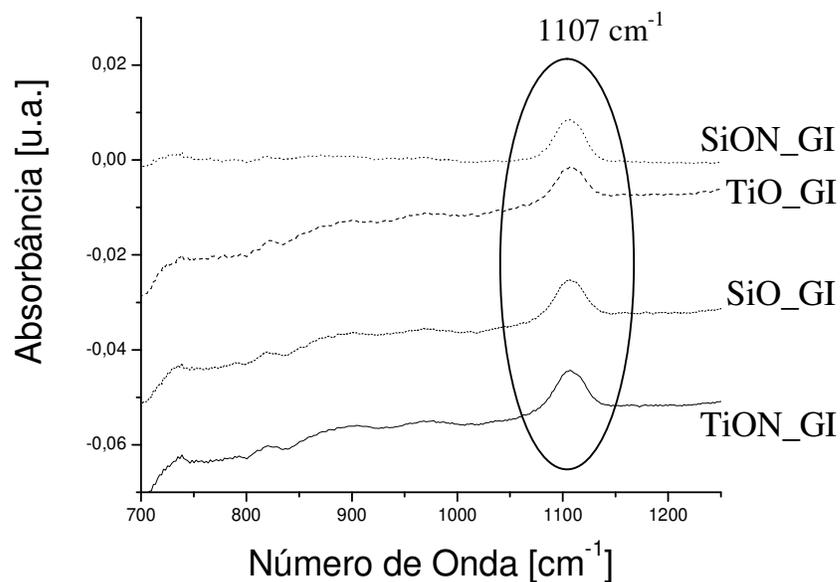


Figura 3. 4: Espectros FTIR das amostras TiO, SiO, TiON e SiON do grupo GI.

A Figura 3.5 apresenta os espectros FTIR das amostras AlTiO, SiO, AlTiON e SiON do grupo GII, que foram formados por plasmas, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 2.4. Estes plasmas foram obtidos após a troca dos controladores de fluxo de massa do sistema ECR. Os picos de absorção observados em 1064 cm^{-1} e 1051 cm^{-1} (modo *stretching*) são referentes à ligação Si-O. Devido à presença de nitrogênio no filme da amostra controle da oxinitretação, percebemos um deslocamento do pico para valores menores [31]. Com isso, podemos concluir a formação de filmes de óxido de silício para a amostra SiO_GII e oxinitreto de silício para a amostra SiON_GII.

Nos espectros das amostras AlTiON_GII e AlTiO_GII, observamos os seguintes resultados:

- Picos de absorção em 1105 cm^{-1} e 1107 cm^{-1} , que podem ser atribuídos às ligações Si-O e/ou O-Al-O, confirmando a oxidação por plasma da estrutura Al/Ti/Si [31, 32];
- Um pico de absorção em 1232 cm^{-1} , relacionado às ligações Si-O e/ou O-Al-N, indicando a formação de oxinitreto de alumínio na amostra AlTiON_GII [32];

- Um pico de absorção em 881 cm^{-1} , relacionado à formação de Al_2O_3 , indicando a formação de óxido de alumínio na amostra AlTiO_GII [33];
- Os filmes das amostras AlTiO_GII e AlTiON_GII apresentam uma espessura menor que 10 nm. Portanto, picos com intensidades menores, tal como o pico 480 cm^{-1} , relacionado à ligação Ti-O, não foram identificados no espectro [33].

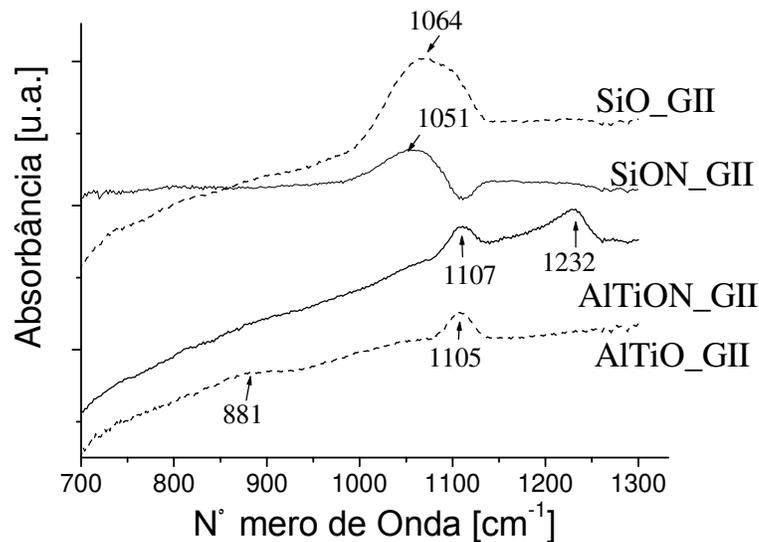


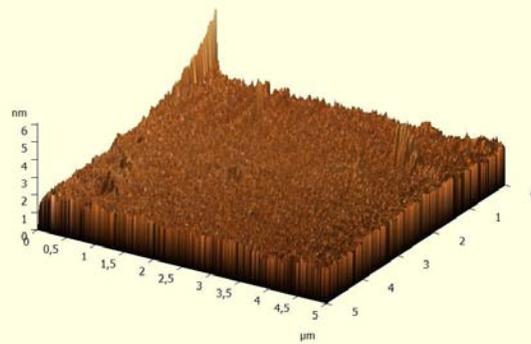
Figura 3. 5: Espectros FTIR das amostras AlTiO , SiO , AlTiON e SiON do grupo GII .

3.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para a realização das medidas foi utilizado o equipamento modelo NTEGRA Spectra, localizado no Centro de Componentes Semicondutores (CCS). Foram realizadas medidas em uma área de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, em duas amostras: TiON_GI e AlTiO_GVI , utilizando a técnica no modo de não contato. Com o auxílio do *software* de manipulação *Processing And Database Analysis*, foi possível obter as imagens tridimensionais e os valores da rugosidade RMS (*Root Mean Square Roughness*) de 0,27 nm e de 0,71 nm para as amostras TiON_GI e AlTiO_GVI , respectivamente. Como observado nas medidas elipsométricas (Figuras 3.1 e 3.3), o processo de

oxinitreção, como o utilizado no processamento da amostra TiON_GI, é menos eficiente no crescimento de filmes do que o processo de oxidação, como o utilizado na amostra AlTiO_GVI. Isto justifica a menor rugosidade apresentada pela amostra TiON_GI. As imagens tridimensionais estão listadas na Figura 3.6.

(a)



(b)

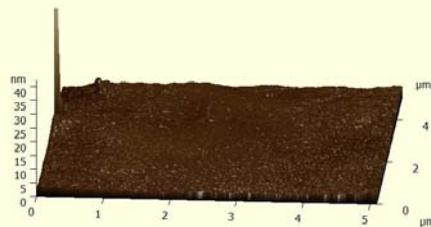


Figura 3. 6: Imagens obtidas por AFM da superfície dos filmes das seguintes amostras: (a) TiON_GI e (b) AlTiO_GVI.

3.6 Espectroscopia Por Emissão Óptica (OES)

As condições dos processos (apresentados nas Tabelas 2.3 e 2.4) podem influenciar fortemente na composição das partículas ionizadas e neutras ativas (os radicais ou moléculas metaestáveis), que chegam à superfície do substrato [4]. A Figura 3.7 mostra os espectros OES para plasmas de 750 W e 5 mTorr (regime de baixa pressão) para diferentes razões de fluxos de N₂/Ar (20 sccm/ 20 sccm e 13 sccm/ 20 sccm), O₂/N₂/Ar (13 sccm/7sccm/20 sccm e 3sccm/10 sccm/20 sccm) e de O₂/Ar (20 sccm/20 sccm e 13 sccm/20 sccm). Pode-se verificar que ocorrem picos relativos ao N₂ FPS (*First Positive Molecular Nitrogen Emission System*) entre 300 nm e 370 nm, à emissão da molécula NO na banda γ ($\lambda < 295$ nm), à emissão do íon N₂⁺ (pico em 391,4 nm), à emissão do Ar (pico em 420 nm e 426 nm), à emissão do íon O₂ (com picos em 295 nm e 310 nm) e à emissão do íon O₂⁺ (com picos em 310 nm, 437 nm e entre 550 nm e 610 nm) [4, 34]. Como os espectros OES foram extraídos entre 250 nm e 650 nm, a emissão do O atômico em 777 nm não foi analisada.

Os espectros da Figura 3.7 podem ser interpretados da seguinte forma:

- i. Os espectros OES para plasmas com diferentes razões de fluxos de N₂/Ar (20 sccm/ 20 sccm e 13 sccm/ 20 sccm) apresentam a emissão do Ar (em 420 nm e 426 nm), a emissão do N₂ FPS (*First Positive Molecular Nitrogen Emission System*) entre 300 nm e 370 nm, a emissão da molécula NO na banda γ ($\lambda < 295$ nm) e a emissão do íon N₂⁺ (pico em 391,4 nm). Pode-se observar que o plasma (formado pelo fluxo de N₂/Ar de 20 sccm/ 20 sccm) que apresentou as maiores intensidades relativas às emissões do N₂ FPS formou um filme de SiN_x sobre Si mais espesso, quando comparado com o plasma formado com razão de fluxo de N₂/Ar de 13 sccm/20 sccm. A emissão relativa à molécula de NO pode ser interpretada pela presença de oxigênio residual na câmara de processo;
- ii. Os espectros OES para plasmas com diferentes razões de fluxo de O₂/Ar são características de plasmas de O₂ e de O₂/Ar obtidos em sistemas de alta densidade, como o ICP (*Inductive Coupled Plasma*) [35]. Apresentam a emissão do Ar (em 420 nm e 426 nm), a emissão do íon O₂ (em 295 nm e 310 nm) e a emissão do íon O₂⁺ (em 310 nm, em

437 nm e entre 550 nm e 610 nm). Pode-se observar que o plasma formado com fluxos de O₂/Ar de 13 sccm/20 sccm, que apresentou as maiores intensidades relativas às emissões do íon O₂⁺ formou um filme de SiO_x sobre Si mais espesso, quando comparado com o plasma formado com razão de fluxo de O₂/Ar de 20 sccm/20 sccm;

- iii. Moléculas NO (emissões destas moléculas são identificadas principalmente nos espectros dos plasmas de O₂/N₂/Ar) são produzidas basicamente por reações entre átomos de O e moléculas metaestáveis ou vibracionalmente excitadas de N₂, como as N₂ FPS. As moléculas NO ajudam a remover o nitrogênio da superfície através da reação: N_(superfície) + NO_(gás) → O_(superfície) + N_{2(gás)}, o que aumenta a concentração de O na superfície, aumentando a taxa de oxidação e, conseqüentemente, a espessura dos filmes, que tornam-se ricos em oxigênio. Os dados mostraram que a emissão de NO (com pico em 295 nm) é máxima para plasmas de O₂/N₂/Ar com razão de fluxos de 13sccm/7sccm/20sccm, resultando em filme formado sobre Si com espessura (6,1 nm - veja Figura 3.1) maior do que a do dielétrico (4,6 nm - veja Figura 3.2) obtido para plasmas com razão de 3sccm/10sccm/20sccm. Isto está de acordo com o apresentado nos resultados das Tabelas 3.2 e 3.3, e das Figuras 3.1 e 3.2.
- iv. Estudos mais detalhados da formação de moléculas de NO, de N₂ FPS e de íons O₂⁺ em plasmas ECR (para oxinitretação, nitretação e oxidação, respectivamente) e o seu efeito sobre as superfícies processadas, usando SIMS, OES e a técnica de espectroscopia de massa são assuntos para trabalhos futuros.

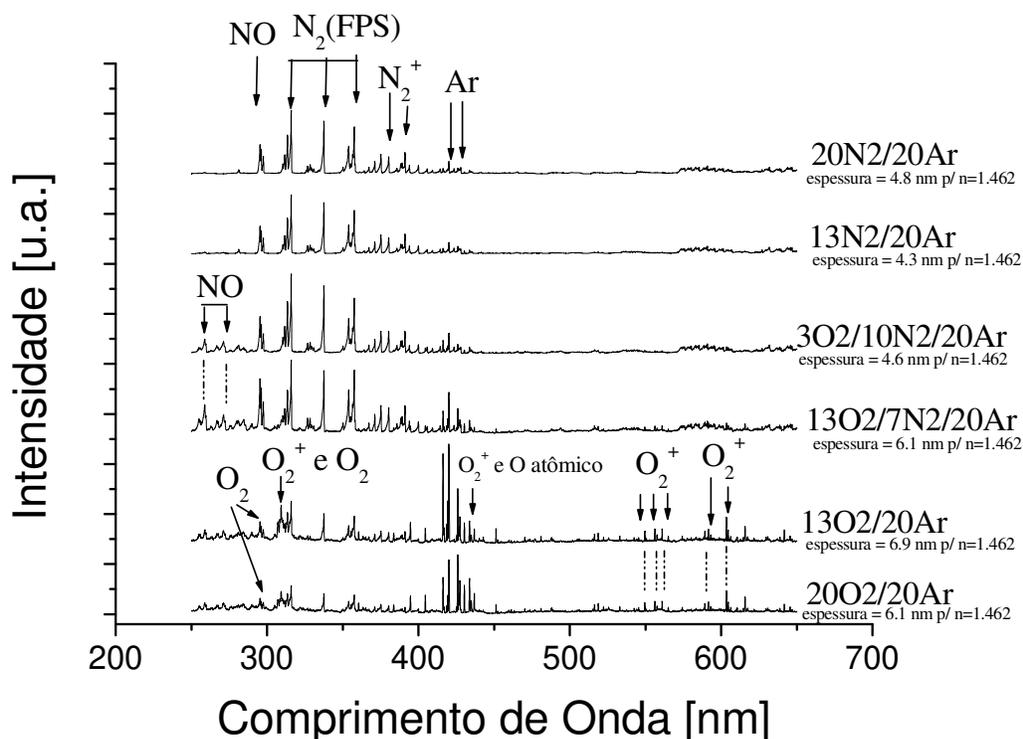


Figura 3. 7: Espectros OES para plasmas ECR de 750 W e 5 mTorr (regime de baixa pressão) para diferentes razões de fluxos de N₂/Ar (20 sccm/20 sccm e 13 sccm/20 sccm), de O₂/N₂/Ar (13 sccm/7 sccm/20 sccm e 3 sccm/10sccm/20 sccm) e de O₂/Ar (20 sccm/20 sccm e 13 sccm/ 20 sccm).

3.7 Caracterização Elétrica dos Capacitores MOS

O analisador de parâmetros Keithley 4200 – SCS e um capacitômetro Keithley 590 foram utilizados para as medidas elétricas C-V (capacitores) e I-V (capacitores e transistores).

As curvas C-V em alta frequência (1 MHz) foram obtidas dos capacitores MOS, medindo-se simultaneamente a capacitância e a condutância, além de corrigir as alterações na capacitância máxima provenientes da resistência série (R_s) do capacitor. Com os dados da curva C-V medida (corrigida pelo valor de R_s), obtêm-se a curva C-V simulada em alta frequência e os valores de EOT (*Equivalent Oxide Thickness*), V_{FB} (tensão de banda plana) e Q_o/q (densidade de carga efetiva) com o auxílio do programa CVC, desenvolvido pelo Professor *John R. Hauser* [36, 37, 38] da NCSU (*North Carolina State University*). Para que estas simulações sejam confiáveis o erro entre os valores medidos e simulados devem ser menores que 10%.

Tabela 3. 4: Parâmetros Tox, EOT, V_{FB} , Q_0/q e I_G determinados por caracterização física (elipsometria) e caracterização elétrica (curvas C-V e I-V).

Eletrodo	Amostra	Elipsometria		Constante Dielétrica (k)	C-V			I-V	
		η	Tox (nm)		EOT	V_{FB} (V)	Q_0/q (cm ⁻²)		Tempo de Recozimento (min)
Al	TiO_GI	1,462	5,4	-----	-----	-----	-----	16	4×10^{-3}
		1,9	4,5	-----					
		2,4	4,8	-----					
	SiO_GI	1,462	6,1	-----	9,3	-0,8	-3×10^{11}	16	1×10^{-6}
		1,462	5,2	-----	-----	-----	-----	16	5×10^{-3}
	TiON_GI	1,9	4,4	-----					
2,4		4,7	-----						
SiON_GI	1,462	6,1	8,4	2,8	-0,8	6×10^{11}	16	6×10^{-5}	
	2,0	5,0	6,9						
TiAl	TiO_GIII	1,462	5,4	-----	-----	-----	-----	16	8×10^{-3}
		1,9	4,5	-----					
		2,4	4,8	-----					
	SiO_GIII	1,462	6,1	-----	4,3	-0,8	-6×10^{11}	16	6×10^{-6}
		1,462	5,2	-----	-----	-----	-----	16	10×10^{-3}
	TiON_GIII	1,9	4,4	-----					
		2,4	4,7	-----					
	SiON_GIII	1,462	6,1	-----	-----	-----	-----	16	-----
		2,0	5,0	-----					
	TiN_GIII	1,462	4,8	-----	-----	-----	-----	16	4×10^{-3}
		1,9	4,0	-----					
		2,4	4,3	-----					
SiN_GIII	1,462	4,8	17	1,1	-0,2	-1×10^{12}	16	3×10^{-3}	
	2,0	4,0	14,2						
Al	AlTiO_GII	1,462	7,1	25	1,1	-1,1	$4,6 \times 10^{12}$	16	9×10^{-4}
		1,64	6,3	22					
		2,4	6,3	22					
	SiO_GII	1,462	6,9	-----	9,8	-0,9	$1,4 \times 10^{11}$	10	2×10^{-5}
		1,462	6,5	17	1,5	-1,2	4×10^{12}	16	5×10^{-4}
	AlTiON_GII	1,64	5,7	15					
		2,4	5,7	15					
	SiON_GII	1,462	4,6	4	4,3	-0,8	-5×10^{11}	10	2×10^{-5}
		2,0	3,8	3,5					
	AlTiN_GII	1,462	6,8	20	1,3	-0,3	-8×10^{12}	16	3×10^{-3}
		1,64	6,0	18					
		2,4	6,0	18					
SiN_GII	1,462	4,3	5	3,5	-0,9	5×10^{11}	10	2×10^{-5}	
	2,0	3,6	4						
TiAl	AlTiO_GIV	1,462	7,1	-----	-----	-----	-----	20	4×10^{-2}
		1,64	6,3	-----					
		2,4	6,3	-----					
	SiO_GIV	1,462	6,9	-----	5,7	-0,3	-2×10^{12}	20	4×10^{-4}
		1,462	6,5	-----	-----	-----	-----	20	4×10^{-2}
	AlTiON_GIV	1,64	5,7	-----					
		2,4	5,7	-----					
	SiON_GIV	1,462	4,6	9	2,0	-0,5	-4×10^{12}	20	4×10^{-3}
		2,0	3,8	7,4					
	AlTiN_GIV	1,462	6,8	-----	-----	-----	-----	20	1×10^{-4}
		1,64	6,0	-----					
		2,4	6,0	-----					
SiN_GIV	1,462	4,3	-----	-----	-----	-----	20	2×10^{-2}	
	2,0	3,6	-----						

A Tabela 3.5 apresenta os valores do índice de refração (η) e da espessura física (Tox), extraído pelo elipsômetro, da constante dielétrica (k), espessura elétrica (EOT), tensão de banda plana (V_{FB}), obtidas da medida C-V simulada pelo programa CVC, para o tempo de

recozimento/sinterização que forneceu a menor corrente de fuga (I_G). As correntes de fuga foram analisadas no ponto $V_G = -2$ V, correspondente à região de acumulação.

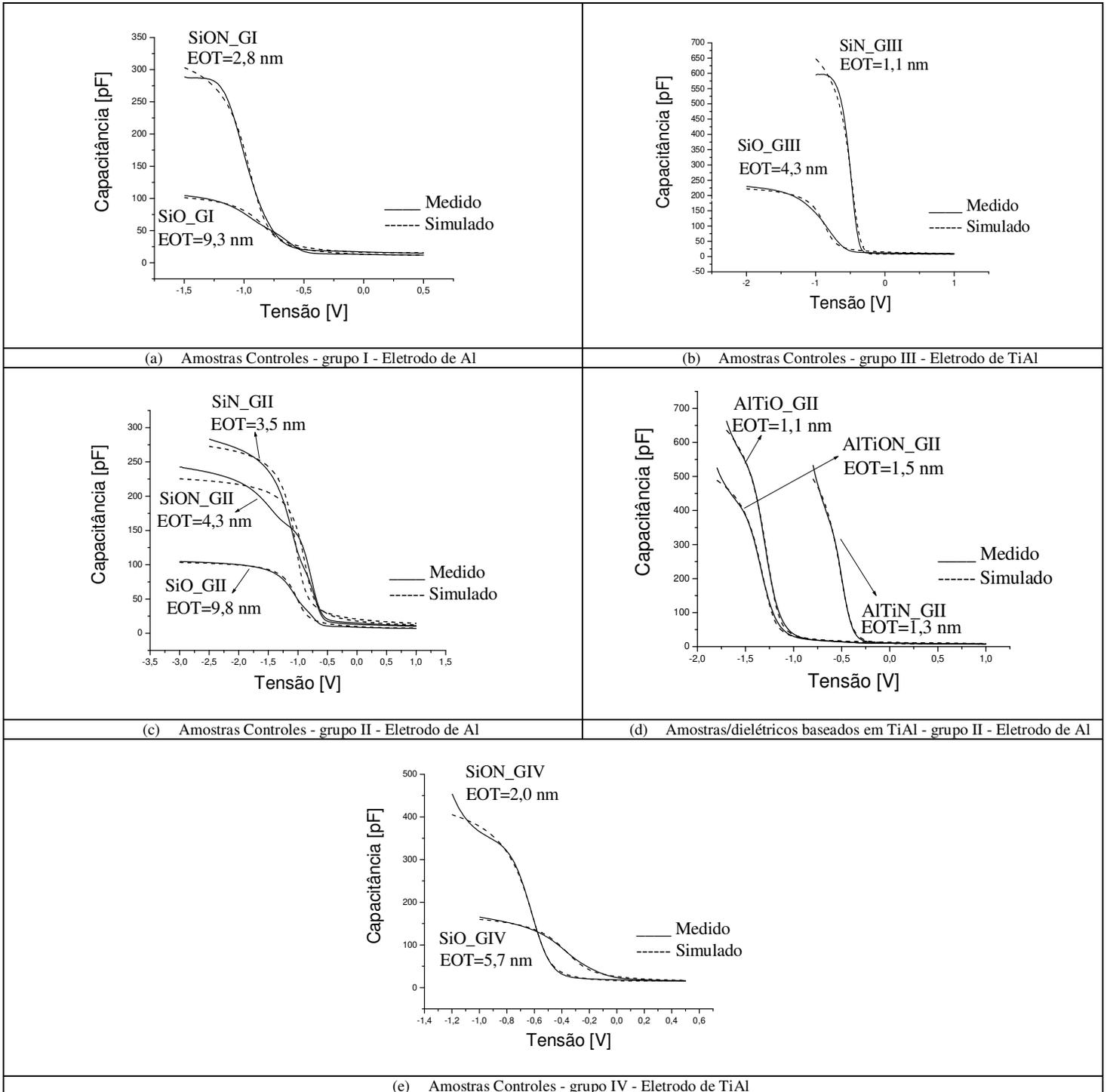


Figura 3. 8: Curvas C-V medidas e simuladas das estruturas MOS

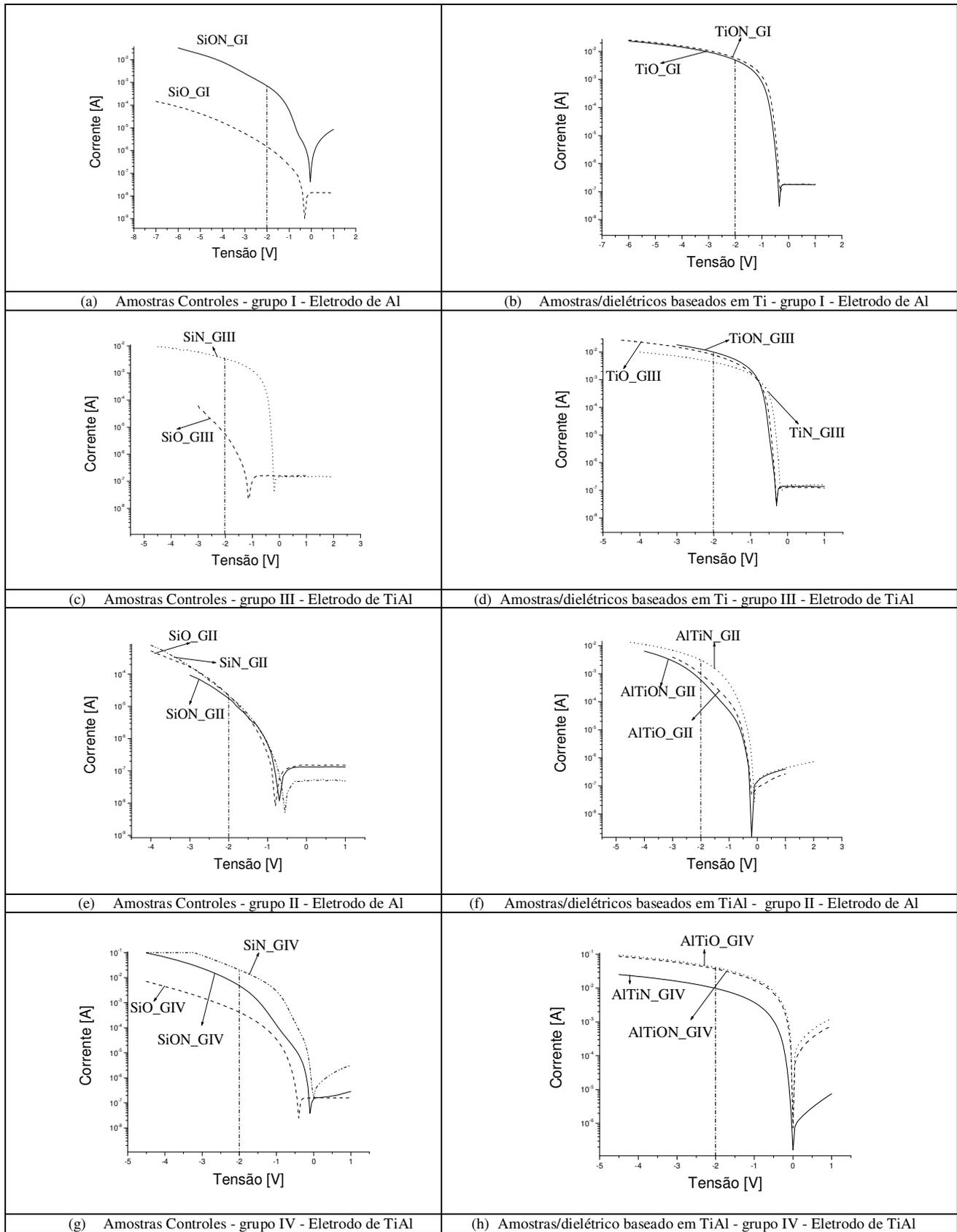


Figura 3. 9: Curvas I-V das estruturas MOS.

Verifica-se pelos resultados apresentados na Tabela 3.5 e Figuras 3.8 e 3.9 que:

- i. Os filmes de controle de SiO_x , SiO_xN_y e SiN_x apresentaram valores de EOT diferentes, dependendo dos plasmas e dos eletrodos utilizados. As amostras SiON_GI e SiON_GII foram processadas usando plasmas diferentes, mas com o mesmo eletrodo (no caso Al). Os valores de espessura EOT e de corrente de fuga I_G obtidos foram de 2,8 nm e 4,3 nm, e de 6×10^{-5} A e 2×10^{-5} A, respectivamente. No caso das estruturas SiO_GI (EOT = 9,3 nm e $I_G = 1 \times 10^{-6}$ A) e SiO_GIII (EOT = 4,3 nm e $I_G = 6 \times 10^{-6}$ A), SiO_GII (EOT = 9,8 nm e $I_G = 2 \times 10^{-5}$ A) e SiO_GIV (EOT = 5,3 nm e $I_G = 4 \times 10^{-4}$ A), e SiON_GII (EOT = 4,3 nm e $I_G = 2 \times 10^{-5}$ A) e SiON_GIV (EOT = 2,0 nm e $I_G = 4 \times 10^{-3}$ A) foram usados eletrodos de Al e TiAl, porém as amostras foram processadas com o mesmo plasma. Os capacitores com dielétricos SiO_xN_y e/ou SiO_x e com eletrodos de TiAl (grupos GIII e GIV), apresentaram valores menores de EOT e maiores de I_G , em comparação com os que utilizaram eletrodo de Al (grupos GI e GII), indicando que o Ti proveniente do eletrodo deve ter reagido com o isolante de porta, aumentando sua constante dielétrica, como ocorreu no trabalho da referência [4]. A estrutura SiON_GIII , similar ao do trabalho da referência [4], não funcionou, e, por este motivo, não foi possível extrair as medidas C-V e I-V. No trabalho citado a amostra similar funcionou com o tempo de 35 minutos de recozimento/sinterização, para obter um EOT de 0,5 nm. No caso deste trabalho os ciclos de recozimento totalizaram até agora um tempo de 16 minutos. Em trabalhos futuros será mostrada se a estrutura SiON_GIII funcionou e se o EOT alcançou o valor de 0,5 nm. Para as amostras SiN_GIII e SiN_GII , tanto os plasmas quanto os eletrodos utilizados foram diferentes. Os valores de EOT obtidos para estas estruturas foram de 1,1 nm e 3,5 nm. Pode-se destacar o resultado da estrutura SiN_GIII , cujo valor de EOT apresentou o valor de 1,1 nm. Com este valor de espessura elétrica esta amostra pode ser utilizada no nó tecnológico de 45 nm para tecnologia CMOS com eletrodo metálico de TiN_x [39]. Além disso, utilizar um filme de SiN_x sobre substrato de Si pode deformar a rede cristalina na superfície do substrato, aumentando a mobilidade do canal;

- ii. Os dielétricos baseados em filmes de Ti (grupos GI e GIII) apresentaram uma alta corrente de fuga (maior que 4 mA), não permitindo a obtenção das medidas C-V. Isto confirma o que foi discutido no capítulo 1, sobre os problemas dos filmes de TiO_x ;
- iii. As estruturas MOS com eletrodo de Al e com dielétricos baseados em filme de TiAl (grupo GII) apresentaram correntes de fuga I_G menores que 3 mA (Figura 3.9 (c) e (d)), permitindo a extração das curvas C-V. Destas medidas obteve-se valores de EOT de 1,1 nm, 1,3 nm e 1,5 nm para os capacitores com dielétricos de AlTiO_x , AlTiN_x e AlTiO_xN_y , respectivamente. Como já foi discutido anteriormente, filmes isolantes baseados em TiAl podem ser uma alternativa para as próximas gerações tecnológicas. Se considerarmos as medidas das espessuras físicas dos filmes isolantes e os valores de capacitância máxima extraídos das curvas C-V na região de acumulação, pode-se calcular que as constantes dielétricas obtidas são de 22, 18 e 15, respectivamente. Em trabalhos futuros, serão mostradas análises de HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) e EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*), para maiores conclusões sobre os mecanismos de formação destas estruturas. Para tornar estes filmes possíveis candidatos para substituírem o HfO_x e o SiO_xN_y para as próximas gerações (como discutido no capítulo 1), as constantes dielétricas devem apresentar um valor maior que 40 e os valores de EOT devem ser menores que 1 nm. Por este motivo as amostras do grupo VI, usadas na fabricação de transistores nMOSFETs, foram processadas utilizando a proporção 0,3 nm de Al e 0,7 nm de Ti, similar à proporção da referência [1], que obteve filmes de AlTiO com EOT menor que 1 nm;
- iv. As tensões de banda plana (V_{FB}) estão variando entre -0,2 V e -1,2 V. Para uma estrutura MOS com eletrodo de Al e substrato de Si tipo-p, o V_{FB} ideal é próximo de -0,9 V [40]. Este valor ideal indica o mínimo valor de densidade de carga efetiva Q_o/q (em torno de 10^{11} cm^{-2}) na estrutura MOS, conforme mostra a expressão (B.8) do anexo B. As estruturas com valores de V_{FB} menores e maiores que -0,9 V apresentam densidade de carga efetiva positiva e negativa, respectivamente. Verifica-se pela Tabela 3.5 que a maioria das amostras controle apresentaram os melhores resultados, com valor de V_{FB} em torno de -0,9 V e com Q_o/q em torno de 10^{11} cm^{-2} . Assim, a camada de Ti ou de TiAl

interfacial entre dielétrico e substrato pode estar induzindo uma maior densidade de carga (Q_0/q em torno de 10^{12} cm^{-2}) nas estruturas MOS. Isto pode ser devido aos mecanismos ou, de oxidação, ou, de oxinitretação, ou, de nitretação por plasma que não consumiram totalmente os filmes metálicos (Ti ou TiAl) interfaciais. [40, 41]

3.8 Caracterização Elétrica dos Transistores nMOSFETs

Os transistores nMOSFETs das amostras TiO_GV, SiO_GV, TiON_GV, SiON_GV, AlTiO_GVI e SiO_GVI não funcionaram, pois as estruturas MOS das portas estão apresentando correntes de fuga maiores que 4 mA para ciclos de recozimento/sinterização de 10 minutos. Por isso, somente as amostras AlTiON_GVI e SiON_GVI foram caracterizadas. A Figura 3.10 apresenta os resultados obtidos das curvas de corrente x tensão (I-V) de transistores nMOSFETs com dimensões de $L = 10 \text{ }\mu\text{m}$ e $W = 100 \text{ }\mu\text{m}$ e com dielétricos de porta de AlTiON e de SiON (amostra controle):

- i. Através das curvas de $I_{DS} \times V_{DS}$ (Figuras 3.10 (a) e (b)), para valores de tensão de porta (V_{GS}) variando entre 0 e 5 V, com passo de 0,25 V, foram extraídas (para a curva com $V_{GS} = 5 \text{ V}$) as tensões de *Early* (V_A) com valores de -8,8 V e -11 V para as amostras AlTiON_GVI e SiON_GVI, respectivamente. Valores menores de V_A indicam que os transistores apresentam uma resistência de saída (que é fornecida por V_A/I_{DS}) menor (em torno de dezenas de kilo ohms);
- ii. Através das curvas $I_{DS} \times V_{GS}$ (Figuras 3.10 (c) e (d)), foram obtidas as curvas $gm \times V_{GS}$, onde gm é a transcondutância (derivada da relação entre a corrente que passa pelo canal (I_{DS}) e a tensão de porta (V_{GS}), ou seja, $gm = \partial I_{DS} / \partial V_{GS}$). Através destas curvas foi possível obter os valores de transcondutância máxima (gm_0) dos transistores em questão. A transcondutância é diretamente proporcional a mobilidade de portadores no canal e inversamente proporcional a espessura EOT do dielétrico de porta. Com uma tensão entre os terminais de dreno e fonte de $V_{DS} = 0,1 \text{ V}$ (região triodo), foram determinados os valores da transcondutância máxima de 380 μS e 107 μS das amostras AlTiON_GVI e

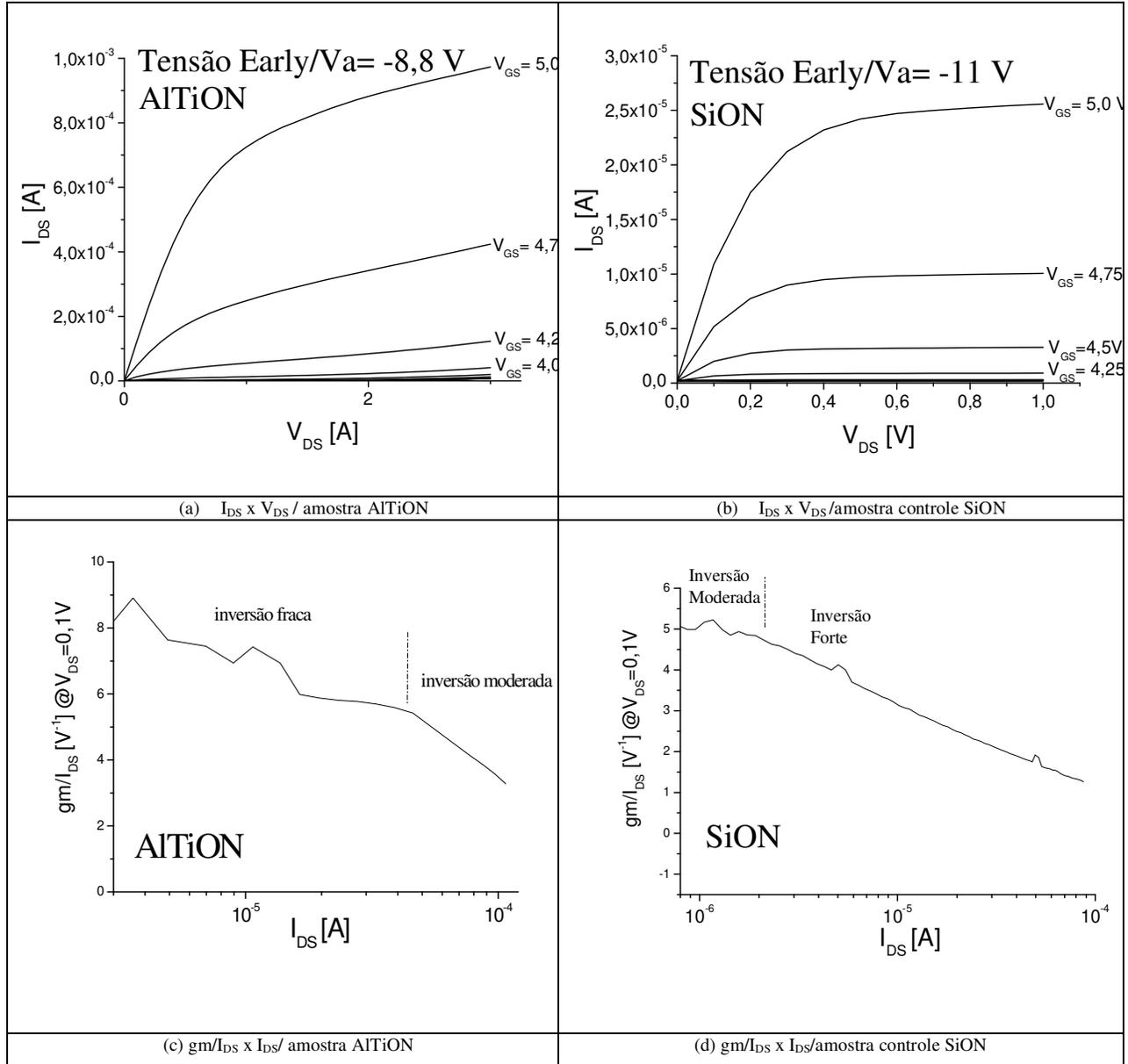
SiON_GVI, respectivamente. Para dispositivos com as mesmas dimensões e a mesma mobilidade de portadores no canal na região triodo, é possível prever os valores de EOT dos dielétricos de porta, pois a razão entre as transcondutâncias é inversamente proporcional à razão das espessuras EOT. No caso, as estruturas de porta das amostras SiON_GII com EOT de 4,3 nm são similares a dos transistores com estruturas de porta do SiON_GVI, pois foram processados com o mesmo plasma e o mesmo eletrodo (no caso, Al). Se o dielétrico da estrutura SiON_GVI possuir o mesmo valor de EOT de 4,3 nm, e com a razão entre as transcondutâncias de 380/107, obtém-se um EOT de 1,2 nm para a amostra AlTiON_GVI;

- iii. Pode-se normalizar os valores de g_m dividindo-os por I_{DS} , obtendo a razão g_m/I_{DS} . Para avaliar o desempenho dos transistores deve-se extrair as curvas da razão $g_m/I_{DS} \times I_{DS}$ e $g_m/I_{DS} \times V_{GS}$. Quanto maior esta razão, maior será o ganho de tensão do dispositivo em malha aberta [42]. Através da curva $g_m/I_{DS} \times I_{DS}$, pode-se prever em que condição de inversão (fraca, média ou forte) o canal do transistor se encontra. Pelas Figuras 3.10 (c) e (d), as razões g_m/I_{DS} são $8,8 \text{ V}^{-1}$ e $5,2 \text{ V}^{-1}$ para as amostras AlTiON e SiON. Isto indica que os transistores que estão polarizados com $V_{DS} = 0,1 \text{ V}$ (região triodo), se encontram em condição de inversão de fraca para moderada;
- iv. A razão g_m/I_{DS} é inversamente proporcional à $V_{GS} - V_t$, onde V_t é a tensão de limiar de condução do transistor MOS. Assim, no valor máximo da razão g_m/I_{DS} da curva $g_m/I_{DS} \times V_{GS}$, V_{GS} torna-se igual a V_t , como mostram as Figuras 3.10 (e) e (f). Os valores de V_t são de 3,94 V e 2,42 V, respectivamente. Nesta Figura ainda são mostrados os valores de g_{m0} . Estes valores de V_t estão altos, perto dos valores de 0,5 V, usados para as tecnologias atuais. Isto ocorreu devido ao fato destes dispositivos terem passado por um processo denominado ajuste de V_t , que consiste em uma implantação iônica de íons de boro (veja capítulo 2). Este processo foi projetado para transistores com dielétricos de porta de SiO_2 com 50 nm de espessura (utilizados nos cursos de graduação e pós graduação do CCS), para se obter um V_t de 0,8 V. Este ajuste serve para compensar a perda de boro por segregação química do substrato de Si para o SiO_2 durante os processos de oxidação térmica convencional em 1000°C por 60 min. Como este processo

não ocorreu, pois os processos de fabricação dos dielétricos de porta foram executados em temperatura ambiente, com isso a perda de boro foi reduzida. A segregação ocorreu somente no filme do dispositivo SiON_GVI, visto que este é baseado em SiO₂. Por este motivo, obtém-se um valor de V_t menor para esta amostra, pois a dopagem na superfície do substrato de Si será menor para este caso do que para o dispositivo com dielétrico de porta de AlTiO_xN_y;

- v. As Figuras 3.10 (g) e (h) apresentam a inclinação (*slope* (S)) da curva log I_{DS} x V_{GS} na região de sub-limiar (sub-V_t) dos transistores nMOSFETs. Para um dispositivo MOS ideal, o *slope* é de 60 mV/dec, que indica baixa corrente de fuga e estados de interface que podem atuar no armadilhamento de cargas. Com uma tensão V_{DS} = 0,1 V e pelo gradiente de log I_{DS} x V_{GS} foram determinados os valores de *slope* de 350 mV/dec e 550mV/dec para a amostra controle e o filme, respectivamente. São valores que estão completamente fora do desejado. Mas, baseado nos valores obtidos, os transistores com isolante de porta de AlTiO_xN_y apresentam um valor menor de S comparado ao controle. Para uma tensão V_{GS} = 1,5 V, foram encontrados altos valores de corrente de fuga de 0,2 μA, além dos altos valores de S, indicando que os filmes não apresentam boa qualidade de interface isolante-semicondutor. Isto pode estar relacionado ao fato destes dispositivos apresentarem baixo tempo de recozimento (10 minutos no caso), sendo insuficiente para minimizar a tensão na região desta interface. Além disso, este tempo de recozimento não é suficiente para minimizar a resistência série dos diodos, localizados nas regiões de fonte e dreno dos transistores MOS. O tempo correto de sinterização é de 30 minutos, para se obter uma resistência série da ordem de ohms. Conseqüentemente, isto também contribuiu para a corrente de fuga ser maior que 4 mA;
- vi. Conforme apresentado no capítulo 1, este é um dos poucos trabalhos que apresentou resultados com transistores MOS formados com filme de TiAl e acreditamos que seja um dos poucos (até aqui) com resultados com filmes de AlTiO_xN_y. Vale a pena ressaltar que o nitrogênio em pequenas concentrações (menores que 10%) nas composições destes filmes deve contribuir positivamente na estabilidade do filme, principalmente evitando a

migração do Al para a interface do semiconductor, como mostrado na Figura 1.5 e que pode alterar o V_t do dispositivo [4].



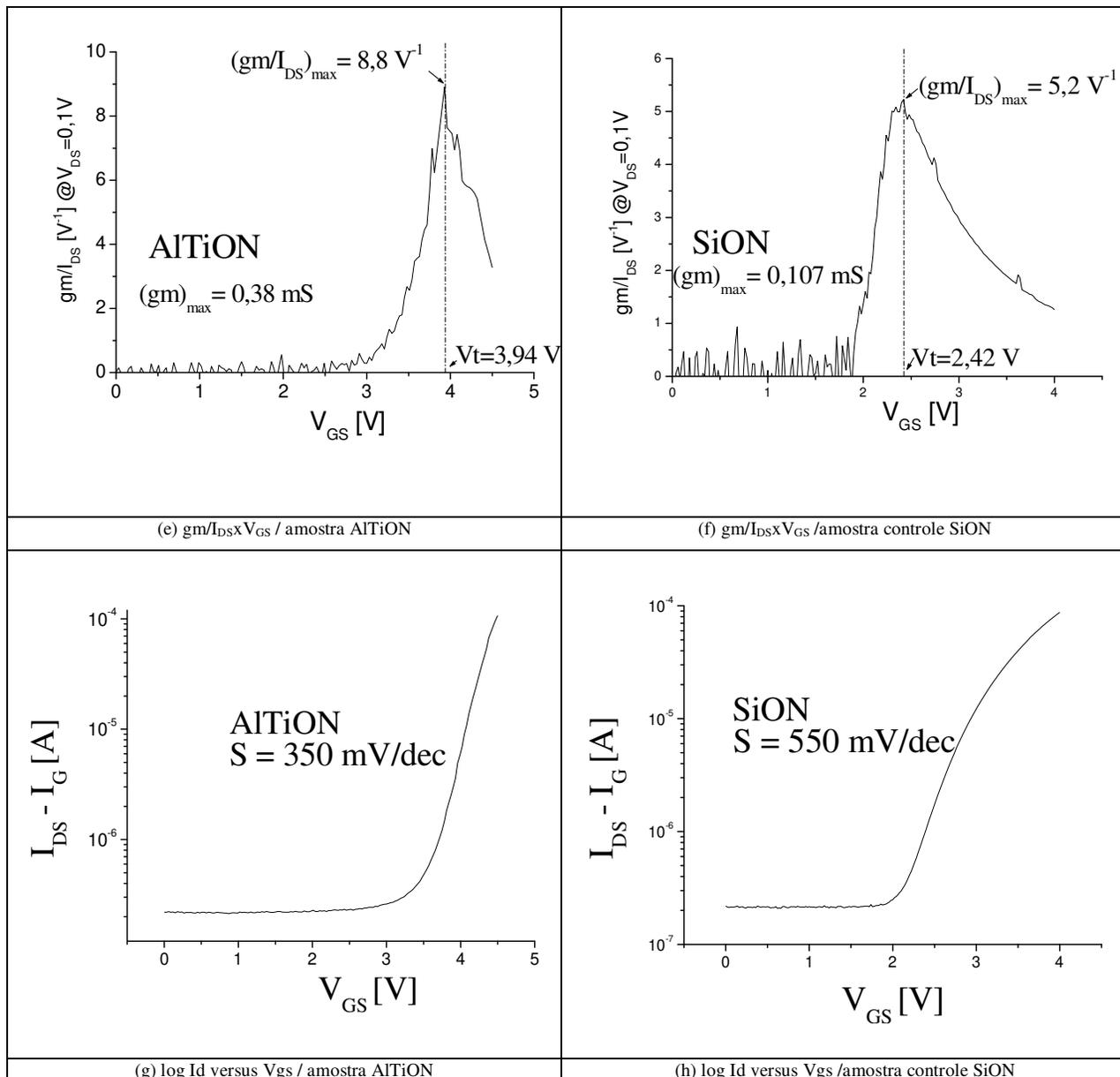


Figura 3. 10: Curvas para os transistores de AlTiON e o controle SiON, pertencentes ao grupo VI.

Capítulo 4

Conclusões e

Perspectivas Futuras

Neste trabalho foram obtidos filmes ultra-finos de oxinitreto de silício (SiO_xN_y), nitreto de silício (SiN_x), óxido de titânio (TiO_x), oxinitreto de titânio (TiO_xN_y), nitreto de titânio (TiN_x), óxido de titânio alumínio (TiAlO_x), oxinitreto de titânio alumínio (TiAlO_xN_y) e nitreto de titânio alumínio (TiAlN_x). Estes filmes foram obtidos pela deposição de Ti (com espessura de 0,5 nm) ou deposições sequenciais de Ti e Al (cada material com 0,5 nm de espessura), com o auxílio da evaporadora por feixe de elétrons (*e-beam*), sendo posteriormente oxidados, oxinitretados e nitretados por plasma ECR (*Electron Cyclotron Resonance*) de alta densidade. Foram realizadas caracterizações estruturais (elipsometria, FTIR e AFM) e elétricas (capacitores MOS e transistores nMOSFETs). Todas as caracterizações tiveram como objetivo a verificação da viabilidade da aplicação destes filmes como possíveis substitutos ao SiO_2 e/ou SiO_xN_y ou HfO_2 .

Os resultados da análise elipsométrica (Tabelas 3.2 e 3.3, e Figuras 3.1, 3.2 e 3.3) mostraram que os filmes obtidos são ultra-finos, com espessuras mais finas que 10 nm. Os espectros FTIR (Figuras 3.4 e 3.5) destes filmes são característicos de filmes ultra-finos, confirmando a análise elipsométrica. Além disso, vale salientar que os dielétricos baseados em TiAl não apresentaram variação significativa no valor da espessura quando o valor do índice de refração era alterado de 1,64 (Al_2O_3) para 2,4 (TiO_2). Isto indica que os filmes obtidos são realmente baseados em TiAl. Este resultado foi confirmado pelos espectros FTIR (Figura 3.5), que indicaram a presença das ligações O-Al-O, Si-O e O-Al-N. O pico de Ti-O (localizado em 480 cm^{-1}) não foi observado pelo fato das amostras apresentarem uma espessura menor que 10 nm. Como observado nas medidas elipsométricas (Figuras 3.1 e 3.2) o processo de oxinitretação, como usado na amostra TiON_GI, é menos eficiente no crescimento dos filmes do que o processo de oxidação, que foi empregado para fabricar a amostra AlTiO_GVI. Isto pode explicar a menor rugosidade RMS (extraída por microscopia de força atômica) observada na amostra TiON_GI de 0,27 nm quando comparada com o valor de 0,71 nm para a amostra AlTiO_GVI.

Das medidas C-V e I-V (Figuras 3.9 e 3.10 e Tabela 3.5) extraídas dos capacitores MOS pode-se concluir que:

- ❖ Os filmes de controle de SiO_x , SiO_xN_y e SiN_x apresentaram valores de EOT diferentes entre 1,1 nm e 9,8 nm, dependendo dos plasmas e dos eletrodos utilizados. As correntes de fuga destes filmes variaram entre 1 μA e 4 mA. Estes

valores de I_G foram menores do que os apresentados pelas estruturas formadas com dielétricos baseados em Ti e TiAl;

- ❖ Os capacitores com dielétricos SiON e/ou SiO e com eletrodos de TiAl (grupos GIII e GIV), apresentaram valores menores de EOT e maiores de I_G , em comparação com os que utilizaram eletrodo de Al (grupos GI e GII), indicando que o Ti proveniente do eletrodo deve ter reagido com o isolante de porta, aumentando sua constante dielétrica, como ocorreu no trabalho da referência 1.4;
- ❖ A estrutura SiN_GIII (Figura 3.8 (b)) apresentou um valor de EOT de 1,1 nm. Com este valor de espessura elétrica esta amostra pode ser utilizada no nó tecnológico de 45 nm para tecnologia CMOS com eletrodo metálico de TiN_x [39]. Além disso, utilizar um filme de SiN_x sobre substrato de Si pode deformar a rede cristalina na superfície do substrato, aumentando a mobilidade do canal;
- ❖ Os dielétricos baseados em filmes de Ti (grupos GI e GIII – Figuras 3.9 (b) e (d), respectivamente) apresentaram uma alta corrente de fuga (maior que 4 mA), não permitindo a obtenção das medidas C-V. Isto confirma o que foi discutido no capítulo 1, sobre os problemas dos filmes de TiO_x ;
- ❖ As estruturas MOS com eletrodo de Al e com dielétricos baseados em filme de TiAl (grupo GII – Figura) apresentaram correntes de fuga I_G menores que 3 mA (Figura 3.9 (e) e (f)), permitindo a extração das curvas C-V. Destas medidas obteve-se valores de EOT de 1,1 nm, 1,3 nm e 1,5 nm para os capacitores com dielétricos de $AlTiO_x$, $AlTiN_x$ e $AlTiO_xN_y$, respectivamente. Como já foi discutido anteriormente, filmes isolantes baseados em TiAl podem ser uma alternativa para as próximas gerações tecnológicas. Se considerarmos as medidas das espessuras físicas dos filmes isolantes e os valores de capacitância máxima extraídos das curvas C-V na região de acumulação, pode-se calcular que as constantes dielétricas obtidas são de 22, 18 e 15, respectivamente. Para tornar

estes filmes possíveis candidatos para substituírem o HfO_x e o SiO_xN_y para as próximas gerações (como discutido no capítulo 1), as constantes dielétricas devem apresentar um valor maior que 40 e os valores de EOT devem ser menores que 1 nm.

Um resumo dos resultados obtidos com os capacitores MOS esta listado na Tabela 4.1.

Os transistores nMOSFETs com dimensões de $L = 10 \mu\text{m}$ e $W = 100 \mu\text{m}$ e com dielétricos de porta de AlTiON e de SiON (amostra controle) foram caracterizados eletricamente (curvas de corrente x tensão (I-V) – Figura 3.10) para ciclos de recozimento/sinterização de 10 minutos. Os parâmetros de transcondutância (gm) de $380 \mu\text{S}$ e $107 \mu\text{S}$, de razão gm/ I_{DS} entre transcondutância e corrente entre dreno e fonte (I_{DS}) de $8,8 \text{ V}^{-1}$ e $5,2 \text{ V}^{-1}$ e *slope* (S) de 350 mV/dec e 550 mV/dec foram obtidos das curvas da Figura 3.10, respectivamente. Estes valores indicam que os transistores com dielétrico de porta de AlTiON apresentaram melhores resultados do que os transistores de controle. Conforme apresentado no capítulo 1, este é um dos poucos trabalhos que apresentou resultados com transistores MOS formados com filme de TiAl e acreditamos que seja um dos poucos (até aqui) com resultados com filmes de AlTiO_xN_y . Vale a pena ressaltar que o nitrogênio em pequenas concentrações (menores que 10%) nas composições destes filmes deve contribuir positivamente na estabilidade do filme, principalmente evitando a migração do Al para a interface do semiconductor, como mostrado na Figura 1.5 e que pode alterar o V_t do dispositivo [4].

Como resultados dos filmes de TiAl com eletrodo de Al (amostras do grupo II), um trabalho foi submetido e aceito para a conferência SBMicro 2008 com o título: “*High k Gate Dielectrics Based On Titanium Aluminum For Sub-32 nm CMOS Technology*”. Os autores deste trabalho são: J. Miyoshi, R. Wada, A. D. de Barros, A. A. G. Von Zuben, F. A. Cavarsan, I. Doi e J. A. Diniz.

Baseado no texto desta dissertação, pode-se prever como perspectivas futuras:

- ✓ Finalização das amostras com dielétrico baseado em Ti, visto que estas apresentam um tempo de recozimento atual de 16 minutos;
- ✓ Medidas HRTEM e EDS das estruturas MOS formadas;

- ✓ Obtenção de estruturas MOS com outros tipos de eletrodos (SiGe Poli, TiN_x e TaN_x);
- ✓ Obtenção de estruturas MOS com dielétricos baseados em TiAl em substrato de GaAs;
- ✓ Determinação da origem da corrente de fuga;
- ✓ Estudo da deformação da superfície de Si com filmes de SiN_x como dielétrico de porta.

Tabela 4. 1: Parâmetros EOT e I_G para os capacitores MOS, determinados pelas medidas elétricas C-V e I-V.

Amostras	Constante Dielétrica (<i>k</i>)	EOT (nm)	I _G (A)
TiO_GI	-----	-----	4 x10 ⁻³
SiO_GI	-----	9,3	1 x10 ⁻⁶
TiON_GI	-----	-----	5 x10 ⁻³
SiON_GI	8,4	2,8	6 x10 ⁻⁵
TiO_GIII	-----	-----	8 x10 ⁻³
SiO_GIII	-----	4,3	6 x10 ⁻⁶
TiON_GIII	-----	-----	10 x10 ⁻³
SiON_GIII	-----	-----	-----
TiN_GIII	-----	-----	4 x10 ⁻³
SiN_GIII	17	1,1	3 x10 ⁻³
AlTiO_GII	22	1,1	9 x 10 ⁻⁴
SiO_GII	-----	9,8	2 x 10 ⁻⁵
AlTiON_GII	15	1,5	5 x 10 ⁻⁴
SiON_GII	4	4,3	2 x 10 ⁻⁵
AlTiN_GII	18	1,3	3 x 10 ⁻³
SiN_GII	5	3,5	2 x 10 ⁻⁵
AlTiO_GIV	-----	-----	4 x 10 ⁻²
SiO_GIV	-----	5,7	4 x 10 ⁻⁴
AlTiON_GIV	-----	-----	4 x 10 ⁻²
SiON_GIV	9	2,0	4 x 10 ⁻³
AlTiN_GIV	-----	-----	1 x 10 ⁻⁴
SiN_GIV	-----	-----	2 x 10 ⁻²

Referências Bibliográficas

- [1] – O. Auciello, W. Fan, B. Kabius, S. Saha, J. A. Carlisle, R. P. H. Chang, C. Lopez and E. A. Irene, R. A. Baragiola, *Applied Physics Letters* 86, 042904 (2005).
- [2] – Jung Wook Lim, Sun Jin Yun, and Hyun-Tak Kim, *Journal of The Electrochemical Society*, 154 _11_ G239-G243 (2007).
- [3] – L. Shi, Y. D. Xia, B. Xu, J. Yin, and Z. G. Liu, *Journal Of Applied Physics* 101, 034102 (2007).
- [4] – Manera, G. A., Dissertação de Mestrado, FEEC/UNICAMP (2004).
- [5] – S. Thompson, P. Packan and M. Bohr, *Intel Tech. Journal* Q3'98.
- [6] – G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony, *Journal Of Applied Physics* Volume 89, Number 10 p.5243 (2001).
- [7] – P. Sivasubramani, P. D. Kirsch, J. Huang, C. Park, Y. N. Tan, D. C. Gilmer, C. Young, K. Freeman, M. M. Hussain, R. Harris, S. C. Song, D. Heh, R. Choi, Cp. Majhi, G. Bersuker, P. Lysaght, B. H. Lee, H.-H. Tseng, IJ. S. Jur, ID. J. Lichtenwalner, 'A. I. Kingon, and R. Jammy, *IEDM Tech Dig.* p. 543 (2007).
- [8] – M. Houssa, L. Pantisano, L.-A, Ragnarsson, R. Degraeve, T. Schram, G. Pourtois, S. De Gendt, G. Groeseneken, M.M. Heyns, *Materials Science and Engineering R* 51 (2006) 37–85.
- [9] – Yoshito Jin, Kunio Saito, Masaru Shimada, and Toshiro Ono, *J. Vac. Sci. Technol. B* 23 (4), p.1480 (2005).
- [10] – S. A. Campbell, H.-S. Kim, D. C. Gilmer, B. He, T. Ma, W. L. Gladfelter, *IBM J. Res. Develop.* VOL. 43 NO. 3 MAY 1999.
- [11] – V.G. Erkov, S.F. Devyatova, E.L. Molodstova, T.V. Malsteva, U.A. Yanovskii, *Applied Surface Science* 166_2000.51–56.
- [12] – Shih-Hao Lin, Tese de Doutorado, National Sun Yat Sem University, Julho de 2006.
- [13] – J.C. Tinoco, M. Estrada, B. Iniguez, A. Cerdeira, *Microelectronics Reliability* 48 (2008) 370–381.
- [14] – J.C. Tinoco, M. Estrada, H. Baez, A. Cerdeira, *Thin Solid Films* 496 (2006) 546 – 554.

- [15] – K. Kukli, M. Ritala, M. Leskelä, J. Sundqvist, L. Oberbeck, J. Heitmann, U. Schröder, J. Aarik, and A. Aidla, *Thin Solid Films* **515**, 6447 (2007).
- [16] – Indrek Jõgi, Kaupo Kukli, Marianna Kemell, Mikko Ritala, and Markku Leskelä, *Journal Of Applied Physics* **102**, 114114 (2007).
- [17] – K. Mistry, C. Allen, C. Auth, B. Beattie, D. Bergstrom, M. Bost, M. Brazier, M. Buehler, A. Cappellani, R. Chau, C.-H. Choi, G. Ding, K. Fischer, T. Ghani, R. Grover, W. Han, D. Hanken, M. Hattendorf, J. He, J. Hicks, R. Heussner, D. Ingerly, P. Jain, R. James, L. Jong, S. Joshi, C. Kenyon, K. Kuhn, K. Lee, H. Liu, J. Maiz, B. McIntyre, P. Moon, J. Neiryneck, S. Pae, C. Parker, D. Parsons, C. Prasad, L. Pipes, M. Prince, P. Ranade, T. Reynolds, J. Sandford, L. Shifren, J. Sebastian, J. Seiple, D. Simon, S. Sivakumar, P. Smith, C. Thomas, T. Troeger, P. Vandervoorn, S. Williams, K. Zawadzki, *IEDM Tech Dig.* p. 543 (2007).
- [18] – J.D. Plummer, M.D. Deal and P.B. Griffin “*Silicon VLSI Technology Fundamental Practice And Modeling*” Prentice Hall (2000).
- [19] – www.ccs.unicamp.br
- [20] – Manual do Elipsômetro, Rudolph, modelo Auto-EL NIR 2 do Centro de Componentes Semicondutores (CCS), UNICAMP.
- [21] – M. Ruske, G. Bräuer, J. Pistner, J., Szczyrbowski and M Weigert, *Thin Solid Films*, vol. 351, n. 1-2, pp. 158-163
- [22] – Richards, B. S., Doctor of Philosophy, “Novel Uses Of Titanium Dioxide For Silicon Solar Cells” (2002).
- [23] – Jung Wook Lim, Sun Jin Yun, and Hyun-Tak Kim, *Journal of The Electrochemical Society*, 154 _11_ G239-G243 (2007).
- [24] – Anna Paula Sotero, Tese de Doutorado, FEEC/UNICAMP (1999).
- [25] – J. A. Diniz, Tese de Doutorado, FEEC/UNICAMP (1996).
- [26] – Alexandre Gorni Felício, Dissertação de Mestrado, FEEC/UNICAMP (2003).
- [27] – D. R. Anderson, “*Analysis of Silicones*”, John Wiley & Sons (1974).
- [28] – D. R. Anderson, “*Analysis of Silicones*”, John Wiley & Sons (1974).
- [29] – J. A. Diniz, I. Doi and J. W. Swart, *Materials Characterization*, 50, 135 (2003).
- [30] – K. Suzuki, S. Okudaira, N. Sakudo, and I. Kenomato, *J. Appl. Phys.*, vol. 16, no. 11, pp. 1979–1984, Nov. 1977.

- [31] – Gleison Allan, Manera, Jose Alexandre Diniz, S A, Moshkalyov, I, Doi, Jacobus W. Swart, *The Electrochemical Society*, Inc, 2004. v.200403. p.253 – 258 (2004).
- [32] – L. Andrews, M. Zhou and W.D. Bare, *J. Phys. Chem. A* **102**, p.5019 (1998).
- [33] – Massimo V. Fischetti, Deborah A. Neumayer, and Eduard A. Cartier, *Journal Of Applied Physics* Volume 90, Number 9 1 November, 4587 (2001).
- [34] – S.P. Sharma, B.A. Cruden, M. V. V. S. Rao, A. A. Bolshakov, *Journal Of Applied Physics* **95**, p.3324 - 3333 2004.
- [35] – S.P. Sharma, M. V. V. S. Rao, B.A. Cruden, M. Meyyappan, R. Mogul, B. Khare, S. L. Shan, “*Inductively-Coupled RF Powered O₂ Plasma As A Sterilization Source*”. Disponível em http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20020052375_2002081771.pdf
- [36] – W. K. Henson, K.Z. Ahmed, E.M. Vogel, J.R. Hauser, J.J. Wortman, R.D. Venables, M. Xu, Venables, *IEEE Electron Devices Letters*, 20 (1999).
- [37] – C. A. Ritcher, A.R. Hefner, E.M. Vogel, *IEEE Electron Devices Letters*, (2001).
- [38] – Indrek Jõgi, Kaupo Kukli, Marianna Kemell, Mikko Ritala, and Markku Leskelä, *Journal Of Applied Physics* 102, 114114 (2007).
- [39] – Hitoshi Wakabayashi, Yukishige Saito, Kiyoshi Takeuchi, Takemitsu Kunio, *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol 48, 10, (2001).
- [40] – Szu – Wei Huang, Jenn – Gwo Hwu, *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol 53, 7, (2006).
- [41] – Jen – Chou Tseng, Jenn – Gwo Hwu, *IEEE Transactions on Electron Devices*, v. 55, 6, (2008).
- [42] – Silveira, F.; Flandre, D.; Jespers, P.G.A. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, v. 31, n. 9, pp. 1314 – 1319, 1996.
- [43] – J.A.Diniz, Tese de Mestrado – FEEC/UNICAMP (1992).
- [44] – J.E. Lilienfeld, U.S. Patent, 475175 (1926), 1877140 (1928) e 190018 (1928).
- [45] – O. Heil, British Patent, 439457 (1935).
- [46] – W. Shockley and G.L. Pearson, *Phys. Review*, 74, 547 (1945).
- [47] – G.J. Frosch and L. Derrick, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 547 (1957).

- [48] – J.A. Hoerni, “*Planar Silicon Transistors and Diodes*”, IRE Electron Devices Meeting - Washington D.C. (1960).
- [49] – D. Khang and M.M. Atalla, *IRE-AIEE Solid-State Device Research Conference*, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa. (1960).
- [50] – S.R. Hofstein and F.P. Heiman, *Proc. IEEE*, 51, 1190 (1963).
- [51] – E.H. Snow, *J. Appl. Phys.*, 36(5), 1664 (1965).
- [52] – D.F. Takeuti, Tese de Mestrado-FEEC/UNICAMP (1992).
- [53] – G.D. O'clock Jr., M.W. Huck, M.S. Peters, M.J. Turner, B.A. Carlson and W. Katz, *IEEE Trans. on Semic. Manuf.*, 1(4), 133 (1988).
- [54] – J.A.Diniz, J.Godoy Fo., I.Doí, J.W. Swart, Proceedings-199th Meeting of the Electrochemical Society – Sixth International Symposium on SiN_x and SiO₂ Thin Insulating Films, 7, 162 (2001).
- [55] – L.S. Adam, C. Bowen, and M.E. Law, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 50 (3), 589 (2003).
- [56] – T. Sasaki, K. Kuwazawa, K. Tanaka, J. Kato, and D.-L. Kwong, *IEEE Electron Device Letters*, 24 (3) 150 (2003).
- [57] – J. D. Plummer and P.G. Griffin, *Proceedings of IEEE*, 89 (3), p. 240 (2001).
- [58] – P.K. Mclarty, W.L. Hill, X.-L. Xu, V. Misra, J.J. Wortman, and G.S. Harris, *Appl. Phys. Lett.*, 63(26), 3619 (1993).
- [59] – T. Nguyen, D.A. Carl, S.V. Nguyen, D.M. Dobuzinsky, and J.W. Korejwa, *Appl. Phys. Lett.*, 63(14), 1972 (1993).
- [60] – W.K.Henson, K.Z.Ahmed, E.M.Vogel, J.R.Hauser, J.J.Wortman, R.D.Venables, M.Xu, and Venables, “Estimating oxide thickness of Tunnel Oxides Down to 1.4nm Using Conventional Capacitance-Voltage Measurements on MOS Capacitors” *IEEE Electron Devices Letters*, vol 20, no 04, April 1999.
- [61] – F. A. Cavarsan, Dissertação de Mestrado, FEEC/UNICAMP (2005).
- [62] – William C. Mariano, “Elipsometria”, Relatório da Disciplina: Medidas de Caracterização Para Microeletrônica, FEEC/UNICAMP, 1994.
- [63] – M. L. Green, E. P. Gusev, R. Degraeve, E. L. Garfunkel, *Journal Of Applied Physics*, Vol 90, Number 5, 2057 (2001).
- [64] – Alexandre Gorni Felício, Dissertação de Mestrado, FEEC/UNICAMP (2003).

- [65] – C. Biasotto, Dissertação de Mestrado, FEEC/UNICAMP (2005).
- [66] – Richard H. Huddlestone e Stanley L. Leonard / R. W. P. McWhirter. *Plasma Diagnostic Techniques*. Academic Press, New York. 1965.
- [67] – A. Francis, U. Czarnetzki, and H. F. Dobele / N. Sadeghi, *Appl. Phys. Lett.* 71, 3796. 1997.
- [68] – J. B. Boffard, C. C. Lin e C. A. DeJoseph Jr, *Journal Of Applied Physics* 37. R143. 2004.
- [69] – A. C. I. Calero, Dissertação de Mestrado, IFGW/UNICAMP (2004).
- [70] – R.E. dos Santos, Dissertação de Mestrado, FEEC/UNICAMP (2003).
- [71] – Y. Okada, P.J. Tobin, P.Rushbrook, and W.L. DeHart, *IEEE Trans. on Electron Dev.*, 4, n.2 (1994).
- [72] – J. Miyoshi, R. Wada, A. D. de Barros, A. A. G. Von Zuben, F. A. Cavarsan, I. Doi e J. A. Diniz, *Journal of The Electrochemical Society*, 14, pg 295 – 302 (2008).

\

Anexo A

O Sistema ECR

(Electron Cyclotron

Resonance) [4]

A1 – Introdução

No sistema de plasma ECR usado neste trabalho (Figura A.1), o plasma é gerado por um campo elétrico com frequência de microondas (2,45 GHz), em um campo magnético (≈ 875 Gauss) que provoca a ressonância ciclotrônica do elétron. O campo elétrico é gerado por uma válvula *magnetron*, e é injetado através de um guia de onda na câmara do reator. O campo magnético estático é aplicado ao plasma através de bobinas magnéticas. Em volta de linhas de campo magnético, os elétrons giram em trajetórias helicoidais com frequência $\omega_H = eB/m_e$ (onde: ω_H , e e m_e são a frequência de giro, a carga e a massa do elétron, respectivamente, e B é a intensidade do campo magnético estático). Os elétrons absorvem máxima energia sob condições de ressonância entre a frequência da microonda incidente e a frequência de giro ω_H . O movimento ordenado dos elétrons acelerados pela ressonância ciclotrônica aumenta as colisões entre os elétrons e as moléculas e/ou átomos dos gases, estabelecendo-se um plasma mais denso (densidades entre 10^{11} e 10^{12} cm^{-3}) do que plasmas formados em reatores convencionais do tipo planar (placas paralelas) e barril. Consequentemente, o plasma ECR pode ser mantido em baixas pressões entre 0,1 mTorr e 50 mTorr. As colisões geram os efeitos de ionização (formando íons positivos), dissociação (em que moléculas podem se separar em fragmentos menores, com ou sem ionização) e excitação (em que molécula ou átomo não se separa, mas absorve energia, resultando em um estado eletrônico excitado). A interação da microonda com o plasma torna-se relativamente fraca fora da zona de campo magnético. Os elétrons gerados na região de plasma denso difundem-se ao longo das linhas de campo magnético em direção à câmara de processo (parte inferior onde se localiza o substrato). A difusão de elétrons é mais rápida do que a dos íons, gerando um campo elétrico que promove a extração de íons da região de plasma para a de processo. Muitos sistemas ECR são reatores com plasma remoto, onde a descarga, que produz o plasma, é estabelecida em região distante da região de processo, o que reduz o bombardeamento iônico sobre a amostra. Ionizam-se somente parte dos reagentes, na câmara de plasma, que são misturados com outros gases do processo e transportados para a região do substrato. Além do plasma remoto, os sistemas ECR podem ter acoplado ao eletrodo (que serve como suporte para as amostras) uma fonte RF (tipicamente 13,56 MHz), que polariza o substrato, controlando a energia do bombardeamento de íons. Assim, o sistema ECR, como o da Figura A.1, com plasma remoto, elimina os íons de alta energia, minimizando a quantidade de defeitos produzidos nas

superfícies do substrato semiconductor por radiação, produzem alta densidade de espécies reativas, permitem oxidação/nitretação de superfícies, alta taxa de deposição (> 10 nm/min), alta taxa de corrosão (> 100 nm/min), e possibilitam a deposição e o crescimento (por oxidação e/ou nitretação) de filmes até em temperatura ambiente.

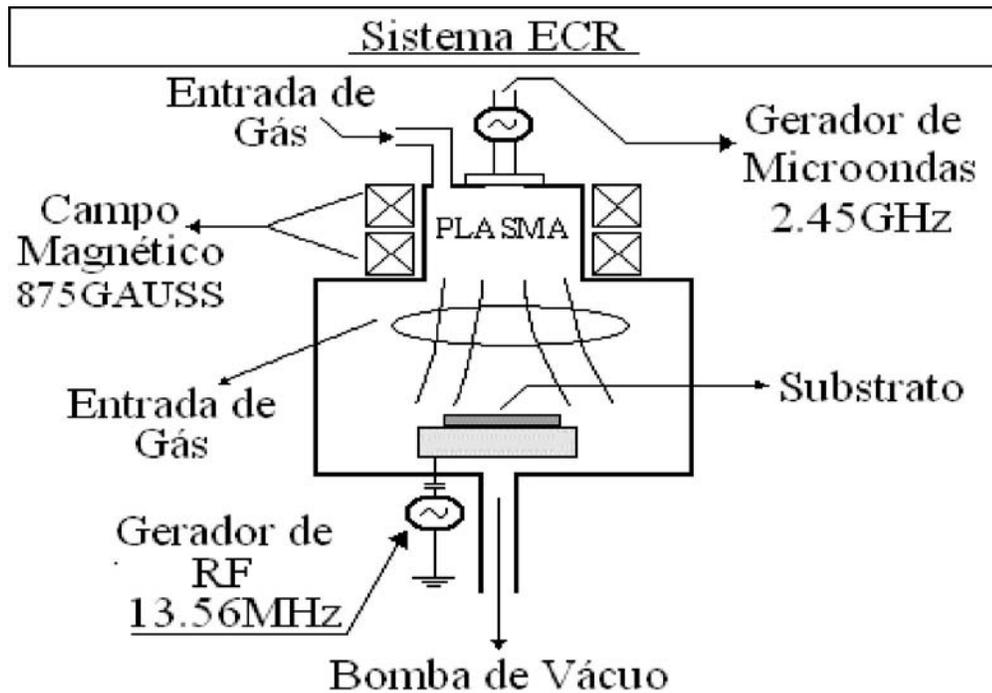


Figura A. 1: Esquema do sistema ECR da Unicamp [4].

A2 – Oxidação/Nitretação Auxiliadas Por Plasma de Alta Densidade de N_2O , $N_2O + O_2$, $N_2O + N_2$ e $N_2 + O_2$

Filmes de oxinitreto de silício podem ser obtidos por oxidação/nitretação de substratos de silício por plasmas de alta densidade com misturas gasosas de N_2O , $N_2O + O_2$, $N_2O + N_2$ e $N_2 + O_2$. Este processo de oxidação direta do Si por plasmas com estas misturas gasosas, como fonte de O e N, sem a presença da silana - SiH_4 , e do tetraetilortosilicato - TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$), é uma maneira encontrada para a formação de filmes SiO_2 e SiO_xN_y utilizando-se as vantagens de sistemas de plasma remoto de alta densidade, como o ECR, e eliminando-se os problemas de

incorporação de sub-produtos de H e C. Os filmes crescidos a partir da ionização de N_2O , $N_2O + O_2$, $N_2O + N_2$ e $N_2 + O_2$ podem apresentar ligações Si-O e Si-O-N. A incorporação de baixa concentração de N em filmes de SiO_2 torna suas propriedades elétricas ainda melhores: campos de ruptura maiores e baixa concentração de estados de interface. Além disso, são oxidações executadas em temperaturas baixas, menores que $350^{\circ}C$, o que reduz a tensão (*stress*) térmica sobre os substratos.

Anexo B

Dispositivos MOS

(Metal – Óxido -

Semiconductor) [4]

B.1 – Introdução

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

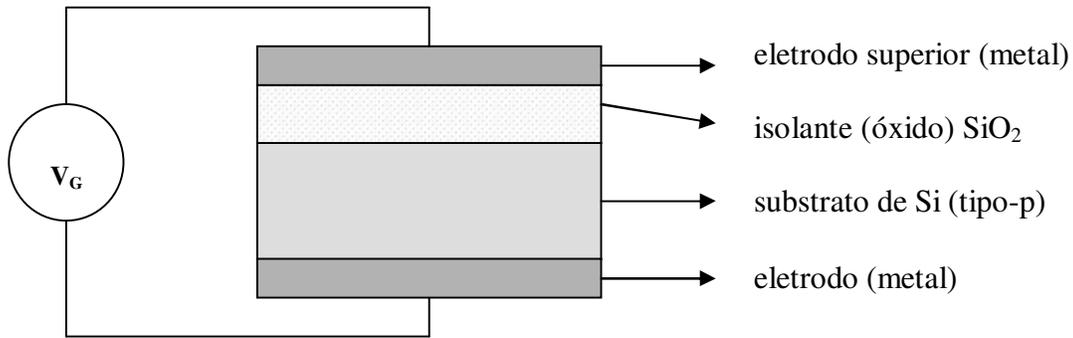


Figura B.1: (a) Estrutura de um capacitor MOS, com substrato de Si tipo-p.

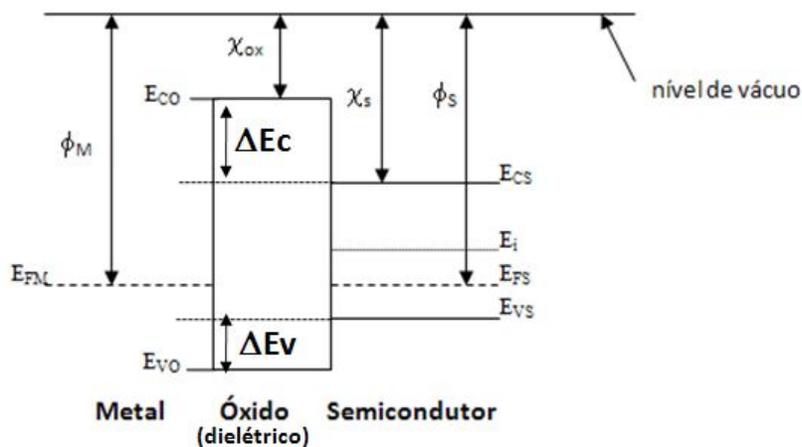


Figura B.1: (b) Diagrama de bandas de energia de um capacitor MOS ideal, com substrato tipo-p [43].

Onde:

E_{CS} – Energia do limite inferior da banda de condução do semicondutor;
 E_{CO} – Energia do limite inferior da banda de condução do óxido (dielétrico);
 $\Delta E_C = E_{CO} - E_{CS}$ – Variação entre os limites inferiores das bandas de condução;
 E_{FS} – Energia do nível de Fermi no semicondutor tipo – p;
 E_{FM} – Energia do nível de Fermi do metal;
 E_{VS} – Energia do limite superior da banda de valência do semicondutor;
 E_{VO} – Energia do limite superior da banda de valência do óxido (dielétrico);
 $\Delta E_V = E_{VS} - E_{VO}$ – Variação entre os limites superiores das bandas de valência;
 E_i – Energia do nível de Fermi do semicondutor intrínseco;
 $E_G = E_C - E_V$ – Magnitude da energia da banda proibida;
 E_{VAC} – Energia de referência no nível de vácuo;
 ϕ_M – Função trabalho do metal;
 ϕ_S – Função trabalho do semicondutor;
 χ_S – Afinidade eletrônica do semicondutor;
 χ_{OX} – Afinidade eletrônica do óxido (dielétrico).

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

Basicamente, os dispositivos com estrutura metal-óxido-semicondutor (MOS), quando polarizados por um sinal de tensão elétrica aplicada entre seus eletrodos, operam sob o efeito do campo elétrico resultante na superfície do semicondutor. Em 1926, Lilienfeld [44] apresentou o primeiro estudo sobre estes dispositivos. Em 1935, Heil [45] sugeriu que dispositivos amplificadores de estado sólido poderiam ser obtidos, utilizando-se este efeito de campo. Shockley [46] demonstrou experimentalmente o efeito da modulação da condutância em semicondutores através da aplicação de campos elétricos em filmes finos de semicondutores.

A partir de 1957, a tecnologia planar revolucionou a fabricação dos dispositivos semicondutores. Esta tecnologia foi desenvolvida pela primeira vez por Frosch e Derrick [47], que utilizaram filmes de dióxido de silício (SiO_2) como camada de proteção e também como

máscara para etapas de processo de difusão. Mas esta tecnologia só foi concretizada em 1960 por Hoerni [48], que obteve diodos e transistores planares de silício.

A partir de 1960, com o processo de oxidação térmica, Khang e Atalla [49] obtiveram uma camada de dióxido de silício de boa qualidade crescida termicamente e produziram o primeiro transistor MOS. Baseando-se neste trabalho, o transistor MOS foi aperfeiçoado por Hofstein e Heiman [50] em 1963 e a sua fabricação foi iniciada imediatamente. No entanto, estes transistores apresentaram variações nas características elétricas devido ao deslocamento de cargas no óxido de porta sob condições de elevado campo elétrico e alta temperatura, obrigando a paralisação da produção pouco depois.

A partir de 1965, compreendeu-se a causa da instabilidade dos dispositivos MOS, com a publicação do primeiro trabalho sobre contaminação do óxido por íons sódio (Na^+) [51]. Demonstrou-se que as cargas contaminantes do dióxido de silício eram íons móveis, principalmente íons de sódio de carga positiva. Algumas soluções para a redução da contaminação foram propostas:

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

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

(c) A utilização do nitreto de silício (Si_3N_4) ou óxido de silício nitretado como dielétrico de porta - os filmes de Si_3N_4 permitem que a mobilidade dos íons móveis seja extremamente reduzida, mas as etapas de obtenção dos filmes por CVD, RTP ou nitretação térmica do óxido de silício convencional envolvem tecnologia complexa e problemas com a integridade do filme pela eventual incorporação de hidrogênio. Atualmente, a tecnologia MOS proporciona a fabricação de dispositivos de alta qualidade com dimensões submicrométricas e baixo consumo de potência. Isto é devido ao melhor controle da contaminação e da geração de partículas nos ambientes de processo, e às etapas de limpeza mais eficientes, que proporcionam uma melhor estabilidade das propriedades da interface SiO_2/Si .

B.2 – Característica C-V

Na Figura B.2 apresenta-se um esboço da curva C-V de um capacitor MOS ideal, com substrato tipo-p, obtida pela aplicação de uma tensão positiva e negativa entre os eletrodos [43].

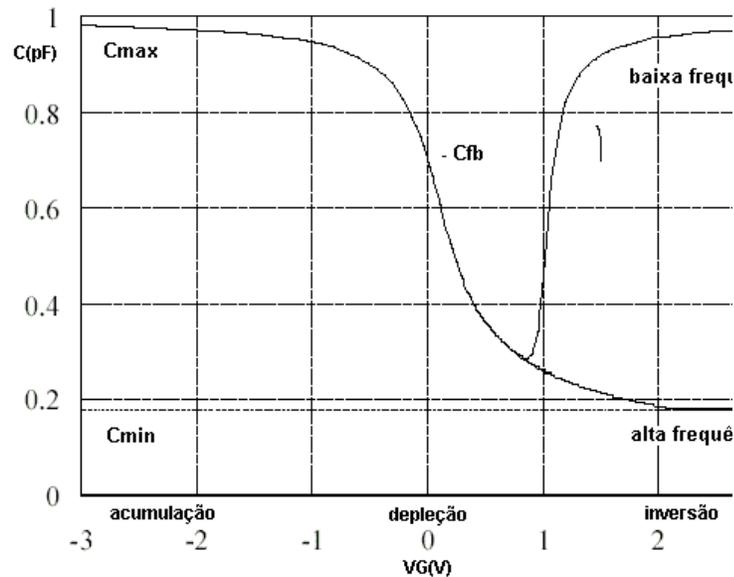


Figura B.2: Esboço de uma curva C-V de um capacitor MOS ideal, com substrato tipo-p.

Para uma análise qualitativa das características C-V de um capacitor MOS ideal é necessário definir seis diferentes situações de polarização em função de ψ_f e ψ_s , sendo V_G a tensão no eletrodo superior em relação ao eletrodo do substrato (aterrado). O potencial de superfície do semiconductor ψ_s é função de V_G e está relacionado com o encurvamento das bandas de energia.

Considera-se nesta descrição que o substrato é do tipo-p. Para o substrato do tipo-n a descrição é semelhante. Na superfície do semiconductor podem ocorrer seis situações:

- 1) $V_G \ll 0$ - $\psi_s \ll 0$ - acumulação de portadores majoritários (lacunas);
- 2) $V_G = 0$ - $\psi_s = 0$ - condição de banda plana (não há encurvamento das bandas de energia);
- 3) $V_G > 0$ - $\psi_f > \psi_s > 0$ - formação da camada de depleção de lacunas (portadores majoritários);

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

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

6) $V_G \gg 0$ - $\Psi_s > 2\Psi_f$ - condição de inversão forte - concentração de elétrons muito maior que a de lacunas.

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

(i) Região de acumulação: aplicando-se uma tensão negativa no eletrodo superior ($V_G \ll 0$), as lacunas, que são os portadores majoritários (substrato tipo-p), são atraídas à superfície do substrato (interface óxido/semiconductor). A concentração de lacunas aumenta na superfície do silício, formando-se uma região de acumulação de portadores majoritários.

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

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

Onde:

C_{ox} – Capacitância no óxido;

ϵ_o – Permissividade elétrica no espaço livre;

ϵ_{ox} – Permissividade elétrica do óxido;

t_{ox} – Espessura equivalente ao óxido;
 A – Área do eletrodo superior.

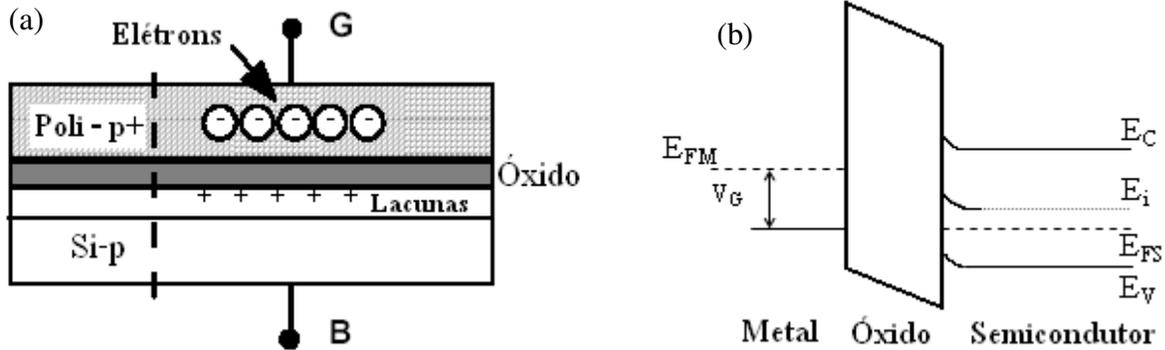


Figura B.3: (a) Esquematização da região de acumulação no capacitor; (b) Diagrama de bandas de energia na estrutura MOS, com o encurvamento nos níveis de energia E_c , E_v e E_i .

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

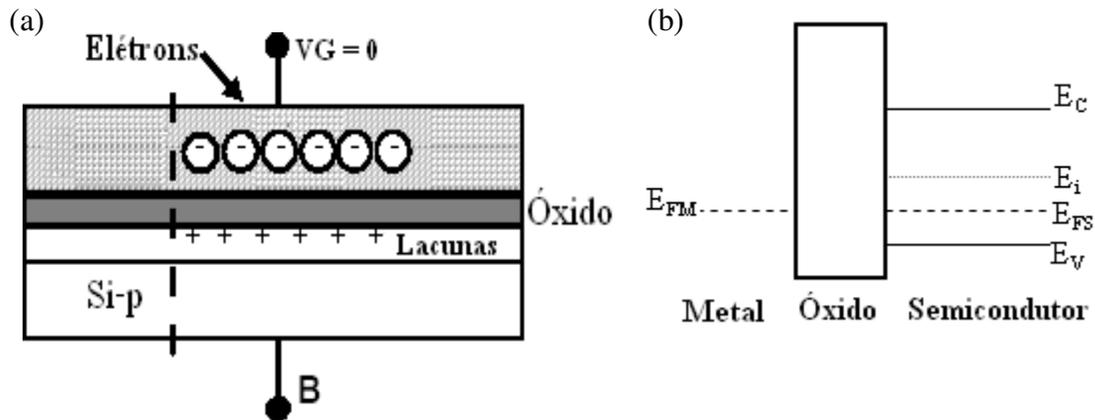


Figura B.4: (a) Esquemática da condição de banda plana no capacitor e (b) Diagrama de bandas de energia na estrutura MOS - não há encurvamento das bandas de energia.

(ii) Região de depleção: para uma tensão no eletrodo superior maior que a tensão de banda plana ($V_G > V_{FB}$), ocorre um deslocamento dos portadores majoritários (lacunas) da superfície do substrato, expondo os íons das impurezas aceitadoras (cargas negativas). Assim, forma-se uma região de depleção de portadores na superfície, com largura W_d , constituída pelos íons aceitadores, que compensa o campo elétrico aplicado (Figura B.5 (a)). Na condição de depleção, ocorre a aproximação do nível de Fermi em direção ao meio da banda proibida do semicondutor e o encurvamento de bandas, como é esquematizado na Figura B.5 (b). Ressalta-se que a largura W_d é proporcional ao potencial de superfície ψ_s (V_G), que está relacionado com o encurvamento das bandas, ou seja, é função da tensão V_G aplicada na eletrodo superior. W_d é dado por [51]:

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

Onde:

ϵ_{si} – Coeficiente de permissividade elétrica do silício;

q – Carga do elétron;

$N_{A,D}$ – Concentração de dopantes aceitadores ou doadores no silício.

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

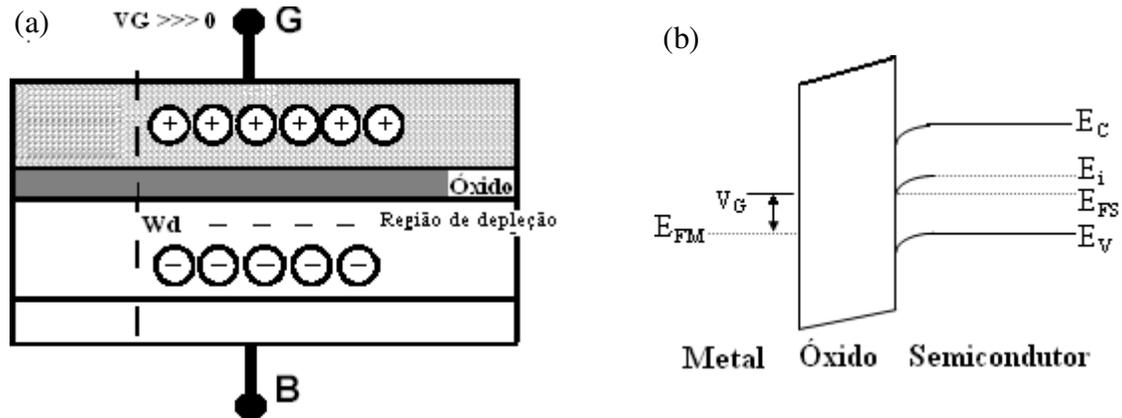


Figura B.5: (a) Esquematização da região de depleção no capacitor e (b) Diagrama de bandas do silício, com o encurvamento dos níveis E_c , E_v e E_i .

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

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

Onde:

$C_t(V_G)$ – Capacitância total da estrutura MOS;

C_{ox} – Capacitância do óxido (Equação B.1);

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

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

Onde:

ϵ_{si} – Constante dielétrica do silício.

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

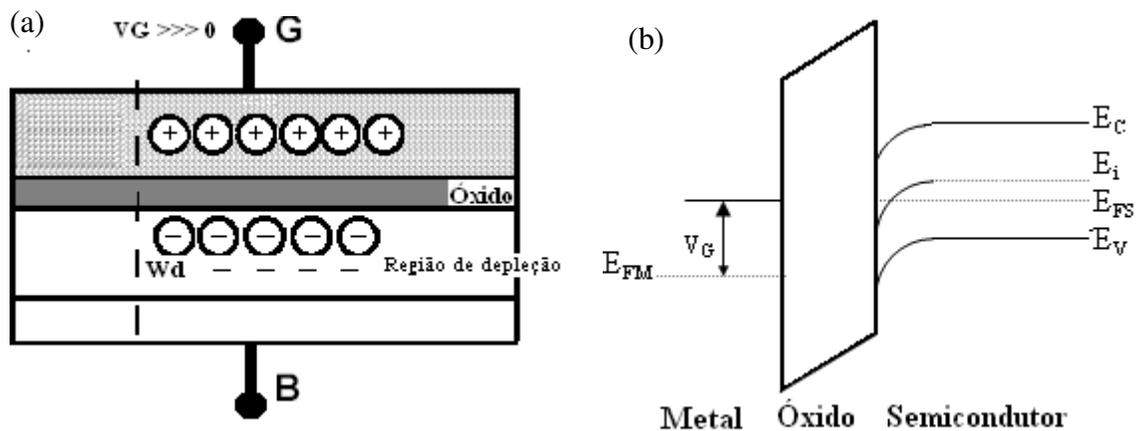


Figura B.6: (a) Esquematização da região de inversão forte no capacitor e (b) Diagrama de bandas de energia com os encurvamentos dos níveis de energia E_c , E_v e E_i .

O valor da capacitância da estrutura MOS, em condição de inversão, é função da frequência do sinal ac de polarização aplicado no eletrodo superior [43]. Para as medidas C-V em baixa frequência, tipicamente entre 5 a 100 Hz, o período de um sinal ac é muito maior que o tempo de resposta dos portadores minoritários. Então, quando formada a camada de inversão, ocorre a geração de par elétron-lacuna suficiente para compensar o sinal aplicado, ou seja, os elétrons (portadores minoritários) em alta concentração acompanham o sinal ac de baixa frequência, mantendo-se um estado de equilíbrio. Assim, a capacitância total para a condição de inversão torna-se igual a C_{ox} (Equação B.1).

Para medidas C-V em alta frequência (> 1 kHz), em condições de acumulação e depleção, há portadores majoritários em concentração suficiente para responder a um sinal ac deste tipo. Mas, na inversão, a capacitância é determinada pelo tempo de resposta dos portadores minoritários. Para um sinal de polarização em alta frequência, há um atraso dos portadores minoritários em relação a este sinal ac, ou seja, estes portadores não são gerados em taxa alta suficiente para compensar o sinal aplicado no eletrodo superior. Ocorre a modulação da camada de depleção de largura máxima e constante. Na condição de inversão forte, portanto, a capacitância total da estrutura MOS torna-se mínima:

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

Onde:

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

W_{dmax} – Largura máxima da camada de depleção;

C_{ox} – Capacitância no óxido;

ϵ_{si} – Constante dielétrica do silício.

Numa estrutura MOS não ideal, há a presença de cargas no óxido e na interface Si/SiO₂, e as funções trabalho do metal e do semiconductor são diferentes. Isto provoca um deslocamento da

curva C-V da estrutura MOS real em relação à ideal [47], pois a diferença de potencial entre os eletrodos do capacitor MOS (V_G) depende diretamente da diferença das funções trabalho (Ψ_{MS}), da tensão no óxido (V_{ox}), que é relacionada com as cargas efetivas no óxido Q_o , e do potencial de superfície ψ_s :

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

Desta maneira, verifica-se um deslocamento no eixo da tensão (de $V_{FB} = 0$ para $V_{FB} = V_G$) da curva C-V experimental (real) em relação à teórica (ideal) (Figura B.9). A técnica C-V permite determinar importantes propriedades elétricas das estruturas MOS, através de comparação das curvas experimentais e teóricas. Diferentes procedimentos de medidas e métodos (recursivo, gráficos e de deslocamentos de curvas C-V) são utilizados para determinar estas propriedades, como: capacitância de banda plana (C_{fb}), tensão de banda-plana (V_{FB}), largura da camada de depleção (W_d), espessura do óxido (t_{ox}), concentração efetiva de dopantes eletricamente ativos ($N_{A,D}$, A - para dopantes aceitadores de elétrons e D - para dopantes doadores de elétrons), densidade de carga efetiva no óxido (Q_o), densidade de cargas capturadas na interface (Q_{it}), densidade de cargas móveis (Q_m), densidade de cargas fixas (Q_f) e densidade de cargas capturadas (Q_{ot}) no óxido [52].

(a) Para um capacitor MOS ideal, a Equação B.6 torna-se:

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

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

(b) Para um capacitor MOS real:

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

Onde:

C_{ox} é dado pela Equação B.1;

A – Área do dispositivo;

Q_o – Carga efetiva no óxido.

Para condição de banda plana:

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

Da expressão B.7, tem-se que:

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

B.2.1 – Cargas no Óxido de Silício [53-57]

Há quatro tipos de cargas que normalmente são observadas na estrutura do SiO_2 e na interface SiO_2/Si como mostrado na Figura B.7 [52]: cargas móveis, cargas capturadas no óxido, cargas fixas e cargas capturadas na interface. A carga efetiva Q_o no óxido compreende estes quatro tipos de cargas. A presença delas no óxido ou na interface óxido/semicondutor ajuda a diminuir a integridade do filme isolante e aumenta a instabilidade do comportamento dos dispositivos MOS, gera ruídos, aumenta as correntes de fuga das junções e da superfície, diminui a tensão de ruptura dielétrica, altera o potencial de superfície ψ_s , afeta a tensão de limiar V_t . Níveis aceitáveis de densidade de carga efetiva no óxido em circuitos ULSI são da ordem de 10^{10} cm^{-2} .

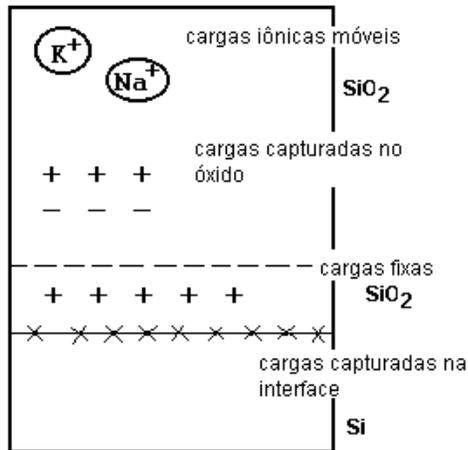


Figura B.7 - Cargas no Silício Termicamente Oxidado [25, 53].

B.2.1.1 – Q_m – Cargas Móveis

As cargas móveis Q_m são associadas a contaminação do óxido de silício por íons dos metais alcalinos Na⁺, K⁺ e Li⁺ e íons H⁺ e H₃O⁺. Estes íons são móveis no óxido sob efeito de campo elétrico a temperaturas T ≥ temperatura ambiente. Alteram o potencial de superfície ψ_s e provocam instabilidade das características elétricas dos dispositivos MOS.

As cargas móveis Q_m, principalmente os íons de sódio Na⁺, podem incorporar-se ao óxido de silício nos processos de evaporação, oxidação térmica, recozimento térmico, aplicação de fotorresiste e em qualquer etapa da fabricação, em que se utiliza o manuseio das lâminas. A contaminação do óxido por cargas móveis pode ser reduzida para níveis aceitáveis da ordem de 10¹⁰ cm⁻², através da utilização de:

- tubos e borbulhadores de quartzo com alta pureza;
- oxidação seca ou em ambiente clorado, com recozimento pós-oxidação para obtenção de óxido de eletrodo superior;
- oxidação pirogênica ao invés da úmida (em ambiente com H₂O) para obtenção de óxido de campo;
- limpeza do tubo de quartzo do forno de processamento térmico em ambiente clorado em altas temperaturas, antes da oxidação;

- óxido de silício dopado com fósforo (passivação com fósforosilicato);
- reagentes, nas etapas químicas, com baixos níveis de Na^+ ;
- água D.I. 18 M Ω para último banho de cada etapa química;
- evaporação com alumínio de alta pureza;
- filamentos para evaporação livres de Na^+ ;
- evaporação por canhão de elétrons ou por “sputtering” ao invés de evaporação térmica;
- luvas, máscaras e roupas adequadas para manuseio geral das lâminas;
- processo automático de transporte das lâminas.

B.2.1.2 – Q_{it} – Cargas Capturadas na Interface SiO_2/Si

Por localizar-se na interface entre o SiO_2 (material amorfo) e o Si (material cristalino), as cargas capturadas na interface Q_{it} ocorrem devido aos defeitos de posicionamento atômico de uma estrutura silício-oxigênio (Si parcialmente oxidado ou Si não saturado) e a presença de impurezas metálicas. Estados quânticos de energia são introduzidos na banda proibida do silício por estas cargas Q_{it} , permitindo uma maior facilidade de comunicação elétrica entre as bandas de valência e condução do silício. Conforme o potencial de superfície, esta facilidade de comunicação elétrica permite variar o estado da carga Q_{it} capturando (carregando) ou emitindo (descarregando) portadores [25]. Portanto, estas cargas são positivas ou negativas.

A presença de Q_{it} na interface SiO_2/Si depende de vários parâmetros das etapas de fabricação dos dispositivos MOS [58], tais como: (orientação cristalográfica dos substratos de silício), que determina a densidade relativa de ligações na interface, sendo $Q_{it}(111) > Q_{it}(110) > Q_{it}(100)$; temperatura de oxidação; ambiente de oxidação (Q_{it} de ambiente de $\text{H}_2\text{O} > Q_{it}$ de ambiente de O_2); recozimento pós-oxidação em N_2 em alta temperatura por tempo prolongado; contaminação por impurezas interfaciais (em ambientes de difusão, oxidação e implantação); recozimento a baixa temperatura em ambientes sem a presença de hidrogênio; e processos radioativos (litografia por feixe de elétrons, raio-X e UV, evaporação por feixe de elétrons, implantação iônica, plasma e “sputtering”) que quebram ligações atômicas.

A neutralização efetiva das cargas Q_{it} é executada por processos de recozimento pós-metalização (sinterização) em baixa temperatura (aproximadamente 450°C) em ambientes com a presença de hidrogênio [25]. O hidrogênio reduz a presença de Q_{it} pois satura as ligações dos átomos de oxigênio e de silício e remove os defeitos estruturais na interface SiO_2/Si . A unidade de densidade de cargas capturadas na interface D_{it} é normalmente representada por número de cargas/ $\text{cm}^2\text{-eV}$ e valores da ordem de $10^{10}/\text{cm}^2\text{-eV}$ são aceitáveis para tecnologia ULSI.

B.2.1.3 – Q_f – Cargas Fixas

As cargas fixas Q_f localizam-se na camada do óxido a menos de 2,5 nm da interface SiO_2/Si , que é a região de óxido tensionado (óxido não-estequiométrico, com composição do tipo SiO_x). As cargas fixas Q_f não se comunicam eletricamente entre as bandas de valência e condução do silício (não há troca de portadores com o semiconductor) e mantêm seu estado de carga (são cargas positivas).

A presença de Q_f no óxido depende de vários parâmetros, que são: a orientação cristalina dos substratos de silício ($Q_f(111) > Q_f(110) > Q_f(100)$), o ambiente de oxidação (seco ou úmido), a temperatura de oxidação, as condições de resfriamento dos substratos de silício após a oxidação e a pressão de O_2 no ambiente de oxidação [25].

B.2.1.4 – Q_{ot} – Cargas Capturadas no Óxido

As cargas capturadas no óxido Q_{ot} localizam-se por todo o volume do filme de SiO_2 e são lacunas ou elétrons em armadilhas (“traps”) no corpo do óxido. Estas armadilhas são impurezas e ligações atômicas quebradas (provocadas por tensões e defeitos no óxido). Normalmente são neutras, mas tornam-se carregadas quando elétrons ou lacunas são introduzidos no óxido por: tunelamento de portadores do substrato de silício ou do eletrodo superior (pode ocorrer para dispositivos MOS com óxidos de eletrodo superior ultra-finos); injeção de portadores por avalanche (pode ocorrer quando há grande diferença de potencial entre as várias regiões de um dispositivo em operação, provocando a aceleração de portadores por avalanche para dentro do

óxido); e exposição a radiação ionizante (com energia $> 8,8$ eV(energia da banda proibida (“*gap*”) do SiO_2)) [25]. Além disso, as cargas capturadas no óxido Q_{ot} não variam com a polarização de eletrodo superior, como ocorre com as cargas capturadas na interface.

Recozimentos em ambiente com hidrogênio em aproximadamente 450°C são eficazes na minimização das cargas Q_{ot} .

B.3 – Determinação da Resistência Série (R_s)

No modelo paralelo de medição, onde a capacitância e a condutância são medidas simultaneamente, é possível haver distorções no valor real de capacitância máxima, extraída da curva C-V, que pode dar uma informação errada da espessura do isolante, como mostra a Figura B.8. Este efeito é causado devido ao elevado valor da resistência série [25, 26].

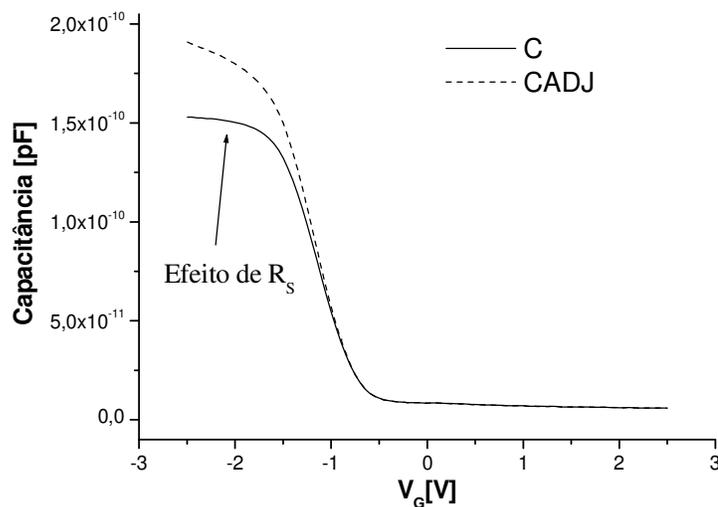


Figura B.8: Efeito da resistência série (R_s), onde C é a capacitância medida e CADJ a capacitância ajustada [26].

As possíveis fontes de resistência série num capacitor MOS são:

- o contato entre a ponta de prova e o eletrodo de porta;
- o contato das costas da lâmina com o pedestal de apoio;

- um filme contaminante entre as costas da lâmina e o pedestal;
- a desuniformidade da dopagem no substrato de silício.

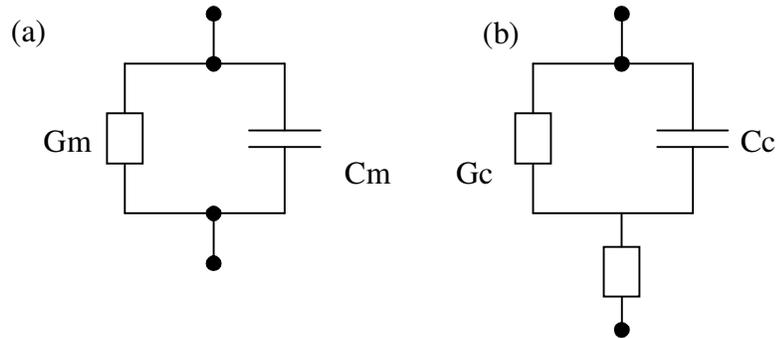


Figura B.9: Modelo de medição paralelo em (a) G_m -condutância medida, C_m -capacitância medida e modelo incluindo R_s e (b) G_c -condutância corrigida e capacitância corrigida [26].

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

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

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

Onde:

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

f = Frequência utilizada na medida C-V

$C_m a$ = Capacitância medida na região de acumulação

$G_m a$ = Condutância medida na região de acumulação

C_c = Capacitância corrigida

Com as medidas de capacitância ($C_m a$) e condutância ($G_m a$) na região de acumulação, pode-se calcular a resistência série (R_s) em B.9. A partir da resistência série, é possível corrigir a

curva C-V experimental, utilizando a fórmula de correção para os pontos de capacitância em função da tensão na porta (V_G), da equação B.10.

B.4 – Determinação da Densidade de Cargas Efetivas na Estrutura SiO_2/Si .

Na estrutura MOS real ocorre a presença de cargas no óxido e na interface SiO_2/Si , o que causa um deslocamento no eixo da tensão (de $V_{FB} = 0$ para $V_{FB} = V_G$) da curva C-V experimental (real) em relação a teórica (ideal) (Figura B.9.1). A neutralidade global de cargas na estrutura MOS é alcançada pela presença de uma carga imagem no semiconductor ou no metal correspondente às cargas no óxido e na interface SiO_2/Si . Define-se como densidade de cargas efetivas no óxido Q_o/q , a densidade da carga imagem induzida no semiconductor [25, 26]. Portanto, pode-se assumir que a carga efetiva Q_o no óxido compreende os quatro tipos de cargas apresentados.

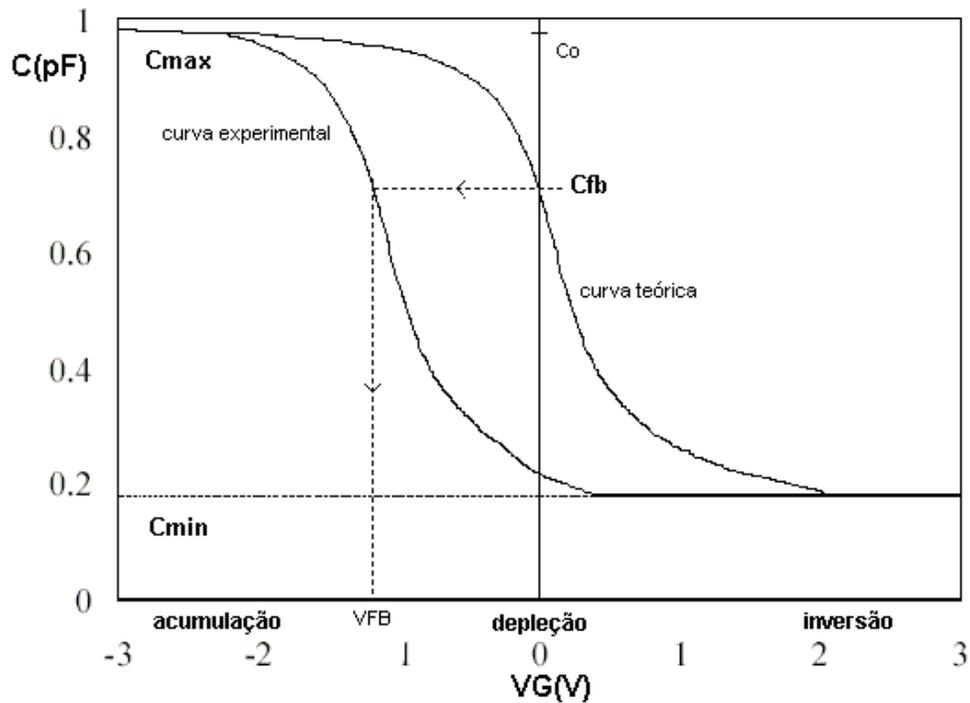


Figura B.9.1: Deslocamento no eixo da tensão (de $V_{FB} = 0$ para $V_{FB} = V_G$) da curva C-V experimental (real) em relação a teórica (ideal) [25].

B.4.1 – Procedimento – Determinação de Q_o/q .

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

B.4.1.1 – Método Recursivo de Obtenção de Q_o/q [59].

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

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

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

Onde:

C_{ox} – Capacitância no óxido = C_{max} -capacitância máxima na condição de acumulação ou

C_c =capacitância máxima corrigida pelo efeito de resistência série (B.10);

ϵ_o – Permissividade no vácuo - $\epsilon_o = 8.854 \times 10^{-14}$ F/cm;

ϵ_{ox} – Permissividade elétrica do óxido;

t_{ox} – Espessura do óxido;

A – Área do eletrodo superior do capacitor MOS.

• Da expressão B.5, obtém-se a largura da camada de depleção W_d :

$$W_d = [(C_{\max}/C_{\min}) - 1] \cdot (\epsilon_{Si} \cdot \epsilon_0 \cdot A) / C_{ox} \quad (B.12)$$

Onde:

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

ϵ_{Si} – Constante dielétrica do silício - $\epsilon_{Si} = 11,9$.

• Da equação B.2 obtém-se a concentração de dopantes aceitadores ou doadores no silício

$N_{A,D}$:

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

Onde:

ϵ_{Si} – constante dielétrica do silício;

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

W_d - largura da camada de depleção;

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

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

Onde:

(kT/q) – Energia Térmica (300 K) = 0.0258 V;

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

n_i - concentração de portadores intrínseco no silício - $n_i = 1.45 \times 10^{10} / \text{cm}^3$.

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

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

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

$$N_{A,D} = \{ [(4 \cdot \epsilon_{si} \cdot \epsilon_0 \cdot kT) / q] \cdot \ln[N_{A,D}^* / n_i] \} / q \cdot W_d^2 \quad (\text{B.15})$$

Onde:

ϵ_{si} – Coeficiente de permissividade elétrica do silício;

q – Carga do elétron - $q = 1,602 \times 10^{-19}$ C;

W_d – Largura da camada de depleção;

(kT/q) – Energia térmica (300 K) = 0,0258 V;

$N_{A,D}^*$ - Concentração de dopantes obtida recursivamente;

n_i – Concentração de portadores intrínseco no silício - $n_i = 1,45 \times 10^{10} / \text{cm}^3$.

• O valor de $N_{A,D}^*$ é substituído na expressão da capacitância de banda-plana C_{FB} , dada por [71]:

$$C_{FB} = (\epsilon_0 \cdot \epsilon_{ox} \cdot A) / \{ t_{ox} + (\epsilon_{ox} / \epsilon_{si}) \cdot [(kT/q) \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_{si} / (q \cdot N_{A,D})]^{1/2} \} \quad (\text{B.16})$$

Onde:

t_{ox} – Espessura do óxido;

ϵ_{ox} – Permissividade do óxido;

A – Área do eletrodo superior do capacitor MOS

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

(kT/q) – Energia térmica (300 K) = 0,0258 V;

$N_{A,D}^*$ - Concentração de dopantes obtida recursivamente;

n_i – Concentração de portadores intrínseco no silício – $n_i = 1,45 \times 10^{10} / \text{cm}^3$.

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

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

que é similar a expressão (B.8),

Onde:

C_{ox} – Capacitância no óxido = C_{max} – Capacitância máxima para condição de acumulação;

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

A – área do eletrodo superior do capacitor MOS;

e $\phi_{MS} = \phi_M - \phi_S$ - diferença entre as funções trabalho do metal e do semiconductor; com $\phi_S = -\phi_F$ e para diferentes eletrodos de porta : Al $\Rightarrow \phi_M = -0.6 \text{ V}$

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

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

B.5 – Cálculo de Erro do Instrumento

Uma influência da medida C-V extraído do equipamento (Keithley) é a precisão do equipamento quanto á medida, pois para filmes ultrafinos temos que ter em consideração essa abordagem. Podemos checar essa precisão, através do fator de dissipação (D) [60], onde leva-se em conta as medidas G_m e C_m que são medidas de condutância (média), capacitância (média) e da frequência (f), temos na Equação B.18

$$D = \frac{Gm}{2\pi \cdot f \cdot Cm} \quad (\text{B.18})$$

Para as medidas C-V feitas nesta tese, a frequência utilizada para cálculo foi de 1MHz. Para sabermos o erro do instrumento através dos valores obtidos do fator de dissipação temos a equação B.19, onde tivemos erros abaixo de 0,5%.

$$\% \text{ erro } 0.1 \sqrt{1 + D^2} \quad (\text{B.19})$$

Anexo C

Elipsometria [61]

C.1 – Introdução

A elipsometria é uma técnica utilizada para determinar o índice de refração, o coeficiente de absorção e a espessura de um filme transparente de uma ou mais camadas e de um ou mais materiais sobre um substrato a partir da mudança das características de polarização da luz refletida por sua superfície [62].

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

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

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

C.2 – Formulação Matemática

C.2.1 – Princípios Físicos

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

C.2.2 – Teoria Macroscópica (Equações Gerais)

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

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

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

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

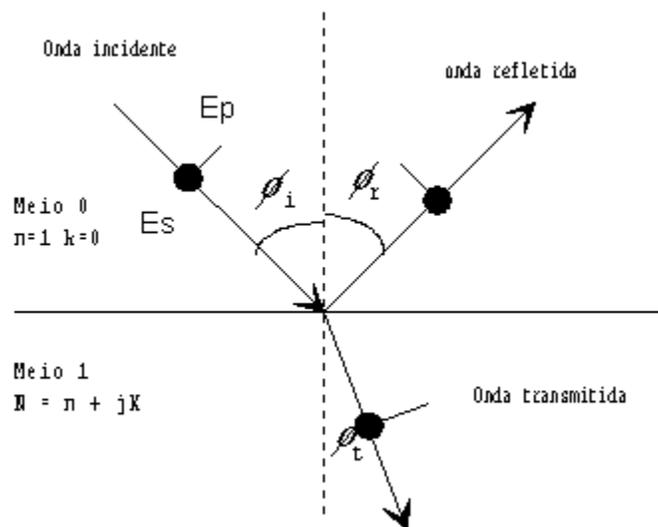


Figura C.1 – Ondas eletromagnéticas incidente, refletida e transmitida na superfície do material. A onda s está polarizada perpendicularmente ao plano da página [62].

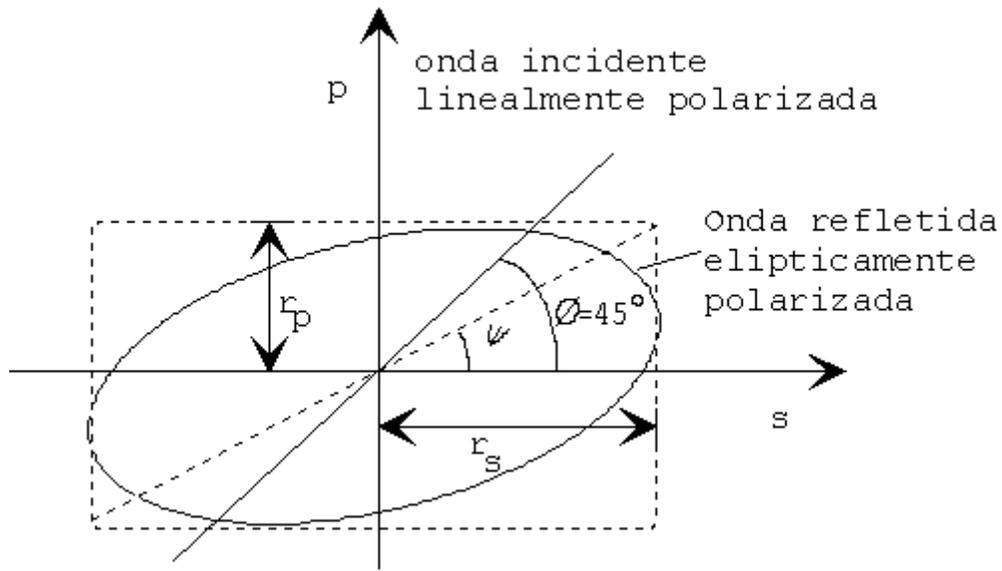


Figura C.2 – Onda incidente linearmente polarizada e onda refletida elipticamente polarizada [58].

A elipsometria é a espectrometria de polarização, pois mede a mudança na polarização da luz refletida de uma superfície. Geralmente, define-se o ângulo $\phi = 45^\circ$ entre s e p para a luz incidente linearmente polarizada, assim as amplitudes de s e p do campo incidente são iguais e estão em fase.

O vetor campo elétrico da luz refletida em geral traça uma elipse (Figura C.2), onde a orientação e as dimensões do eixo maior e menor dependem da razão ρ entre os valores de r_p e r_s , e da diferença de fase relativa Δ entre as duas ondas. Assim ρ , é dado por:

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

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

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

C.2.3 – Sistemas de Três Fases (Substrato Coberto Por Um Filme)

Para o caso de uma amostra com uma estrutura ar (meio 0)/filme (meio1)/substrato (meio 2), os coeficientes complexos de Fresnel são definidos considerando-se a contribuição das reflexões da camada inferior (substrato) e a mudança de fase múltipla que ocorre (Figura C.3), assim [63]:

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

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

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

$$\beta = 2\pi(d/\lambda)\{N_{12} - N_0 \sin^2(\phi_1)\} \quad (C.7)$$

sendo N_0 , N_1 , e N_2 os índices de refração complexos do meio, do filme e do substrato respectivamente. ϕ_0 é o ângulo de incidência na superfície e ϕ_1 e ϕ_2 são os ângulos de refração do meio 0 para o meio 1 e do meio 1 para o meio 2, respectivamente β representa a diferença de fase gerada pelas diversas reflexões nas interfaces do filme, sendo função do ângulo de incidência ϕ_0 , da espessura d do filme, do índice de refração N_1 do filme e do comprimento de onda no vácuo da luz incidente λ . Para o caso do sistema ar-filme (não absorvente) considera-se o coeficiente de extinção do ar e do filme igual a zero. Isto facilita o tratamento das equações acima, o que permite obter uma solução analítica das equações elipsométricas com as constantes ópticas em função de r .

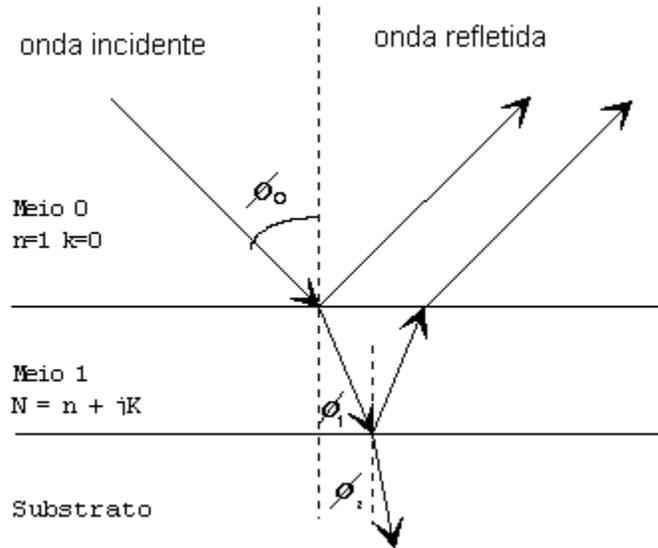


Figura C.3 – Substrato coberto por um filme [26]

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

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

cuja incógnita é a variável d contida em β . Explicitando-se a espessura d , tem-se:

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

Anexo D

FTIR (Espectroscopia de Emissão Infravermelho) [4]

D.1 – Introdução

A espectrometria FTIR é uma técnica que permite analisar as ligações químicas existentes em uma amostra. As ligações dos átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração, que variam de acordo com a estrutura, a composição e o modo de vibração [25, 64].

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

A modulação do comprimento de onda da radiação de infra-vermelho com a frequência característica senoidal correspondente às sucessivas interferências construtivas e destrutivas é analisada pelo detector, que utilizando-se de um programa do computador acoplado ao equipamento, estabelece automaticamente a transformada de Fourier do espectro. Por isso, a técnica é denominada espectrometria FTIR [25, 64].

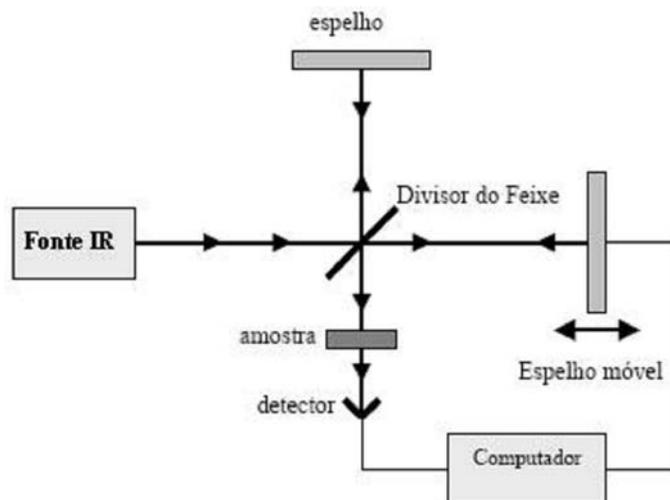


Figura D.1- Esquema do Interferômetro de Michelson [25, 64].

D.2 – Absorção da Radiação IR [64]

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

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

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

D.3 – Modos de Vibração de *Stretching*, *Bending* e *Rocking* [43]

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



Figura D.2: (a) estiramento simétrico e (b) estiramento assimétrico

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

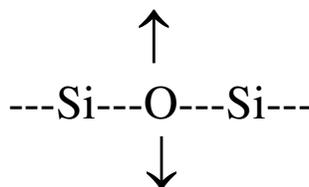


Figura D.3: Vibração de deformação no eixo.

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

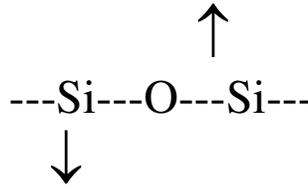


Figura D.4: Vibração da flexão no plano.

D.4 – Aplicação da Técnica em Filmes Isolantes de Óxido de Silício

A Figura D.5 mostra um exemplo de um típico espectro FTIR do óxido de silício. Este espectro foi obtido por um espectrômetro automático modelo BIO-RAD FTS-40, com fonte de laser de He-Ne. Esse equipamento permite que as medidas sejam executadas em uma câmara com ambiente inerte (nitrogênio), minimizando-se a detecção de ligações das moléculas de H₂O e de CO₂ presentes no meio ambiente (ar) [43].

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

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

Os espectros FTIR (Figura D.5) de óxidos térmicos de silício (SiO₂) apresentam três picos principais de absorção em torno de 1075 cm⁻¹, 810 cm⁻¹ e 450 cm⁻¹, que correspondem aos modos de vibração *stretching*, *bending* e *rocking* [25, 43].

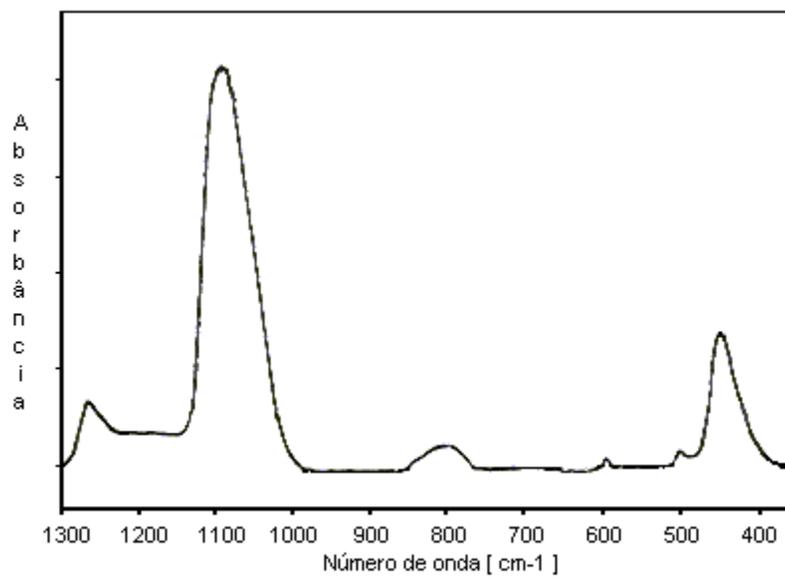


Figura D.5: Espectro FTIR do SiO₂.

Anexo E

OES (Espectroscopia por Emissão Óptica)

[65]

E.1 – Introdução

A espectroscopia por emissão óptica (OES – *Optical Emission Spectroscopy*) é um dos principais equipamentos utilizados para caracterização de plasma. Diferentemente das sondas eletrostáticas, este diagnóstico não é intrusivo, isto é, não perturba o plasma em estudo. Como equipamento, é necessário um espectrômetro, para dispersar a radiação em diferentes comprimentos de onda, e também um detector de luz. Neste trabalho, utilizamos um espectrômetro da *Jobin-Yvon Sofie* do tipo *Czerney-Turner* para obter um espectro entre 250 e 650 nm. Neste equipamento, a luz é colimada por uma fenda de entrada. Uma rede de difração de 1800 ranhuras/mm dispersa a radiação, que é então detectada por uma fotomultiplicadora.

As emissões que podemos detectar com o espectrômetro são causadas pelo decaimento radioativo de elétrons que estavam em níveis excitados de átomos, íons ou moléculas do plasma. Esse processo de decaimento geralmente não depende das características do plasma, mas sim, apenas da probabilidade (dada pela mecânica quântica), de um elétron em um estado excitado decair para um nível inferior. Por outro lado, o processo de excitação é dependente das características do plasma, como densidade e temperatura dos elétrons, além de sua composição.

Quanto maior a taxa de desexcitação de um estado excitado, maior será a intensidade de uma emissão originária desse estado. Do mesmo modo, quanto maior a taxa de excitação, maior será a população desse nível excitado, e assim, maior será a intensidade da linha de emissão.

E.2 – Análise do Plasma

Pela medida da intensidade absoluta de uma emissão, alguns parâmetros do plasma podem ser calculados, ou de maneira mais simples, comparando a razão das intensidades de duas emissões distintas.

As melhores emissões que podemos utilizar como referência para essa razão são as linhas de emissão do Ar, uma vez que este é um gás nobre e, portanto, a sua densidade praticamente não muda com as condições do plasma (pois é um gás que não reage com os outros). No entanto, mesmo para o Ar, diferentes processos de excitação podem influenciar a população dos estados excitados.

A excitação mais simples ocorre a partir da colisão de elétrons com um átomo ou molécula, excitando um elétron de seu estado fundamental para outro de mais alta energia. Esse processo é conhecido como excitação direta. Uma linha emitida de um estado por excitação direta terá a intensidade I dada por [66]:

$$I = n_e n_a X(T_e) A \quad (\text{E.1})$$

Onde n_a é a densidade do átomo ou molécula, n_e a densidade de elétrons do plasma, $X(T_e)$ o coeficiente de excitação (dependente da temperatura dos elétrons) e A é a probabilidade de transição (independente do plasma, que pode ser encontrada em diferentes referências).

Se medirmos a razão de duas emissões do mesmo elemento (por exemplo, Ar), vindas de diferentes níveis excitados, o coeficiente de excitação não será igual (devido à diferente energia de excitação), mas o valor de n_a será o mesmo. Assim, a razão dessas duas linhas será dada por:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 X_1(T_e)}{A_2 X_2(T_e)} \quad (\text{E.2})$$

Como os valores de $X(T_e)$ podem ser encontrados em referências, essa razão permite descobrir o valor da temperatura eletrônica.

Podemos ainda comparar a intensidade de emissões de diferentes átomos ou moléculas do plasma. Se os estados excitados de cada emissão tiverem aproximadamente a mesma energia, o coeficiente de excitação $X(T_e)$ deve ser aproximadamente igual para ambas emissões. Assim, a razão dessas emissões será dada por:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 n_{a1}}{A_2 n_{a2}} \quad (\text{E.3})$$

A partir dessa razão, podemos calcular para diferentes condições de processos de deposição, a mudança da densidade de um átomo ou molécula em relação à linha de Ar .

Anexo F

AFM (Microscopia de
Força Atômica) [69,
70]

F.1 – Introdução

A microscopia de força atômico (*Atomic Force Microscope* - AFM) possibilita observar a rugosidade e a superfície da amostra, mesmo que em pequenas áreas, assim como topografias tridimensionais com alta resolução lateral e vertical.

O princípio básico de funcionamento do AFM consiste em um sensor de força que usualmente é formado por uma ou mais microalavancas (*cantilevers*) oscilantes de silício ou nitreto de silício, com dimensões de 100 a 500 μm de comprimento e 0,5 a 5 μm de espessura. Uma fina ponta, localizada na extremidade da microalavanca, percorre a amostra, sofrendo deflexões devido a forças entre a ponta e a superfície do filme. Um detector mede essas deflexões, ou a amostra se desloca em relação à ponta, que permanece fixa. A medida das deflexões sofridas pela alavanca geram o mapa da topografia da superfície. As áreas medidas podem variar de 100 μm a 1 μm , lembrando que quanto maior a área, maior o tempo de medida e maior o desgaste da ponta.

Várias forças contribuem para que ocorra a deflexão. A mais comum associada à técnica de AFM é a força de *van der Waals*. Como esta força interatômica depende da distância entre a ponta e a superfície da amostra, existem duas técnicas para obter a topografia de uma superfície:

- Modo de Contato: Como já foi mencionado a força dominante na técnica de AFM é a força de *van der Waals*. À medida que os átomos se aproximam, eles se atraem mutuamente. Essa força de atração aumenta até que os átomos ficam próximos o suficiente para que comece a repulsão eletrostática entre os elétrons das camadas mais externas dos átomos. Essa repulsão se faz mais intensa à medida que a separação entre os átomos diminui. A força de *van der Waals* se faz positiva (repulsiva) quando a distância entre os átomos atinge um valor limite (da ordem de duas vezes o raio atômico). No modo de contato na técnica de AFM, conhecido também como modo repulsivo, o sistema se encontra próximo da configuração de equilíbrio e, portanto, a força entre a ponta e a superfície é praticamente zero. Se uma força é aplicada para aproximar ainda mais a ponta à superfície da amostra, podem acontecer deformações elásticas que provoquem a ruptura da ponta ou a transferência de material entre a ponta e a amostra, formando sulcos na superfície do filme.

- Modo de Não Contato: No modo de não contato a interação entre a ponta e a amostra acontece no regime atrativo da força de *van der Waals*. Para poder obter medidas nessa região a alavanca é forçada a oscilar a uma frequência próxima da frequência de ressonância. O princípio de detecção nesse modo pode ser entendido em termos do modelo de gradiente de força. Segundo esse modelo, em primeira aproximação, a frequência de ressonância da alavanca f é função do gradiente de força $F(z)$ devida à amostra, segundo a seguinte relação:

$$f = f_0(1-F(z)/k_0)^{1/2} \text{ (F.1)}$$

Onde k_0 é a constante de mola da alavanca (que pode variar entre 1 – 50 N/m), z é a distância entre a ponta e a superfície da amostra e f_0 é uma constante de proporcionalidade. Portanto, mudanças na frequência de ressonância da alavanca podem ser usadas como medidas de câmbios no gradiente de força, o qual reflete mudanças na separação entre a amostra e a ponta, ou em outras palavras, reflete a topografia da superfície da amostra. No modo de não contato, o sistema, ao mesmo tempo em que monitora ou a amplitude A ou a frequência de ressonância da alavanca, as mantém constantes aproximando ou afastando a amostra da ponta.

Para superfícies rígidas, o método utilizado é indistinto, pois as duas técnicas fornecem imagens bastante semelhantes.

Depois de realizada as medidas, é possível adquirir alguns parâmetros tais como imagens tridimensionais e valores de rugosidade RMS (*Root Mean Square Roughness*), com o auxílio de um *software* de manipulação *Processing And Database Analysis*.