

PETER JÜRGEN TATSCH

Engenheiro Eletricista - Escola Politécnica - USP

Mestre em Engenharia Elétrica - FEE-UNICAMP

ESTUDO DA VIABILIDADE DA OXIDAÇÃO DO
SILÍCIO POR PLASMA EM REATOR PLANAR

Dissertação apresentáda à Faculdade de Engenharia
Elétrica da UNICAMP como requisito parcial para a
obtenção do título de "Doutor em Engenharia Elé
trica"

Orientador: Prof. Dr. Edmundo da Silva Braga

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Elétrica
Departamento de Eletrônica e Microeletrônica
Laboratório de Eletrônica e Dispositivos

Maio 1988

*Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por
Peter Jürgen Tatsch e aprovada pela Comissão Julgadora em
24 de maio de 1988.*



Este trabalho contou com o apoio financeiro das seguintes entidades:

FINEP - Financiadora de Estudos e Projetos

CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

TELEBRÁS - Telecomunicações Brasileiras S/A

UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

A meus queridos, pais Frauke e Karl Hermann, e
esposa Dodô.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao meu orientador e amigo Prof. Braga, pela confiança em mim depositada ao me aceitar como orientado, pelo apoio e estímulo.

À minha dedicada companheira Dodô, pelo carinho, apoio, paciência e caprichados desenhos.

À Irene Chiqueto pela eficiência e esmero no trabalho datilográfico.

Ao "Chefe Branca", Sr. Oswaldo Barreto, e pessoal da Manutenção, e à toda equipe técnica e de apoio do LED, que direta ou indiretamente, trabalharam pela infraestrutura necessária para a realização deste trabalho.

Ao José Carlos de Sá pela execução das peças mecânicas do reator.

Ao meu filho, ou filha, a caminho, por ter intensificado o ritmo deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo da viabilidade da oxidação do silício por plasma, em reator planar, como processo de baixa temperatura para a fabricação de circuitos integrados.

No capítulo inicial coloca-se o contexto do trabalho assim como a sua proposição.

No segundo capítulo apresenta-se uma descrição concisa da fenomenologia e do modelamento atinentes ao plasma utilizados no desenvolvimento do trabalho.

No terceiro capítulo descreve-se sinteticamente a estrutura do sistema silício-dióxido de silício.

O quarto capítulo versa sobre o projeto do reator planar utilizado e sobre os procedimentos experimentais aplicados na preparação das amostras e na sua caracterização. As amostras foram oxidadas em plasmas de oxigênio e misturas de oxigênio e tetracloreto de carbono. O plasma foi analisado por espectrometria óptica e os filmes de óxido foram estudados através de medidas C-V de alta frequência, elipsometria e taxa de corrosão em reagentes P.

No último capítulo apresentam-se os resultados experimentais e sua análise. Obtiveram-se densidades efetivas de carga na faixa de 10^{11} cm^{-2} e taxas de oxidação entre $0,4$ nm min^{-1} e $1,3$ nm min^{-1} , fortemente dependentes das condições do plasma. As medidas de espectrometria óptica mostram que o oxigênio atômico é a espécie principal envolvida no mecanismo da oxidação.

SUMÁRIO

	Pág.
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	I.1
I.1. Considerações Gerais	I.1
I.2. Filmes de SiO_2	I.2
I.3. Oxidação por Plasma	I.3
I.4. Proposição do Trabalho	I.5
CAPÍTULO II - O PLASMA: ELEMENTOS	II.1
II.1. Introdução	II.1
II.2. Conceitos Gerais	II.1
II.3. Descargas Elétricas em Gases	II.4
II.3.1. Introdução	II.4
II.3.2. Descarga Elétrica Luminosa	II.7
II.3.2.1. Introdução	II.7
II.3.2.2. Processos Fundamentais em Plasmas	II.7
II.3.2.3. Descarga Luminosa em Potencial Constante	II.17
II.3.2.4. Descarga Luminosa em Potenciais Alternados	II.21
CAPÍTULO III - O SISTEMA SILÍCIO-DIÓXIDO DE SILÍCIO	III.1
III.1. Introdução	III.1
III.2. O Silício	III.1
III.3. O Dióxido de Silício	III.2
III.3.1. Carga Móvel no Óxido, Q_m	III.3
III.3.2. Carga Capturada no Óxido, Q_{ot}	III.3
III.4. A Interface Silício-Dióxido de Silício	III.4
III.4.1. Carga Capturada na Interface, Q_{it}	III.4
III.4.2. Carga Fixa no Óxido, Q_f	III.5

CAPÍTULO IV - EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS...	IV.1
IV.1. Projeto e Construção do Sistema de Plasma	IV.1
IV.1.1. Câmara de Reações	IV.1
IV.1.2. Equipamento de Vácuo	IV.6
IV.1.3. Sistema de Admissão de Gases	IV.6
IV.1.4. Fonte de Energia	IV.7
IV.1.5. Acoplador de Impedâncias	IV.8
IV.2. Preparação das Amostras	IV.8
IV.2.1. Caracterização dos Substratos	IV.8
IV.2.2. Limpeza	IV.8
IV.2.3. Oxidação	IV.10
IV.2.4. Deposição de Alumínio	IV.11
IV.3. Métodos de Caracterização e Condições de Medidas ...	IV.11
IV.3.1. Potência nos Eletrodos e Potencial do Plasma	IV.11
IV.3.2. Espectrometria Óptica	IV.13
IV.3.3. Elipsometria	IV.14
IV.3.4. Taxa de Corrosão	IV.14
IV.3.5. Medidas C-V em Alta Freqüência	IV.15
IV.3.5.1. O Capacitor MOS Ideal	IV.15
IV.3.5.2. Roteiro para o Cálculo de Q_0 a Partir da Curva CxV de Alta Freqüência	IV.19
IV.3.5.3. Procedimento Experimental	IV.22
 CAPÍTULO V - RESULTADOS, ANÁLISE E CONCLUSÕES	 V.1
V.1. Potencial do Plasma	V.1
V.2. Espectrometria Óptica	V.1
V.3. Elipsometria	V.3
V.4. Taxa de Corrosão	V.18
V.5. Medidas C-V em Alta Freqüência	V.18
V.6. Análise dos Resultados	V.22
V.6.1. Mecanismo da Oxidação	V.23
V.6.2. Propriedades Físicas do Óxido	V.26
V.7. Conclusões	V.28

BIBLIOGRAFIA	B.1
DEFINIÇÃO DOS SÍMBOLOS UTILIZADOS	S.1

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1 Considerações Gerais

A evolução exponencial da produção e da complexidade dos circuitos integrados, cuja influência difunde-se direta ou in diretamente por todos os ramos das atividades humanas, é devida primordialmente ao desenvolvimento incessante dos vários proce sos constituintes da sua fabricação. Este desenvolvimento, que possibilita a contínua redução das dimensões dos dispositivos e a compactação dos circuitos, objetiva uma constante melhora do de sempenho dos circuitos integrados: maior velocidade de operação, menor consumo de potência e aumento da confiabilidade, com menor custo de produção.

No entanto, a adequada operação dos dispositivos tor na imperativa que a diminuição das áreas seja concomitante com a redução das dimensões verticais dos dispositivos.

Sob outro aspecto, a compactação e a redução das di menções aumenta a probabilidade da ocorrência de um defeito estru tural atômico na área ocupada por um dispositivo, assim como au menta o efeito desta imperfeição sobre o comportamento do disposi tivo, deteriorando o seu desempenho e limitando o rendimento da produção dos circuitos integrados.

Neste contexto, os processos convencionais de alta temperatura, em torno de 1000°C, como oxidação, epitaxia, deposição química da fase vapor (CVD) e tratamentos térmicos de camadas implantadas, tendem a se tornar incompatíveis com os requisitos geométricos e estruturais dos circuitos com alta densidade de in tegração. Isto decorre do fato de que todo processo de alta tem

peratura introduzido na sequência das etapas de fabricação dos circuitos provoca uma redistribuição das impurezas, aumentando a área efetiva dos dispositivos e impossibilitando a formação de junções rasas, já que o coeficiente de difusão dos dopantes varia exponencialmente com a temperatura. Por outro lado, os processos de alta temperatura introduzem e aumentam a densidade de defeitos estruturais ativados termicamente [1]. O desenvolvimento e a adoção de processos de fabricação de baixa temperatura torna-se, portanto, essencial e inevitável para a evolução da tecnologia dos circuitos integrados.

Destacado interesse, devido ao seu grande potencial de aplicação em baixas temperaturas e em alta resolução, despertam os processos que utilizam feixes eletrônicos, moleculares e iônicos, plasmas e fótons, focos de grande parte das atividades de pesquisa no campo da fabricação dos microcircuitos. Parte destes processos permitem o controle espacial do processamento físico-químico realizado, atuando em áreas específicas dos circuitos, sem alterar as propriedades das regiões contíguas, dispensando, portanto, o emprego de máscaras. Os processos com fótons encontram-se no estágio de pesquisa básica [2e3], enquanto que os processos com feixes eletrônicos, iônicos e moleculares, e os processos com plasmas, já se estabelecem imprescindivelmente na rotina de produção dos microcircuitos.

I.2 Filmes de SiO_2

A presença dominante do silício como substrato semiconductor na produção dos circuitos integrados deve-se, primordialmente, às excelentes propriedades passivantes do seu óxido.

As qualidades deste dielétrico desempenham um papel decisivo no sucesso da tecnologia planar e retardam a ampliação do uso de outros materiais com propriedades semicondutoras superiores às do silício na fabricação de circuitos integrados.

As aplicações dos filmes de dióxido de silício incluem mascaramento de dopagens, isolamento de conexões entre dispositivos, proteção de superfícies contra contaminações ambientais, dielétrico de porta em estruturas MOS e camadas antirefletoras de

dispositivos optoeletrônicos.

Filmes de dióxido de silício de alta qualidade são obtidos pela oxidação térmica do silício. A oxidação térmica se processa em elevada temperatura, no âmbito de 900°C a 1200°C, pela reação direta do silício com o gás oxidante; oxigênio ou vapor de água.

Todavia, a alta temperatura do processo de oxidação térmica pode comprometer a sua utilização na fabricação dos circuitos à medida que as dimensões mínimas dos dispositivos se esteleçam aquém de 1 μm . Os fatores que determinam esta limitação de uso pela alta temperatura são, além da difusão térmica das impurezas, a redistribuição de impurezas na superfície do silício na interface silício-óxido de silício devida ao fenômeno da segregação [4], a difusão de impurezas acentuada pela oxidação [5], a geração de defeitos cristalográficos no silício como falhas de empilhamento [5,6e7] e a oxidação lateral sob as máscaras de nitrato de silício, "bird's beak", na técnica de oxidação local do silício (LOCOS) [8]. Ademais, difusões anômalas de impurezas para dentro de óxidos de porta com espessuras menores que 50 nm, causadas pela alta temperatura, podem conectar o dreno e a fonte de dispositivos MOS, provocando um curto-circuito.

1.3 Oxidação por Plasma

Como alternativa promissora para o processo de oxidação térmica, adequada ao requisito da baixa temperatura coloca-se o processo de oxidação por plasma [9].

Desde o final dos anos 60, quando um plasma de oxigênio foi utilizado na remoção de filmes de fotorresiste [10], as aplicações de plasmas nos processos de fabricação dos circuitos integrados têm-se multiplicado, tanto na corrosão quanto na deposição de filmes [1]. A característica anisotrópica dos processos de corrosão de filmes por plasma tornou-os essenciais para a atual tecnologia das microestruturas [11].

Os primeiros trabalhos sobre a utilização do plasma de oxigênio na oxidação do silício datam do meado dos anos 60

|12e13|. Desde então vários equipamentos de oxidação por plasma têm sido descritos, utilizando vários métodos de descarga elétrica para a geração do plasma; em potencial constante |14e15|, em potencial alternado de RF |16e17| e potencial alternado de microondas |12,18e19|. O substrato de silício a ser oxidado é colocado próximo ou na região do plasma e é eventualmente aquecido.

Similarmente a outros processos de baixa temperatura, os filmes de SiO_2 obtidos pelo processo de oxidação por plasma têm sido inferiores, quanto às propriedades elétricas, aos filmes produzidos termicamente em temperaturas na ordem de 1000°C . Logo se fazem necessárias pesquisas visando o desenvolvimento de técnicas de oxidação por plasma que permitam a obtenção de filmes de melhor qualidade |9e20|.

Distinguem-se usualmente duas categorias de oxidação por plasma. Em uma delas, identificada como anodização por plasma, a amostra a ser oxidada é polarizada positivamente por meio de uma fonte contínua externa. Sob um certo aspecto a anodização por plasma pode ser comparada a uma anodização eletroquímica, com o substrato de silício funcionando como anodo e onde o plasma de oxigênio atua como eletrólito. Como catodo utiliza-se um metal não reativo com o plasma de oxigênio. A polarização acentua a difusão das partículas ionizadas pelo filme de óxido formado. A segunda categoria, efetuada sem polarização externa, é denominada oxidação por plasma.

A anodização por plasma têm sido a técnica mais intensamente investigada por apresentar taxas de oxidação consideravelmente altas; em torno de $1\ \mu\text{m h}^{-1}$, para temperaturas de substrato no âmbito de 600°C |12e16|, ou seja, equivalente à taxa obtida no processo térmico a 1200°C , com vapor de água |1|. No entanto, a corrosão dos eletrodos pelo plasma, no qual estão imersos, pode contaminar o filme de óxido e comprometer a sua qualidade |20e21|.

Por outro lado, a técnica de oxidação por plasma, tem sido por menos vezes objeto de investigação devido às baixas taxas de oxidação que apresenta, apesar dos melhores resultados em termos de qualidade do filme. No entanto, o seu potencial de utilização aumenta com o decréscimo das dimensões dos dispositivos e com a conseqüente diminuição da espessura dos filmes de óxido. A superioridade da técnica de oxidação por plasma sobre a anodiza

ção consiste no fato de se poder minimizar as fontes de contaminação dos filmes.

I.4 Proposição do Trabalho

Este trabalho tem como objetivo o estudo da viabilidade da oxidação do silício pela técnica de oxidação por plasma, utilizando um reator planar e descarga elétrica gasosa em RF. Para tal propõe-se:

- 1 - O desenvolvimento de um reator planar adequado à oxidação por plasma.
- 2 - Oxidação de lâminas de silício em ambientes de plasma de oxigênio e de plasmas de misturas de oxigênio e composto clorado.
- 3 - Caracterização da oxidação quanto a taxa de oxidação e qualidade do filme de óxido obtido.

CAPÍTULO II

O PLASMA: ELEMENTOS | 22 a 30 |

II.1 Introdução

Por plasma, do grego "plasma", obra modelada, designa-se um meio condutor elétrico, em geral constituído de fótons, elétrons e de átomos ou moléculas, ou ambos, ionizados parcialmente ou totalmente com cargas positivas ou negativas. Plasmas podem existir em sólidos e líquidos mas estão predominantemente relacionados aos gases. Devido às suas propriedades singulares considera-se o plasma como o quarto estado da matéria. É característica a sua interação com campos elétricos e magnéticos, com o ambiente e auto-interação.

Estima-se que mais de 99% da matéria do universo se encontra no estado de plasma. No entanto, na superfície da terra, os plasmas são eventualmente observados na natureza em fenômenos como relâmpagos, chamas, meteoros e auroras polares, desconsiderando-se os que ocorrem nos sólidos como metais cristalinos e nos líquidos como soluções salinas. Em laboratório podem ser observados em processos como descargas elétricas em gases, combustões, reações químicas, reações nucleares e bombardeamentos de gases com fótons ou partículas.

A exposição seqüente concerne aos plasmas em gases, embora aplicável em parte aos plasmas em sólidos e líquidos.

II.2 Conceitos Gerais

As diferentes partículas que compõem a complexa mistura

ra de um plasma são caracterizadas por sua massa, carga e temperatura. As propriedades do plasma dependem do comportamento coletivo dessas partículas e o seu estudo requer o uso de métodos estatísticos.

Uma propriedade fundamental de um plasma é a sua quase-neutralidade de carga; em um volume comensurável as concentrações de cargas positivas e negativas são aproximadamente iguais. Isto decorre da sua alta condutividade elétrica. Qualquer diferença ou desequilíbrio nas concentrações das partículas carregadas no volume do plasma, não provocada por campo externo, tem por efeito a geração de uma força eletrostática restauradora do equilíbrio. No entanto a quase-neutralidade de um plasma ocorre tão somente em dimensões macroscópicas. Em escala microscópica, a cada partícula carregada está associado um gradiente de campo elétrico radial a partir de seu centro. A condição de quase-neutralidade é satisfeita se o campo de cada partícula carregada for insignificante externamente aos limites do volume do plasma. Para tanto, o potencial criado por cada partícula deve estar adequadamente blindado pelo potencial do conjunto das partículas circundantes.

A distribuição do potencial V produzido pela partícula de carga q_j pertencente a um plasma, obtida pela resolução da equação de Poisson, é dada pela expressão

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_j}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right) \quad (\text{II.1})$$

onde

r é a distância de um ponto à carga

ϵ_0 é a permissividade do vácuo e

r_D é o comprimento de Debye.

Considera-se que as concentrações das cargas seguem a lei de distribuição de Boltzmann e que a energia potencial de vida a separação das cargas, provocadas pela carga q_j , é muito menor que sua energia térmica, ou seja

$$q_j V \ll kT \quad (\text{II.2})$$

onde

k é a constante de Boltzmann e

T é a temperatura absoluta

O comprimento de Debye é dado pela expressão

$$r_D = \left(\sum_j \frac{q_j^2 n_j}{\epsilon_0 k T_j} \right)^{-1/2} \quad (\text{II.3})$$

onde

n_j é a concentração das partículas j e

T_j é a sua temperatura absoluta.

A expressão (II.1) mostra que o campo coulombiano da carga q_j atua para distâncias $r < r_D$, sendo compensado pelas cargas próximas, de sinal oposto, para distâncias $r > r_D$.

O que difere um plasma de um simples acúmulo de partículas carregadas, com igual número de cargas positivas e negativas, é uma densidade de partículas tal que qualquer comprimento L característico do plasma é muito maior que o comprimento de Debye. Matematicamente expressa-se esta condição por

$$L \gg r_D \quad (\text{II.4})$$

Sem uma densidade mínima, e portanto sem a blindagem das cargas, o plasma perderia os elétrons mais rapidamente que os íons. Isto provém do fato dos elétrons, com menor massa e portanto maior mobilidade, atingirem velocidades superiores a dos íons. Como consequência o plasma perderia sua neutralidade.

Outra característica básica de um plasma é o seu grau de ionização. Entende-se por grau de ionização α , a relação entre o número de átomos e ou moléculas ionizadas e o número total de partículas contidas no volume ocupado pelo plasma. O grau de ionização depende em grande parte da temperatura T_g e da pressão p do gás. Quando a energia média das partículas do plasma é inferior à energia de ionização dos átomos e ou moléculas, o plasma é dito fracamente ionizado ou de baixa temperatura. Um

plasma com grau de ionização tendendo a unidade é dito quente ou de alta temperatura, e tem como característica a ausência de átomos e ou moléculas neutras.

Em geral um plasma pode ser considerado como uma mistura de diversos gases, cada qual composto por um de seus elementos; gás de elétrons, de íons, de fótons e de átomos e ou moléculas neutras. O estado energético de cada gás é caracterizado pela sua temperatura; temperatura do gás de elétrons T_e , de íons T_i , de fótons T_f e do gás neutro T_g . Quando as temperaturas de seus constituintes são iguais, o plasma é dito em equilíbrio termodinâmico. Por outro lado, quando as temperaturas dos constituintes são diferentes diz-se que não ocorre equilíbrio termodinâmico.

II .3 Descargas Elétricas em Gases

II .3.1 Introdução

O processo da passagem de corrente elétrica por um meio gasoso é denominado descarga elétrica em gases. Um gás, normalmente um bom dielétrico, torna-se condutor apenas se possuir partículas carregadas como no caso de um plasma. Sua condutividade depende da concentração dos íons e elétrons, e de suas mobilidades.

A capacidade isoladora de um gás degenera bruscamente pela ação de um campo elétrico suficientemente intenso, pela geração e multiplicação de partículas carregadas.

As descargas elétricas em gases podem ser divididas em dois grupos: descargas não autônomas que necessitam, para se manter, de uma fonte externa de energia para geração de partículas carregadas, e descargas autônomas que se mantêm por processos internos de geração de partículas carregadas. A transição da condição não autônoma para a autônoma é denominada ruptura dielétrica do gás.

Considere-se um sistema composto por um par de eletrodos, planos e paralelos, em uma câmara contendo um gás a baixa pressão, submetido a uma fonte de tensão constante V_F por um resistor série R , limitador de corrente, como esquematizado na figu

ra II.1.

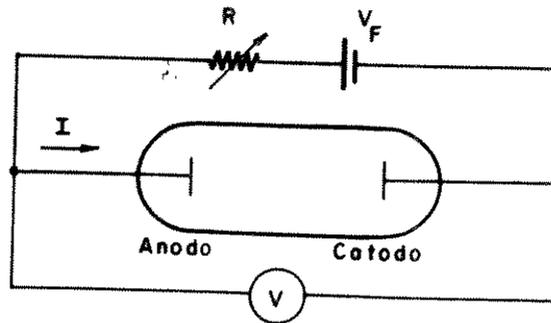


Figura II.1 - Sistema para descarga elétrica em gases.

O tipo de descarga que ocorre neste sistema depende do gás, da pressão, do espaço intereletródico e da tensão aplicada. Na figura II.2 representa-se um comportamento típico da característica tensão V - corrente I de tal sistema. As diferentes partes da curva correlacionam-se com os diferentes tipos de descarga no gás para uma pressão determinada e um espaço intereletródico fixo.

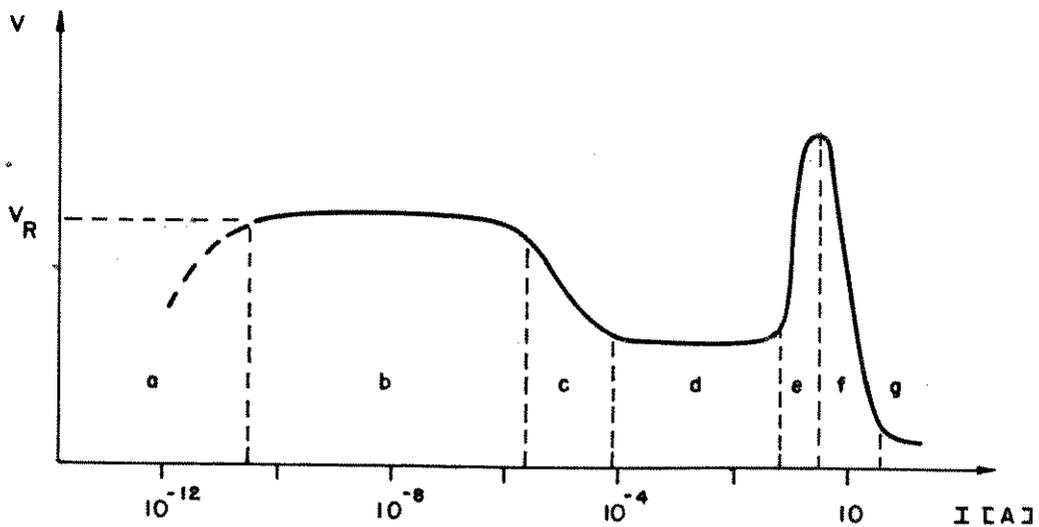


Figura II.2 - Característica V - I de uma descarga elétrica em gases.

a - Descarga escura não autônoma, denominada primeira descarga de Townsend. Nesta condição a intensidade do campo elétrico é insuficiente para acelerar as poucas partículas presentes no gás, produzidas por incidência de radiação externa, o bastante para provocar a multiplicação de cargas. Observam-se pulsos fortuitos de corrente.

b - Descarga escura autônoma, denominada segunda descarga de Townsend. Nesta condição iniciam-se os processos de multiplicação de cargas. V_R é denominada tensão de ruptura. A corrente se torna independente de fontes externas de geração de cargas. A tensão de ruptura de um gás relaciona-se com a pressão p e o espaço inter-eletródico d pela lei de Paschen, representada qualitativamente na figura II.3.

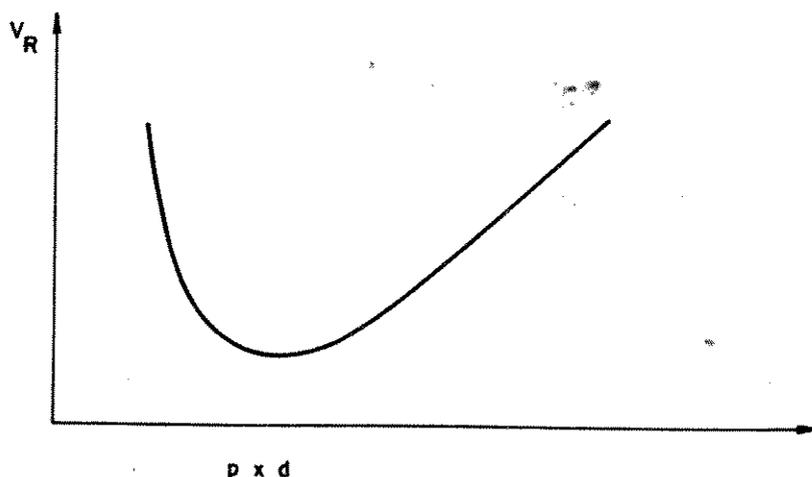


Figura II.3 - Lei de Paschen: relação entre a tensão de ruptura V_R e o produto da pressão p pelo espaço inter-eletródico d .

c - Região instável de transição da descarga escura para a descarga luminosa. Iniciam-se os processo de emissão de radiação visível.

d- Descarga luminosa. Nesta condição a tensão aplicada entre os eletrodos independe da corrente.

e- Descarga luminosa anômala. Nesta condição a tensão acompanha os incrementos da corrente.

f- Região de transição entre a descarga luminosa anômala e a descarga por arco elétrico.

g- Descarga por arco elétrico.

II.3.2 Descarga Elétrica Luminosa

II.3.2.1 Introdução

Os processos utilizados nas etapas de confecção dos circuitos integrados que empregam plasmas, restringem-se aos obtidos por descargas luminosas em baixa pressão gasosa. São suas características típicas:

pressão $p = 10,3 \text{ mPa}$ (10^{-4} Torr) a $1,33 \text{ kPa}$ (10 Torr)
 densidade de elétrons $n_e = 10^9$ a 10^{12} cm^{-3} ,
 temperatura dos elétrons $T_e = 10^4$ a 10^5 K ,
 temperatura das partículas neutras e ionizadas,
 T_g e T_i , próxima à temperatura ambiente e
 comprimento do Debye $r_D = 10^{-2} \text{ cm}$.

O plasma possui um fraco grau de ionização considerando-se que a ordem de grandeza da densidade de um gás nestas condições de pressão e temperatura situa-se em 10^{16} cm^{-3} .

II .3.2.2 Processos Fundamentais em Plasmas

O comportamento de uma descarga elétrica depende dos vários processos que ocorrem com e entre os componentes do plasma, assim como da interação do plasma com os elementos do recipiente que o confinam. Estes processos são responsáveis pela geração e recombinação de partículas carregadas, emissão e absorção de fótons, pela formação de novas espécies químicas, neutras ou carregadas.

gadas, e pela fragmentação de grupos atômicos e reações químicas.

A interação entre dois elementos constituintes de um plasma é caracterizada pela grandeza denominada seção de choque, representada por σ e medida em unidades de área. A seção de choque pode ser definida como sendo a razão da probabilidade da ocorrência de uma mudança no estado energético de um elemento, após a interação, pela unidade de tempo e do fluxo dos elementos incidentes. A taxa de produção de elementos com estado energético alterado, dN/dt , é descrita pela expressão.

$$\frac{dN}{dt} = \sigma N_1 N_2 \bar{v} \quad (\text{II.5})$$

onde N_1 e N_2 são as concentrações dos dois elementos que colidem e \bar{v} a sua velocidade relativa média.

São descritos a seguir os principais processos que ocorrem com e entre os componentes de um plasma.

A - Interações com elétrons

A colisão de elétrons livres com outros componentes de um plasma constitui no principal mecanismo de produção de íons em descargas gasosas. O efeito da interação depende da energia cinética do elétron no momento do impacto, adquirida pela ação do campo elétrico.

A.a Colisão elástica: representada pela expressão



que descreve a interação de um elétron, e , de pequena energia cinética com um átomo ou molécula, A . Esta interação não provoca mudança no estado energético interno da partícula, apenas envolve uma redistribuição da energia cinética dos elementos que colidem.

A.b Transição inelástica:



Neste caso ocorre uma mudança no estado energético interno do átomo ou molécula pela transição de elétrons entre níveis eletrônicos. O asterisco da expressão indica uma partícula excitada.

Um elétron pode excitar um átomo ou molécula desde que sua energia cinética, E_e , seja suficiente para prover a energia necessária para a transição:

$$E_e > E_n - E_m \quad (\text{II.8})$$

onde

E_m e E_n são as energias do elétron do átomo ou molécula nos níveis eletrônicos, m e n respectivamente, sendo $E_n > E_m$.

A seção de choque σ do átomo ou molécula para uma transição entre dois níveis eletrônicos m e n , induzida pela colisão com um elétron, depende da energia cinética deste elétron, como qualitativamente mostrado na figura II.4. σ é igual a zero para energias $E_e < E_n - E_m$, atinge um máximo para incrementos de E_e e finalmente decai para energias maiores do elétron.

A.c Transição inelástica metaestável:



Um átomo ou molécula, A , pode ser excitado pela transição de um elétron para um nível eletrônico do qual ele não pode decair diretamente para o seu estado fundamental, sem violar as regras de seleção de transições eletrônicas. Neste caso o átomo ou molécula A^m é dito em estado metaestável. A recuperação do estado não excitado realiza-se pela transição do elétron metaestável para um nível maior de energia, com decaimento fundamental permitido, pela absorção de energia provida de uma nova interação. O

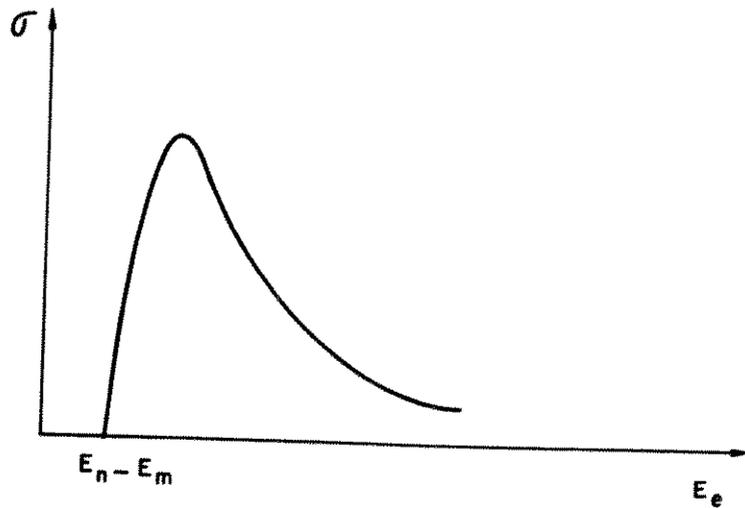


Figura II.4 - Seção de choque σ para excitação de um átomo ou molécula por colisão com um elétron em função da energia cinética E_e do elétron.

tempo de vida de uma partícula em estado metaestável pode variar entre 10^{-3} s e 10^{-8} s.

A.d Ionização:



Ocorre quando a energia cinética do elétron excede a energia de ionização do átomo ou molécula.

A.e Dissociação:



Mecanismo de produção de novas espécies pela quebra da estrutura molecular.

A.f Ionização por dissociação:



A.g Captura por dissociação:



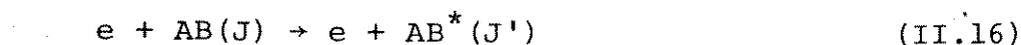
A.h Recombinação:



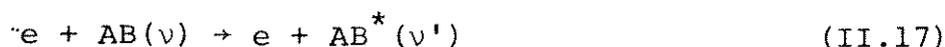
A.i Recombinação por dissociação:



A.j Transição entre níveis de energia rotacionais J de uma molécula:



A.k Transição entre níveis de energia vibracionais ν de uma molécula:



B - Interações com partículas neutras

B.a Colisão elástica:



B.b Excitação por colisão inelástica:



B.c Ionização:



B.d Reação química:



B.e Ionização por reação química:



B.f Ionização por efeito Penning:



C - Interações com íons

C.a Transferência de carga:



C.b Neutralização:



C.c Neutralização mútua:



C.d Neutralização por reação química:



C.e Neutralização por reação química com metaestável:



D - Difusão

Por difusão denomina-se o fenômeno de transporte dos elementos constituintes de um plasma, provocados por gradientes de

concentração ou velocidade. Estes gradientes originam um fluxo de partículas na direção e no sentido de sua redução. Sem a presença de campos de força externos apreciáveis, a difusão tende a uniformizar a distribuição das partículas de um volume de plasma. Em baixas concentrações as difusões das partículas são reciprocamente independentes. O fluxo \vec{F} das partículas em um ponto A do espaço do plasma é proporcional ao gradiente ∇C no ponto, ou seja,

$$\vec{F}_P = -D \nabla C \Big|_A \quad (\text{II.29})$$

onde

D é coeficiente de difusão da partícula e C sua concentração. O coeficiente de difusão depende do livre caminho médio λ , distância média percorrida pela partícula entre choques consecutivos, e da velocidade média \bar{v} de deslocamento da partícula. A relação é descrita pela expressão

$$D = \lambda \bar{v}. \quad (\text{II.30})$$

Da equação (II.30) decorre que os elétrons possuem um coeficiente de difusão consideravelmente maior que o dos íons, devido a sua menor massa e maior temperatura. Portanto os elétrons tendem a se redistribuírem mais rapidamente que os íons em uma região ionizada. O campo elétrico originado deste desequilíbrio de cargas atua sobre o movimento das partículas no sentido de restaurar a quase-neutralidade do plasma, equilibrando os fluxos dos elétrons e dos íons. Este fenômeno denomina-se difusão ambipolar. O coeficiente de difusão nesta condição, quantitativamente situado entre os valores dos coeficientes de ambas partículas, é denominado de efetivo.

E - Mobilidade

O campo elétrico de uma descarga direciona os deslocamentos aleatórios das partículas carregadas de um plasma. A velocidade média adquirida por uma partícula, sob a ação da força do campo e das suas colisões sucessivas, é denominada velocidade de

deriva. A relação entre a intensidade do campo E e a magnitude da velocidade de deriva \bar{v}_a é dada pela expressão

$$\bar{v}_a = \mu E \quad (\text{II.31})$$

onde

μ é a mobilidade da partícula.

A mobilidade é característica de uma partícula para determinadas condições de um meio. A mobilidade dos elétrons é muito maior que a dos íons.

F - Interações entre plasma e superfícies

A natureza dos fenômenos procedentes da interação do plasma com superfícies sólidas, depende das propriedades das espécies envolvidas. Os processos relevantes de interação são descritos no seguinte.

F.a- Emissão termiônica: denominação dada ao fenômeno da emissão de elétrons por sólidos aquecidos. Um sólido imerso em um plasma se aquece ao absorver parte da energia cinética das partículas que sobre ele incidem. O resultante incremento de energia térmica de parte dos elétrons do sólido, pode ser suficiente para liberá-los da superfície à qual estão confinados por forças eletrostáticas; o sólido passa a emitir elétrons. A energia mínima requerida para a emissão é denominada função de trabalho $q\phi$, característica de cada material, sendo q a carga do elétron e ϕ a barreira de potencial que liga o elétron à superfície.

F.b- Emissão fotoelétrica: a energia necessária para extrair um elétron de uma superfície sólida pode ser provida por um fóton incidente, de energia adequada $h\nu$, tal que

$$h\nu \geq q\phi \quad (\text{II.32})$$

onde

h é a constante de Planck e

ν é a frequência do fóton.

F.c- Emissão por impacto eletrônico: quando os elétrons do plasma, denominados primários, chocam-se com a superfície sólida, eles podem, quando não forem refletidos, liberar elétrons do sólido, denominados elétrons secundários.

F.d- Incidência de íons: o efeito do impacto dos íons do plasma com a superfície sólida depende de sua energia cinética. Os íons podem ser simplesmente refletidos, perdendo parte de sua energia, ou refletidos como partículas neutras ou metaestáveis. Energias iônicas mais altas podem provocar a emissão de elétrons secundários, assim como, a emissão de partículas do sólido por desagregação.

F.e- Incidência de átomos ou moléculas neutras: átomos ou moléculas neutras podem ser refletidos como íons positivos ou negativos, e provocar a emissão de elétrons e de partículas do sólido.

F.f- Emissão por campo elétrico: um campo elétrico intenso pode reduzir a função de trabalho de um sólido e portanto aumentar a sua emissão termiônica. Este fenômeno é denominado emissão por efeito Schottky.

G - Radiação em plasmas

A radiação emitida por um plasma nos domínios de comprimentos de onda infravermelho, visível e ultravioleta, caracterizada tanto por um espectro contínuo como por um espectro de raias, decorre de diversos mecanismos de emissão de fótons. Os principais processos de emissão, assim como de interação entre o campo de radiação e o plasma, são descritos a seguir.

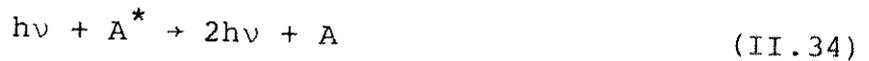
G.a - Emissão espontânea:



Um átomo ou molécula emite um fóton quando decai de seu estado excitado para o estado fundamental. O decaimento pode

envolver transições eletrônicas, vibracionais ou rotacionais. A energia do fóton emitido corresponde à diferença de energia entre os estados compreendidos. O tempo de vida de uma partícula excitada vale tipicamente 10^{-9} s.

G.b- Emissão estimulada por fóton:



A emissão estimulada pode ocorrer quando o fóton incidente possui a mesma energia do fóton procedente do decaimento da partícula excitada.

G.c- Excitação por absorção de fóton:



Ocorre quando a energia do fóton incidente corresponde à energia de transição entre os estados envolvidos.

G.d- Fotoionização:



Ocorre desde que a energia do fóton seja superior a energia de ionização do átomo ou molécula.

G.e- Neutralização de íon negativo:



G.f- Fotorecombinação:



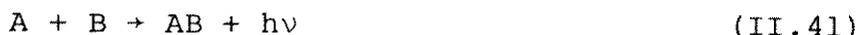
G.g- Fotodecomposição:



G.h- Fotocaptura:



G.i- Fotorecombinação de átomos ou moléculas:



G.j- Radiação de freamento:



A radiação de freamento decorre da variação brusca da velocidade dos elétrons livres, provocados pelos campos elétricos dos íons. Como a variação é contínua, o espectro da radiação emitida também é contínuo.

II.3.2.3 Descarga Luminosa em Potencial Constante

A ruptura dielétrica do gás, submetido a uma tensão constante suficientemente intensa, inicia-se pela aceleração de um pequeno número de elétrons e íons, gerados por processos como fotoionização ou emissão por campo. As interações dos elétrons e dos íons acelerados com as partículas neutras do gás, com os eletrodos e com as paredes da câmara, geram novos íons e elétrons que, por sua vez acelerados, originam um processo de avalanche. A descarga atinge a condição autônoma-luminosa quando é alcançado o equilíbrio entre os processos de geração e de perda de elétrons.

A descarga luminosa a potencial constante é caracterizada pela existência de regiões sucessivas entre os eletrodos planares, nas quais se desenvolvem processos distintos de interação entre os componentes do plasma. Na figura II.5 apresenta-se um diagrama qualitativo do aspecto visual da descarga e das distribuições da intensidade luminosa J , do potencial V , da intensidade de campo E , da densidade de carga total ρ , e das densidades de carga positiva ρ^+ e negativa ρ^- que se desenvolvem entre os eletrodos. Os processos físicos dos fenômenos que ocorrem nas diversas regiões são descritas qualitativamente a seguir. As letras refe-

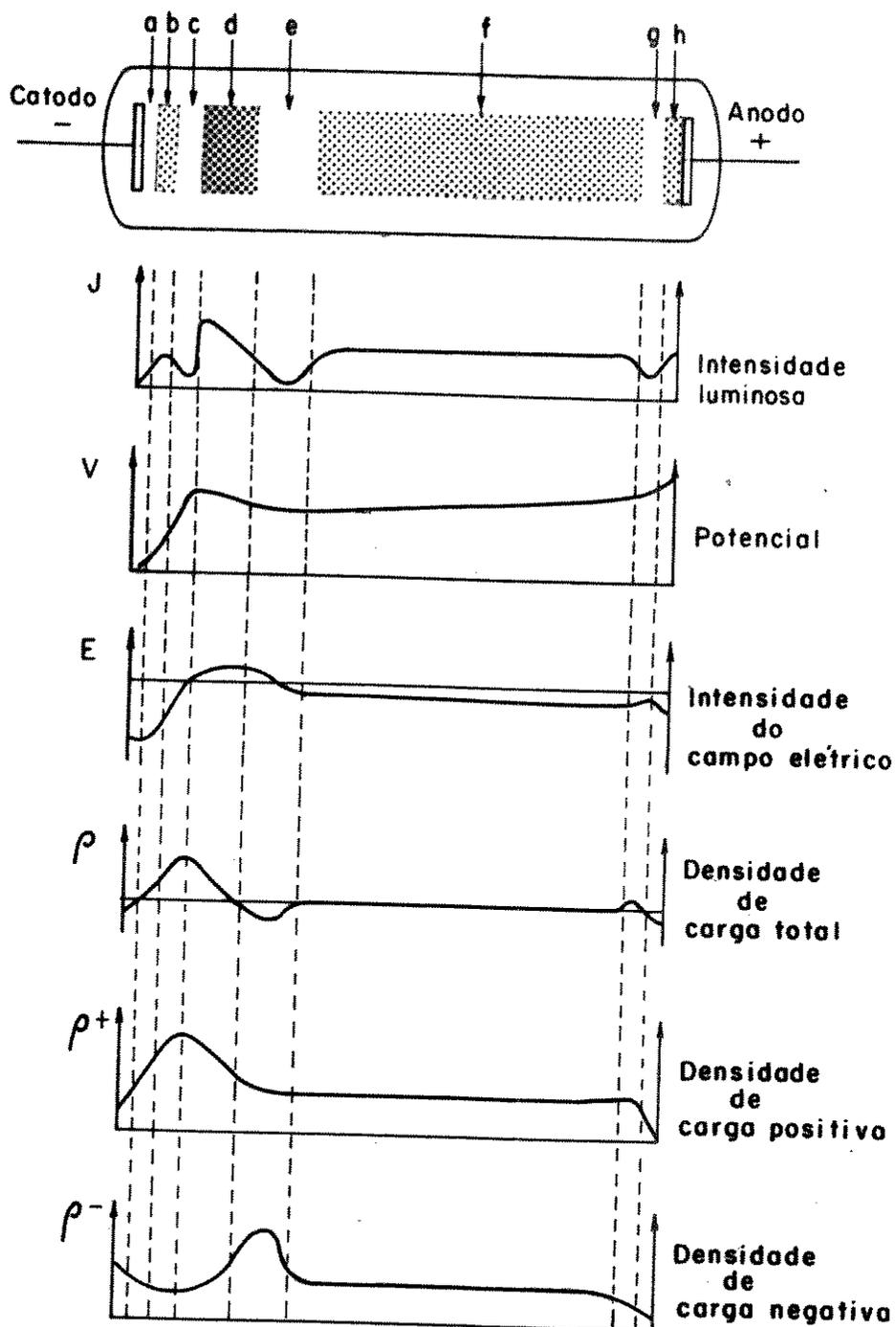


Figura II.5 - Aspecto da descarga luminosa a potencial constante e distribuição da intensidade luminosa, J , do potencial, V , da intensidade de campo, E , da densidade de carga total, ρ , da densidade de carga positiva, ρ^+ , e da densidade de carga negativa, ρ^- .

rem-se às da figura II.5.

- a- Espaço de sombra de Aston. Corresponde a região escura adjacente ao catodo. Os elétrons secundários emitidos pelo catodo, decorrentes dos choques dos íons positivos, não possuem energia suficiente para excitar ou ionizar as partículas neutras do gás. Os choques dos íons também causam a emissão de partículas do material do catodo e portanto sua erosão.
- b- Região de luminescência catódica. Os elétrons, acelerados pelo intenso campo elétrico do espaço de sombra de Aston, adquirem energia suficiente para excitarem as partículas neutras através de colisões inelásticas, provocando intensa emissão de radiação. A radiação emitida é característica tanto do gás como das partículas provenientes da desagregação do catodo.
- c- Espaço de sombra de Crookes. A aceleração adicional dos elétrons torna-os ineficientes para a excitação, pelo decréscimo da seção de choque correspondente.
- d- Coluna negativa. Dois grupos de elétrons adentram esta região; os rápidos, que perderam pouca energia em colisões, e os lentos, resultantes de sucessivas interações ou gerados na região de Crookes. Os elétrons rápidos dissipam sua energia em interações de ionização e excitação, dando à coluna negativa a sua característica: região de alto grau de ionização do gás. Os elétrons lentos são desacelerados por colisões de excitação, principais responsáveis pela luminescência da região. A característica do movimento dos elétrons, antes de feixe, torna-se randômico. A acumulação de elétrons lentos, que podem se recombinar com íons positivos, conduz a uma pequena queda do potencial.
- e- Espaço de sombra de Faraday. A energia diminuta dos elétrons não favorece a excitação dando origem a uma região de sombra.
- f- Coluna positiva. Elétrons, acelerados pelo fraco campo elétrico da região, podem adquirir energia suficiente para excitar e ionizar partículas neutras. A coluna positiva é caracterizada pela quase-neutralidade de carga. Os elétrons, pela sua maior mobilidade, praticamente transportam toda a corrente da descarga.

g- Espaço de sombra anódico. Na região anódica os elétrons são atraídos para o anodo e os íons repelidos.

h- Região de luminescência anódica. Na vizinhança do anodo os elétrons adquirem energia suficiente para excitar ou ionizar as partículas neutras, originando a luminescência.

A tensão aplicada nos eletrodos concentra-se essencialmente na região catódica, onde se forma uma zona de carga espacial positiva, decorrente da grande diferença entre as mobilidades dos elétrons e dos íons.

Ao aproximar-se o anodo do catodo extingue-se inicialmente a coluna positiva e a sombra de Faraday, e a região da coluna negativa diminui, sem efeito apreciável sobre a característica elétrica da descarga, então denominada obstruída. Na figura II.6 mostra-se esquematicamente a distribuição do potencial, de uma descarga obstruída, entre o catodo polarizado negativamente e o anodo aterrado. A região da coluna negativa, praticamente desprovida de campo elétrico, assume um potencial próximo ao do anodo.

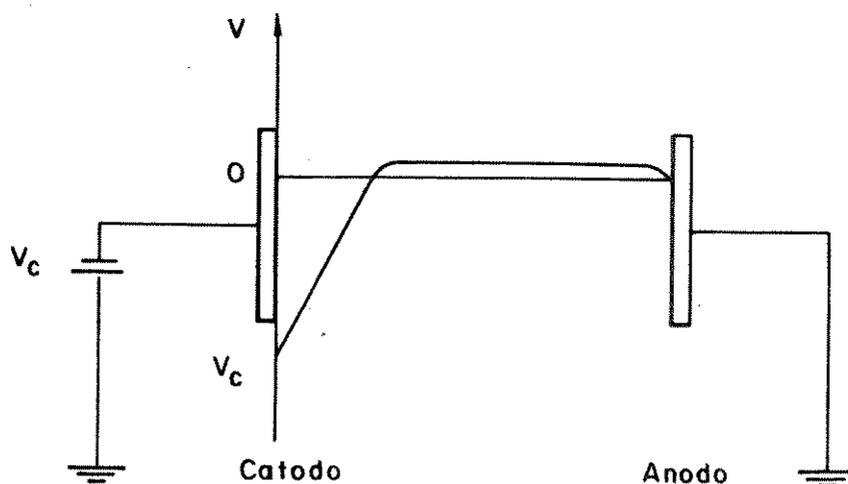


Figura II.6 - Distribuição do potencial de uma descarga obstruída.

Prosseguindo-se a aproximação dos eletrodos, no entanto, a produção de íons diminui quando o anodo atinge a sombra de Crookes, exigindo um aumento da tensão para a manutenção da carga. Uma maior aproximação, até distâncias menores que o livre caminho médio para a ionização, interrompe a produção de íons e a luminescência não pode ser mantida mesmo com tensões elevadas.

II.3.2.4 Descarga Luminosa em Potenciais Alternados

Quando se aplica um potencial senoidal aos eletrodos, os processos de ionização predominantes podem diferenciar-se dos correspondentes aos potenciais constantes. Os eventos novamente dependem do gás ou mistura gasosa e sua pressão.

Em frequências pequenas, como 60 Hz, a polaridade dos eletrodos varia lentamente. Se a intensidade do campo, durante o pico de tensão, for suficiente para desencadear o processo de ruptura dielétrica do gás, que se completa em um intervalo de tempo de 10^{-6} s a 10^{-8} s, a mobilidade das partículas permite que se complete a descarga antes da reversão do campo. A descarga é essencialmente idêntica à de campo constante, exceto que os eletrodos se alternam na função de catodo e anodo a cada semiciclo. Como consequência, ambos os eletrodos são erodidos durante a descarga devido aos choques iônicos. A frequência máxima na qual ainda ocorre esta situação, relaciona-se com a mobilidade dos íons μ_i , a distância inter-eletródica d e o valor de pico do campo E_0 resultante da tensão aplicada, pela expressão

$$f_{\text{máx}} = \frac{\mu_i E_0}{\pi d} \quad (\text{II.43})$$

Incrementos na frequência ou na distância inter-eletródica impedem que os íons positivos atinjam o catodo, pela ação do campo alternado, no semiciclo correspondente.

Em frequências ainda maiores também os elétrons, de mobilidade μ_e , dispõe de cada vez menos tempo para atingir o eletrodo positivo durante um semiciclo. Nas frequências maiores que f_{c0} , denominada frequência de corte, dada pela expressão

$$f_{co} = \frac{\mu_e E_o}{\pi d} , \quad (II.44)$$

grande parte dos elétrons passam a oscilar dentro do espaço inter-eletródico. A ruptura dielétrica do gás ocorre pela ionização por choques de elétrons, desde que o campo seja suficientemente intenso, sem a participação direta dos eletrodos. Deste modo os eletrodos podem ser posicionados, se desejável, na parte externa de uma câmara de paredes isolantes. Os mecanismos de perdas de elétrons limitam-se quase que essencialmente à recombinação, captura e difusão, já que poucos elétrons atingem os eletrodos. Portanto sua densidade no gás se eleva, o que ocasiona, pelo aumento da probabilidade de ocorrência de interações, o decaimento das tensões de ruptura com o incremento da frequência.

Para se descrever o comportamento de uma descarga em frequência em torno de f_{co} , reporta-se à figura II.7, onde são apresentados esquematicamente o aspecto visual da descarga, a distribuição da intensidade luminosa J e a distribuição do potencial \bar{V} , médio no tempo, desenvolvidos entre os eletrodos. A tensão alternada v é aplicada ao eletrodo de menor área, através de um capacitor C em série, denominado capacitor de bloqueio.

O aspecto da descarga é caracterizado pelas regiões de sombra a e c , junto aos eletrodos, e uma região luminosa, de plasma, b .

Os potenciais que se desenvolvem nos vários pontos da descarga são formados por uma componente alternada somada a uma componente contínua no tempo.

As componentes contínuas são decorrentes da grande diferença entre as mobilidades eletrônica e iônica. Quando um eletrodo encontra-se no semiciclo positivo da tensão alternada aplicada, uma corrente de elétrons relativamente elevada flui pela região de sombra em sua direção, causando uma depleção de cargas negativas na região do plasma. Por outro lado, quando a polaridade inverte, uma corrente diminuta de íons, de mobilidade bem menor, flui ao eletrodo. A corrente líquida, transitória, de carga negativa, carrega o capacitor C com uma tensão contínua, de polaridade tal que o eletrodo a ele acoplado assume uma componente

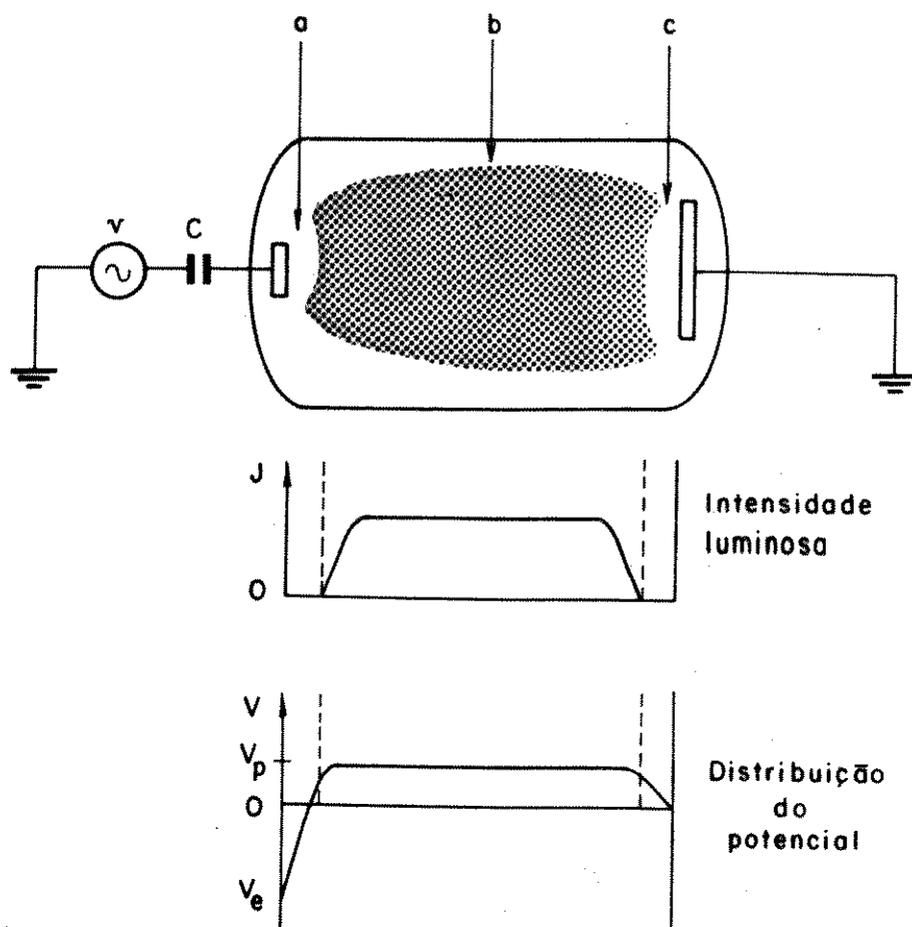


Figura II.7 - Aspecto da descarga luminosa à potencial alterado, distribuição da intensidade luminosa J e do potencial, médio no tempo, \bar{V} .

contínua V_e , negativa em relação ao potencial do plasma V_p . A medida que o capacitor se carrega, a corrente de elétrons diminui e a dos íons aumenta pela ação da força eletrostática exercida pelas cargas acumuladas no capacitor. A carga do capacitor cessa quando a corrente líquida, de um ciclo completo de tensão, se anula. O comportamento assimétrico de transporte de corrente aos eletrodos pela região de sombra pode ser simulado eletricamente por um diodo [31]. Na figura II.8 estão esquematizadas a característica elétrica da região de sombra e o desenvolvimento, com a carga do capacitor no tempo, da componente contínua V_e do potencial alternado v_e do eletrodo acoplado à fonte.

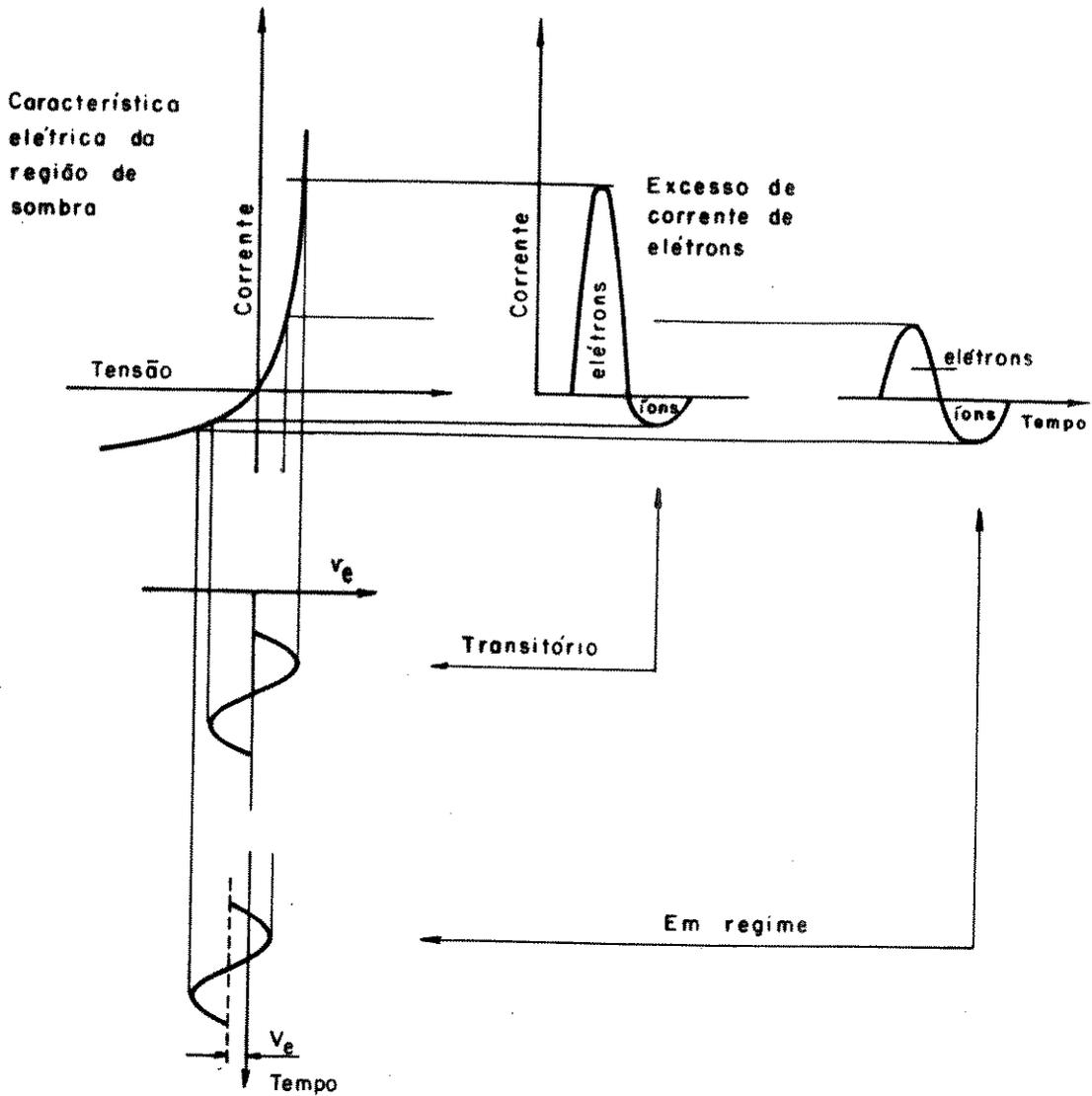


Figura II.8 - Desenvolvimento da componente contínua V_e , negativa, do potencial alternado v_e do eletrodo.

A componente contínua e positiva V_p do potencial do plasma é gerada pela região de carga espacial, formada pelos íons positivos, lentos, distribuídos no plasma, com menor densidade de elétrons. Eventualmente V_p pode assumir valores negativos, desde que os portadores de carga não sejam elétrons mas sim íons negativos com mobilidade menor que a dos íons positivos.

Como os íons não respondem ao campo de alta frequência, são apenas as tensões contínuas desenvolvidas nas regiões de sombra que estabelecem o seu comportamento. As tensões determinam tanto a extração dos íons positivos do plasma como a sua energia cinética ao atingir a superfície dos eletrodos. Os parâmetros que influenciam na magnitude destas tensões são a composição e a pressão do gás, o valor pico a pico da tensão alternada aplicada e a estrutura da câmara de descarga.

As tensões que se estabelecem nas regiões de sombra do eletrodo acoplado a fonte alternada e do eletrodo e superfícies da câmara acoplados a terra são $V_1 = V_p - V_e$ e $V_2 = V_p$, respectivamente, como mostrado na figura II.9. A_1 e A_2 são as áreas dos eletrodos, efetivamente em contato com o plasma.

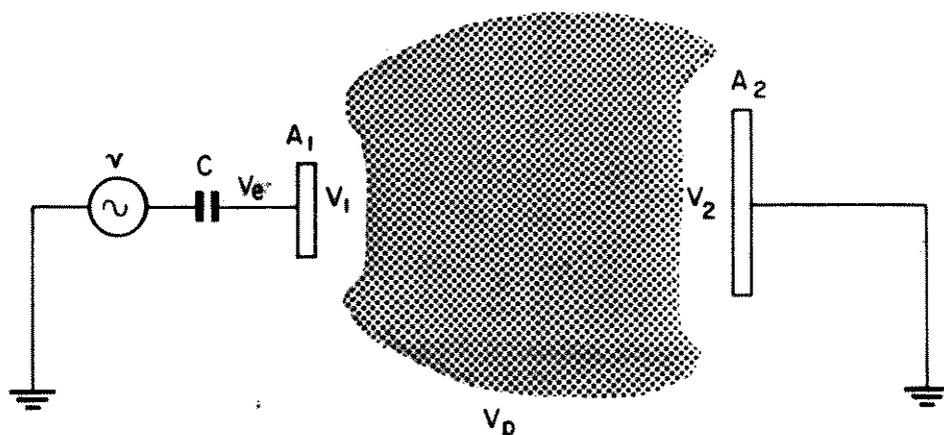


Figura II.9 - Tensões das regiões de sombra.

A relação entre estas tensões é descrita pela expressão

$$\frac{V_1}{V_2} = (R)^y, \quad \text{sendo } R = \frac{A_2}{A_1} \quad (\text{II.45})$$

O expoente y assume valores entre 1 e 4 dependendo do gás, da pressão, e da geometria e dos materiais dos eletrodos e suas superfícies em contato com o plasma.

Em sistemas perfeitamente simétricos, e portanto com $R=1$, as tensões contínuas das regiões de sombra se igualam : $V_1 = V_2 = V_p$. Este fato também ocorre em sistemas sem capacitor de bloqueio, independentemente de R , já que a região do plasma é equipotencial. O potencial do plasma se eleva com a tensão aplicada, para uma pressão fixa, e se reduz com a pressão, para uma tensão aplicada fixa, como esquematizado na figura II.10. Consideran

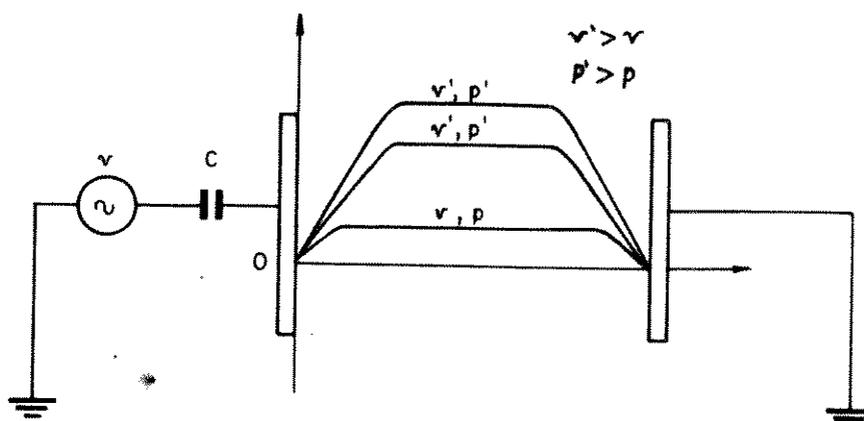


Figura II.10 - Dependência do potencial de plasma V_p da tensão aplicada v e da pressão p em sistemas perfeitamente simétricos.

do-se que a dependência de V_p com a pressão é diminuta, pode-se calcular aproximadamente a sua magnitude pela expressão

$$V_p \approx \frac{V_{pp}}{4} \quad (\text{II.46})$$

onde V_{pp} é o valor pico a pico da tensão aplicada. As formas de onda aproximadas das tensões nas regiões de sombra v_1 e v_2 , e da fonte v , em função do tempo t , são mostradas na figura II.11.

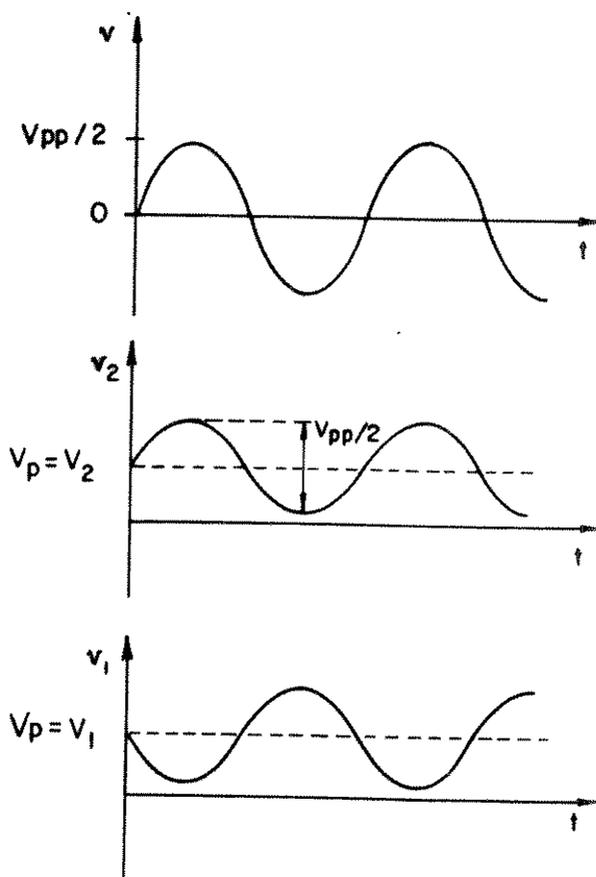


Figura II.11 - Formas de onda aproximadas das tensões nos eletrodos, v_1 e v_2 , e da fonte v , em sistemas simétricos.

O potencial do plasma em sistemas simétricos pode ser bastante elevado, causando um intenso bombardeamento de ambos os eletrodos com íons energéticos.

Em sistemas assimétricos a tensão maior localiza-se na região do eletrodo menor, acoplado à fonte alternada. A influência da tensão aplicada e da pressão sobre o potencial do plasma V_p é similar à observada nos sistemas simétricos, como mostrado na figura II.12.

A magnitude de V_p pode ser calculada aproximadamente pela expressão

$$V_p \approx \frac{V_{pp}/2 + v_e}{2} \quad (\text{II.47})$$

V_p pode assumir valores pequenos, condicionados à relação de áreas

R , à pressão do gás e à tensão pico a pico aplicada, o que limita o bombardeamento, por íons positivos, do eletrodo acoplado à fonte. As formas de onda aproximadas dos potenciais do plasma V_p e do eletrodo acoplado à fonte v_e , em função do tempo, são mostradas na figura II.13.

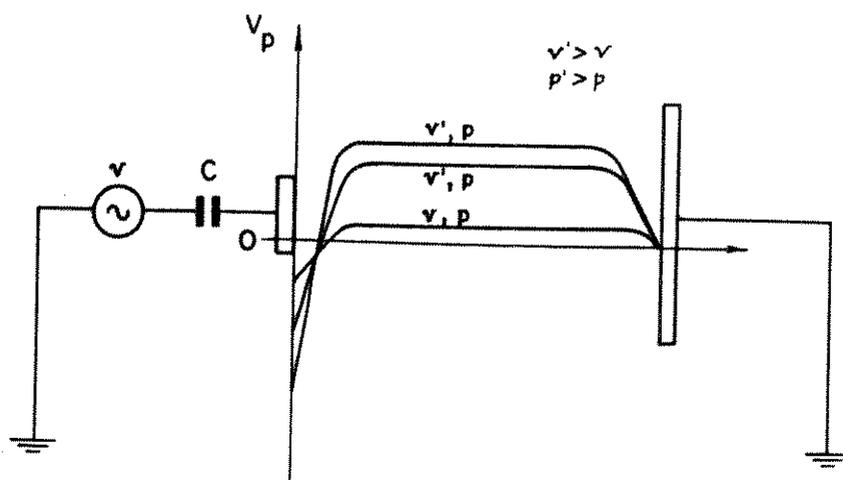


Figura II.12 - Dependência do potencial do plasma V_p da tensão aplicada, v , e da pressão p em sistemas assimétricos.

O potencial V_e , designado por auto-polarização, diminui com o aumento da pressão p do gás, e se eleva com o aumento da potência P aplicada aos eletrodos com o aumento da tensão pico a pico da fonte alternada. A relação exponencial é descrita por

$$V_e = -C e^{aP/p}, \quad (\text{II.48})$$

onde C e a são constantes para cada gás e estrutura de câmara |32|.

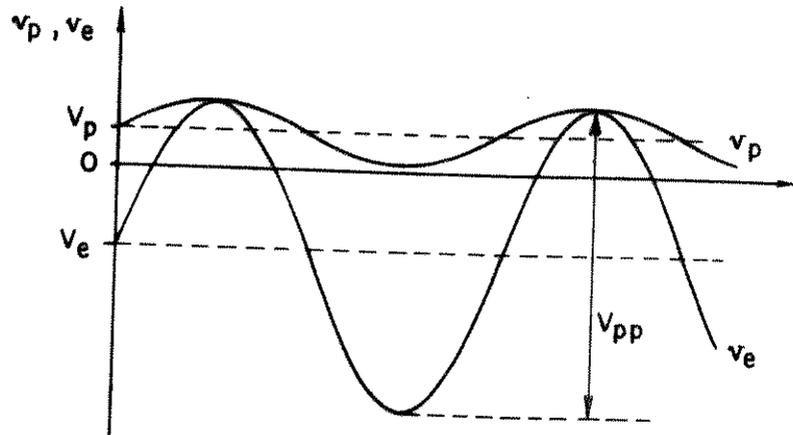


Figura II.13 - Formas de onda aproximadas dos potenciais de plasma v_p e do eletrodo acoplado a fonte v_e .

CAPÍTULO III

O SISTEMA SILÍCIO - DIÓXIDO DE SILÍCIO | 33 a 38 |

III. 1 Introdução

O sistema Si-SiO₂ consiste de três regiões contíguas, de características distintas; a do silício, a de transição entre o silício e o dióxido de silício, e a do dióxido de silício. O conhecimento de suas estruturas, defeitos e propriedades são essenciais para a compreensão do comportamento elétrico dos dispositivos produzidos em substratos de silício, assim como da própria cinética dos mecanismos que ocorrem no processo de oxidação, já que influenciam no transporte e nas reações químicas das espécies oxidantes |39|.

Apresenta-se no seqüente uma síntese dos modelos propostos para as diferentes regiões, fenomenológicos e incertos devido ao alto grau de complexidade do sistema, para óxidos produzidos pela oxidação térmica do silício.

III.2 O Silício

O silício é um elemento intermetálico semicondutor, estável e inerte em temperaturas ambientes, reagindo com oxigênio, nitrogênio, halogêneos e haletos em temperaturas elevadas. Na tabela III.1 relacionam-se algumas propriedades do silício.

Propriedade	Valor
Átomos/cm ³	5,0 x 10 ²²
Constante dielétrica	11,9
Constante de rede (nm)	0,543095
Densidade (g cm ⁻³)	2,328
Energia de ligação (kJmol ⁻¹)	222
Estrutura cristalina	Diamante
Largura da banda proibida (eV)	1,12
Peso atômico	28,09
Ponto de fusão (°C)	1415

Tabela III.1 - Propriedades do silício à temperatura de 300°K, quando não especificada.

As imperfeições da rede cristalina do silício como va zios, impurezas, discordâncias, falhas de empilhamento, precipita^ções e fronteiras, introduzidos pelos processos de produção dos substratos, são uma das fontes determinantes do desempenho elétri^co do sistema Si-SiO₂.

III.3 O Dióxido de Silício

O SiO₂, ou sílica, é um composto estável e inerte em temperaturas ambientes, com exceção às substâncias HF, F₂ e álca^lis quentes.

A célula básica que compõe a estrutura do SiO₂ é formada por um átomo de silício, circundado por quatro áto^mos de oxigênio, dispostos em uma configuração tetraédrica. A li^gação química entre o átomo de silício e os átomos de oxigênio é covalente. Os tetraédros, ligados pelos oxigênios dos vértices em arranjos tridimensionais, podem formar uma estrutura amorfa, deno^minada vítrea, ou diversas formas de estruturas cristalinas.

A sílica amorfa, com ponto de fusão de 1732°C, é termodinamicamente instável, tendendo a cristalização em temperatur^as abaixo de 1710°C. No entanto, o processo de devitrificação é extremamente lento em temperaturas abaixo de 1000°C.

Os filmes de SiO_2 obtidos termicamente possuem uma estrutura amorfa, embora cristalitas, identificados como sendo de α cristobalita, tenham sido detectados em seu interior [40]. Por outro lado, observações com TEM de alta resolução evidenciaram a existência de poros de 0,5 a 1 nm de diâmetro [41].

Os defeitos estruturais do SiO_2 térmico, como oxigênios ligados a apenas um tetraédro, sensivelmente dependentes dos parâmetros dos processos de oxidação como temperatura, meio oxidante e pressão, se manifestam como cargas internas ao óxido.

Segundo seu comportamento elétrico, identificam-se duas espécies de cargas nos filmes de SiO_2 ; cargas móveis no óxido, Q_m , com a correspondente densidade de carga, N_m , e cargas capturadas no óxido, com a correspondente densidade de carga N_{ot} .

III.3.1 Carga Móvel no Óxido, Q_m .

As cargas móveis no dióxido de silício são devidas à presença de íons positivos de metais alcalinos, principalmente Na^+ e K^+ e de prótons H^+ [42 e 43]. A incorporação destes íons no óxido pode ocorrer em todas as etapas dos processos de confecção dos dispositivos.

A característica fundamental da carga móvel é a sua deriva sob a ação de campos elétricos, em temperaturas relativamente baixas.

III.3.2 Carga Capturada no Óxido, Q_{ot} .

As cargas capturadas no óxido são originadas por radiações de alta energia, constituídas de partículas como elétrons ou fótons. A radiação pode ter efeito ionizante, provocando a geração de pares elétron-lacuna, ou causar defeitos na estrutura do óxido.

As lacunas geradas pela radiação ionizante, tendo mobilidade diminuta em relação à dos elétrons, podem ser capturadas por armadilhas presentes no óxido ou se recombinar com elétrons. As armadilhas, que correspondem a poços de potencial, estão asso-

ciadas à defeitos na estrutura do óxido como ligações insaturadas e impurezas. Como consequência uma densidade de carga Q_{ot} positiva acumula-se no óxido submetido à radiação.

III.4 A Interface Silício-Dióxido de Silício

A interface silício - dióxido de silício é caracterizada por uma mudança estrutural; da estrutura cristalina do silício para a estrutura amorfa e estequiométrica do dióxido de silício.

O atual modelo morfológico [37] propõe uma interface composta por duas regiões distintas. A primeira região, de 0,3 a 1 nm de espessura e uma rugosidade de 0,4 a 0,8 nm, consiste na camada de transição do silício cristalino para o óxido amorfo, formada de óxido não estequiométrico SiO_x , rico em silício não oxidado. A segunda região, de 2 a 4 nm de espessura, consiste de uma camada de óxido que, embora estequiométrico, difere estruturalmente do restante do óxido, estando fortemente tensionado e com maior densidade de defeitos.

Identificam-se duas espécies de cargas nas regiões da interface; cargas capturadas na interface, Q_{it} , associadas à região não estequiométrica, e cargas fixas no óxido Q_f , com a correspondente densidade de carga fixa N_f , associadas à região estequiométrica.

III.4.1 Carga Capturada na Interface, Q_{it} .

A deformação abrupta do potencial periódico da estrutura cristalina, assim como ligações não saturadas de átomos de silício, provocam o aparecimento de poços de potenciais com estados quânticos, doadores e aceitadores, localizados na banda proibida de energia. A densidade destes estados, denominados de interface, é designada por N_{it} . A carga na interface, capturada nestes estados, é designada por Q_{it} .

A densidade de estados de interface é afetada pela orientação cristalográfica do substrato de silício e por parâmetros do processo de oxidação como temperatura e pressão.

III.4.2 Carga Fixa no Óxido, Q_f

As cargas fixas no óxido, positivas, originam-se provavelmente pela ionização de átomos de oxigênio ligados a apenas um tetraédro.

A densidade de cargas fixas no óxido é afetada pelos mesmos fatores que influenciam a densidade de cargas na interface; orientação cristalográfica do substrato de silício e condições do processo de oxidação.

Na figura III.1 apresenta-se o esquema do modelo do sistema Si-SiO₂.

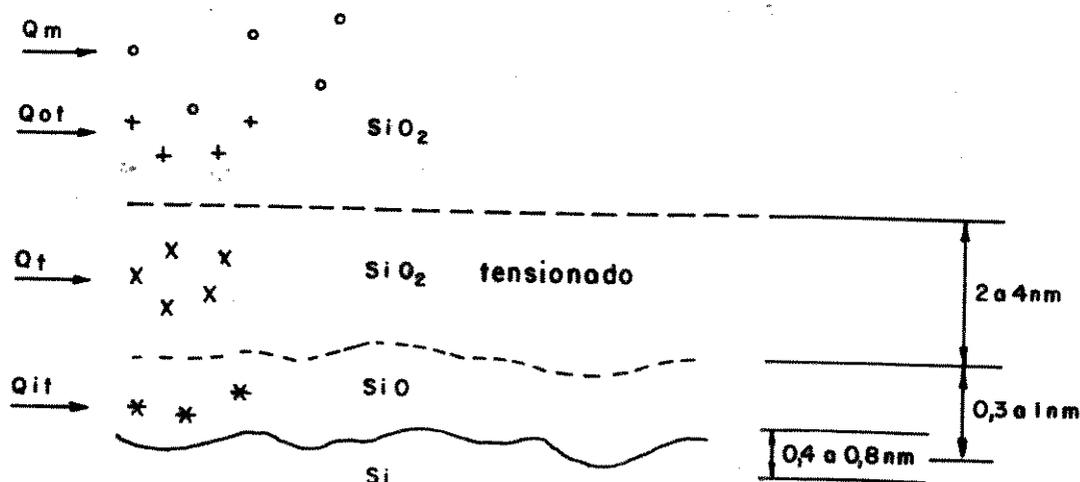


Figura III.1 - Modelo do sistema Si-SiO₂.

A relação entre as diferentes cargas Q e as correspondentes densidades de carga N é dada pela expressão:

$$Q = q N \quad (\text{III.1})$$

CAPÍTULO IV

EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

IV.1 Projeto e Construção do Sistema de Plasma

Em geral um sistema de plasma para processamento de filmes finos, mostrado em diagrama de blocos na figura IV.1, é composto por uma câmara de reação, por um equipamento de vácuo que permite manter na câmara a pressão adequada ao processo, por um sistema de gases que alimenta a câmara com os materiais necessários para as reações e por uma fonte de energia para a geração do plasma, normalmente acoplada à câmara por intermédio de um acoplador de impedâncias que otimiza a transferência de potência da fonte à carga gasosa da câmara.

A seguir descrevem-se os detalhes dos elementos que compõem o sistema de plasma desenvolvido.

IV.1.1 Câmara de Reações

Dentre as possíveis configurações de reatores existentes optou-se pelo reator planar, constituído de um par de eletrodos planos e paralelos situados no interior da câmara. Este reator pode ser operado tanto no modo substrato aterrado, quando os substratos são colocados no eletrodo acoplado à terra, como no modo íon reativo, RIE, quando os substratos são colocados no eletrodo acoplado à fonte de energia. Por outro lado ele permite o controle da temperatura dos substratos, processados em unidades, tendo apresentado os melhores resultados quanto à uniformidade dos filmes obtidos. Nota-se, ainda, que o reator planar possibilita, com algumas alterações, além do desenvolvimento de outras configurações.

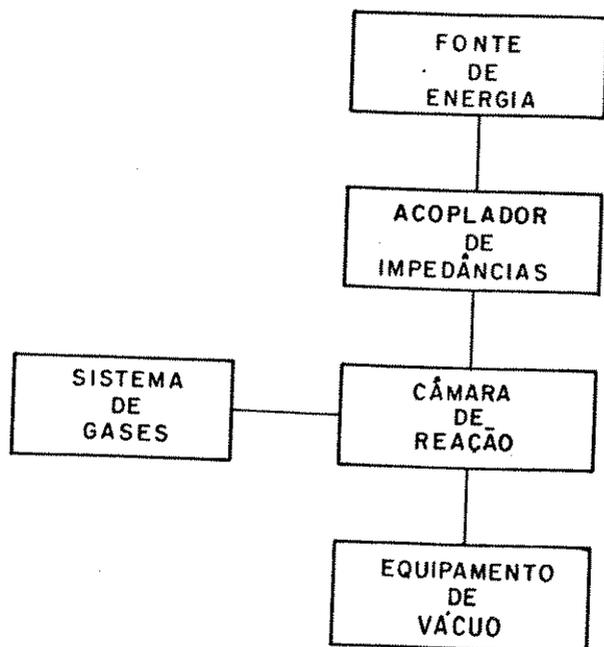


Figura IV.1 - Diagrama de blocos de um sistema de plasma.

rações como a do confinamento magnético do plasma, uma montagem modular, onde, para se evitar a contaminação cruzada, várias câmaras, utilizadas no processamento de diferentes filmes, compartilham o mesmo gerador e equipamento de vácuo.

Dentre as configurações existentes, o reator planar têm apresentado a melhor perspectiva de uso prático nos processos de fabricação dos circuitos integrados [11].

A descrição seguinte reporta-se às figuras IV.2 e IV.3, vista frontal e vista superior, respectivamente, do desenho de conjunto da câmara de reação desenvolvida.

Considerando-se a intensa dependência do processo das características geométricas da câmara e tratar-se de um sistema para trabalhos de pesquisa, optou-se, no projeto, por uma conformação que permite máxima flexibilidade de utilização nos modos de operação e no processamento de filmes diversos, com mínimas dificuldades quanto a implementação de alterações.

O corpo da câmara (25) consiste de um cilindro metálico com 280 mm de diâmetro externo, 2 mm de espessura de parede e

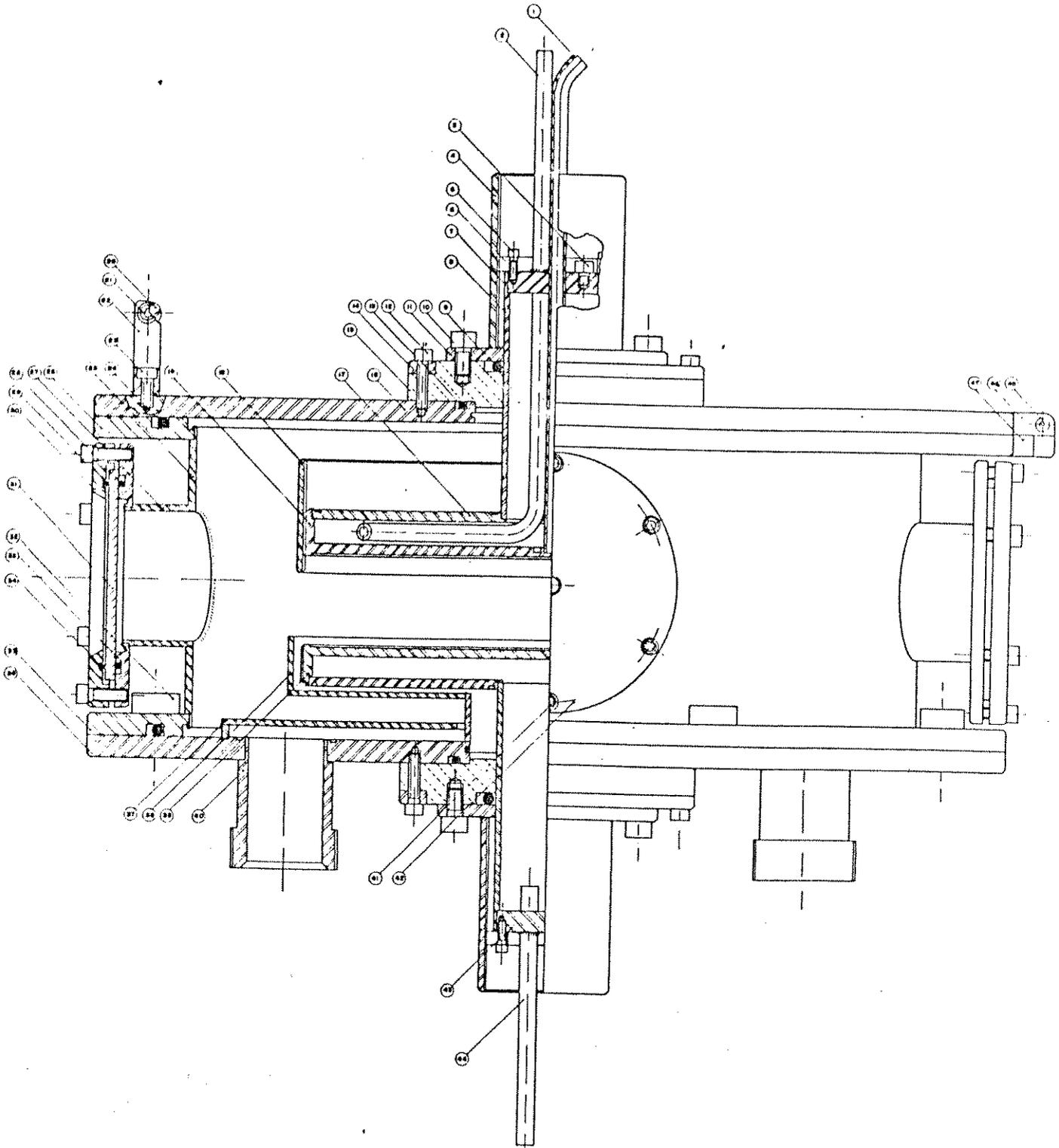


Figura IV.2 - Vista frontal da câmara de reações.

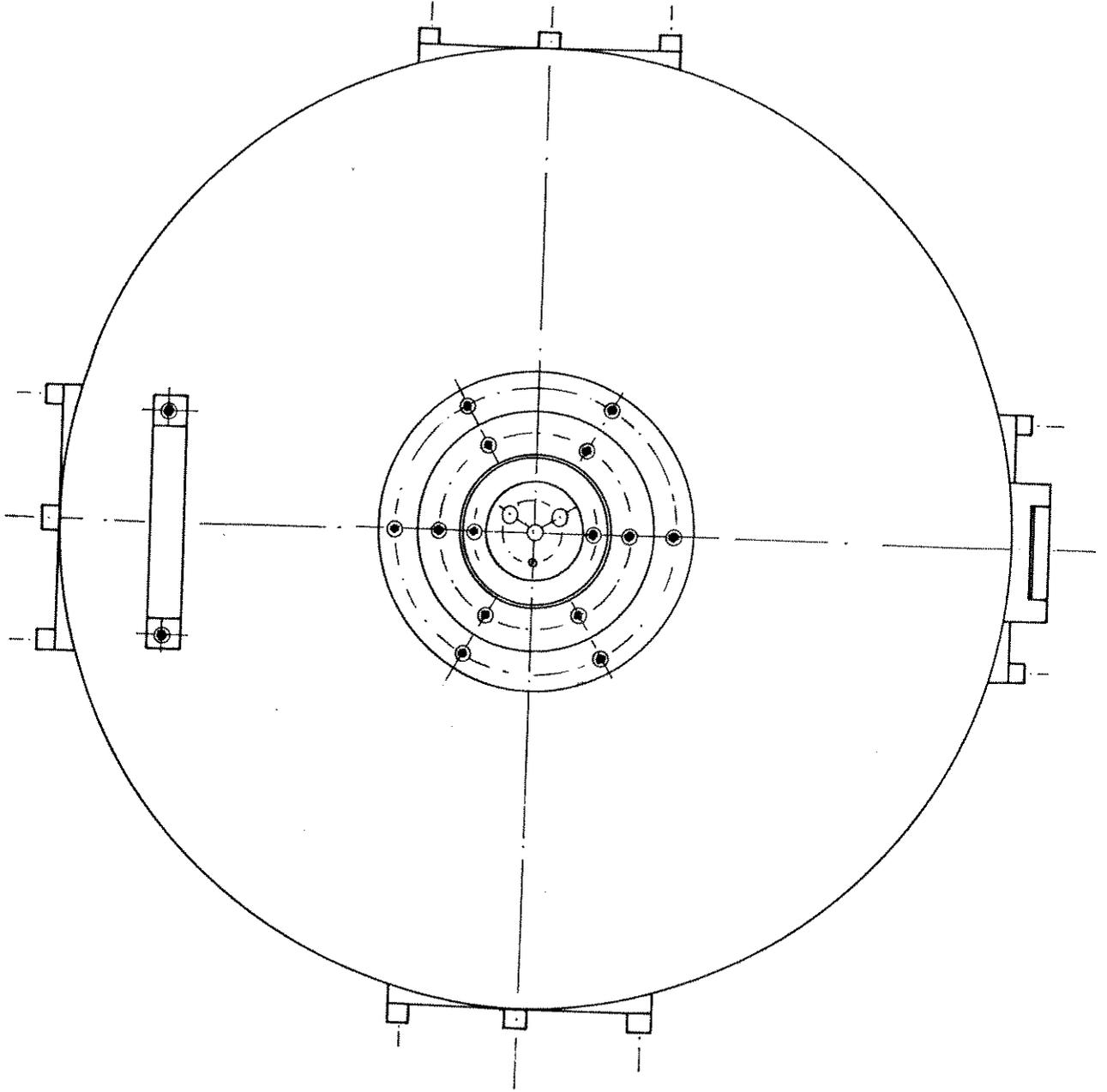


Figura IV.3 - Vista superior da câmara de reações.

110 mm de altura, soldado às flanges metálicas inferior (35) e superior (26), portadoras de um canal para anel de vedação para alto vácuo. Lateralmente encontram-se quatro aberturas dispostas simetricamente em ângulos de 90°. Em duas aberturas acham-se instaladas janelas de vidro ou quartzo (31) para observações visuais e de espectrometria óptica. Nas outras duas aberturas instalaram-se, respectivamente, o sensor do medidor de pressão e uma conexão que permite o acoplamento de medidores externos a sensores ou termopares internos à câmara.

A tampa inferior da câmara (36), parafusada à flange inferior do corpo, possui uma abertura concêntrica, passagem do eletrodo inferior, e duas aberturas excêntricas onde ficam soldadas as conexões de saída de reagentes (40), que são acopladas à bomba de vácuo.

A tampa superior (16) repousa sobre a flange superior do corpo, vinculadas por uma dobradiça (45). A alça (20) permite a abertura da câmara para a introdução e extração de amostras. Pela abertura concêntrica da tampa se faz a passagem do eletrodo superior.

As flanges isolantes (15), suporte dos eletrodos, são fixadas nas tampas por parafusos (12). Os anéis (13), inseridos nos respectivos canais das tampas, permitem a vedação do vácuo.

Os eletrodos cilíndricos, de 180 mm de diâmetro, são ocos para permitir, pela manutenção de um fluxo de água pelas tubulações (2) e (44), o controle da temperatura das amostras. Os reagentes são introduzidos na câmara pelo tubo de admissão (1) através de um orifício de 1 mm de diâmetro situado no centro do eletrodo superior. Os cilindros (4) permitem o deslocamento e o assentamento dos eletrodos na posição relativa ótima para cada processo. A distância entre os eletrodos pode ser ajustada de 1 a 60 mm.

O copo (37) garante um escoamento simétrico dos reagentes, o que origina uma distribuição uniforme do plasma. O copo (38), que envolve o eletrodo acoplado à fonte de energia, evita a descarga luminosa entre o eletrodo e as superfícies ateradas da câmara mais próximas, concentrando o plasma no espaço

inter-eletródico.

Todas as peças metálicas foram confeccionadas em aço 316L, material praticamente inerte aos reagentes empregados nos processos com plasma. A vedação do vácuo é executada com anéis de elastômero VITON^R, que resiste a temperaturas de até 300°C, e o material utilizado na confecção das flanges isolantes foi o plástico Teflon^R.

IV.1.2 Equipamento de Vácuo

O equipamento de vácuo é constituído de uma bomba mecânica Sargent Welch 1376, com capacidade de bombeamento de 300 l min⁻¹, acoplada à câmara por meio de duas mangueiras metálicas flexíveis através de uma válvula tipo esfera. Esta válvula permite o ajustamento do fluxo dos reagentes, adequado ao processo, para uma pressão na câmara determinada.

A bomba mecânica é lubrificada por óleo hidrocarbonado que deve ser frequentemente renovado quando se utilizam reagentes que o degradam.

A pressão no interior da câmara é medida por um medidor de vácuo Varian 801-TC Gauge, com sensor a termopar e com mínima indicação de pressão de 0,13 Pa (1 mTorr).

IV.1.3 Sistema de Admissão de Gases

Na figura IV.4 representa-se esquematicamente o sistema de admissão de gases.

Utilizou-se no processo de oxidação o gás oxigênio com 99,9% de pureza e uma mistura de oxigênio e tetracloreto de carbono com grau PA de pureza. O tetracloreto de carbono, mantido à 23°C, é introduzido na câmara por evaporação. O fluxo dos gases é controlado por válvulas tipo agulha. A quantidade relativa dos gases é medida pelas pressões parciais que exercem nas paredes da câmara.

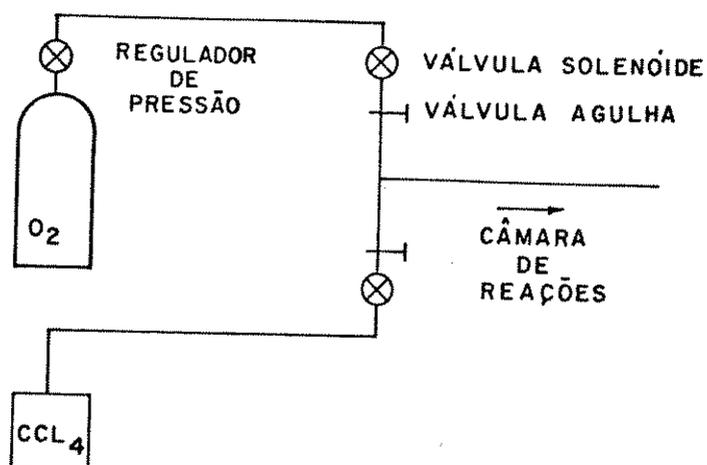


Figura IV.4 - Sistema de admissão de gases.

IV.1.4 Fonte de Energia

Utiliza-se como fonte de energia, para a produção e manutenção do plasma, um gerador de RF de 400 W de potência máxima, que opera na frequência de 13,56 MHz.

Nesta escolha considerou-se que a frequência de corte f_{CO} , dada pela expressão II.44, ocorre no intervalo de kilohertz a megahertz, tanto nas condições de descarga em oxigênio utilizadas como nas condições da grande maioria das descargas gasosas de interesse no processamento de filmes finos com plasma [28]. A frequência de 13,56 MHz é internacionalmente alocada para aplicações de RF de potência neste intervalo. O emprego de frequências superiores a f_{CO} , além de aumentar a eficiência da ionização em baixas pressões [44], permite a utilização de eletrodos cobertos por materiais isolantes.

Detalhes do gerador, constituído de um oscilador e um amplificador, foram descritos anteriormente [45].

IV.1.5 Acoplador de Impedâncias

O circuito acoplador de impedâncias, cuja função é permitir a máxima transferência de potência do gerador de RF à câmara de reações, é constituído de dois capacitores variáveis e um indutor formando uma configuração T. Detalhes do seu projeto foram descritos anteriormente [46].

IV.2 Preparação das Amostras

Na figura IV.5 apresenta-se, em um diagrama de blocos, a seqüência de etapas a que foram submetidos os substratos de silício processado. A etapa de oxidação por plasma foi precedida pelas etapas de caracterização e limpeza dos substratos. Em determinados substratos depositou-se alumínio antes das medidas de caracterização dos filmes de óxido. Os detalhes de cada etapa estão descritos a seguir.

IV.2.1 Caracterização dos Substratos

Utilizaram-se, como substrato, lâminas de silício mono cristalino de condutividade tipo p com resistividade na faixa de 4 a 6 Ω cm. Para o estudo das taxas de oxidação nas diversas condições de plasma foram selecionadas lâminas com orientação cristalográfica [111] e [100], de 25 mm de diâmetro, enquanto que para a análise das propriedades da interface silício-dióxido de silício foram escolhidas lâminas com orientação [100], de 50 mm de diâmetro. A resistividade foi medida pelo método das quatro pontas, empregando-se uma cabeça de pontas Kulicke and Soffa 3007 e um miliohmímetro Keithley 503.

IV.2.2. Limpeza

As lâminas foram submetidas a um processo de limpeza por via úmida no qual se utilizaram reagentes químicos de grau eletrônico de pureza e água deionizada com resistividade de 18 M Ω cm. Este processo consiste de uma lavagem em solventes orgânicos para a remoção de resíduos orgânicos da superfície da lâmina, se

guida de uma oxidação por imersão em solução oxidante e posterior remoção do óxido formado em solução de ácido fluorídrico. A composição dos reagentes utilizados assim como o tempo de duração e temperatura dos banhos são descritos, em seqüência, na tabela IV.1.

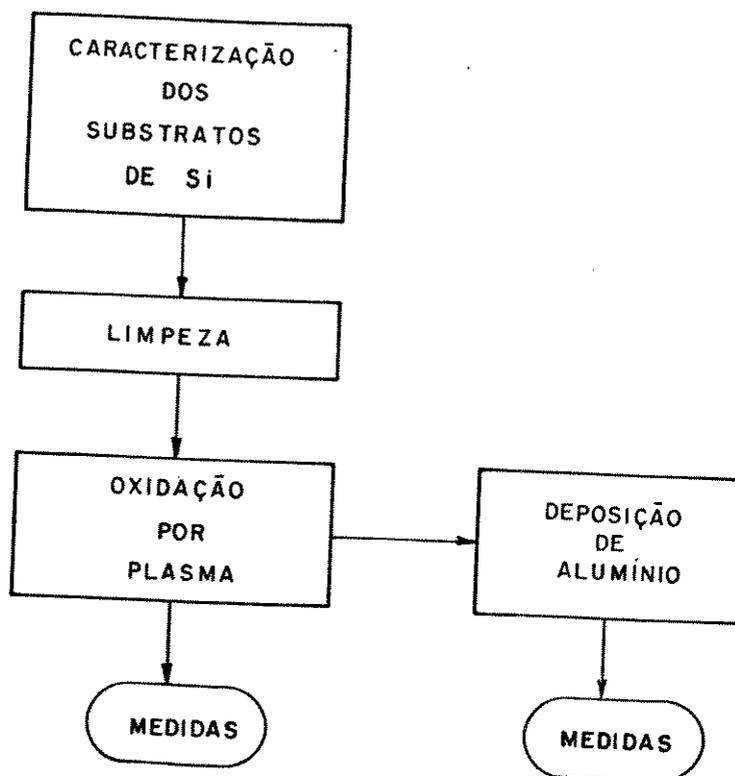


Figura IV.5 - Diagrama de blocos da seqüência de etapas a que foram submetidos os substratos.

Reagente	Temperatura / Tempo °C min
Tricloroetileno	50 / 5
Metanol	ambiente / 5
Água deionizada corrente	ambiente / 5
NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O; 1:1:5 pV	90 / 10
Água deionizada corrente	ambiente / 5
HF:H ₂ O; 1:10 pV	ambiente / 3
Água deionizada corrente	ambiente / 5
Secagem em nitrogênio	ambiente / 5

Tabela IV.1 - Etapas do processo de limpeza das lâminas.

IV.2.3 Oxidação

As lâminas de silício foram oxidadas individualmente em diferentes condições de plasma. O espaço intereletródico foi ajustado em 20 mm e as lâminas colocadas sobre o eletrodo aterrado cuja temperatura, medida por um termopar, foi mantida em 150°C.

As lâminas com orientação cristalográfica [111] foram oxidadas durante tempos situados no intervalo de 3 minutos a 50 minutos. A densidade de potência de RF foi variada entre os valores de 1,1 W cm⁻², 1,8 W cm⁻² e 2,3 W cm⁻², para pressões de oxigênio de 7,9 Pa (60 m Torr), 10,6 Pa (80 m Torr) e 13,3 Pa (100 m Torr). Foram ainda realizadas, nas mesmas condições de tempo e com densidade de potência de RF de 1,8 W cm⁻², oxidações com plasmas de misturas de oxigênio e tetracloreto de carbono nas proporções de 1,2%, 2,5% e 6%, para uma pressão total de 10,6 Pa.

As lâminas com orientação cristalográfica [100], de 25 mm de diâmetro, foram oxidadas em tempos situados no mesmo intervalo, com uma densidade de potência de 1,8 W cm⁻² e pressão de 10,6 Pa, em plasmas de oxigênio e de misturas com 1,2%, 2,5% e 6% de tetracloreto de carbono. As lâminas de 50 mm foram oxida-

das durante 50 min, com potência de $1,8 \text{ W cm}^2$ e pressão de $10,6 \text{ Pa}$, em plasmas de oxigênio e de misturas com 1,2%, 2,5% e 6% de tetracloreto de carbono.

Na tabela IV.2 apresenta-se um resumo das condições utilizadas na oxidação por plasma das amostras.

IV.2.4 Deposição de Alumínio

A deposição de alumínio foi realizada em um evaporador de filamento Edwards, operando com pressão de $1,33 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ (10^{-4} Torr). Depositou-se uma camada de $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura, nas lâminas de 50 mm de diâmetro, através de uma máscara constituída de uma chapa de aço 316 de $0,1 \text{ mm}$ de espessura, perfurada com orifícios circulares de $0,9 \text{ mm}$ de diâmetro, espaçados de 5 mm .

IV.3 Métodos de Caracterização e Condições de Medidas

Apresenta-se, a seguir, uma exposição sucinta das medidas, dos métodos e das condições de medidas utilizadas na caracterização do plasma e dos filmes de dióxido de silício.

IV.3.1 Potência fornecida aos Eletrodos e Potencial do Plasma

A potência fornecida pelo gerador de RF nos eletrodos da câmara foi medida por um wattímetro de RF Bird 43, ligado entre o gerador e o acoplador de impedâncias por intermédio de cabos coaxiais.

O potencial do plasma V_p pode ser estimado pela expressão II.47

$$V_p = \frac{V_{pp}/2 + V_e}{2}$$

desde que sejam medidas V_{pp} , tensão pico a pico aplicada aos eletrodos e V_e , componente contínua do potencial induzido no eletrodo acoplado à fonte de RF.

Tanto V_{pp} quanto V_e foram medidas por meio de um osciloscópio TEKTRONIX 475 segundo a montagem mostrada em esquema na figura IV.6.

Orientação cristalográfica	Diâmetro da lâmina [mm]	Tempos de oxidação [min]	Densidade de potência [$W\ cm^{-2}$]	Pressão total na câmara [Pa]	Proporção de CCl_4 [%]
[111]	25	3 a 50	1,1/1,8/2,3	7,9/10,6/13,3	0
[111]	25	3 a 50	1,8	10,6	1,2/2,5/6
[100]	25	3 a 50	1,8	10,6	0/1,2/2,5/6
[100]	50	50	1,8	10,6	0/1,2/2,5/6

Gás - oxigênio e mistura de oxigênio e tetracloreto de carbono.

Espaço intereletródico - 20 mm

Temperatura do substrato - 150°C

Substrato sobre eletrodo aterrado

Tabela IV.2 - Condições de oxidação por plasma utilizadas na preparação das amostras.

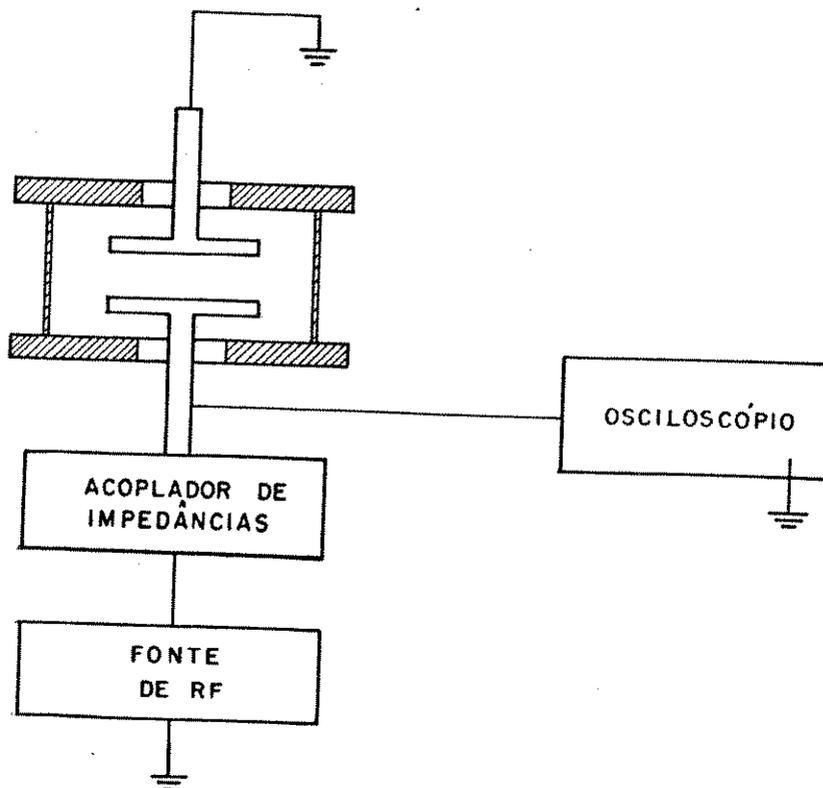


Figura IV.6 - Esquema da montagem utilizada na medida de V_{pp} e V_e .

IV.3.2 Espectrometria Óptica

A determinação dos elementos constituintes do plasma foi efetuada através da análise de sua composição espectral óptica. Na figura IV.7 representa-se o esquema da montagem utilizada nas medidas dos espectros de emissão óptica do plasma.

A luz emitida pelo plasma, emergente da câmara por uma janela de vidro, é analisada em um espectrômetro óptico de rede de difração SPEX 1451N. O sinal óptico é convertido em um sinal elétrico e amplificado em uma fotomultiplicadora RCA C31034, ligada a uma fonte de tensão TE 114D/S 504. O sinal da fotomultiplicadora é medido em um eletrômetro Keithley 610C e registrado

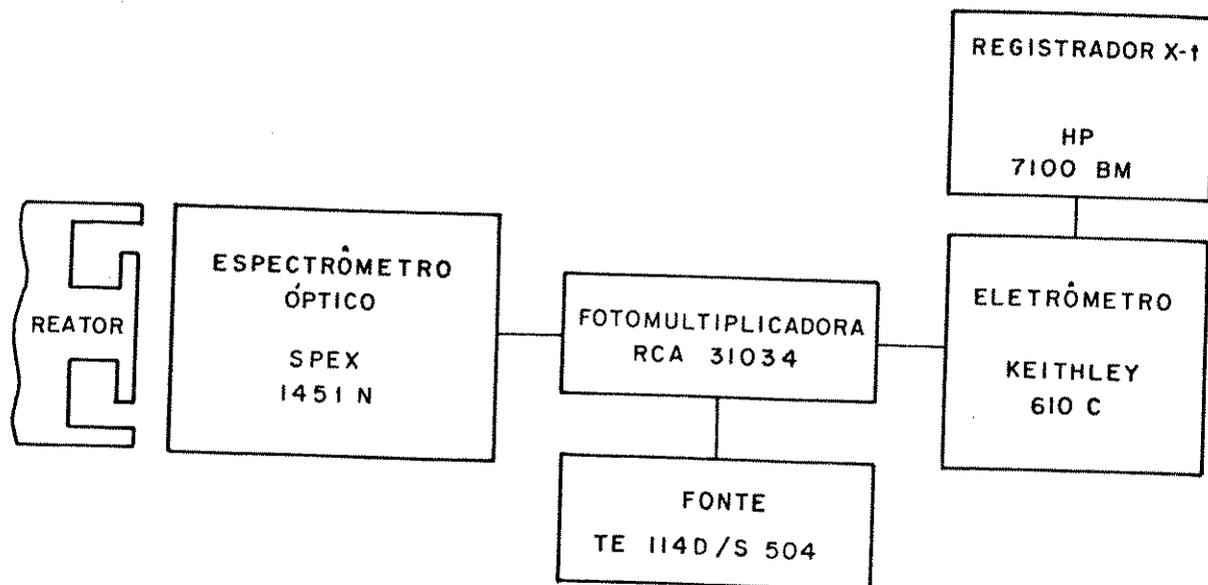


Figura IV.7 - Montagem utilizada para as medidas dos espectros ópticos do plasma.

em um registrador x - t HP 7100 BM.

As fendas de entrada e saída do espectrômetro foram ajustadas em 200 μm .

IV.3.3 Elipsometria

As medidas de espessura, uniformidade e índice de refração dos filmes de dióxido de silício foram efetuadas com um elipsômetro Gaertner L 116, que utiliza um feixe monocromático de 632,8 nm.

IV.3.4 Taxa de Corrosão

O grau de densidade dos filmes de dióxido de silício foram avaliadas pela sua taxa de corrosão em solução reagente P

(HF:HNO₃:H₂O; 1,5:1: 30 pV) |47|.

IV.3.5 Medidas C-V em Alta Freqüência

O método de medida C-V em alta freqüência e em temperatura ambiente permite a determinação da carga efetiva Q_o presente no óxido na região próxima à interface. Calcula-se Q_o pela comparação da curva C-V experimental de um capacitor MOS fabricado com o óxido, com a curva C-V teórica do capacitor, considerando-se características ideais. A carga efetiva Q_o , responsável pelos deslocamentos relativos das curvas C-V teóricas e experimentais, engloba a contribuição das cargas fixas Q_f , das cargas móveis Q_m e das cargas capturadas no óxido Q_{ot} .

O método C-V, embora impreciso, permite de uma maneira simples avaliar comparativamente a qualidade dos filmes de óxido |34|.

Descreve-se, a seguir, a estrutura do capacitor MOS |48|, o roteiro de cálculo da carga efetiva Q_o |49| e o procedimento experimental realizado.

IV.3.5.1 O Capacitor MOS Ideal

A estrutura do capacitor MOS é constituída de um eletrodo metálico, isolado do semicondutor por uma camada de óxido. Na figura IV.8 é mostrado o esquema de um capacitor MOS com substrato de silício.

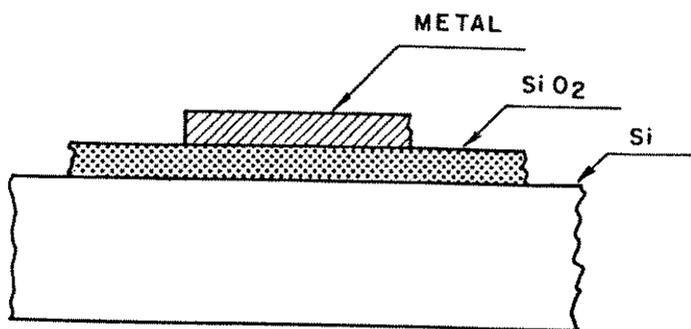


Figura IV.8 - Capacitor MOS com substrato de silício.

O capacitor MOS ideal é caracterizado pela inexistência de cargas elétricas no interior do óxido e na interface óxido-semicondutor, e pela igualdade das funções de trabalho do metal ϕ_M e do semicondutor ϕ_{SM} para tensões nulas de polarização.

Na figura IV.9 representa-se o diagrama de bandas de energia de um capacitor MOS ideal com substrato tipo p e polarização nula.

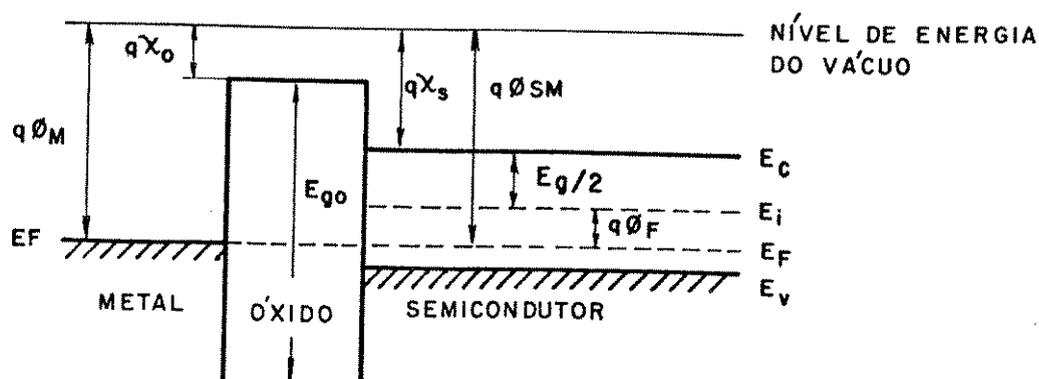


Figura IV.9 - Diagrama de bandas de energia de um capacitor MOS ideal com substrato p com tensão de polarização nula.

zação nula. Na figura identificam-se:

q como carga elementar,

E_{go} como magnitude da banda proibida do óxido,

χ_o como afinidade eletrônica do óxido,

χ_s como afinidade eletrônica do semicondutor,

ϕ_M como função de trabalho do metal,

ϕ_{SM} como função de trabalho do semicondutor,

E_C como magnitude da banda proibida do semicondutor,

ϕ_F como a diferença de potencial entre o nível de Fermi e o nível intrínseco do semicondutor,

E_C como nível de energia inferior da banda de condução do semicondutor,

E_i como nível de energia intrínseco do semiconductor,
 E_F como nível de energia de Fermi do semiconductor e
 E_V como nível de energia superior da banda de valência do semiconductor.

Quando o eletrodo metálico do capacitor ideal é submetido a tensões de polarização V_{po} positivas ou negativas, ocorre um encurvamento dos níveis de energia do semiconductor na região próxima ao óxido. Define-se como potencial de superfície ϕ_s a variação potencial do nível intrínseco de energia na superfície do semiconductor.

Podem-se identificar seis situações de polarização em função de ϕ_F e ϕ_s , considerando-se um substrato tipo p.

Para $V_{po} < 0$, $\phi_s < 0$, ocorrendo um acúmulo de lacunas na banda de valência na região próxima à superfície semicondutora.

Para $V_{po} = 0$, $\phi_s = 0$, condição denominada de banda plana.

Para $V_{po} > 0$ e $\phi_F > \phi_s > 0$ ocorre uma depleção de lacunas na região da superfície semicondutora.

Para $V_{po} > 0$ e $\phi_F = \phi_s$ a superfície semicondutora torna-se intrínseca. A concentração de elétrons e lacunas na superfície é igual à concentração intrínseca.

Para $V_{po} > 0$ e $2\phi_F > \phi_s > \phi_F$ ocorre uma inversão fraca da superfície semicondutora pelo acúmulo de elétrons na banda de condução.

Para $V_{po} > 0$ e $\phi_s > 2\phi_F$ ocorre uma inversão forte da superfície semicondutora.

Na figura IV.10 são representados os diagramas de bandas de energia de uma estrutura MOS com substrato tipo p nas diversas condições de polarização.

Na condição de polarização negativa, correspondente a acumulação, o campo elétrico aplicado fica confinado ao óxido e a capacitância da estrutura é expressa por

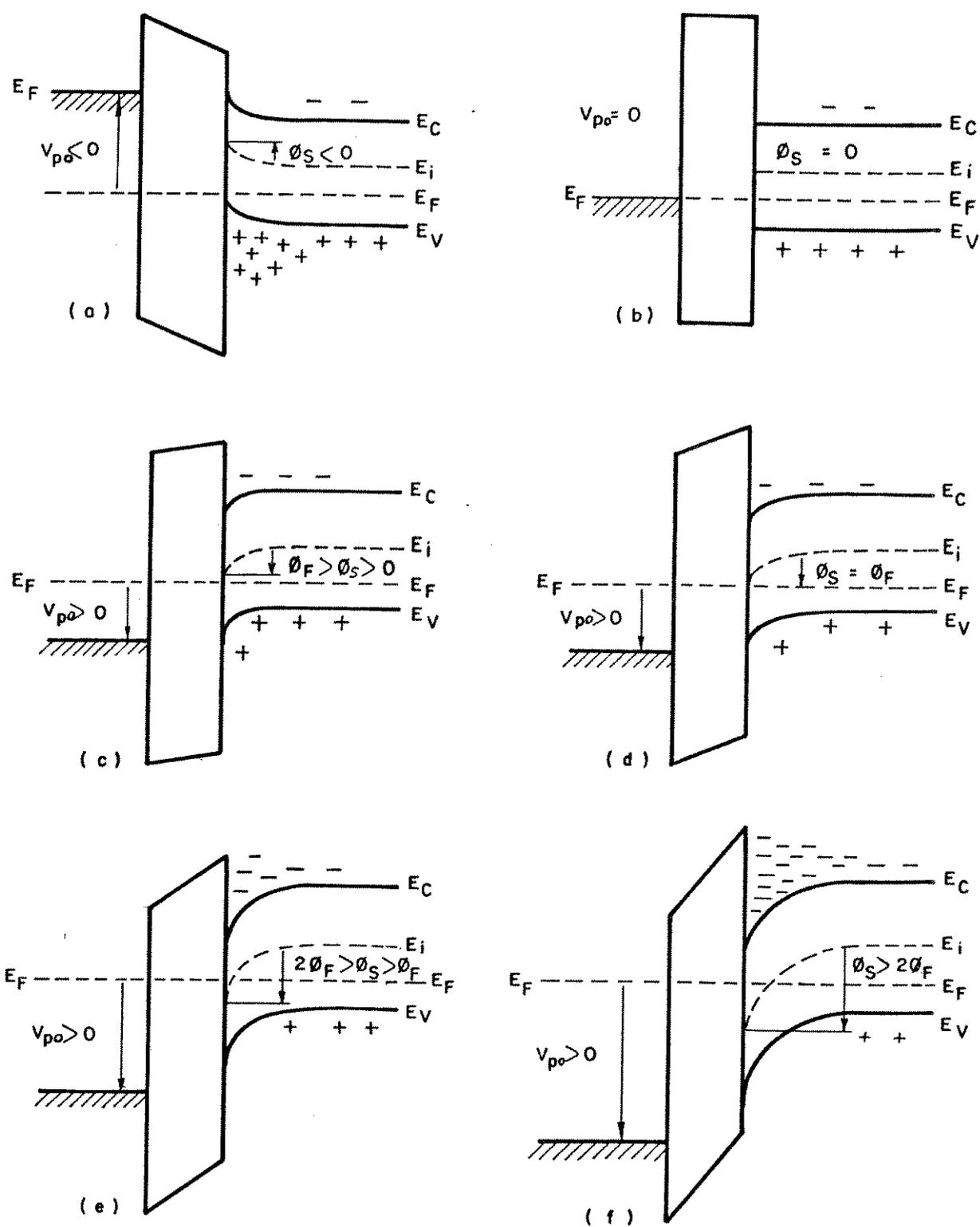


Figura IV.10 - Diagrama de bandas de energia de uma estrutura MOS nas diversas condições de polarização. (a) acumulação, (b) banda plana, (c) depleção, (d) superfície intrínseca, (e) inversão fraca e (f) inversão forte.

$$C_{OX} = \frac{\epsilon_{OX} \cdot A}{x_{OX}} \quad (IV.1)$$

onde C_{OX} é a capacitância correspondente à região de acumulação,
 ϵ_{OX} é a permissividade elétrica do óxido,
 A é a área do eletrodo metálico e
 x_{OX} é a espessura do filme de óxido.

Na condição de banda plana o campo elétrico penetra no semicondutor que passa a contribuir para a capacitância da estrutura. Neste caso a capacitância é expressa por

$$C_{FB} = \frac{\epsilon_{OX} A}{x_{OX} + \frac{\epsilon_{OX}}{\epsilon_S} \left(\frac{k T \epsilon_S}{N_A q} \right)^{1/2}} \quad (IV.2)$$

onde ϵ_S é a permissividade elétrica do semicondutor e
 N_A é a concentração de dopantes no semicondutor.

Na figura IV.11 mostra-se o comportamento da capacitância diferencial de uma estrutura MOS ideal em função da tensão de polarização V_p , para sinais de alta frequência.

A presença de cargas no isolante e na região da interface isolante-semicondutor, bem como uma diferença entre as funções de trabalho do metal e do semicondutor nas estruturas MOS reais, provocam deslocamentos e distorções na curva C-V experimental comparada à curva da estrutura ideal. As magnitudes dos desvios relativos vinculam-se às concentrações de cargas presentes nas estruturas reais.

IV.3.5.2 Roteiro Para o Cálculo de Q_0 a Partir da Curva C x V de Alta Frequência

A carga efetiva Q_0 no óxido é determinada a partir da curva C-V em alta frequência utilizando-se o roteiro de cálculos apresentado a seguir.

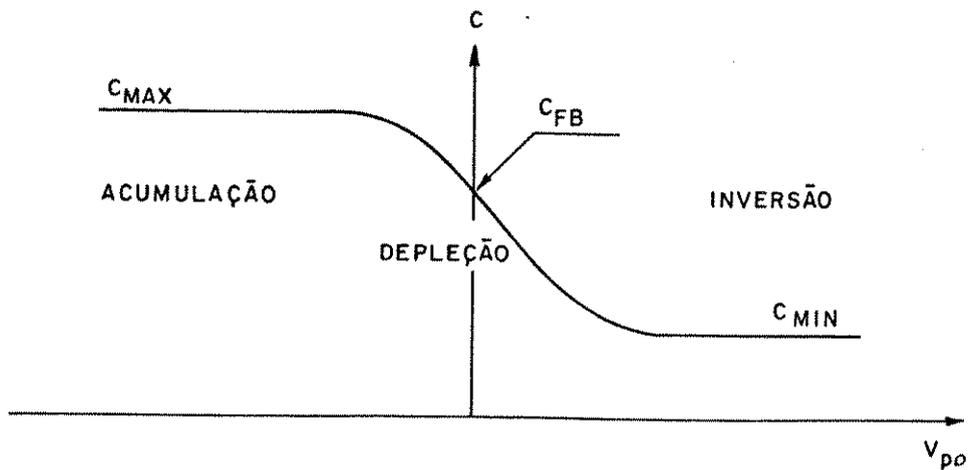


Figura IV.11 - Comportamento da capacitância em função da tensão de polarização V_{po} de uma estrutura MOS com substrato tipo p.

a- Espessura x_{OX} e permissividade elétrica ϵ_{OX} do óxido

A espessura e a permissividade elétrica do óxido estão relacionadas pela expressão IV.1

$$C_{OX} = \frac{\epsilon_{OX} A}{x_{OX}}$$

b- Largura máxima da região de depleção W_{max}

A largura máxima da região de depleção no semicondutor é expressa por

$$W_{m\acute{a}x} = \left[\frac{C_{OX}}{C_{min}} - 1 \right] \frac{\epsilon_S A}{C_{OX}} \quad (IV.3)$$

onde C_{min} é o valor da capacitância na região de inversão forte.

c - Concentração efetiva de dopantes N_A^*

A concentração efetiva de dopantes N_A^* na superfície semicondutora é obtida recursivamente utilizando-se a expressão

$$N_A^* = \frac{4 \epsilon_s kT}{q^2 W_{\max}^2} \ln \frac{N_A}{n_i} \quad (\text{IV.4})$$

onde N_A e n_i são, respectivamente, a concentração de dopantes e a concentração intrínseca de portadores no semicondutor.

d - Capacitância de banda plana C_{FB}

A capacitância de banda plana é calculada utilizando-se a expressão (IV.2)

$$C_{FB} = \frac{\epsilon_{OX} A}{x_{OX} + \frac{\epsilon_{OX}}{\epsilon_s} \left[\frac{kT \epsilon_s}{N_A^* q} \right]^{1/2}}$$

e - Tensão de banda plana V_{FB}

A comparação das curvas C - V ideal e experimental permite a determinação da tensão de banda plana V_{FB} da estrutura real conforme mostrado na figura IV.12.

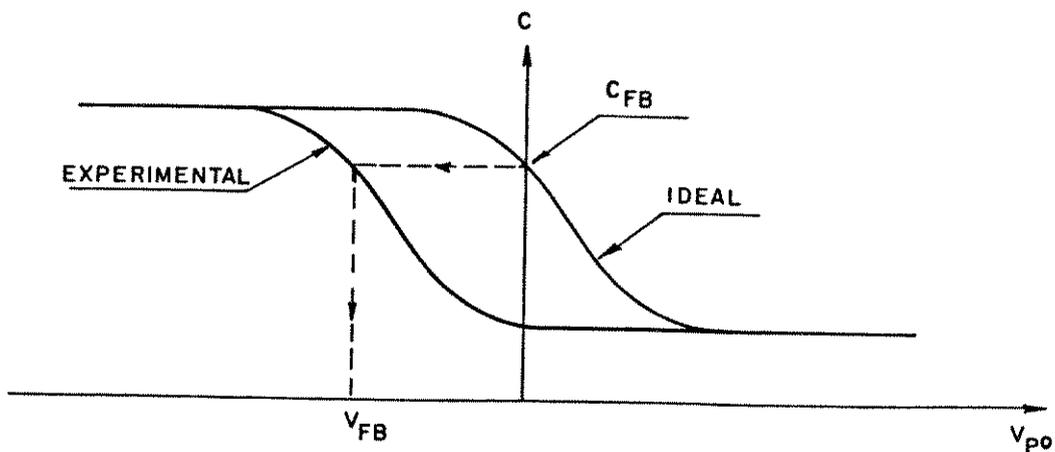


Figura IV.12 - Determinação de V_{FB} .

f- Diferença entre as funções de trabalho do metal e do semicondutor ϕ_{MS}

A diferença entre as funções de trabalho do metal e do semicondutor é calculada pela expressão

$$\phi_{MS} = \phi_M - \left(\chi_s + \frac{E_g}{2q} + \phi_F \right) \quad (\text{IV.5})$$

onde

$$\phi_F = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_A^*}{n_i} \quad (\text{IV.6})$$

g- Cálculo de Q_o

A carga efetiva Q_o é determinada pela expressão

$$Q_o = |\phi_{MS} - V_{FB}| \frac{C_{OX}}{A} \quad (\text{IV.7})$$

A densidade de carga efetiva N_o correspondente é dada pela expressão

$$N_o = \frac{Q_o}{q} \quad (\text{IV.8})$$

IV.3.5.3 Procedimento Experimental

As medidas C-V em alta frequência foram realizadas nos capacitores contruídos nas lâminas [100] de 50 mm de diâmetro. Os eletrodos circulares de alumínio possuem $5,67 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ de área.

O diâmetro dos capacitores foi medido em um microscópio óptico Nikon Apophot utilizando-se um retículo Nikon de 0,01 mm.

Nas medidas da capacitância diferencial em função da tensão de polarização utilizou-se a montagem esquematizada na figura IV.13.

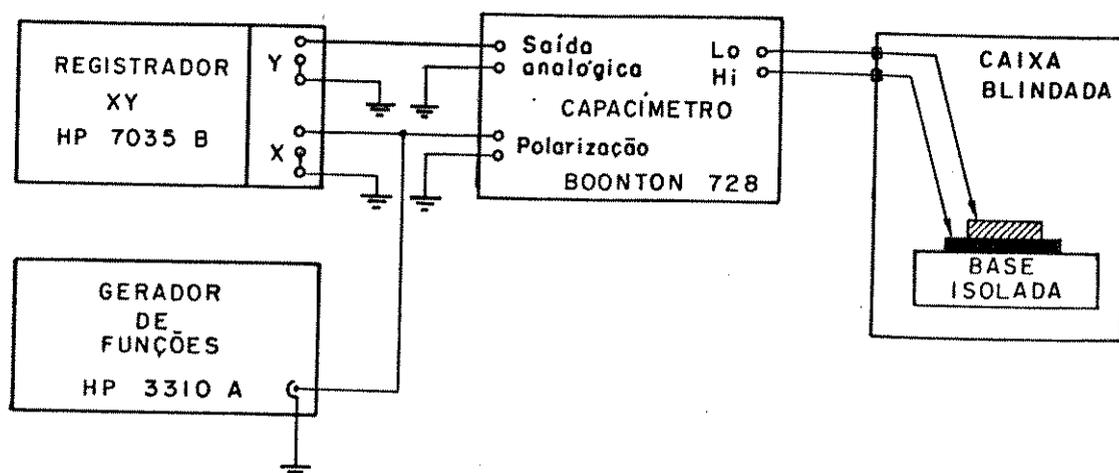


Figura IV.13 - Montagem utilizada nas medidas C - V em alta frequência.

Uma tensão de polarização em rampa, produzida por um gerador de funções HP 3310A é aplicada à amostra. A taxa de variação da polarização é mantida lenta para garantir o equilíbrio entre a tensão, as cargas da interface e os portadores minoritários. A medida da capacitância é efetuada por um capacímetro Boonton 72B, cujo sinal de 1 MHz é sobreposto à tensão de polarização que varia de -10V a +10V. A frequência do sinal do capacímetro é suficientemente elevada para impedir que os portadores minoritários e as cargas da interface o acompanhem. Para o sistema metal-SiO₂-Si isto ocorre para frequências menores que 100 Hz. A curva C-V é registrada em um registrador X-Y HP 7035B.

Durante as medidas as amostras foram mantidas em ambiente escuro e blindado, apoiadas em um disco de cobre dourado e fixadas por vácuo. Os contatos foram efetuados por duas pontas de tungstênio com diâmetro de 30 μm, aplicadas no eletrodo metálico e no disco de cobre respectivamente.

CAPÍTULO V

RESULTADOS, ANÁLISE E CONCLUSÕES

V.1 Potencial do Plasma

O potencial do plasma, aproximado, foi obtido segundo o método descrito no ítem IV.3.1 nas condições de potência de $1,1 \text{ W cm}^{-2}$, $1,8 \text{ W cm}^{-2}$ e $2,3 \text{ W cm}^{-2}$, à pressão de $10,6 \text{ Pa}$. Este potencial variou de 90 V a 130 V para uma variação de 120 V a 180 V do potencial induzido no eletrodo acoplado à fonte de RF conforme é mostrado na figura V.1. Estes valores estão con-
dizentes com os valores encontrados em sistemas semelhantes.

V.2 Espectrometria Óptica

Os espectros de emissão ópticos do plasma de oxigênio e de misturas de oxigênio e tetracloreto de carbono nas proporções de $1,2\%$, $2,5\%$ e 6% , medidos conforme descrito no ítem IV.3.2, são mostrados nas figuras V.2, V.3, V.4 e V.5 respectivamente. A potência de RF aplicada foi de $1,8 \text{ W cm}^{-2}$ e a pressão total foi de $10,6 \text{ Pa}$. Os picos individuais assim como seus correspondentes comprimentos de onda foram identificados por comparação com espectros publicados e com tabelas de espectros atômicos de emissão padrão [50 a 57].

Do espectro do oxigênio evidencia-se, particularmente pelos picos em $532,9 \text{ nm}$, $615,8 \text{ nm}$, $645,4 \text{ nm}$, $777,4 \text{ nm}$ e $844,6 \text{ nm}$, a predominante presença de oxigênio atômico, O, no plasma. A geração de oxigênio atômico em descargas de alta frequência é devida, primordialmente, à dissociação de moléculas de oxigênio excita

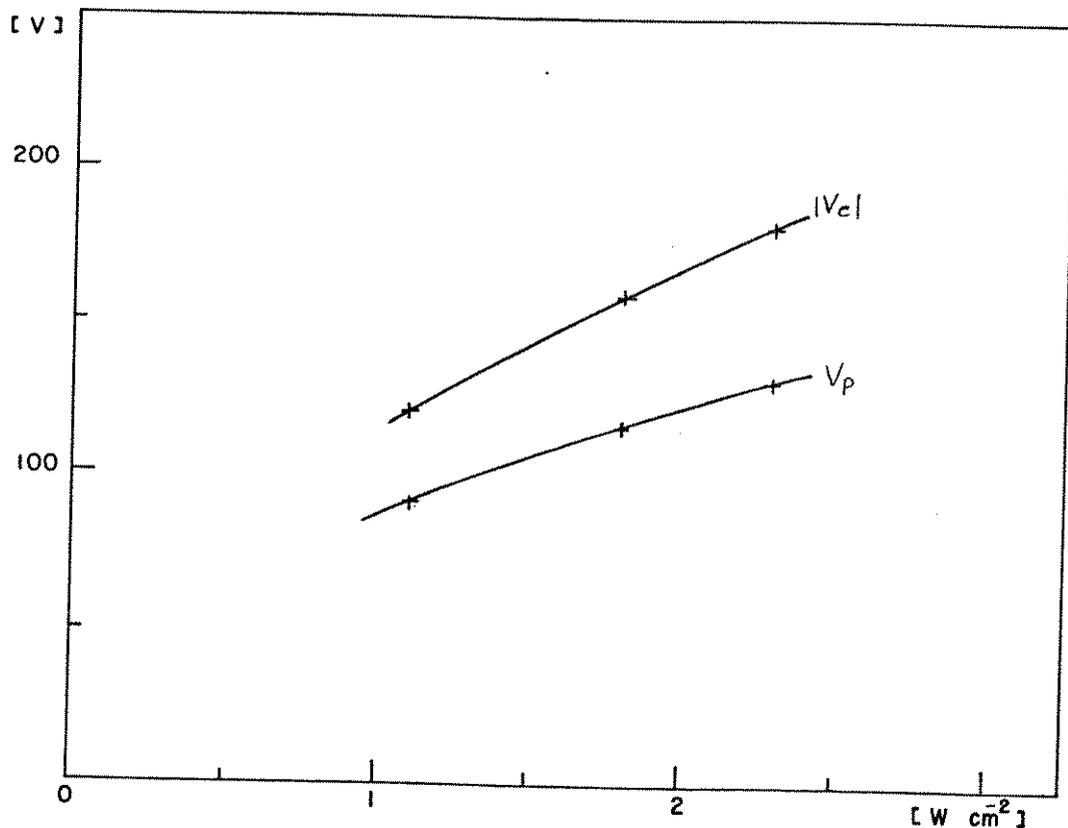
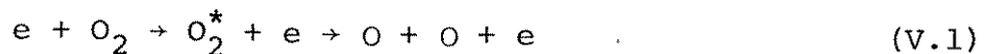


Figura V.1 - Potencial do plasma V_p e potencial do eletrodo acoplado à fonte de RF V_e em função da potência de RF para pressão de 10,6 Pa.

das pela interação com elétrons (expressão II.7 e II.11) segundo a reação [58]



A existência de íons moleculares positivos de oxigênio no plasma, O_2^+ , é comprovada pela presença dos picos em 525,1 nm, 559,7 nm, 597,3 nm, 635,1 nm e 685,5 nm. Constata-se adicionalmente a presença de picos correspondentes à emissão de moléculas de oxigênio, O_2 .

Dentre os picos de menor intensidade identifica-se o correspondente ao ferro, Fe, em 656,2 nm. Dentre os outros picos, não identificados, situam-se provavelmente os corresponden-

tes aos gases residuais do vácuo e às impurezas do oxigênio utilizado como nitrogênio, hidrogênio e vapor de água. Estes gases, se por um lado podem contaminar o filme de óxido, aumentam, por outro, a taxa de geração de oxigênio atômico por proverem o plasma com adicionais mecanismos de dissociação da molécula de oxigênio |59|.

Nos espectros das misturas de oxigênio e tetracloreto de carbono identificam-se com destaque crescente, a medida que aumenta a proporção ^{de} tetracloreto de carbono, os picos correspondentes ao cloro atômico, Cl, predominante, e seu íon positivo, Cl⁺, ao íon molecular positivo de cloro, Cl₂⁺, e aos compostos monóxido de carbono, CO, e monóxido de cloro, ClO.

V.3 Elipsometria

A técnica da elipsometria permite a determinação da espessura dos filmes de óxido com uma precisão de $\pm 0,5$ nm. As medidas foram efetuadas em sete pontos distintos da lâmina, distribuídos uniformemente.

As amostras apresentaram uma variação na espessura do óxido de 2 nm em 70% de sua área. Nas áreas das amostras posicionadas na região correspondente à borda do eletrodo a espessura do óxido diminui de 20%, devido ao decréscimo da densidade do plasma que ocorre neste local |60|.

O índice de refração, n , do óxido, apresentou um valor igual a 1,47.

Na figura V.6 mostra-se a espessura do óxido, x_{Ox} , em função do tempo de oxidação, t_{Ox} , para lâminas com orientação cristalográfica [111], oxidadas em diferentes condições de pressão e potência do plasma de oxigênio.

Na figura V.7 mostra-se a espessura do óxido em função do tempo de oxidação para lâminas [100] e [111], oxidadas em plasma de oxigênio nas condições de potência de $1,8 \text{ W cm}^{-2}$ e de pressão de 10,6 Pa.

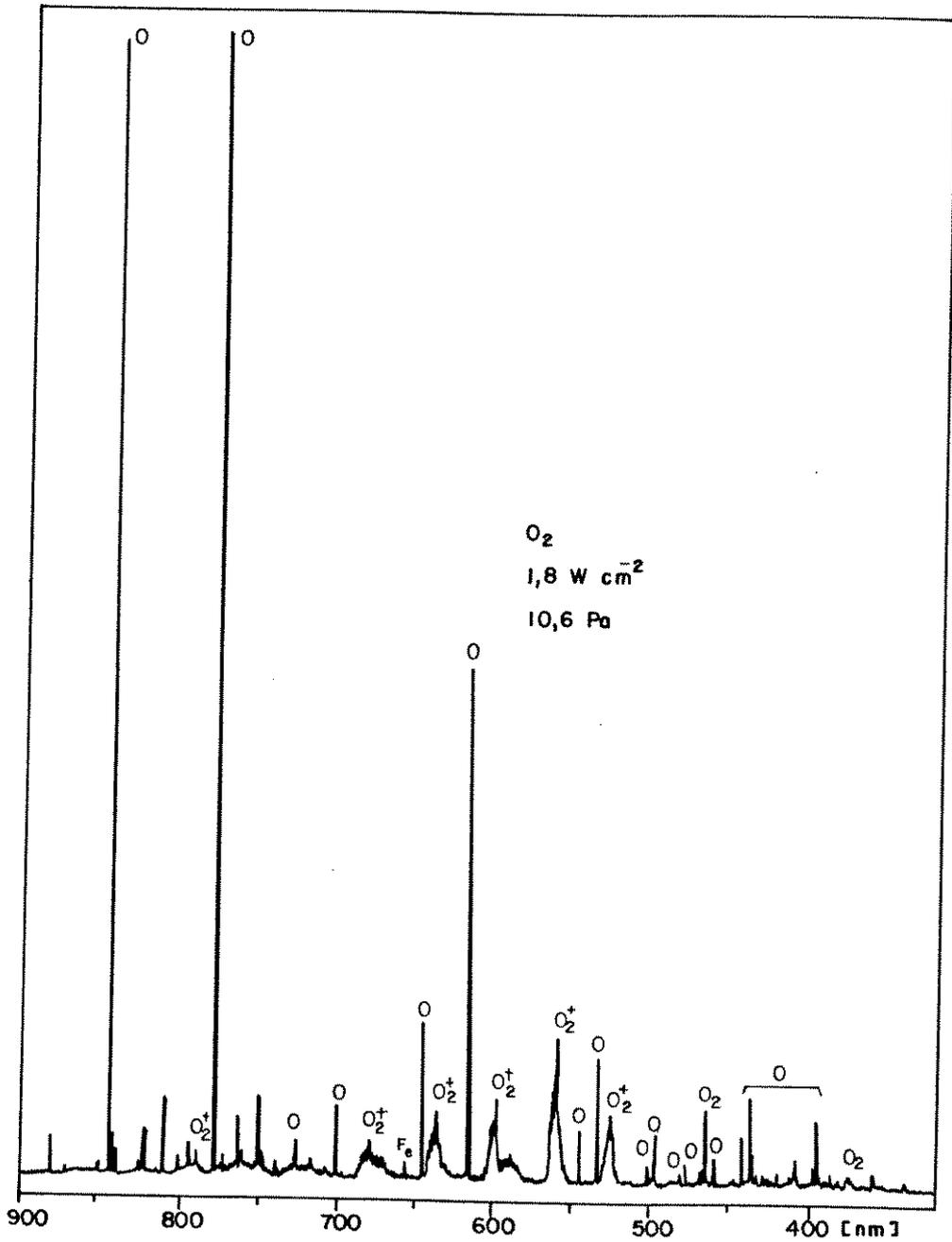


Figura V.2 - Espectro de emissão óptico de plasma de descarga de RF em O_2 . Potência de RF de $1,8 \text{ W cm}^{-2}$ e pressão de $10,6 \text{ Pa}$.

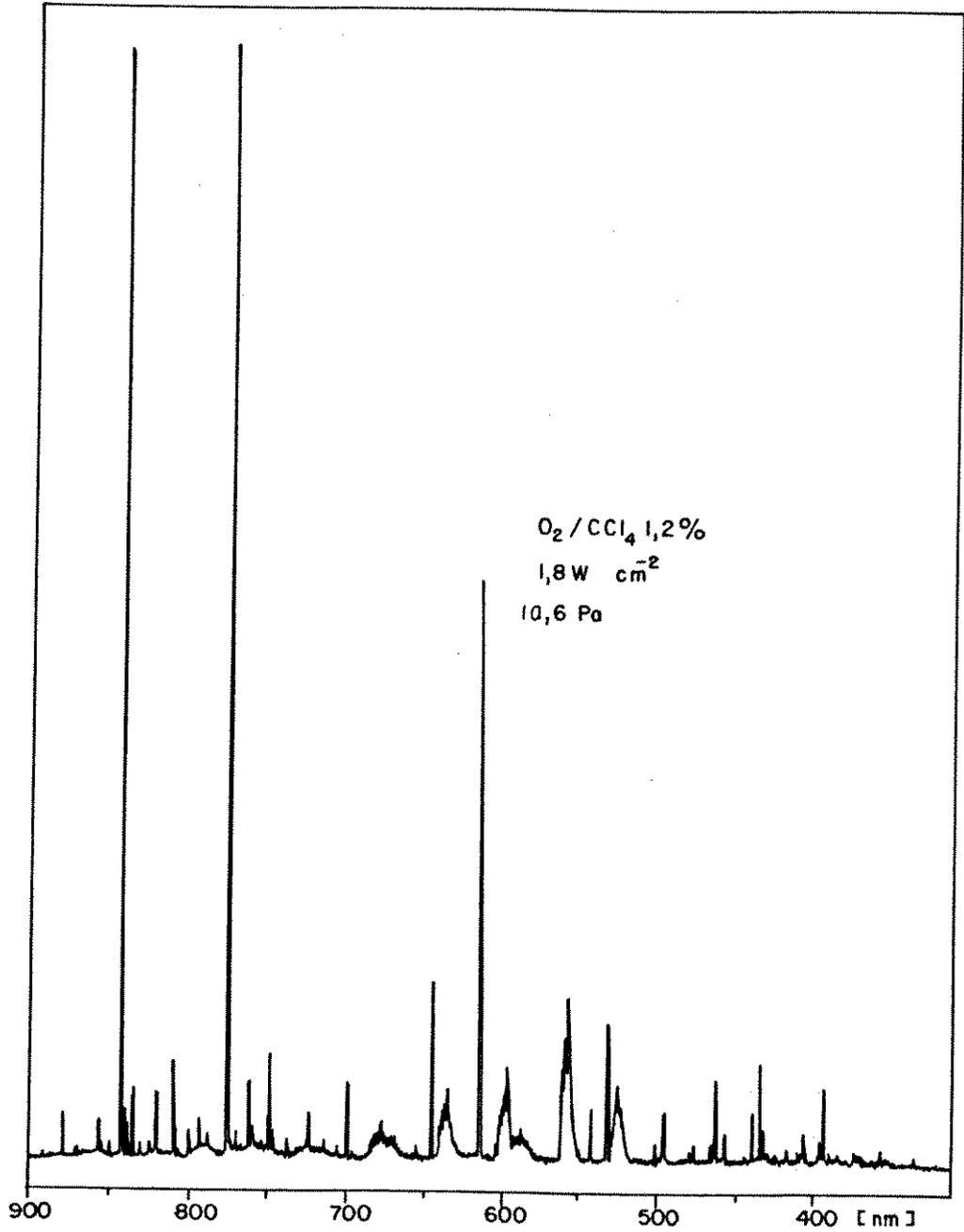


Figura V.3 - Espectro de emissão óptico de plasma de descarga de RF em mistura de O_2 e 1,2% de CCl_4 . Potência de RF de $1,8 W cm^{-2}$ e pressão total de 10,6 Pa.

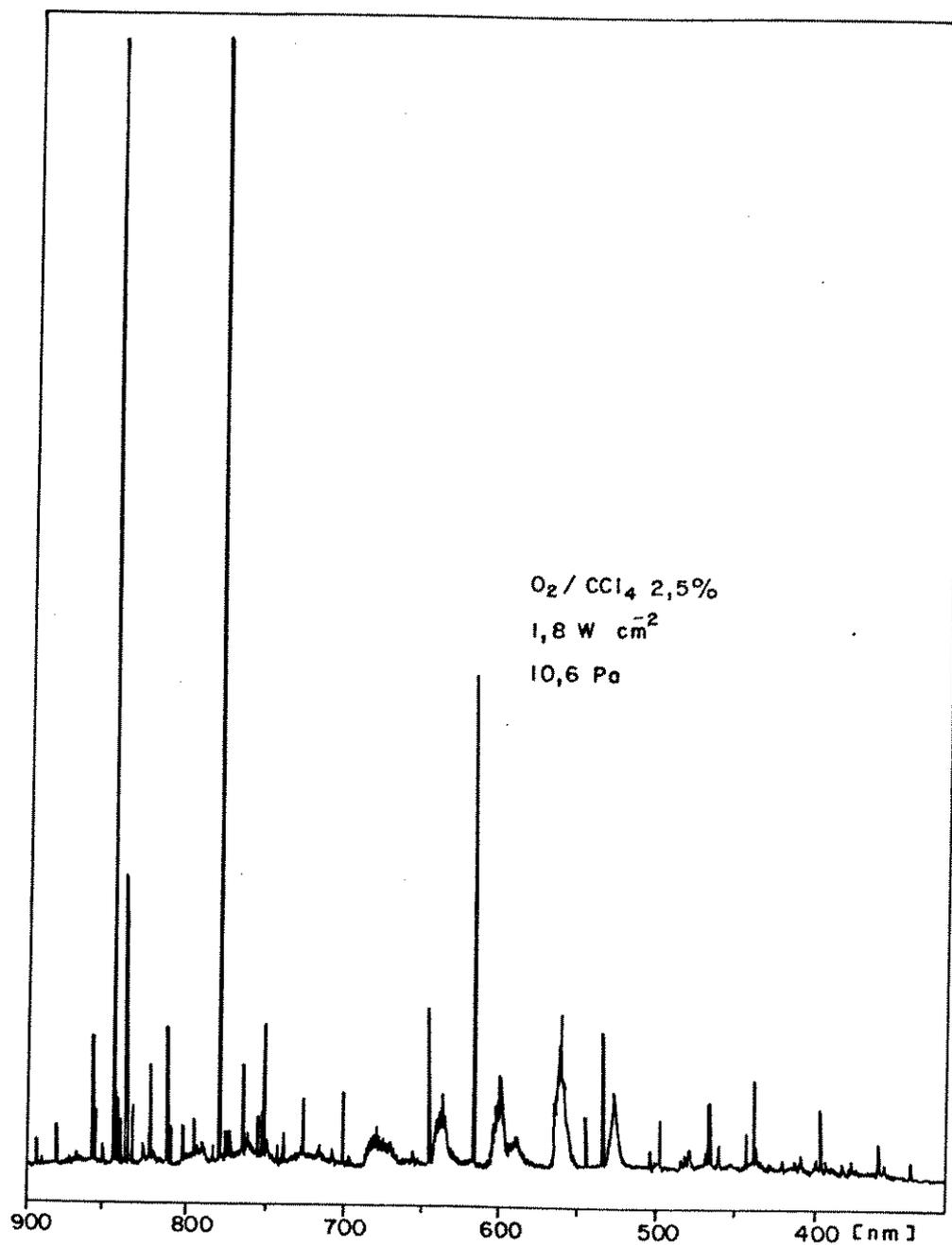


Figura V.4 Espectro de emissão óptico de plasma de descarga de RF em mistura de O_2 e 2,5% de CCl_4 . Potência de RF de $1,8 W cm^{-2}$ e pressão total de 10,6 Pa.

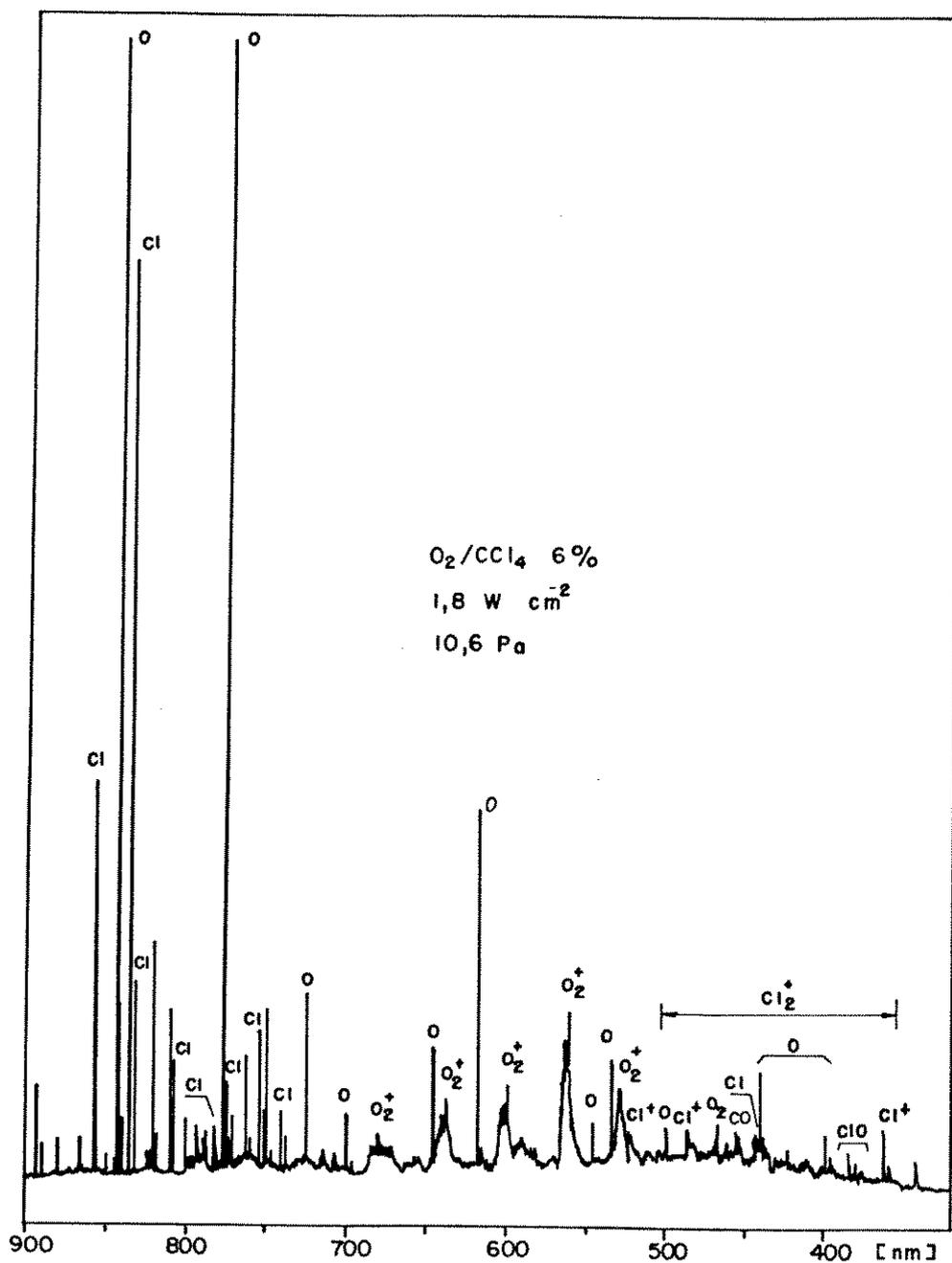


Figura V.5 - Espectro de emissão óptico de plasma de descarga de RF em mistura de O_2 e 6% de CCl_4 . Potência de RF de $1,8 \text{ W cm}^{-2}$ e pressão total de 10,6 Pa.

A mesma função é mostrada nas figuras V.8 e V.9 para lâminas [111] e [100], respectivamente, oxidadas em plasmas de misturas de oxigênio e diferentes concentrações de tetracloreto de carbono, em descargas com potência de $1,8 \text{ W cm}^{-2}$ à $10,6 \text{ Pa}$ de pressão.

Observa-se, como característica comum a todas as curvas, uma região de rápido crescimento do óxido no início da oxidação seguido de um crescimento mais lento.

A função da espessura do óxido em relação ao tempo de oxidação, correspondente à região inicial de crescimento, pode ser descrito, com um coeficiente de correlação maior que 0,9, pela expressão logarítmica

$$x_{\text{OX}} = A + B \ln \left(\frac{t_{\text{OX}}}{t_0} + 1 \right), \quad (\text{V.2})$$

onde a constante A está relacionada com a espessura da camada de óxido nativo presente na lâmina (de $\sim 2 \text{ nm}$) antes do início da oxidação e t_0 é o desvio associado na coordenada de tempo.

A constante B relaciona-se com a taxa de oxidação $\frac{dx_{\text{OX}}}{dt}$ pela expressão

$$\frac{dx_{\text{OX}}}{dt} = \frac{B}{t_{\text{OX}} + t_0} \quad (\text{V.3})$$

Nas figuras V.10 a V.13 apresentam-se as regiões iniciais de crescimento, em escala semilogarítmica, considerando-se $t_0 = 1 \text{ min}$, correspondentes respectivamente às curvas mostradas nas figuras V.6 a V.9. Na tabela V.1 apresentam-se os parâmetros da expressão (V.2) para as várias condições de oxidação. Os valores da constante A foram obtidos pela extrapolação gráfica das curvas das figuras V.10 a V.13 até o tempo de oxidação $t_0 = 1 \text{ min}$.

A constante A situa-se entre $1,2 \text{ nm}$ e 25 nm , em concordância com a espessura nativa do óxido em lâminas de silício.

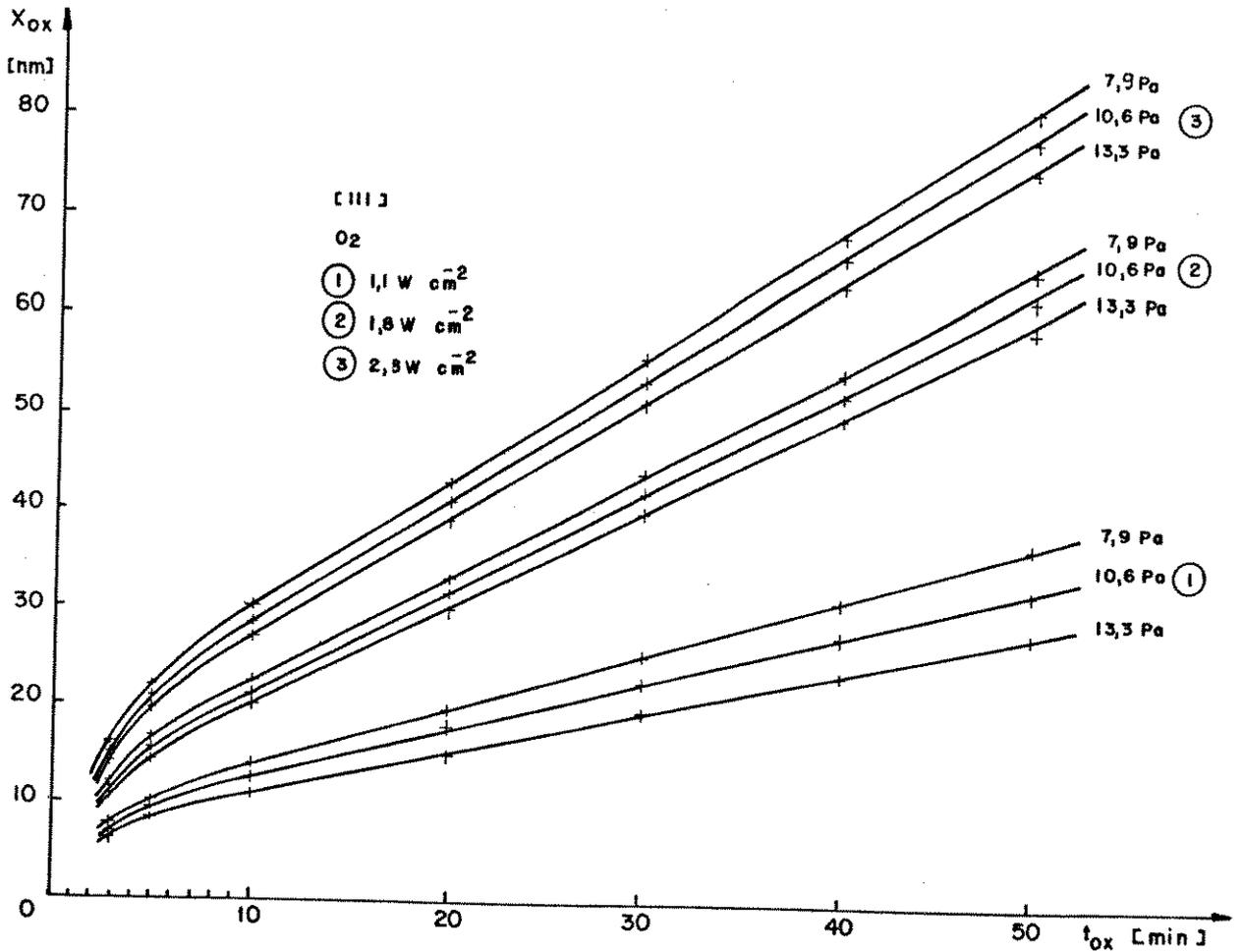


Figura V.6 - Espessura do óxido de silício, x_{ox} , em função do tempo de oxidação, t_{ox} , para lâminas com orientação cristalográfica $[111]$, oxidadas em plasma de oxigênio com potências de $1,1 \text{ W cm}^{-2}$, $1,8 \text{ W cm}^{-2}$ e $2,3 \text{ W cm}^{-2}$, e pressões de $7,9 \text{ Pa}$, $10,6 \text{ Pa}$ e $13,3 \text{ Pa}$.

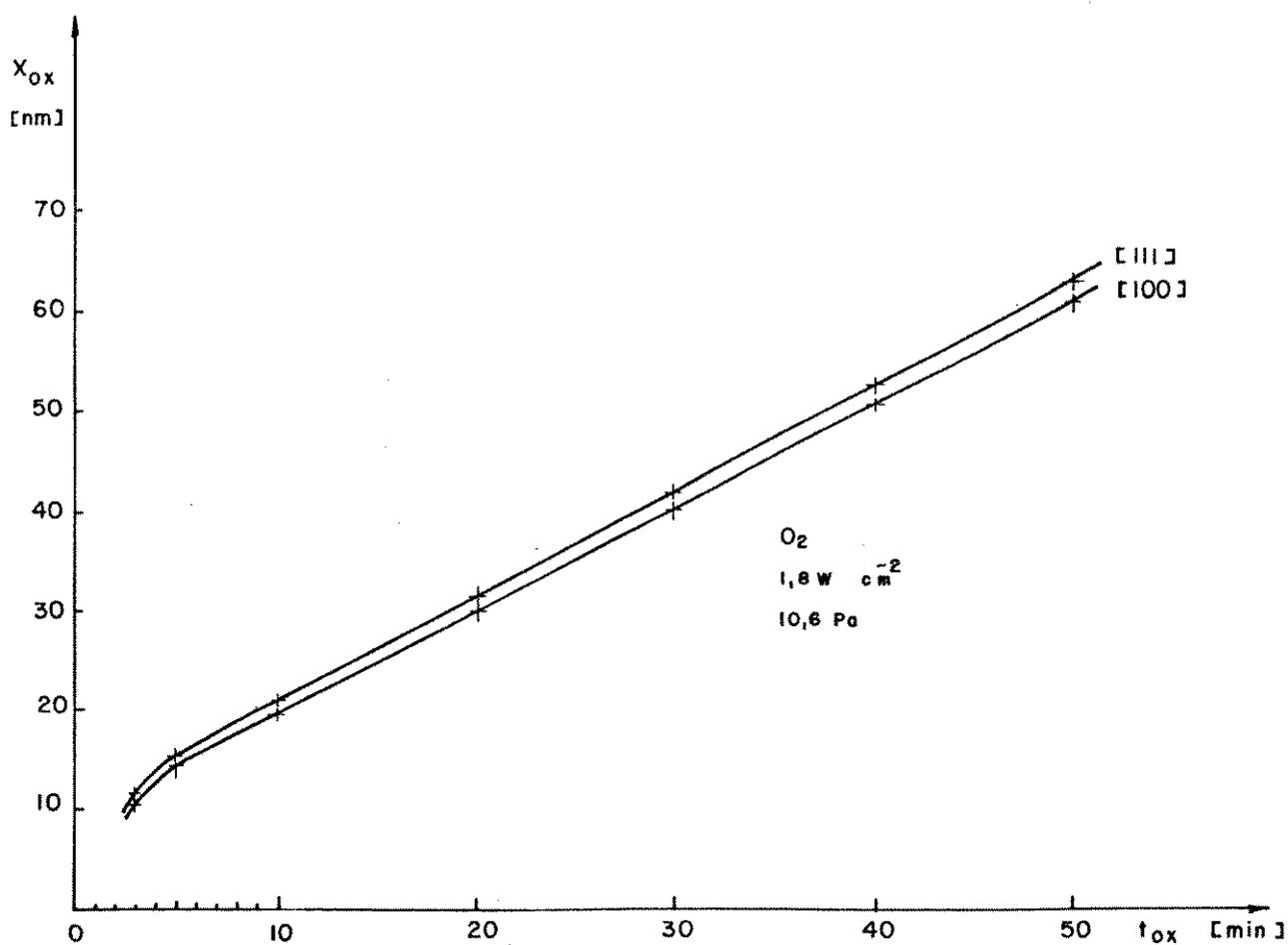


Figura V.7 - Espessura do óxido de silício, x_{ox} , em função do tempo de oxidação, t_{ox} , para lâminas com orientação cristalográfica [100] e [111], oxidadas em plasma de oxigênio de $1,8 \text{ W cm}^{-2}$ de potência e $10,6 \text{ Pa}$ de pressão.

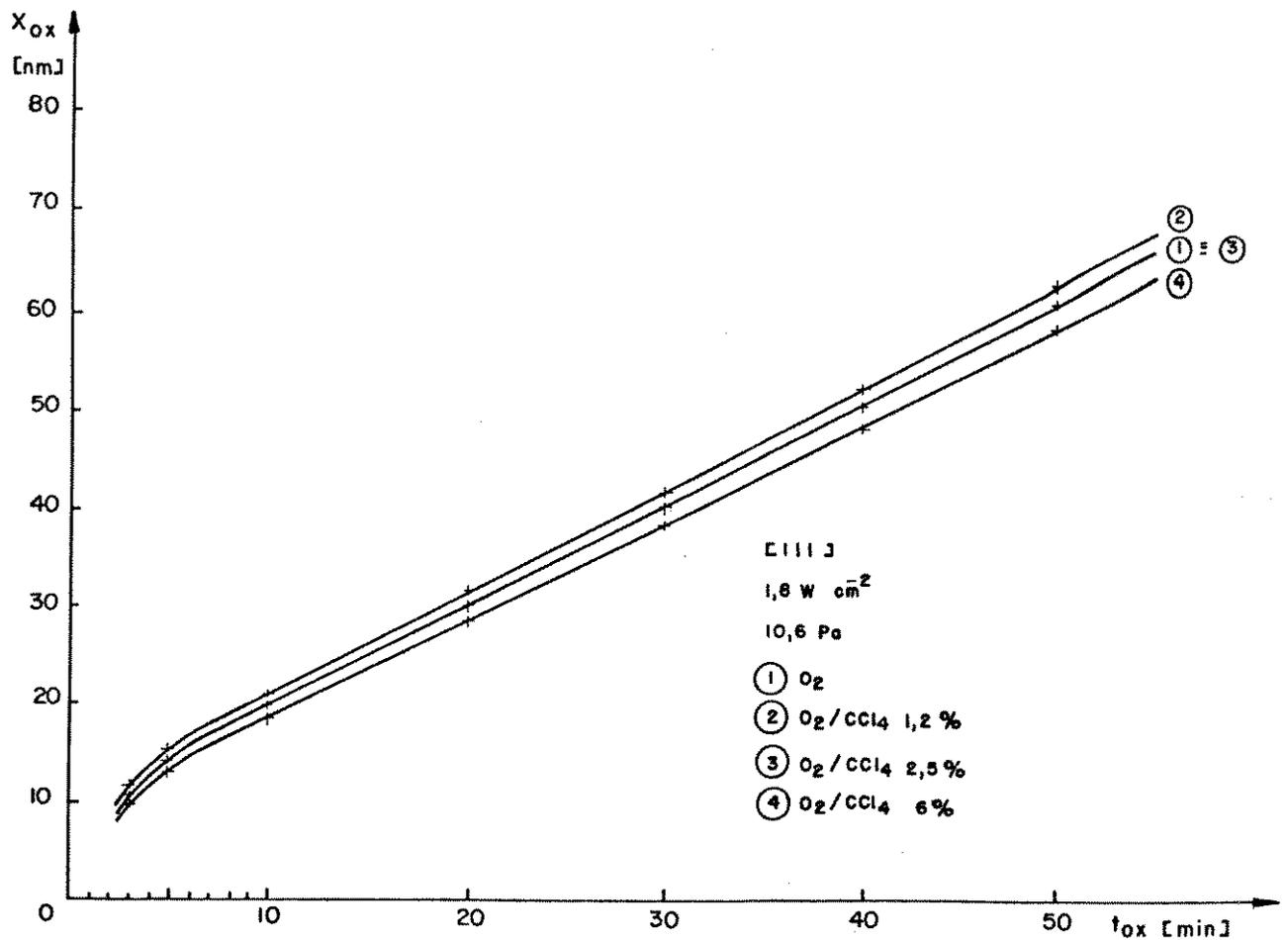


Figura V.8 - Espessura do óxido de silício, x_{ox} , em função do tempo de oxidação, t_{ox} , para lâminas com orientação cristalográfica [111], oxidadas em plasmas de misturas de oxigênio e 1,2%, 2,5% e 6% de tetracloreto de carbono nas condições de $1,8 \text{ W cm}^{-2}$ de potência e $10,6 \text{ Pa}$ de pressão.

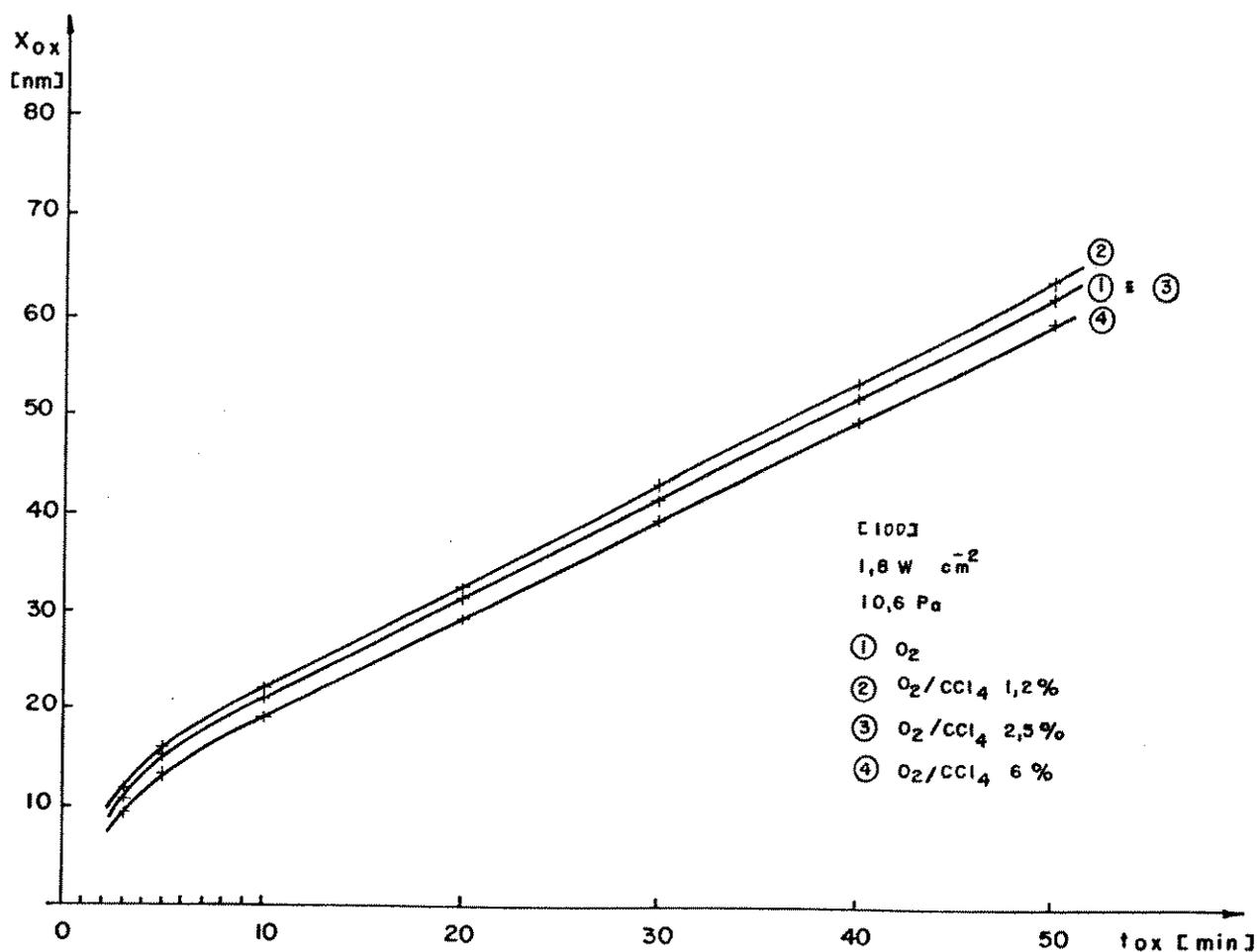


Figura V.9 - Espessura do óxido de silício, x_{ox} , em função do tempo de oxidação, t_{ox} , para lâminas com orientação cristalográfica $[100]$, oxidadas em plasmas de misturas de oxigênio e 1,2%, 2,5% e 6% de tetracloreto de carbono nas condições de $1,8 W cm^{-2}$ de potência e $10,6 Pa$ de pressão.

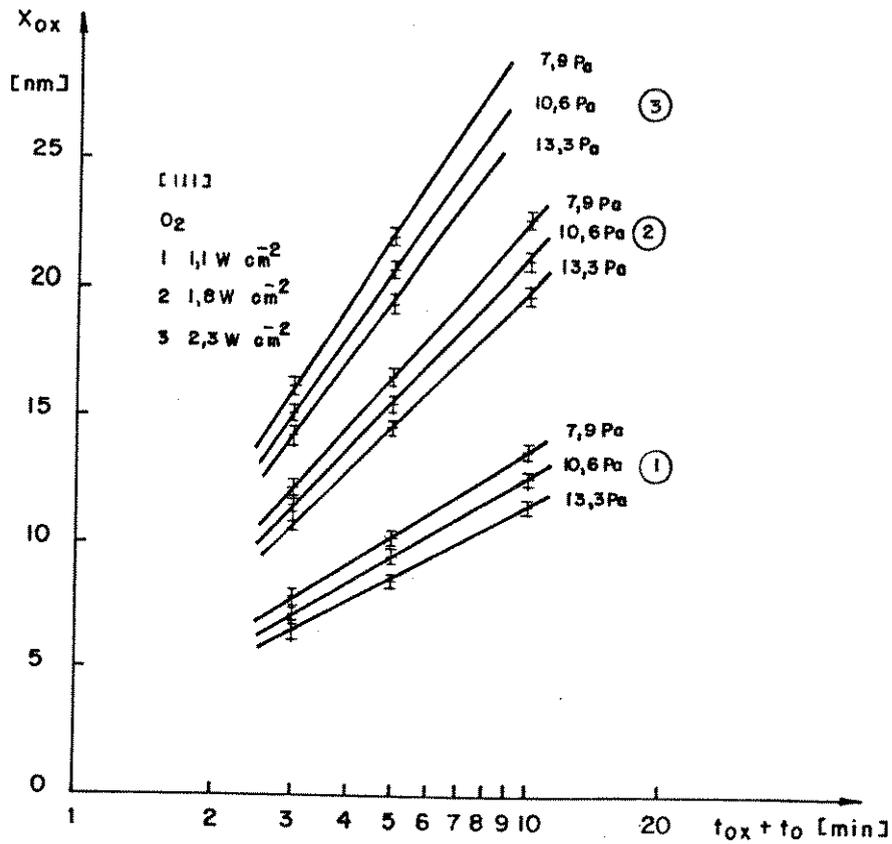


Figura V.10 - Espessura do óxido em função do tempo de oxidação em escala semilogarítmica correspondente à região inicial de crescimento das curvas da figura V.7.

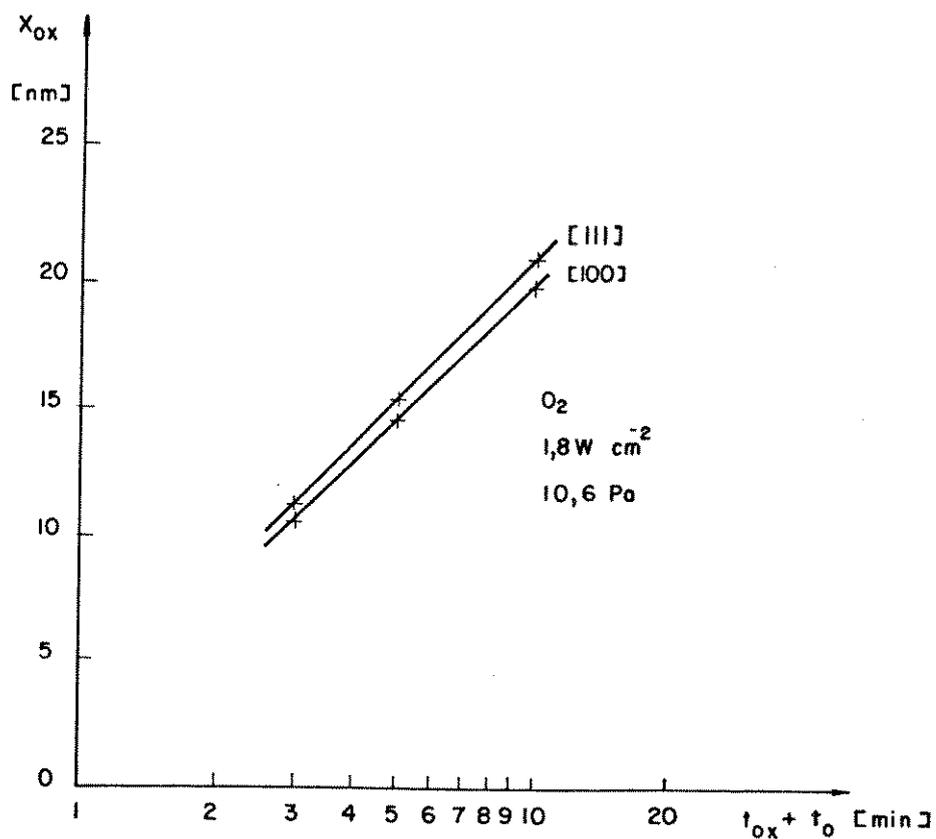


Figura V.11 - Espessura do óxido em função do tempo de oxidação em escala semilogarítmica correspondente à região inicial de crescimento das curvas da figura V.7.

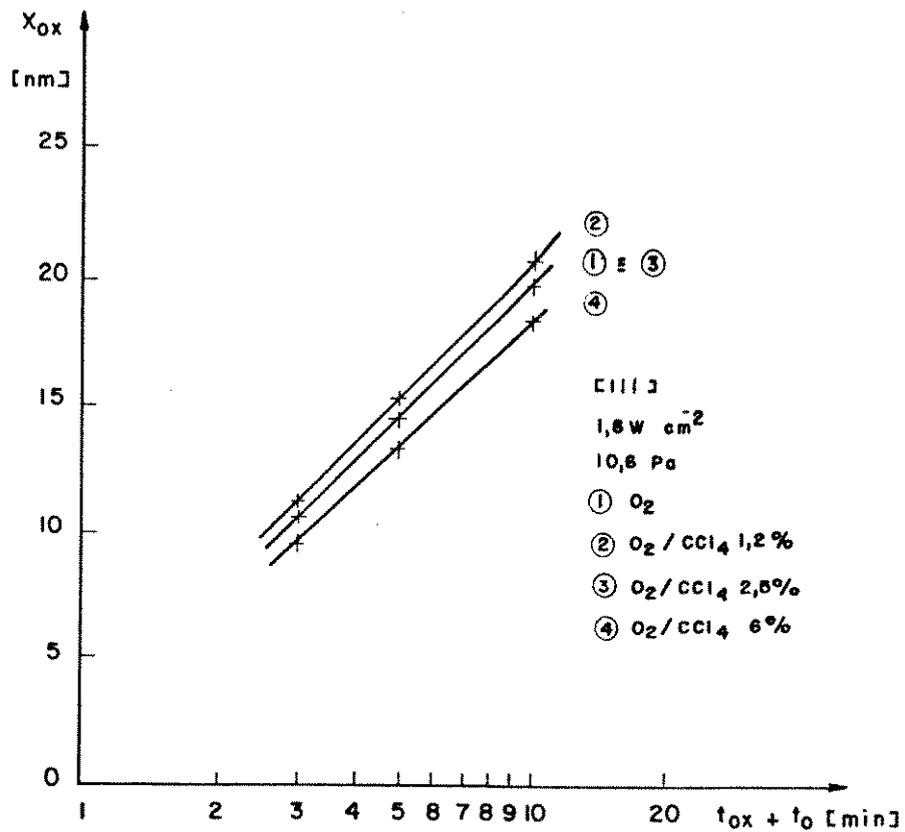


Figura V.12 - Espessura do óxido em função do tempo de oxidação em escala semilogarítmica correspondente à região inicial de crescimento das curvas da figura V.8.

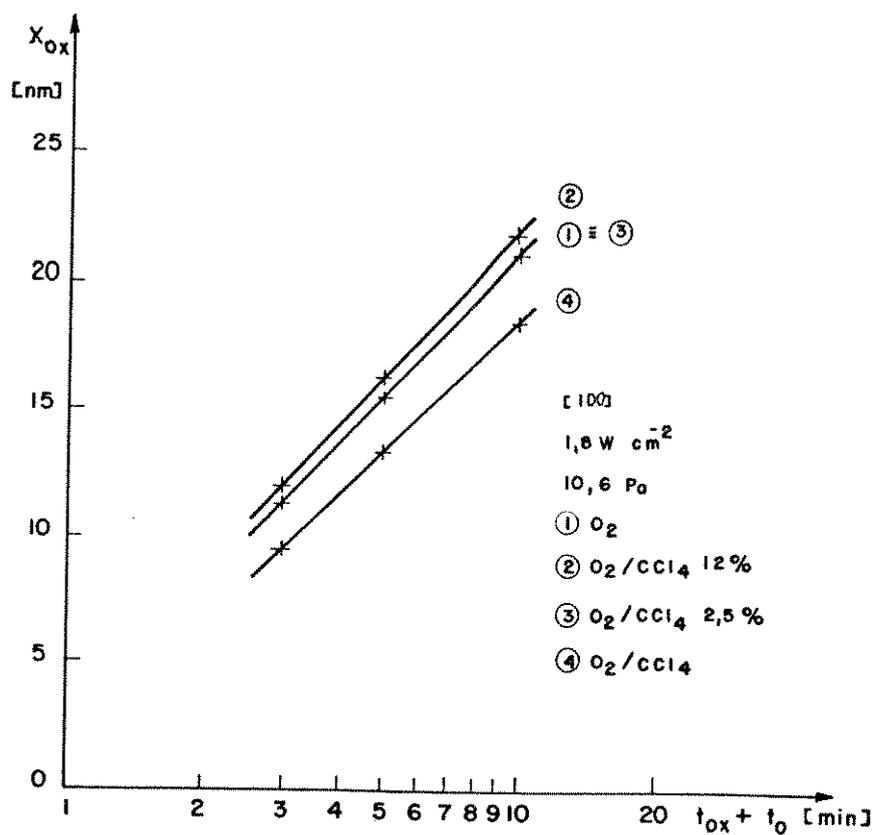


Figura V.13 - Espessura do óxido em função do tempo de oxidação em escala semilogarítmica correspondente à região inicial de crescimento das curvas da figura V.9.

Orientação cristalográfica	Potência [W cm ⁻²]	Pressão [Pa]	C Cl ₄ %	A [nm]	B [nm]
[111]	1,1	13,3	0	1,8	4,3
[111]	1,1	10,6	0	1,8	4,7
[111]	1,1	7,9	0	2,0	5,1
[111]	1,8	13,3	0	2,0	7,9
[111]	1,8	10,6	0	2,2	8,2
[111]	1,8	7,9	0	2,2	8,9
[111]	2,3	13,3	0	2,3	10,8
[111]	2,3	10,6	0	2,5	11,3
[111]	2,3	7,9	0	2,5	12,2
[100]	1,8	10,6	0	2,0	7,7
[111]	1,8	10,6	1,2	2,5	8,5
[111]	1,8	10,6	2,5	2,2	8,2
[111]	1,8	10,6	6	1,2	7,5
[100]	1,8	10,6	1,2	2,5	7,9
[100]	1,8	10,6	2,5	2,0	7,7
[100]	1,8	10,6	6	1,5	7,4

Tabela V.1 - Parâmetros da expressão (V.2) correspondente às curvas das figuras V.10 a V.13, relativas à região inicial de crescimento de óxido.

A constante B é fortemente dependente das condições de potência, pressão, mistura gasosa do plasma e da orientação cristalográfica, considerando-se a temperatura do substrato constante.

No intervalo de tempo de 7 min a 10 min, para espessuras de óxido entre 10 nm e 20 nm, dependendo das condições de plasma, o comportamento logarítmico do processo de oxidação altera-se para um processo linear. Com um fator de correlação maior que

0,9 esta região mais lenta de crescimento pode ser descrita pela expressão linear

$$x_{\text{OX}} = C + D t_{\text{OX}}, \quad (\text{V.4})$$

válida, nas condições estudadas, para tempos de oxidação maiores que 10 min, onde a constante D, cuja dimensão é nm min^{-1} , é a taxa linear de oxidação. Na tabela V.2 apresentam-se os parâmetros da expressão (V.4) para as várias condições de oxidação. Os valores da constante C foram obtidos pela extrapolação gráfica da região linear das curvas das figuras V.6 a V.9 até o tempo de oxidação $t_{\text{OX}} = 0$. Na aplicação dos parâmetros da tabela V.2 à expressão (V.4) deve-se considerar o tempo t_{OX} como tempo total de oxidação.

O valor da taxa linear de oxidação situou-se entre $0,4 \text{ nm min}^{-1}$ e $1,3 \text{ nm min}^{-1}$ para diferentes condições de oxidação.

V.4 Taxa de Corrosão

A taxa de corrosão dos filmes de óxido em solução reagente P situou-se entre $0,25 \text{ nm s}^{-1}$ e $0,30 \text{ nm s}^{-1}$.

V.5 Medidas C-V em Alta Frequência

As medidas C-V em alta frequência foram realizadas segundo o procedimento experimental descrito no ítem IV.3.5.3.

Nas figuras V.14 a V.17 são mostradas as curvas típicas da capacitância em função da tensão de polarização de capacitores fabricados nas lâminas [100] de 50 mm de diâmetro, oxidadas nas condições de potência de $1,8 \text{ W cm}^{-2}$ e de pressão de 10,6 Pa, em plasmas de oxigênio e de misturas de 1%, 2,5% e 6% tetracloreto de carbono, respectivamente.

Orientação cristalográfica	Potência [W cm ⁻²]	Pressão [Pa]	C Cl ₄ %	C [nm]	D [nm min ⁻¹]
[111]	1,1	13,3	0	7,0	0,6
[111]	1,1	10,6	0	7,5	0,5
[111]	1,1	7,9	0	8,0	0,4
[111]	1,8	13,3	0	10,0	1,1
[111]	1,8	10,6	0	10,5	1,0
[111]	1,8	7,9	0	11,5	1,0
[111]	2,3	13,3	0	14,5	1,3
[111]	2,3	10,6	0	16,0	1,3
[111]	2,3	7,9	0	17,0	1,2
[100]	1,8	10,6	0	11,5	1,0
[111]	1,8	10,6	1,2	11,5	1,1
[111]	1,8	10,6	2,5	10,5	1,0
[111]	1,8	10,6	6	9,5	1,1
[100]	1,8	10,6	1,2	10,0	1,0
[100]	1,8	10,6	2,5	9,5	1,0
[100]	1,8	10,6	6	8,5	1,0

Tabela V.2 - Parâmetros da expressão (V.4) correspondentes às curvas das figuras V.6 a V.9, relativas à região linear de crescimento de óxido.

A partir destas curvas e seguindo-se o roteiro apresentado no ítem IV.3.5.2 determinaram-se, para os vários capacitores, a capacitância do óxido C_{OX} , a capacitância mínima C_{min} , a permissividade elétrica do óxido ϵ_{OX} , a concentração efetiva de impurezas no substrato N_A^* , a capacitância de banda plana do capacitor ideal C_{FB} , a tensão de banda plana V_{FB} , a carga efetiva presente no óxido Q_O e a densidade de carga efetiva no óxido N_O . Nos

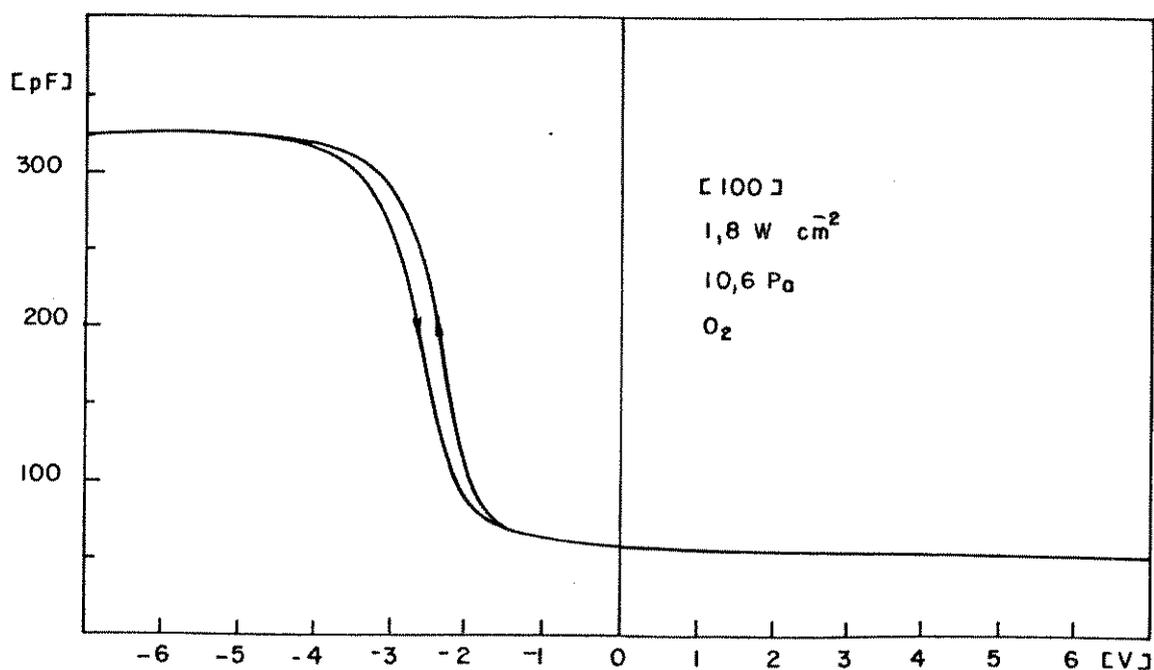


Figura V.14 - Característica C-V em alta frequência de um capacitor fabricado em lâmina $[100]$ oxidada em plasma de O_2 com $1,8 \text{ W cm}^{-2}$ de potência e $10,6 \text{ Pa}$ de pressão.

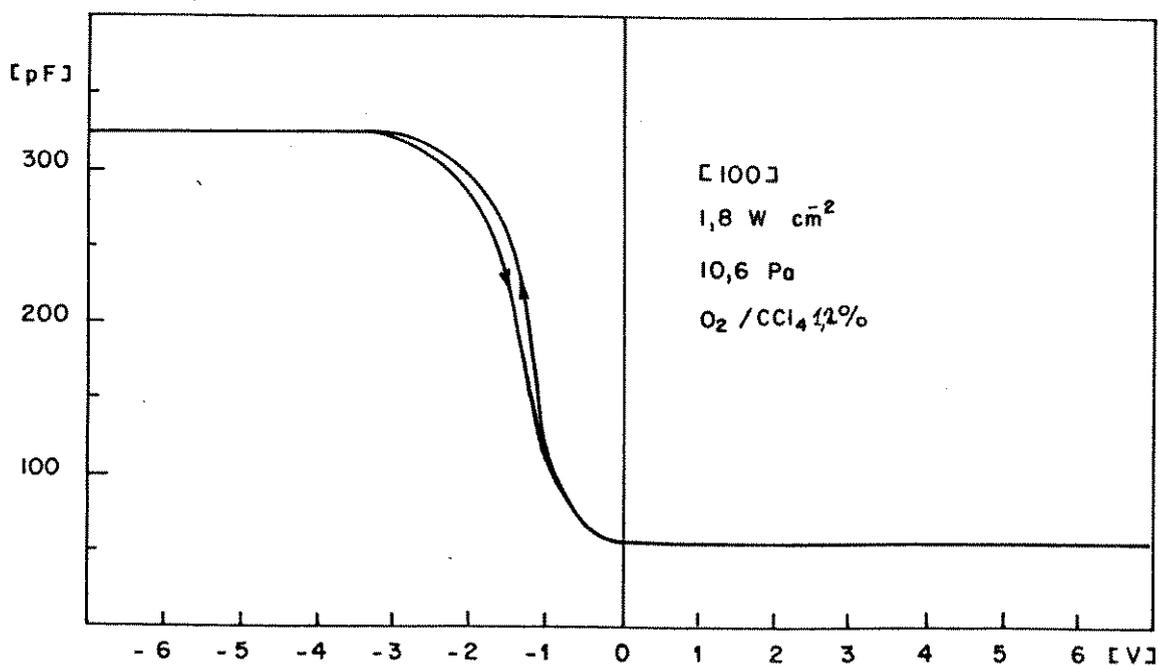


Figura V.15 - Característica C-V em alta frequência de um capacitor fabricado em lâmina $[100]$ oxidada em plasma de $\text{O}_2/\text{CCl}_4 1\%$ com $1,8 \text{ W cm}^{-2}$ de potência e $10,6 \text{ Pa}$ de pressão.

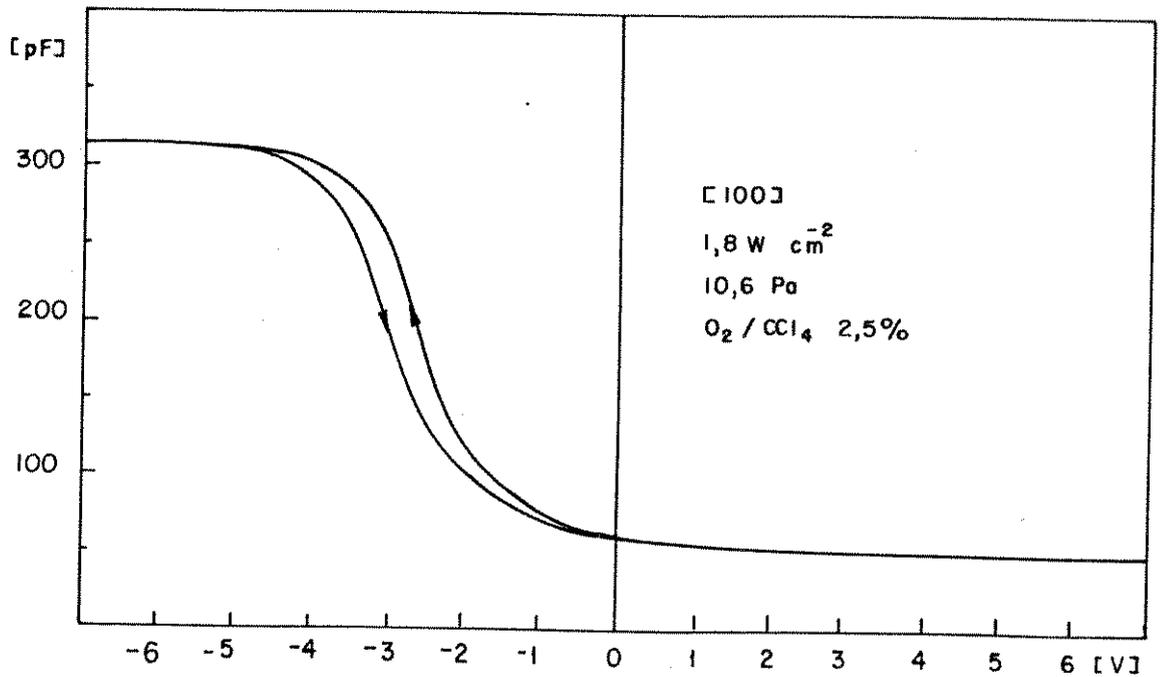


Figura V.16 - Característica C-V em alta frequência de um capacitor fabricado em lâmina [100] oxidada em plasma de O₂/CCl₄ 2,5% com 1,8 W cm⁻² de potência e 10,6 Pa de pressão.

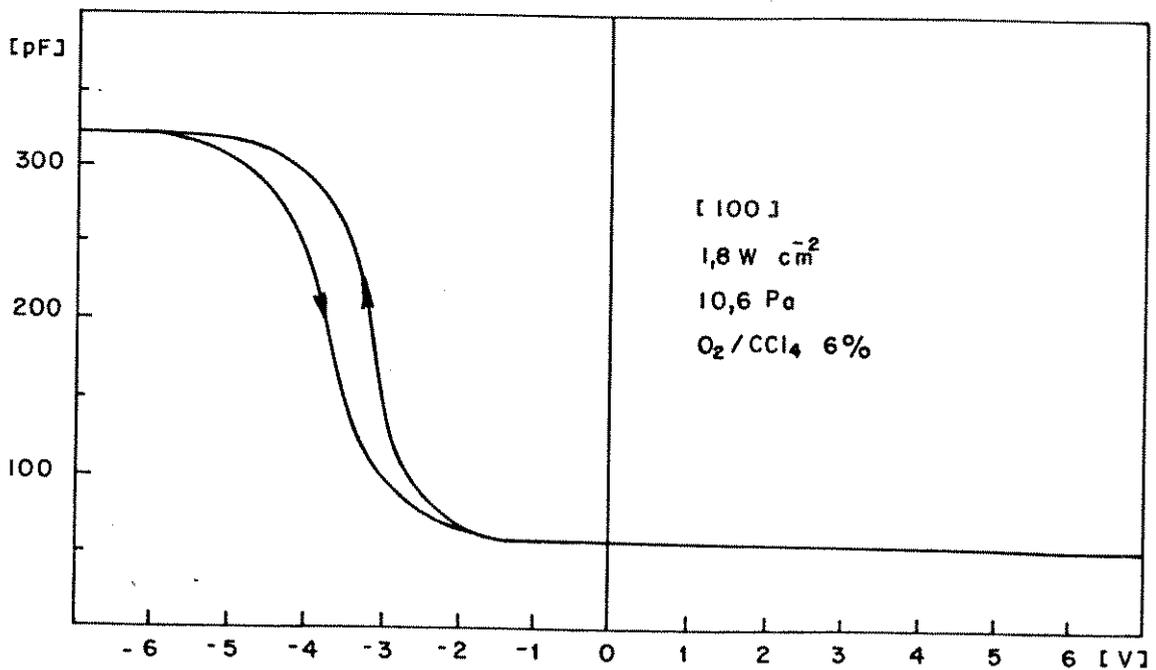


Figura V.17 - Característica C-V em alta frequência de um capacitor fabricado em lâmina [100] oxidada em plasma de O₂/CCl₄ 6% com 1,8 W cm⁻² de potência e 10,6 Pa de pressão.

cálculos utilizaram-se os seguintes dados |48|:

espessura x_{ox} medida por elipsometria

$$\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1},$$

$$A = 5,67 \times 10^{-3} \text{ cm}^2,$$

C_{ox} , extraída da curva C-V,

C_{min} , extraída da curva C-V,

$$\epsilon_s = 1,05 \times 10^{-12} \text{ F cm}^{-1},$$

$$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J } ^\circ\text{K}^{-1},$$

$$T = 300^\circ\text{K},$$

$$N_A \text{ entre } 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ e } 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3},$$

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

$$q = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C},$$

$$q\phi_M = 4,1 \text{ eV},$$

$$q\chi_s = 4,15 \text{ eV},$$

$$E_g = 1,12 \text{ eV}.$$

Na tabela V.3 apresentam-se os valores das grandezas mencionadas, com os respectivos desvios quadráticos médios, correspondentes à média dos valores medidos em 10 capacitores por lâmina, para as diferentes condições de oxidação. A incerteza na medida da capacitância é de ± 2 pF.

As espessuras do óxido foram de 60,5 nm, 62,5 nm, 60,3 nm e 58,0 nm para as lâminas oxidadas com 0%, 1%, 2,5% e 6% de tetracloreto de carbono, respectivamente.

V.6 Análise dos Resultados

Procede-se na seqüência a uma análise dos resultados das medidas efetuadas, referente ao provável mecanismo da oxidação por plasma e às propriedades físicas dos filmes de óxido.

V.6.1 Mecanismo da Oxidação

A dependência da oxidação por plasma de vários fatores, primordialmente da concentração de elétrons, íons, espécies neutras ativas e da distribuição do potencial na região da descarga, torna-a um processo bastante complexo.

Em sistemas semelhantes ao desenvolvido mediram-se temperaturas médias de elétron na faixa de 3 eV a 7 eV e uma densidade de plasma na ordem de 10^{11} cm^{-3} [50 e 61]. Estas condições favorecem a formação de oxigênio atômico pela excitação dissociativa da molécula de oxigênio, segundo a reação descrita pela expressão (V.1), considerando-se que a energia de dissociação e a energia de ionização da molécula de oxigênio valem, respectivamente, 5 eV e 13 eV [58]. Este fato é confirmado pelo espectro óptico de emissão mostrado na figura V.2.

Considerando-se a sua alta reatividade, pode-se supor que o oxigênio atômico é o elemento básico envolvido no mecanismo da oxidação.

O comportamento logarítmico e linear do crescimento do óxido, no início e após algum tempo de oxidação, respectivamente, como descrito no ítem V.3, sugere um mecanismo dividido em duas fases. Nos instantes iniciais do processo de oxidação, o oxigênio atômico, em contato com a superfície do substrato, difunde pelo óxido nativo e oxida o silício na interface silício-dióxido de silício. No entanto, a medida que o filme de óxido, isolante, aumenta de espessura, sua superfície começa a se carregar com uma carga negativa devido ao bombardeio de elétrons a que é submetida, o que resulta na formação de um campo elétrico no seu interior. Os átomos de oxigênio, que atingem a superfície do óxido ao difundir pelo plasma, capturam um elétron e derivam no campo, como íons O^- , até a interface silício-dióxido de silício onde reagem com os átomos de silício. A difusão do oxigênio pelo óxido durante o processo de oxidação foi verificada com traçadores (isótopos radioativos de oxigênio) em oxidações por plasma de substratos de silício em potencial flutuante, realizadas em descargas de microondas sob condições ECR (ressonância cíclotron do elétron) [54]. Estes resultados contrastam com os obtidos no

GRANDEZA	O ₂	O ₂ /CCl ₄ 1,2%	O ₂ /CCl ₄ 2,5%	O ₂ /CCl ₄ 6%
C _{Ox} [pF]	325 ± 5	320 ± 5	315 ± 5	320 ± 5
C _{min} [pF]	55 ± 5	50 ± 5	50 ± 5	55 ± 5
ε _{Ox} [F cm ⁻¹]	(3,4 ± 0,1) x 10 ⁻¹³	(3,5 ± 0,1) x 10 ⁻¹³	(3,3 ± 0,1) x 10 ⁻¹³	(3,2 ± 0,1) x 10 ⁻¹³
N _A [*] [cm ⁻³]	(0,9 ± 0,3) x 10 ¹⁵	(0,7 ± 0,3) x 10 ¹⁵	(0,7 ± 0,3) x 10 ¹⁵	(0,9 ± 0,3) x 10 ¹⁵
C _{FB} [pF]	188 ± 15	175 ± 12	174 ± 12	185 ± 15
V _{FB} [V]	-2,3 ± 0,3	-1,2 ± 0,1	-2,6 ± 0,3	-3,4 ± 0,3
Q _O [C cm ⁻²]	(8,5 ± 1,5) x 10 ⁻⁸	(1,8 ± 0,6) x 10 ⁻⁸	(9,5 ± 1,5) x 10 ⁻⁸	(14 ± 2) x 10 ⁻⁸
N _O [cm ⁻²]	(5,5 ± 1,2) x 10 ¹¹	(1,1 ± 0,4) x 10 ¹¹	6,0 ± 1,0 x 10 ¹¹	(9,0 ± 1,2) x 10 ¹¹

Tabela V.3 - Valores médios das grandezas características do método C-V de capacitores MOS fabricados em lâminas [100], oxidadas em plasmas de diferentes misturas gasosas a uma potência de 1,8 W cm⁻² e uma pressão de 10,6 Pa.

processo de anodização por plasma onde foi observada também a difusão de átomos de silício no óxido formado [17].

As moléculas e os íons de oxigênio, O_2 e O_2^+ , presentes no plasma, embora devam participar do processo, provavelmente assumem papéis secundários devido ao seu maior raio e, portanto, à uma energia de ativação mais alta para a oxidação.

O comportamento logarítmico, observado na fase inicial da oxidação por plasma, também foi notado em oxidações térmica do silício realizadas em temperaturas menores que $600^\circ C$ [62,63 e 64].

Nas figuras V.6 e V.10 observa-se uma diminuição da taxa de oxidação com o aumento da pressão, para uma potência determinada. Este efeito pode ser explicado pela diminuição da concentração das espécies oxidantes, devida ao aumento da taxa de recombinação com o aumento da pressão e da diminuição do livre caminho médio dos elétrons com o conseqüente decaimento da sua energia média na condição de altas pressões, tendo sido observado em outros sistemas tanto de oxidação como de anodização por plasma [54,65 e 66].

O aumento da taxa de oxidação com o aumento da potência de RF, para uma pressão determinada, deve-se ao crescimento da concentração das espécies oxidantes, provocado pelo aumento da energia média dos elétrons.

Nas figuras V.7 e V.11 observa-se o efeito da orientação cristalográfica do substrato de silício sobre a taxa de oxidação. As diferentes taxas de oxidação, principalmente na fase inicial, decorrem provavelmente das diferentes densidades atômicas na superfície do silício, que influem no valor da constante química da reação de oxidação.

A atuação do cloro na taxa de oxidação pode ser observada nas figuras V.8, V.9, V.12 e V.13. Para concentrações pequenas de tetracloreto de carbono, e portanto de átomos de cloro, ocorre um aumento da taxa na fase inicial da oxidação. Este efeito relaciona-se provavelmente com a ação catalizadora do cloro na reação do silício com o oxigênio [67 e 68]. No entanto, o aumento da concentração de tetracloreto de carbono, com o conseqüente aumento de espécies reativas de cloro como o cloro atômico e seu

íon positivo, causa o decaimento da taxa de oxidação, ocorrência esta provocada pela ação corrosiva do cloro sobre o óxido, coexistente com a sua ação catalizadora. O aumento da concentração de espécies reativas de cloro com o crescimento da concentração de tetracloreto de carbono pode ser observada pela comparação dos espectros mostrados nas figuras V.3, V.4 e V.5. O tetracloreto de carbono é um dos compostos utilizados na corrosão de filmes de dióxido de silício por plasma [11].

V.6.2 Propriedades Físicas do Óxido

A taxa de corrosão dos filmes em solução reagente P, entre $0,25 \text{ nm.s}^{-1}$ e $0,30 \text{ nm.s}^{-1}$, situou-se um pouco acima da taxa de $0,2 \text{ nm.s}^{-1}$ do óxido térmico [47], indicando um menor grau de densidade do óxido crescido por plasma.

A permissividade elétrica do óxido, ϵ_{ox} , variou entre $(3,2 \pm 0,1) \times 10^{-13} \text{ F.cm}^{-1}$ e $(3,4 \pm 0,1) \times 10^{-13} \text{ F.cm}^{-1}$ para as diferentes condições do plasma (tabela V.3), o que corresponde a uma constante dielétrica, ϵ_{rox} , variando entre 3,6 e 3,8, valores um pouco inferiores aos reportados para o óxido térmico, de 3,8 a 4,0 [33 e 48].

O valor da constante dielétrica do óxido em função da frequência do sinal de medida aplicado é dado pela expressão [69].

$$\epsilon_{rox} = \epsilon_{oxo} (1 - 0,0465 \log_{10} f), \quad (V.5)$$

onde ϵ_{oxo} é valor da constante dielétrica do óxido a 1 MHz e f a frequência do sinal em MHz.

O índice de refração do óxido, n , medido por elipsometria na frequência de $4,74 \times 10^8$ MHz, foi de 1,47. Considerando-se a expressão [70]

$$n^2 = \epsilon_{rox}, \quad (V.6)$$

obtêm-se por (V.5) o valor de $\epsilon_{\text{oxo}} \approx 3,6$, bastante próximo ao obtido para a constante dielétrica a partir da curva C-V.

Todas as curvas C-V de alta frequência, tipicamente representadas pelas figuras V.14, V.15, V.16 e V.17, apresentaram efeitos de histerese em menor ou maior grau. Este efeito de histerese, observado na região de resposta dos portadores majoritários (da acumulação para inversão fraca), que determina a presença de estados de interface, têm ocorrido nos óxidos produzidos em todos os sistemas de oxidação por plasma, sendo eliminado ou minimizado por processos de tratamento térmico após a oxidação [21]. Na maioria das vezes, o próprio tratamento térmico do filme de alumínio dos capacitores, em misturas de nitrogênio e hidrogênio a 450°C, é suficiente para suprimi-lo.

A carga efetiva no óxido, Q_o , positiva (a tensão de banda plana é negativa), e a correspondente densidade efetiva de carga, N_o , que variaram com as condições do plasma como mostrado na tabela V.3, são comparáveis aos resultados relatados para outros sistemas de oxidação por plasma.

A adição de cloro no plasma de oxigênio, via tetracloreto de carbono, em pequena quantidade, teve como efeito uma redução da carga efetiva no óxido e uma diminuição da histerese da curva C-V, como se pode observar pela comparação das figuras V.14 e V.15. A ação propícia do cloro sobre a qualidade dos filmes de dióxido de silício têm sido utilizada rotineiramente no processo de oxidação térmica. O cloro atua como passivador, capturando e neutralizando as cargas móveis existentes no óxido, e como provedor de vazios na rede cristalina na superfície do silício, que interagem com os átomos de silício intersticiais gerados durante a oxidação, inibindo a formação de falhas de empilhamento, fontes de estados de interface [71].

No entanto, o aumento da quantidade de tetracloreto de carbono adicionada ao plasma de oxigênio causa a degeneração da qualidade do óxido, pelo aumento da carga efetiva e da histerese, como pode ser observado nas curvas das figuras V.16 e V.17. Este efeito degenerativo provavelmente é causado pela introdução de carbono no óxido. O carbono, formado na dissociação da molécula

la de tetracloreto de carbono, provavelmente é eliminado apenas em parte, na forma de monóxido de carbono.

Os valores calculados para a concentração efetiva de impurezas dopantes no substrato, N_A^* , mostrados na tabela V.3, são inferiores aos valores obtidos para os mesmos substratos a partir das medidas da resistividade pelo método das quatro pontas, situados em torno de $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. No entanto, considerando-se que o processo de oxidação por plasma é um processo de baixa temperatura e tendo em vista a incerteza nos valores das medidas por quatro pontas, não se justifica a suposição da ocorrência de uma redistribuição das impurezas dopantes na superfície do substrato por efeito da oxidação. Portanto, pode-se assumir que os valores de N_A^* são os mais corretos para a concentração de impurezas dopantes no substrato.

V.7 Conclusões

A oxidação por plasma em reator planar pode ser considerada uma opção promissora como processo de oxidação de baixa temperatura. As propriedades inferiores do óxido obtido em relação às do óxido térmico, podem ser melhoradas sensivelmente pela otimização do processo. Na tabela V.4 apresentam-se valores comparativos, de algumas propriedades, dos óxidos crescidos por plasma e termicamente.

A densidade efetiva de carga no óxido pode, normalmente, ser reduzida de uma ordem de grandeza por tratamento térmico

Por outro lado, podem-se minimizar as fontes prováveis de contaminação dos filmes. A presença do ferro no plasma (figura V.2) deve-se provavelmente à erosão do eletrodo acoplado à fonte de RF. Esta erosão pode ser minimizada pela redução do potencial de plasma e de eletrodo (Ítem V.1), através da otimização da relação de área dos eletrodos (expressão II.45), da pressão e da potência utilizada, ou pela substituição do material do eletrodo (por silício como exemplo). Estas medidas podem resultar, eventualmente, em uma menor taxa de oxidação, o que deixa de ser uma inconveniência com a diminuição da espessura dos filmes de óxido

PROPRIEDADE	ÓXIDO POR PLASMA	ÓXIDO TÉRMICO
Índice de refração	1,47	1,46
Corrosão em reagente P	0,3 nm s ⁻¹	0,2 nm s ⁻¹
Constante dielétrica	3,6 a 3,8	3,8 a 4,0
Densidade efetiva de carga	$\sim 5 \times 10^{11}$ cm ⁻²	$\sim 10^{10}$ cm ⁻²

Tabela V.4 - Propriedades dos filmes de dióxido de silício crescidos por plasma e termicamente.

de porta dos dispositivos.

A utilização de oxigênio ultra puro no processo também deve favorecer a qualidade do óxido, pela redução dos contaminantes provindos do próprio gás.

A ação do cloro mostrou-se benéfica quanto a qualidade do óxido. O efeito contaminante do carbono, provindo da dissociação do tetracloreto de carbono, pode ser eliminado pela substituição do tetracloreto de carbono por gás cloro.

Em continuidade ao trabalho realizado propõe-se, além de otimizar o processo segundo as considerações supra-citadas, estudar a influência do fluxo de gases sobre o processo e realizar uma caracterização mais detalhada dos filmes de óxido, quanto às cargas móveis, Q_m , densidade de estados na interface, N_{it} , e quanto às suas características de ruptura, assim como investigar o seu comportamento em transistores.

Uma caracterização mais minuciosa do plasma, como medida da concentração de elétrons, pode ser realizada com pontas de Langmuir [50].

Propõe-se, ainda, estudar a influência, provavelmente importante, da temperatura do substrato sobre a taxa de oxidação, assim como o efeito da radiação ultra-violeta sobre a produção de espécies oxidantes.

A flexibilidade do sistema desenvolvido, representado

em vista geral na figura V.18, permite, além da introdução de uma etapa de limpeza por plasma das lâminas de silício antes da oxidação (em plasma de cloro por exemplo [11]), sem retirá-las da câmara, investigar o efeito do tratamento de baixa temperatura dos filmes de óxido em diferentes plasmas [72 e 73], e estudar a viabilidade do crescimento de filmes de oxinitreto pela adição de amônia ao plasma de oxigênio. O oxinitreto oferece várias vantagens sobre o dióxido de silício como filme fino isolante; uma ótima máscara para a difusão, alta constante dielétrica e ausência de cargas móveis [74]. Por outro lado, a possibilidade da polarização do substrato permite a realização da anodização por plasma, processo alternativo de baixa temperatura para o crescimento de filmes espessos de óxido, utilizados na isolação e mascaramento de dopagens.

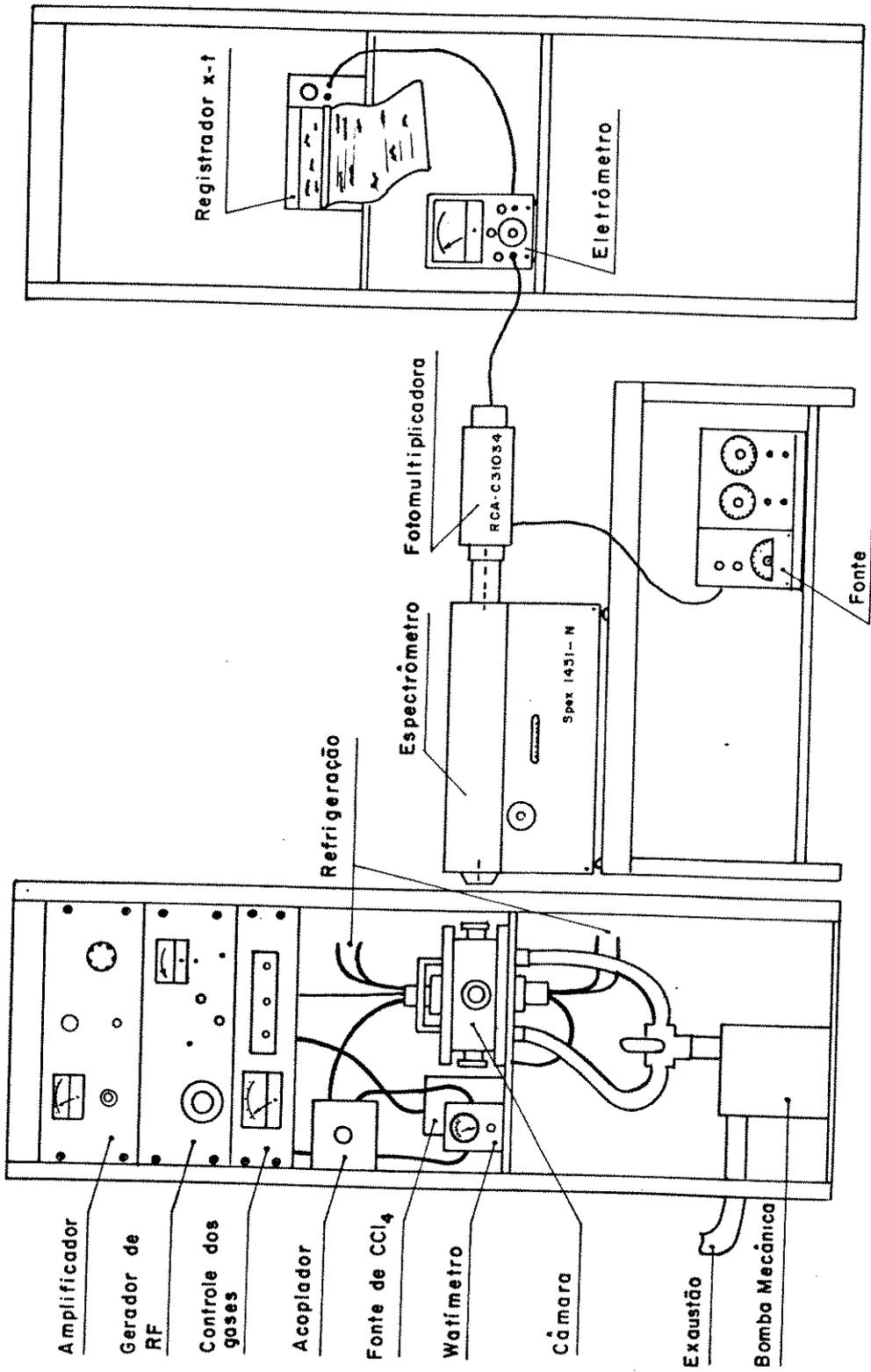


Figura V.18 - Vista geral do sistema de oxidação por plasma.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S.M.Sze (ed), *VLSI Technology*, McGraw-Hill (1983).
- [2] V. Baranauskas, P.J. Tatsch, A. Rey e C.I.Z. Mammana, II Sim_pósio Brasileiro de Microeletrônica, 47(1982).
- [3] D.J. Ehrlich e J.Y. Tsao, *J. Vac. Sci. Technol.* B1, 969 (1983).
- [4] B.E. Deal, A.S. Grove, E.H. Snow e C.T. Sah, *J. Electrochem. Soc.* 112, 308(1965).
- [5] S.M. Hu, *J. Appl. Phys.* 45, 1567(1974).
- [6] J.M. Silcock e W.J. Tunstall, *Phil. Mag.* 10, 361(1964).
- [7] S.P. Murarka, *J. Appl. Phys.* 48, 5020(1977).
- [8] E. Bassous, H.N. Yu e V. Maniscalco, *J. Electrochem. Soc.* 123, 1729(1976).
- [9] E.A. Irene, *Semiconductor International* 8, 92(1985).
- [10] S.M. Irving, *Solid State Technol.* 14, 47(1971).
- [11] J.W. Coburn, *Plasma Chem. Plasma Process.* 2,1 (1982).
- [12] J.R. Ligenza, *J. Appl. Phys.* 36, 2703(1965).
- [13] E.R. Skelt e G.M. Howells, *Surf. Sci.* 7, 490(1967).
- [14] L.A. Chester e G.Y. Robinson, *J. Vac. Sci. Technol.* 15, 1525(1978).
- [15] S.Gourrier, A. Mircea e M. Bacal, *Thin Solid Films* 65, 315 (1980).
- [16] V.Q. Ho e T. Sugano, *Jpn. J. Appl. Phys., Supplement* 19-1, 103(1980).
- [17] V.Q. Ho e T. Sugano, *Thin Solid Films* 95, 315(1982).
- [18] J. Kraitchman, *J. Appl. Phys.* 38, 4323(1967).
- [19] K. Miyake, S. Kimura, T. Warabisako, H. Sunami e T. Tokuyama, *J. Vac. Sci. Technol.* A2, 496(1984).

- |20| A.K. Ray e A. Reisman, *J. Electrochem. Soc.* 128, 2460(1981).
- |21| A.K. Ray, *Thin Solid Films* 84, 389(1981).
- |22| S. Flügge (herausg.), *Handbuch der Physik*, Band XXI, Springer-Verlag (1956).
- |23| S. Flügge (herausg.), *Handbuch der Physik*, Band XXII, Springer-Verlag (1956).
- |24| A. von Engel, *Ionized Gases*, 2 ed., Oxford Uni. Press (1965).
- |25| F. Llewellyn-Jones, *Ionization and Breakdown in Gases*, Science Paperbacks (1966).
- |26| E. Nasser, *Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics*, Wiley-Interscience (1971).
- |27| D.C. Hinson, *Microelectronic Manuf. Test.* 9, 10(1986).
- |28| D.C. Hinson, *Microelectronic Manuf. Test.* 9, 11(1986).
- |29| H.Y. Kumagai, *J. Vac. Sci. Technol.* A4, 3(1986).
- |30| S. Broydo, *Solid State Technol.* 26, 4(1983).
- |31| H.S. Butter e G.S. Kino, *Phys. Fluids* 6, 1346 (1963).
- |32| D. Bollinger, S. Lida e O. Matsumoto, *Solid State Technol.* 27, 6(1984).
- |33| A.S. Grove, *Physics and Technology of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons (1967).
- |34| E.H. Nicollian e J.R. Brews, *MOS - Physics and Technology*, John Wiley and Sons (1982).
- |35| D.G. Ong, *Modern MOS Technology: Processes, Devices and Design*, McGraw-Hill Book Company (1984).
- |36| P. Richman, *MOS Transistors and Integrated Circuits*, John Wiley and Sons (1973).
- |37| T. Sugano, *Surf. Sc.* 98, 145(1980).
- |38| T. Sugano, J.J. Chen e T. Hamano, *Surf. Sc.* 98, 154(1980).
- |39| E.A. Lewis e E.A. Irene, *J. Vac. Sci. Technol.* A4, 3(1986).
- |40| H. Edagawa, Y. Morita, S. Maekawa e Y. Inuishi, *Jpn. J. Apl. Phys.*, 2(1963).

- |41| J.M. Gibson e D.W. Dong, *J. Electrochem. Soc.* 127, 2722 (1980).
- |42| B.E. Deal, *J. Electrochem. Soc.* 121, 1980(1974).
- |43| A.J. Learn, *J. Electrochem. Soc.* 122, 1127(1975).
- |44| H. Toyoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 20, 681(1981).
- |45| E.S. Braga, *Tecnologia MOS Canal N com Porta de SnO₂*, Tese de doutorado, UNICAMP (1983).
- |46| C.F.F. Costa Filho, *Contribuição ao Estudo dos Processos de Corrosão de Fotorresiste por Plasma Iônico e por Íon Reativo*, Tese de mestrado, UNICAMP (1985).
- |47| R.M. Burger e R.P. Donovan, *Fundamentals of Silicon Integrated Device Technology*, Prentice-Hall (1967).
- |48| S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley (1981).
- |49| L.M. Terman, *Solid State Elect.* 5, 285(1962).
- |50| B. Chapman, *Glow Discharge Processes, Sputtering and Plasma Etching*, John Wiley and Sons (1980).
- |51| D.E. Gray (ed), *American Institute of Physics Handbook*, McGraw-Hill Book Co. (1972).
- |52| S. Dzioba, G. Este e H.M. Naquib, *J. Electrochem. Soc.* 129, 2537(1982).
- |53| K. Miyake, S. Kimura, T. Warabisako, H. Sunami e T. Tokuyama, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2, 496(1984).
- |54| S. Kimura, E. Murakami, K. Miyake, T. Warabisako, H. Sunami e T. Tokuyama, *J. Electrochem. Soc.* 132, 1460(1985).
- |55| F.-W. Breitbarth, H.-J. Tiller e R. Reinhardt, *Plasma Chem. and Plasma Process.* 5, 293(1985).
- |56| B.J. Curtis, *Solid State Technol.* 23, 129(1980).
- |57| C.S. Korman, *Solid State Technol.* 25, 115(1982).
- |58| J.R. Hollahan e A.T. Bell (eds), *Techniques and Applications of Plasma Chemistry*, John Wiley and Sons (1973).

- |59| J.R. Hollahan, *J. Chem. Ed.* 43, A 401(1966).
- |60| D.L. Flamm, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4, 729(1986).
- |61| R.A. Morgan, *Plasma Etching in Semiconductor Fabrication*, Elsevier (1985).
- |62| A.M. Goodman e J.M. Breece, *J. Electrochem. Soc.* 117, 982 (1970).
- |63| R.J. Archer, *J. Electrochem. Soc.* 104, 619(1957).
- |64| F. Lukeš, *Surf. Sci.* 30, 91(1972).
- |65| A.K. Ray e A. Reisman, *J. Electrochem. Soc.* 128, 2466(1981).
- |66| T. Roppel, D.K. Reinhard e J. Asmussen, *J. Vac. Sci. Technol.* B4, 295(1986).
- |67| R.J. Kriegler, Y.C. Cheng e D.R. Colton, *J. Electrochem. Soc.* 119, 388(1972).
- |68| D.W. Hess e B.E. Deal, *J. Electrochem. Soc.* 124, 735(1977).
- |69| R. Lindner, *Bell Syst. Tech. J.* 41, 803(1962).
- |70| E. Hecht, A. Zajac, *Optics*, Addison-Wesley Pub. C.(1974).
- |71| S.K. Ghandhi, *VLSI Fabrication Principles*, John Wiley and Sons (1983).
- |72| T.P. Ma, *Semiconductor Silicon 1981*, *Electrochem. Soc. Proceed.* 81-5, 427(1981).
- |73| S. Alexandrova e A. Szekeres, *Thin Solid Films* 128, 133 (1985).
- |74| S.K. Lai, *Semiconductor Silicon 1981*, *Electrochem. Soc. Proceed.* 81-5, 421(1981).

DEFINIÇÃO DOS SÍMBOLOS UTILIZADOS

- A - Área do capacitor [cm^2]
 C - Capacitância [pF]
 C_{FB} - Capacitância de banda plana [pF]
 C_{OX} - Capacitância do óxido [pF]
 D - Coeficiente do difusão
 d - Espaço intereletródico [mm]
 E_{C} - Nível inferior da banda de condução [eV]
 E_{g} - Magnitude da banda proibida do semiconductor [eV]
 E_{go} - Magnitude da banda proibida do óxido [eV]
 E_{F} - Nível de Fermi [eV]
 E_{i} - Nível intrínseco do semiconductor [eV]
 E_{v} - Nível superior da banda de valência [eV]
 h - Constante de Planck
 J - Intensidade luminosa
 k - Constante do Boltzmann
 L - Comprimento característico do plasma
 N - Concentração de partículas [cm^{-3}]
 n - Índice de refração
 n_{e} - Densidade de elétrons
 n_{j} - Concentração das partículas j
 p - Pressão do gás [Pa]
 Q_{f} - Carga fixa no óxido [C cm^{-2}]
 Q_{it} - Cargas capturadas na interface [C cm^{-2}]
 Q_{m} - Carga móvel [C cm^{-2}]
 Q_{O} - Carga efetiva [C cm^{-2}]

- Q_{ot} - Carga capturada no óxido [$C\ cm^{-2}$]
 q - Carga elementar [C]
 r_D - Comprimento de Debye
 T - Temperatura absoluta [$^{\circ}K$]
 T_e - Temperatura dos elétrons [$^{\circ}K$]
 T_g - Temperatura das partículas neutras [$^{\circ}K$]
 T_i - Temperatura dos íons [$^{\circ}K$]
 t_{ox} - Tempo de oxidação
 V - Potencial elétrico [V]
 V_C - Tensão do catodo [V]
 V_e - Tensão do eletrodo acoplado a fonte de RF [V]
 V_p - Potencial de plasma [V]
 V_R - Tensão de ruptura do gás [V]
 \bar{v} - Velocidade média
 x_{ox} - Espessura do óxido
 W - Largura da região de depleção
 ϵ_o - Permissividade do vácuo
 ϵ_{ox} - Permissividade do óxido
 ϵ_s - Permissividade do semicondutor
 ϕ_F - Diferença de potencial entre o nível de Fermi e o nível intrínseco do semicondutor [V]
 ϕ_M - Função de trabalho do metal [eV]
 ϕ_s - Potencial de superfície [V]
 ϕ_{SM} - Função de trabalho do semicondutor [eV]
 λ - Livre caminho médio
 ρ - Densidade de carga
 μ - Mobilidade
 σ - Seção de choque

- ν - Frequência de radiação
- χ_o - Afinidade eletrônica do Óxido
- χ_s - Afinidade eletrônica do semicondutor.