

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO
DEPARTAMENTO DE SEMICONDUTORES, INSTRUMENTOS E FOTÔNICA

**FORMAÇÃO DE FILMES FINOS DE OXINITRETO DE
SILÍCIO (SiO_xN_y) POR IMPLANTAÇÃO DE ÍONS DE
NITROGÊNIO (N_2^+) E DE ÓXIDO NÍTRICO (NO^+).**

por: JOSÉ ALEXANDRE DINIZ.

Orientador: Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch

Dissertação submetida à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas, para preenchimento dos pré-requisitos parciais para obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica.

Setembro de 1996.

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por JOSÉ ALEXANDRE DINIZ.

_____ e aprovada pela Comissão

Julgadora em 20 / 09 / 96.

Peter Jürgen Tatsch
Orientador

IDADE BC
CHAMADA:
UNICAMP
D615f
Ez.
MBO BC/ 29407
OC. 281/97
C D
ECO 2811,00
BA 15/02/97
CPD

CM-00098235-9

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

D615f Diniz, José Alexandre
Formação de filmes finos de oxinitreto de silício
(SiO_xN_y) por implantação de íons de nitrogênio (N_2^+) e de
óxido nítrico (NO^+) / José Alexandre Diniz.--Campinas,
SP: [s.n.], 1996.

Orientador: Peter Jürgen Tatsch.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Implantação iônica. 2. Filmes finos. 3. Nitrogênio.
4. Óxido nítrico. I. Tatsch, Peter Jürgen. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e
de Computação. III. Título.

FORMAÇÃO DE FILMES FINOS DE OXINITRETO DE SILÍCIO (SiO_xN_y) POR IMPLANTAÇÃO DE ÍONS DE NITROGÊNIO (N_2^+) E DE ÓXIDO NÍTRICO (NO^+).

por: JOSÉ ALEXANDRE DINIZ.

Orientador: Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Peter J. Tatsch - FEEC/UNICAMP

Prof. Dr. Jacobus W. Swart - FEEC/UNICAMP

Prof. Dr. Furio Damiani - FEEC/UNICAMP

Prof. Dr. Márcio A. A. Pudenzi - IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Nilton I. Morimoto - EP/USP

Setembro de 1996.

Trabalho financiado pelo *CNPq- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico*

Agradeço a Deus Todo-Poderoso
pela Força nesta difícil caminhada.

Agradeço a minha amada Mulher
Gláucia, que com o seu carinho e
amor me dá confiança para vencer.

Agradeço aos meus pais,
Júlio e Maria Helena,
e aos meus irmãos,
Maria Aparecida, Julio,
Anselmo, Luís e Ângelo,
que sempre confiaram na minha capacidade.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Peter J. Tatsch (DSIF/FEEC/UNICAMP) pela orientação e por toda confiança que depositou no meu trabalho e na minha pessoa.

Ao Prof. Dr. Luiz C. Kretly por ceder as instalações do Centro de Componentes Semicondutores (CCS/UNICAMP) para execução dos processos de fabricação.

Ao Prof. Dr. Márcio A. A. Pudenzi (LPD/IFGW/UNICAMP) por confiar no meu trabalho e executar as medidas SIMS.

Ao amigo e grande profissional José Godoy Fo. (CCS/UNICAMP) pela dedicação e empenho na execução dos processos de oxidação, recozimento, fotogração e metalização.

Ao José Eudócio C. de Queiroz e Nelmo C. da Silva (CCS/UNICAMP) por lutar juntos para a execução das implantações com baixa energia.

À Mara A. Canesqui (CCS/UNICAMP) pela dedicação na execução das limpezas dos substratos.

À Maria Raquel, secretária do DSIF/FEEC/UNICAMP, pelo grande auxílio concedido.

Ao Prof. Dr. Nilton I. Morimoto (LSI/EPUSP) por ceder o elipsômetro.

À Profa. Dr. Inés Pereyra e ao Dr. Marcelo Carreno (LME/EPUSP) por ceder o equipamento FTIR.

Ao Prof. Dr. J. K. Herion e Andreas Mück (ISI-KFA-Jülich-Alemanha) pela execução das medidas SIMS

Ao Prof. Dr. Jacobus W. Swart (DSIF/FEEC/UNICAMP) por dar apoio e confiança ao meu trabalho e por ceder as instalações do LPD para a execução das medidas I-V e das simulações TRIM.

Ao Prof. Dr. Furio Damiani (DSIF/FEEC/UNICAMP) por dar apoio ao meu trabalho.

Aos meus colegas Xandão, Ricardo, Sasaki, Marcelo Jara, Augusto, Celso, Clivaldo, William, Marco Antônio, Lino, Gouveia e Walter, entre outros, que conhecem o quanto é difícil trabalhar na área de microeletrônica no Brasil.

À CNPq pela bolsa de Doutorado concedida.

CONTEÚDO

| | página |
|--|-----------|
| RESUMO..... | 1 |
| ABSTRACT..... | 2 |
| 1.INTRODUÇÃO..... | 3 |
| 1.1- APRESENTAÇÃO..... | 3 |
| 1.2- MOTIVAÇÃO, O OXINITRETO DE SILÍCIO, A IMPLANTAÇÃO DE ÍONS, E OS DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS..... | 4 |
| 1.3- PROCESSOS CONVENCIONAIS PARA A OBTENÇÃO DE OXINITRETOS DE SILÍCIO..... | 5 |
| 1.3.2- PROCESSAMENTO TÉRMICO RÁPIDO..... | 6 |
| 1.3.3- PROCESSO DE DEPOSIÇÃO A PARTIR DA FASE VAPOR EM BAIXA PRESSÃO..... | 6 |
| 1.4- FILMES DE NITRETOS E/OU OXINITRETOS DE SILÍCIO OBTIDOS POR IMPLANTAÇÃO DE ÍONS..... | 7 |
| 1.5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 8 |
| 2.PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS..... | 9 |
| 2.1- INTRODUÇÃO..... | 9 |
| 2.2- GRUPOS DE AMOSTRAS..... | 9 |
| 2.3- DESCRIÇÃO DAS ETAPAS DE PROCESSO..... | 9 |
| 2.4- EXPERIMENTOS INICIAIS..... | 12 |
| 2.5- CONDIÇÕES DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 13 |
| 2.6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 15 |
| 3. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E ESTRUTURAL DOS FILMES DE OXINITRETO DE SILÍCIO..... | 16 |
| 3.1- INTRODUÇÃO..... | 16 |
| 3.2- CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL..... | 16 |
| 3.2.1- ELIPSOMETRIA..... | 16 |
| 3.2.2- MEDIDAS DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO DE INFRA-VERMELHO..... | 20 |
| 3.2.3- SIMULAÇÃO TRIM..... | 41 |
| 3.2.3.1- SIMULAÇÃO TRIM DAS IMPLANTAÇÕES COM N ₂ ⁺ | 41 |
| 3.2.3.2- SIMULAÇÃO TRIM DAS IMPLANTAÇÕES COM NO ⁺ | 43 |
| 3.2.4- MEDIDAS DE ESPECTROMETRIA DE MASSA DO ÍON SECUNDÁRIO..... | 47 |
| 3.2.5- MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA..... | 53 |
| 3.3- CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA..... | 53 |
| 3.3.1- MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA x TENSÃO..... | 53 |
| 3.3.2- MEDIDAS DE CORRENTE x TENSÃO..... | 65 |

| | página |
|--|------------|
| 3.4-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 75 |
| 4- ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES..... | 77 |
| 4.1- AMOSTRAS DO GRUPO I - ÓXIDOS DE CONTROLE..... | 77 |
| 4.2- AMOSTRAS DO GRUPO II FABRICADAS POR IMPLANTAÇÃO DE N ₂ ⁺ | 78 |
| 4.3- AMOSTRAS DO GRUPO III FABRICADAS POR IMPLANTAÇÃO DE N ₂ ⁺ | 81 |
| 4.4-AMOSTRAS DO GRUPO II FABRICADAS POR IMPLANTAÇÃO DE NO ⁺ | 83 |
| 4.5-AMOSTRAS DO GRUPO III FABRICADAS POR IMPLANTAÇÃO DE NO ⁺ | 85 |
| 4.6-AMOSTRAS DO GRUPO IV FABRICADAS POR IMPLANTAÇÃO DE NO ⁺ | 86 |
| 4.7- A ESTRUTURA DO OXINITRETO E SUAS PROPRIEDADES RELACIONADAS COM OS PARÂMETROS DE PROCESSO..... | 88 |
| 4.8- A TÉCNICA DESENVOLVIDA E PROPOSTA DE CONTINUAÇÃO DO TRABALHO..... | 89 |
| 4.9- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 89 |
| APÊNDICE A - DISPOSITIVOS M.O.S..... | 90 |
| A.1- CAPACITOR MOS: INTRODUÇÃO..... | 90 |
| A.2- CAPACITOR MOS: CARACTERÍSTICA C-V..... | 92 |
| A.2.1- CARGAS NO ÓXIDO DE SILÍCIO..... | 97 |
| A.2.1.1- Q _m - CARGAS MÓVEIS..... | 97 |
| A.2.1.2- Q _{it} - CARGAS CAPTURADAS NA INTERFACE.. | 98 |
| A.2.1.3- Q _f - CARGAS FIXAS..... | 98 |
| A.2.1.4- Q _{ot} - CARGAS CAPTURADAS NO ÓXIDO.... | 98 |
| A.3- VARIAÇÕES DA CARACTERÍSTICA C-V..... | 99 |
| A.4- DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGAS EFETIVAS.. | 100 |
| A.4.1- PROCEDIMENTO - DETERMINAÇÃO Q _o /q..... | 100 |
| A.4.1.1- MÉTODO RECURSIVO DE OBTENÇÃO DE Q _o /q.. | |
| A.5- RUPTURA NOS ÓXIDOS E CARACTERÍSTICA I-V..... | 101 |
| A.5.1- CARACTERÍSTICA I-V..... | 103 |
| A.6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 104 |
| APÊNDICE B - IMPLANTAÇÃO IÔNICA..... | 106 |
| B.1- INTRODUÇÃO..... | 106 |
| B.2- DISTRIBUIÇÃO DE ALCANCES ("RANGES") DOS ÍONS IMPLANTADOS; MODELO LSS; DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS DE FREAMENTO..... | 107 |
| B.2.1- DETERMINAÇÃO DE S _n (E) E S _c (E)..... | 109 |
| B.2.1.1- PODER DE FREAMENTO NUCLEAR S _n (E).. | 109 |
| B.2.1.2- PODER DE FREAMENTO ELETRÔNICO S _c (E).. | 113 |

| | página |
|--|------------|
| B.2.2- PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DE ALCANCES..... | 116 |
| B.2.3- DESVIO PADRÃO LATERAL DO ALCANCE ΔR_L | 119 |
| B.3- DANOS NA ESTRUTURA DO SUBSTRATO PROVOCADOS PELA IMPLANTAÇÃO..... | 120 |
| B.3.1- TIPOS DE DEFEITOS CRISTALINOS E RECOZI- MENTO TÉRMICO..... | 121 |
| B.3.2- AMORFIZAÇÃO DAS CAMADAS IMPLANTADAS.... | 123 |
| B.4- SIMULAÇÃO TRIM..... | 123 |
| B.5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 124 |
| APÊNDICE C - ELIPSOMETRIA..... | 126 |
| C.1- INTRODUÇÃO..... | 126 |
| C.2- FORMULAÇÃO MATEMÁTICA..... | 126 |
| C.2.1- PRINCÍPIOS FÍSICOS..... | 126 |
| C.2.2- TEORIA MACROSCÓPICA..... | 126 |
| C.2.3- SISTEMA DE TRÊS FASES..... | 128 |
| C.3- O ELIPSÔMETRO..... | 129 |
| C.3.1- O ELIPSÔMETRO RUDOLPH - AUTO EL NIR-3.... | 131 |
| C.4- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 131 |
| APÊNDICE D - MEDIDAS FTIR..... | 132 |
| D.1- INTRODUÇÃO..... | 132 |
| D.2- ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO IR..... | 133 |
| D.3-MODOS DE VIBRAÇÃO <i>STRETCHING</i> , <i>BENDING</i> E <i>ROCKING</i> | 133 |
| D.4- APLICAÇÃO DA TÉCNICA EM FILMES ISOLANTES DE ÓXIDO DE SILÍCIO..... | 134 |
| D.5- CARACTERÍSTICAS DO ESPECTRÔMETRO BIO-RAD FTS- 40..... | 135 |
| D.6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 136 |
| APÊNDICE E - ESPECTROMETRIA DE MASSA DO ÍON SECUNDÁRIO..... | 137 |
| E.1- INTRODUÇÃO..... | 137 |
| E.2- FATORES COMPLICADORES DA MEDIDA SIMS..... | 138 |
| E.3- SISTEMA DE DETECÇÃO/SENSIBILIDADE..... | 138 |
| E.4- FEIXE IÔNICO PRIMÁRIO..... | 138 |
| E.5- PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS..... | 139 |
| E.6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 139 |

RESUMO

Este trabalho descreve a obtenção e a caracterização de filmes finos e ultra-finos de oxinitreto de silício (SiO_xN_y) através da implantação de íons moleculares de nitrogênio (N_2^+) e de óxido nítrico (NO^+) com baixa energia em óxidos de silício crescidos termicamente sobre substratos de silício ou em substratos de silício com posterior oxidação térmica. A energia do feixe de íons foi ≤ 10 keV e a dose variou entre 1×10^{13} íons/cm² e 2×10^{16} íons/cm². Os filmes foram caracterizados por elipsometria (espessura e índice de refração), por espectrometria de absorção do infra-vermelho - FTIR (ligações químicas), por espectrometria de massa do íon secundário - SIMS (distribuição de nitrogênio) e por microscopia de força atômica - AFM (rugosidade da superfície). A caracterização elétrica foi executada por medidas de capacitância x tensão - CxV (espessura, constante dielétrica e densidade de carga efetiva no isolante) e de corrente x tensão - IxV (tensão e campo de ruptura dielétrica). As espessuras dos filmes produzidos variaram entre 7 nm e 60 nm, os índices de refração entre 1.47 e 1.627, as constantes dielétricas entre 3.9 e 5.5, as densidades de cargas efetivas entre 4×10^{10} /cm² e 2×10^{12} /cm² e o campo de ruptura dielétrica foi de até 25 MV/cm. A presença de ligações Si-O, Si-N e Si-N-O confirmou a formação do SiO_xN_y . As concentrações relativas de nitrogênio foram estimadas entre 0.03% e 84% com os máximos localizados nas interfaces isolante/semicondutor.

ABSTRACT

This work describes the formation and the characterization of ultra-thin and thin silicon oxynitride (SiO_xN_y) films by low-energy molecular nitrogen (N_2^+) or nitric oxide (NO^+) ion implantation in thermal silicon oxide (SiO_2) grown on silicon substrate or into silicon substrate prior to thermal oxidation. The films were characterized by ellipsometry (thickness and refractive index), infra-red absorption spectrometry - FTIR (chemical bonds), secondary ion mass spectrometry - SIMS (nitrogen distribution) and atomic force microscopy - AFM (surface roughness). The electrical characterization was performed by capacitance x voltage - C-V (thickness, dielectric constant and effective charge density) and current x voltage - I-V (dielectric breakdown voltage and field) measurements. The films presented thicknesses ranging from 7 nm to 60 nm, refractive indexes ranging from 1.47 to 1.627, Si-O, Si-N and Si-N-O bonds which confirm the formation of high quality oxynitrides for nitrogen relative concentration estimated ranging from 0.03% to 84%, effective charge densities ranging from $4 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ to $2 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ and dielectric breakdown fields of 25 MV/cm.

1. INTRODUÇÃO.

1.1- APRESENTAÇÃO.

Esta dissertação foi subdividida em duas seções. A primeira, em capítulos, descreve o trabalho executado. A segunda, em apêndices, apresenta os modelos teóricos envolvidos e as técnicas de medidas utilizadas. A seguir apresenta-se uma descrição sumária dos tópicos que compõe a dissertação.

- 1- INTRODUÇÃO*, que apresenta a motivação, os processos convencionais de nitretação e a nitretação obtida por implantação;
 - 2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL*, que apresenta as quatro seqüências de fabricação (Grupos I, II, III e IV), a descrição das etapas de processo, os experimentos iniciais e as condições de preparação das amostras;
 - 3- CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELÉTRICA DOS OXINITRETOS*, que apresenta os resultados e discussões sobre as medidas de espectrometria de massa de íons secundários (SIMS), de espectrometria de absorção do infra-vermelho (FTIR), de elipsometria, de capacitância versus tensão (C-V) e corrente versus tensão (I-V);
 - 4- CONCLUSÕES*, que apresenta a análise dos resultados de caracterização e as discussões sobre as estruturas dos oxinitretos e sobre a técnica desenvolvida e proposta de continuação do trabalho;
-
- A- ESTRUTURA M.O.S.*, que apresenta um breve histórico sobre a tecnologia MOS e um estudo sobre os capacitores MOS, a característica C-V, as cargas no óxido e na interface, o método recursivo para determinação de cargas efetivas no filme, a ruptura dielétrica e a característica I-V;
 - B- IMPLANTAÇÃO DE ÍONS*, que apresenta a teoria sobre o processo de implantação de íons, os métodos, LSS, dupla gaussiana e Pearson IV, para determinação do perfil da camada implantada, a amorfização da camada, os danos causados na rede cristalina e a simulação TRIM;
 - C- ELIPSOMETRIA*, que apresenta a teoria básica da elipsometria, o método para determinação dos parâmetros elipsométricos e o elipsômetro Rudolph Auto El NIR-3;
 - D- FTIR*, que apresenta a teoria básica da espectrometria de absorção do infravermelho utilizando um sistema FTIR ("Fourier Transform Infra-Red");
 - E- SIMS*, que apresenta a teoria básica da espectrometria de massa do íon secundário e discute sobre alguns fatores principais da medida SIMS.

1.2- A MOTIVAÇÃO; O OXINITRETO DE SILÍCIO, A IMPLANTAÇÃO DE ÍONS E OS DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS.

Estudos recentes [11-13,15] indicam que os oxinitretos de silício apresentam melhores propriedades dielétricas do que o dióxido de silício, podendo ser utilizados com vantagem nos dispositivos eletrônicos e circuitos integrados ULSI. Os filmes finos de SiO_xN_y servem como máscara em oxidações seletivas, como barreira nos processos de dopagem [1], e como dielétrico de porta em transistores de efeito de campo MOSFET [15], pois apresentam maior constante dielétrica, maior resistência à radiação e menor deslocamento da tensão limiar do que os filmes de óxido de silício [1]. Além disso, determinadas composições de oxinitretos dificultam a movimentação de impurezas como os metais pesados e alcalinos (o íon Na^+ , por exemplo), a migração de dopantes dos filmes de poli-silício dopado ao substrato de silício, e possuem características que não se deterioram sob as condições de tensão e de radiação ionizante que ocorrem nos vários processos utilizados na fabricação dos dispositivos semicondutores [1,2,3]. Estas propriedades dielétricas são devidas à presença de nitrogênio na região da interface isolante/semicondutor, que substitui as ligações SiO_x tensionadas por ligações Si-N estáveis, reduzindo a tensão mecânica na região de transição da interface. No entanto, uma alta concentração de nitrogênio ($> 10\%$) no filme de oxinitreto pode ocasionar um aumento das cargas armadilhadas na interface, deteriorando a qualidade dielétrica do filme [6].

Neste contexto, os filmes finos e ultra finos de oxinitreto de silício com baixa concentração de nitrogênio estão assumindo um importante papel nas estruturas dos dispositivos com dimensões submicrométricas [11,12,13-15]. Neste trabalho estuda-se a síntese destes filmes através da implantação de íons N_2^+ e NO^+ . Este processo apresenta vantagens em relação aos outros processos convencionais de obtenção do oxinitreto, pois proporciona um controle preciso da concentração (ou dose) e da distribuição do nitrogênio introduzido na estrutura isolante/semicondutor. Além disso, permite a minimização das contaminações, pois as implantações são feitas em alto vácuo (em torno de 10^{-8} Torr) e em temperatura ambiente, o que minimiza a geração de partículas na câmara de processo [5].

1.3- PROCESSOS CONVENCIONAIS PARA A OBTENÇÃO DE OXINITRETOS DE SILÍCIO.

A obtenção de filmes de SiO_xN_y apresenta problemas de controle de qualidade associados aos processos e aos materiais utilizados no processamento [1]. Nas aplicações em circuitos ULSI de dimensões submicrométricas, estes problemas de controle de qualidade aumentam, pois severas limitações são impostas em relação às concentrações de impurezas e defeitos cristalográficos, composição do filme, controle de temperatura do processo e geração de partículas pelo processo. Vários processos vem sendo estudados, entre os quais se destacam: a nitreção térmica convencional [1-3] e a nitreção térmica rápida (RTN) [14-15] de filmes de óxido de silício, e o processo por deposição química a partir da fase vapor em baixa pressão (LPCVD) [11,19].

1.3.1- NITRETAÇÃO TÉRMICA CONVENCIONAL DE FILMES DE ÓXIDO DE SILÍCIO.

No processo de nitretação térmica convencional de uma camada de óxido de silício converte-se o SiO_2 em SiO_xN_y ao se expor o substrato a um ambiente com amônia (NH_3) em alta temperatura ($> 1000^\circ\text{C}$). Na estrutura destes filmes pode-se incorporar uma determinada quantidade de hidrogênio proveniente da dissociação do gás amônia [2]. Esse hidrogênio ativo pode gerar cargas fixas positivas localizadas na interface Si- SiO_2 , que causam deslocamentos da tensão de banda plana nas medidas C-V.

No gás amônia, a maior impureza existente é a água, que pode-se incorporar na estrutura do filme. A tendência da água é evitar a dissociação do SiO_2 , inibindo a conversão de SiO_2 em oxinitreto ou nitreto, causando variações na composição do filme, especialmente nas interfaces e superfícies, afetando significativamente as propriedades óptica e elétrica. Processos posteriores de recozimento em ambiente de N_2 podem reestruturar a camada isolante crescida, diminuindo o hidrogênio residual e a densidade de defeitos.

O equipamento e os materiais utilizados no processamento podem contribuir com uma significativa quantidade de metais pesados e alcalinos. Esta combinação de contaminantes, em forma de íons móveis, alteram as propriedades elétricas do filme. Os metais pesados e alcalinos provém dos tubos de quartzo, dos filmes de metalização e das próprias amostras [1].

Os processos térmicos de nitretação exigem alta temperatura ($> 1000^\circ\text{C}$) e tempo do processo longo > 1 h, tornando difícil o controle da composição atômica do filme de oxinitreto (SiO_xN_y) e da concentração de nitrogênio na interface do oxinitreto de silício e do substrato de silício [11]. No entanto, tomando-se as devidas precauções e utilizando-se ambientes de N_2O ou NO , ao invés de amônia, o processo de nitretação térmica produz filmes de oxinitreto de boa qualidade [15].

1.3.2 -PROCESSAMENTO TÉRMICO RÁPIDO (RTP).

No processamento térmico rápido (RTP), substratos individuais colocados em uma câmara de processo são expostos a uma fonte radiante de energia e aquecidos a temperaturas altas ($> 800^\circ\text{C}$) ou baixas (entre 350°C e 550°C) por curtíssimos intervalos de tempo (entre 1 e 120 segundos). As fontes riantes podem ser lâmpadas halógenas, lâmpadas de arco-de-plasma, susceptor de grafite ou feixe de elétrons. Utilizam-se O_2 , N_2O , NO , NH_3 , N_2 ou H_2 , para se executar etapas de oxidação térmica rápida (RTO), nitretação térmica rápida (RTN) de óxidos de silício ou de substrato de silício, e recozimento térmico rápido (RTA) de camadas implantadas, de filmes isolantes ou de contatos metálicos de dispositivos semicondutores.

Obtem-se filmes de SiO_xN_y por recozimento rápido do SiO_2 em ambiente de amônia (NH_3), de óxido nitroso (N_2O) ou de óxido nítrico (NO), com uma camada rica em nitrogênio na superfície do SiO_2 e na interface SiO_2/Si [14]. O RTP tem a vantagem de permitir, pela alteração dos gases ambientais, a rápida execução de etapas de processo RTO (oxidação térmica rápida) e RTN (nitretação térmica rápida), sequencialmente, na mesma câmara de processo, sem manipulação da amostra em tratamento. Pode-se, também, reoxidar os óxidos já nitretados, formando camadas de ONO (oxinitreto-reoxidado), através de ciclos sequenciais de RTO/RTN/RTO. Assim, o RTP permite a formação de filmes com grande variedade de composições. Em fornos térmicos, este procedimento torna-se difícil, devido

aos longos intervalos de tempo envolvidos nos processos [14]. O RTP não produz um filme de espessura uniforme e não permite um controle preciso da concentração de nitrogênio nos filmes.

1.3.3- PROCESSO DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA A PARTIR DA FASE VAPOR EM BAIXA PRESSÃO.

Neste processo, os filmes são depositados em baixa pressão (0,25 a 2,0 Torr) e em temperaturas entre 300°C e 900°C pela reação das misturas gasosas de SiH₄/NH₃/N₂O ou de SiH₄/NH₃/CO₂/H₂ nas superfícies dos substratos introduzidos em uma câmara de processo (tubo de quartzo), conectada a um sistema de vácuo [19]. O reator LPCVD é do tipo forno térmico convencional, aquecido por resistência elétrica. A mistura gasosa é introduzida na entrada do tubo e bombeada pelo sistema de vácuo conectado à saída. As principais vantagens do processo LPCVD são: temperaturas de processamento baixas e excelente uniformidade dos filmes. Contudo, o processo tem as seguintes desvantagens: concentração alta de hidrogênio incorporado nos filmes depositados em baixas temperaturas (na forma de ligações Si-H ou N-H), baixas taxas de deposição, e utilização de misturas gasosas formadas por gases perigosos (tóxicos, corrosivos ou inflamáveis) [11].

1.4- FILMES DE NITRETOS E/OU OXINITRETOS DE SILÍCIO OBTIDOS POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA.

Filmes de nitreto de silício podem ser obtidos por implantação de íons de nitrogênio em substratos de silício [3-4].

Basicamente, o processo de implantação iônica ocorre pela penetração de íons acelerados de determinadas espécies em um alvo (substrato). Esse processo é utilizado na formação de camadas enterradas de materiais isolantes (óxidos e nitretos de silício) e como técnica de dopagem na fabricação de dispositivos eletrônicos. Pode-se controlar precisamente [5]:

- A concentração ou dose da espécie implantada, pela corrente de íons que flui pelo alvo;
- A profundidade média de penetração, pela energia fornecida aos íons;
- A espécie química dos íons implantados, pela seleção por um espectrômetro de massa;
- O perfil de uma determinada distribuição de íons implantados, pelas diversas implantações subsequentes;
 - A uniformidade da implantação, pelo controle automático da varredura do feixe iônico sobre o alvo;
 - O ajuste da tensão de chaveamento de transistores MOS (metal-óxido-semicondutor), pela implantação de dopantes do tipo n ou p na região do canal;
 - A minimização dos contaminantes na câmara de processo, pela execução do processamento em temperatura ambiente e em alto vácuo (10⁻⁸ Torr).

O processo de implantação tornou-se importante na fabricação de dispositivos MOS com dimensões submicrométricas, devido ao controle preciso do perfil de dopagem, pela mínima redistribuição dos dopantes na temperatura de recozimento ($\approx 850^{\circ}\text{C}$), que é necessário após a implantação para reconstituição da rede cristalina, uniformidade da camada implantada e a minimização das contaminações.

Muitos trabalhos foram realizados na década de 70, detalhando os efeitos da implantação iônica de nitrogênio no substrato de silício, para energia de feixe de íons entre 1 keV e 1 MeV, e para doses entre 10^{12} e 10^{18} íons [6].

Atualmente, a pesquisa da implantação de íons de nitrogênio em substratos de silício concentra-se principalmente em duas áreas: a formação de camadas enterradas de nitreto para a isolamento dielétrica (com dose $> 10^{17}$ íons/cm² e energia do feixe > 100 keV), e a formação de camadas superficiais de nitreto estequiométrico (com dose em torno de 10^{17} íons/cm² e energia do feixe < 5 keV) e não estequiométrico (com dose entre 10^{15} íons/cm² e 10^{16} íons/cm² e energia do feixe entre 10 keV e 200 keV), utilizadas em processos de oxidação seletiva [6]. Por outro lado, íons de nitrogênio N_2^+ foram implantados através de óxidos térmicos de silício, com espessura de 0.2 μm , para melhorar a resistência deste filme à radiação ionizante [7].

Várias espécies de íons, entre elas o nitrogênio, foram implantadas em filmes de SiO_2 , com espessura entre 50 μm e 85 μm , com energias e com doses dos feixes iônicos entre 10 keV e 55 keV e $< 2 \times 10^{12}$ íons/cm², respectivamente, provocando a formação de estados na interface SiO_2/Si [8]. Doses altas ($> 10^{16}$ íons/cm²) de implantação de nitrogênio em estruturas poli-silício/ SiO_2/Si aumentam a densidade de cargas efetivas no óxido e diminuem a integridade do óxido fino de porta [9]. Para minimizar a densidade de cargas e aumentar a resistência à radiação ionizante, as implantações devem ser efetuadas com doses da ordem de 10^{15} íons/cm² para obter baixas concentrações de nitrogênio no filme (entre 1% e 10%), minimizando a densidade de cargas efetivas no óxido e aumentando a resistência à radiação [16-18]. Além disso, as camadas implantadas devem ser reestruturadas por recozimentos térmicos em ambiente inerte, pois doses da ordem de até 10^{12} íons/cm² provocam a formação de cargas armadilhadas na interface [8].

1.5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1]- G.D. O'clock Jr., M.W. Huck, M.S. Peters, M.J. Turner, B.A. Carlson and W. Katz, IEEE Trans. on Semic. Manuf., **1**(4), 133 (1988).
- [2]- M. Severi, L. Dori and M. Impronta, IEEE Electron Dev. Lett., **EDL-6**, 3 (1985).
- [3]- J.A. Kilner and R.J. Chater, Nuclear Instr. and Methods, **B15**, 214 (1986).
- [4]- L. Nesbit, S. Stiffler, G. Slusser and H. Vinton, J. Electrochem. Soc., **132**(11), 2713 (1985).
- [5]- F. Damiani e N. Marranghello, "Implantação de Íons", Processos de Microeletrônica, p.4-1, Editado por V. Baranauskas/UNICAMP (1990).
- [6]- W.J.M.J. Josquin, Nuclear Instrum. and Methods, **209/210**, 581 (1983).
- [7]- R.P. Donovan and M. Simons, J. Appl. Phys., **43**(6), 2897 (1972).
- [8]- T. Tokuyama, T. Yoshida, and T. Warabisako, Ion Implantation in Semiconductors 1976, Edit. F. Chernow, J.A. Borders and D.K. Brice, p.159, Plenum Press (1976).
- [9]- S. Haddad and M.S. Liang, IEEE Electron Dev. Lett., **EDL-8**(2), 58 (1987).

- [10]- S.N. Hong, G.A. Ruggles, J.J. Wortman, IEEE Trans. on Electron Dev., **38(3)**, 476 (1991).
- [11]- P.K. Mclarty, W.L. Hill, X.-L. Xu, V. Misra, J.J. Wortman, and G.S. Harris, Appl. Phys. Lett., **63(26)**, 3619 (1993).
- [12]- A.B. Joshi and D.-L. Kwong, IEEE Trans. Electron Device Lett.,**13**, 360 (1992).
- [13]- T. Nguyen, D.A. Carl, S.V. Nguyen, D.M. Dobuzinsky, and J.W. Korejwa, Appl. Phys. Lett., **63(14)**, 1972 (1993).
- [14]- J. Nulman, Microeletronic Manufacturing and Testing, **11 (12)**, 14 (1988).
- [15]- Y. Okada, P.J. Tobin, P.Rushbrook, and W.L. DeHart, IEEE Trans. on Electron Dev., **4**, n.2 (1994).
- [16]- J.A. Diniz, P.J. Tatsch, M.A.A. Pudenzi, L.C. Kretly, J. K. Herion, Proceedings - XI Congresso da Soc. Bras. de Microeletrônica, p.407 (1996).
- [17] - J.A. Diniz, P.J. Tatsch, L. C. Kretly, J.E.C. Queiroz, J. Godoy Fo., Proceedings - Mat. Res. Soc. - Boston, MA, **396** (1995).
- [18]- J.A. Diniz, P.J. Tatsch, L.C. Kretly, J.E.C. Queiroz, J.Godoy Fo., Proceedings - X Congresso da Soc. Bras. de Microeletrônica, **1**, 383 (1995).
- [19]- M.J.C. Bonfim, Tese de Mestrado-FEEC/UNICAMP (1992).

2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

2.1 - INTRODUÇÃO.

Para caracterizar, tanto o processo de obtenção dos filmes finos de oxinitreto de silício (SiO_xN_y) como suas propriedades, foram fabricados capacitores de $0,25 \text{ mm}^2$, formando uma estrutura $\text{Al/SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$. Como referência foram fabricados também capacitores com estrutura $\text{Al/SiO}_2/\text{Si}$. Utilizaram-se substratos de silício do tipo-p, com resistividades de $\rho = 4.9 - 9.1 \Omega.\text{cm}$ ou $\rho = 11.9 - 22.1 \Omega.\text{cm}$, com orientação $\langle 100 \rangle$, com aproximadamente $300 \mu\text{m}$ de espessura e 50 mm de diâmetro. Para estudar a influência do processo, as amostras foram subdivididas em 4 grupos que seguiram etapas distintas.

2.2- GRUPOS DE AMOSTRAS.

As amostras (capacitores) foram divididos em 4 grupos, mostrados na Figura 2.1, com seqüências distintas de fabricação:

- Grupo I (GI) - grupo dos capacitores com estruturas $\text{Al/SiO}_2/\text{Si}$ utilizados como estruturas de controle. Após a limpeza RCA do substrato, os filmes de óxido de silício foram formados por oxidação térmica do silício (O) em seguida recozidos (A). Estes filmes foram denominados de *óxidos de controle (O)*.

- Grupo II (GII) - grupo dos capacitores com estruturas $\text{Al/SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$. Após a limpeza RCA, os oxinitretos foram produzidos por etapas sequenciais de oxidação térmica (O), recozimento (A), implantação de íons (I) e recozimento (A). Estes filmes foram denominados de *estruturas oxidadas e implantadas (O→I)*.

- Grupo III (GIII) - grupo dos capacitores com estruturas $\text{Al/SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$. Após a limpeza RCA, os oxinitretos foram produzidos por etapas sequenciais de implantação de íons (I), recozimento (A), oxidação térmica(O) e recozimento (A). Estes filmes foram denominados de *estruturas implantadas e oxidadas (I→O)*.

- Grupo IV (GIV) - grupo dos capacitores com estruturas $\text{Al/SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$. Após a limpeza RCA, somente as etapas de implantação de íons NO^+ (I) e recozimento (A) foram efetuadas para a formação dos oxinitretos. Estes filmes foram denominados de *estruturas implantadas (I)*.

2.3- DESCRIÇÃO DAS ETAPAS DE PROCESSO.

As etapas de processos foram as seguintes:

- Caracterização do substrato: os métodos de ponta quente e quatro pontas foram utilizados para determinar, respectivamente, o tipo (n ou p) e a resistividade das lâminas de Si.

• Limpeza inicial: empregou-se o método RCA modificado [1], obedecendo a seguinte sequência:

primeira etapa - os substratos foram colocados em solução de $H_2O-NH_4OH-H_2O_2$ (proporção 5:1:1), com temperaturas de aproximadamente $60^{\circ}C$, durante 10 minutos, e posteriormente foram lavadas em cascata com água deionizada (DI) 18 $M\Omega$; esta etapa de limpeza é necessária para se remover metais do grupo IB e IIIB (Cu, Ag, Zn, Cd);

segunda etapa - os substratos permaneceram em solução (ácida diluída em água com baixo pH) de $H_2O-HCl-H_2O_2$ (proporção 5:1:1), com temperatura de $60^{\circ}C$, durante 10 minutos, e posteriormente foram lavadas em cascata com água DI 18 $M\Omega$; nesta etapa dissolvem-se os íons alcalinos e hidróxidos de Fe^{+3} , Al^{+3} e Mg^{+3} das superfícies dos substratos;

terceira etapa: as lâminas foram colocadas por alguns segundos em solução de H_2O-HF (proporção 10:1), e posteriormente lavadas em cascata de água DI 18 $M\Omega$; esta etapa serve para remover os óxidos nativos das superfícies das lâminas. A reação química do processo é a seguinte: $SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + H_2O$.



Figura 2.1 - Sequência das etapas de processos de fabricação dos capacitores MIS: (a) Grupo I; (b) Grupo II; (c) Grupo III; e (d) Grupo IV.

- **Oxidação térmica seca:** a etapa de oxidação foi executada, em um forno convencional, marca THERMCO, em ambiente com O_2 , a $950^\circ C$ e com tempos variando de 5 minutos a 30 minutos. Temperaturas $< 1000^\circ C$ e tempos de processo < 30 minutos permitem que os óxidos formados sejam finos (< 60 nm). Algumas oxidações foram realizadas com 1% de tricloroetileno (TCE) adicionado ao O_2 .

- **Recozimento pós-oxidação:** para reestruturar as camadas crescidas por oxidação térmica foram efetuados recozimentos, no mesmo forno da oxidação, em ambiente de N_2 , a $950^\circ C$ e com tempos de 20 minutos ou 30 minutos. Recozimentos com temperaturas maiores do que as utilizadas nas oxidações causam a formação de cargas armadilhadas na interface isolante/semicondutor, degradando a qualidade do óxido. O mesmo fenômeno pode ocorrer para recozimentos pós-oxidação com tempos > 30 minutos e em temperaturas $\approx 950^\circ C$ [11].

- **Implantação de íons:** foram executadas implantações de íons de N_2^+ com energias do feixe variando de 5.2 keV a 5.7 keV e doses de 1×10^{13} íons/cm² a 2×10^{16} íons/cm². As implantações de NO^+ foram realizadas com energias de 9.8 keV a 10 keV e doses de 8×10^{15} íons/cm² a 2×10^{16} íons/cm². Os tempos das implantações variaram de 5 minutos (para doses mais baixas) a 1 hora (para doses mais altas). O ângulo de inclinação de todos os substratos implantados foi de 7° , minimizando o efeito de canalização (Apêndice B), principalmente nos substratos cristalinos. O implantador de íons utilizado nos processos foi o modelo GA4204, fabricado pela EATON CORPORATION, instalado no CCS/UNICAMP. Este equipamento que opera com energias dos feixes de 5 keV a 200 keV (para íons duplamente ionizados a energia máxima pode alcançar 400 keV) e doses de 10^{11} íons/cm² a 10^{18} íons/cm². As energias de aproximadamente 5 keV e 10 keV, para as implantações de íons N_2^+ e NO^+ , respectivamente, foram as mínimas obtidas com feixes iônicos estáveis, em que a corrente do feixe mantém-se praticamente constante por todo o tempo do processo. Na implantação iônica a estabilidade do feixe iônico, que é monitorado pelo integrador de corrente do implantador, garante a uniformidade de implantação e as baixas energias (< 10 keV) permitem implantações rasas, necessárias à obtenção de filmes finos.

- **Recozimento pós-implantação:** para reconstrução das camadas implantadas e formação das estruturas SiO_xN_y/Si , foram realizados recozimentos em forno convencional, em ambientes de N_2 , com temperaturas de $950^\circ C$ a $1100^\circ C$ e tempos de 10 minutos a 30 minutos.

- **Recozimentos térmicos rápidos pós-implantações:** foram executados recozimentos rápidos em ambiente de N_2 , a uma temperatura aproximada de $1080^\circ C$ por 30 segundos, em um forno RTP de fabricação local [2].

- **Deposição de alumínio:** para as amostras dos lotes 1 à 8, filmes de alumínio de $1 \mu m$ foram depositados em alto vácuo de 10^{-6} Torr em evaporador com canhão de elétrons, fabricado pela EDWARDS, modelo E-19E. A tensão de aceleração foi de 10kV e a corrente do feixe de elétrons foi de $300 \mu A$. Para as amostras dos lotes 9 à 11, filmes mais finos de alumínio foram depositados em um evaporador térmico, fabricado pela EDWARDS, utilizando uma corrente de filamento de tungstênio de aproximadamente 55 A. As deposições foram efetuadas

sobre a parte superior (polida) e inferior (costas) dos substratos para a formação de contatos de Al. Para ambas deposições, a taxa manteve-se em torno de 1 nm/min.

- **Fotogravação:** as fotografações foram efetuadas por via úmida, para a formação dos eletrodos superiores de Al dos capacitores MIS, utilizando-se os fotorresistes AZ1350 e AZ5240 e os ácidos fosfórico e nítrico, de acordo com a receita IEP FL-009 do LED/UNICAMP.

- **Remoção dos óxidos crescidos nas costas dos substratos:** para a remoção do óxido empregou-se a solução de HF:H₂O (proporção 1:10). A aplicação desta solução nas costas dos substratos foi feita com auxílio de um cotonete e com extremo cuidado, para que a solução ácida não escorresse para a parte da frente desprotegida dos substratos.

- **Sinterização:** os recozimentos dos contatos de alumínio foram executados em um ambiente de N₂ ou de N₂ + H₂O(v), com temperatura de 440^oC e tempos de 20 minutos a 45 minutos. A presença do vapor d'água carrega o ambiente de sinterização com hidrogênio, que consome as cargas de superfície que surgem nos óxidos e oxinitretos quando de sua exposição à radiação ionizante durante as etapas de evaporação por feixe de elétrons, de implantação de íons e de fotolitografia. Além disso, os recozimentos das estruturas isolante/semicondutor em baixas temperaturas (aproximadamente 400^oC) possibilitam a redução de cargas capturadas na interface, que podem surgir nos óxidos e oxinitretos durante as etapas de implantação de íons [10].

2.4 - EXPERIMENTOS INICIAIS.

Para analisar a viabilidade da obtenção de filmes de oxinitreto de silício por implantação e determinar a faixa de valores dos parâmetros de processos, foram fabricados três lotes iniciais, seguindo a sequência GII (Figura 2.1b). No segundo lote foi introduzido o recozimento RTA ao invés do recozimento convencional, e no terceiro lote, os recozimentos pós-implantação não foram efetuados. A sequência de fabricação dos três lotes foi a seguinte:

- Limpeza RCA;
- Oxidação térmica: 950^oC; 30 min; ambiente de O₂ (seco);
t_{ox} (óxido de controle) = 65 nm (medidas C-V);
- Recozimento pós-oxidação: 950^oC; 30 min; ambiente de N₂;
- Implantação: íon N₂⁺; E = 5.7 keV; 1x10¹³/cm²;
- Recozimento pós-implantação:
 - 1^o. lote - recozimento convencional: 1100^oC; 10 min; ambiente de N₂;
 - 2^o. lote - recozimento térmico rápido (RTA): 1100^oC; 30 segundos; ambiente de N₂;
 - 3^o. lote - não realizado;
- Deposição de Al por evaporação e-beam;
- Fotogravação;
- Sinterização dos contatos de Al: 440^oC; 30 minutos; ambiente de N₂;
- Óxidos de controle foram obtidos com as mesmas condições de limpeza, oxidação e recozimento, seguindo o esquema GI.

Os capacitores formados foram analisados pela técnica C-V (Apêndice A). Para calcular a concentração de nitrogênio nos filmes de oxinitreto foi empregado o programa TRIM (Apêndice B). Os resultados obtidos foram:

- A simulação TRIM (Capítulo 3 - Tabela 3.3a) [3] apresentou: um alcance projetado $R_p = 8.1$ nm, um desvio padrão do alcance projetado $\Delta R_p = 3.5$ nm e uma concentração máxima estimada $N_{max} \approx 2.3 \times 10^{20}$ (átomos de N)/cm³. Isto corresponde a uma concentração atômica relativa máxima de nitrogênio no filme de 0.3%, já que o nitreto de silício (Si₃N₄) estequiométrico apresenta uma concentração de $C_{N/Si_3N_4} = 6.6 \times 10^{22}$ (átomos de N)/cm³ [4]. Com esse resultado concluiu-se que para obter maiores concentrações de nitrogênio (entre 1% e 10%), as doses de implantação deveriam ser maiores. Estabeleceu-se que as implantações de íons N₂⁺ seriam efetuadas com doses de $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$, $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ e $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ e as de NO⁺, com doses de $8 \times 10^{15}/\text{cm}^2$, $1.2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ e $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$. As doses máximas seriam de $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$, pois, para valores maiores, o tempo de implantação seria maior que 1 hora, que é muito longo comparado aos outros processos convencionais para obtenção de filmes finos de oxinitreto. Além disso, formar-se-iam filmes com altíssima concentração de nitrogênio, que causa degradação da qualidade dielétrica da camada [5].

- A densidade de cargas efetivas Q_o/q nos oxinitretos foi determinada através da comparação entre as curvas C-V experimental e teórica na condição de banda-plana (potencial de superfície nulo), utilizando-se, para o cálculo de Q_o/q , o método recursivo (Apêndice A - item A.4) e assumindo-se uma constante dielétrica = 3.9. As medidas C-V apresentaram uma densidade de cargas efetivas $\approx 10^{12}/\text{cm}^2$ nos filmes formados com etapas de recozimento térmico rápido (RTA) e sem recozimento pós-implantação. Os filmes formados com recozimento térmico convencional pós-implantação apresentaram densidade de cargas $\approx 2 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ e uma melhor uniformidade na espessura. Isto se deve ao fato de que no forno convencional a uniformidade de aquecimento das lâminas é melhor e de que o controle de contaminantes no ambiente de processo foi mais eficiente. Os óxidos de controle apresentaram densidade de cargas $\approx 6 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ e as espessuras dos filmes de oxinitreto e de óxido de silício foram de ≈ 65 nm.

Portanto, os filmes formados com recozimento térmico convencional pós-implantação apresentaram melhores resultados do que os óxidos de controle, indicando que com um maior controle da contaminação no ambiente oxidante, o processo é viável.

2.5 - CONDIÇÕES DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.

Considerando os resultados preliminares descritos no item anterior, estabeleceu-se que:

- i) o tempo de oxidação deveria ser menor, para obter filmes mais finos (< 30 nm);
- ii) o controle de contaminantes no ambiente de oxidação deveria ser mais eficiente, para obter uma densidade de cargas $\approx 10^{10}/\text{cm}^2$;
- iii) o recozimento térmico convencional pós-implantação deveria ser incluído no processo de fabricação, pois os filmes formados com esta etapa de processo apresentaram densidade de cargas $\approx 2 \times 10^{11}/\text{cm}^2$, boa uniformidade na espessura e melhor controle de contaminantes no ambiente de processo.

Para a redução dos contaminantes no ambiente de oxidação e de recozimento térmicos, o tubo de quartzo do forno de oxidação/recozimento foi substituído por um novo e uma linha secundária de gás foi instalada. Nesta linha, o oxigênio passa por dois borbulhadores contendo

Tabela 2.1. Amostras fabricadas com estruturas Al/SiO_xN_y e Al/SiO₂/Si, seus respectivos Grupos, Lotes e parâmetros utilizados nas etapas de oxidação térmica, Recozimento Pós-Oxidação (Rec./P.O.), Implantação, Recozimento Pós-Implantação (Rec./P.I.) e Sinterização.

| AMOSTRAS | GRUPO | LOTE | OXIDAÇÃO | REC./P.O. | IMPLANTAÇÃO | REC./P.I. | SINTERIZAÇÃO |
|---------------|-------|------|----------------------|----------------------|--|----------------|---|
| | | | 950°C/O ₂ | 950°C/N ₂ | | N ₂ | 440°C |
| | | | min | min | ion / keV/ cm ² | min/°C | min / amb |
| L1/L2(RTA) | II | 4 | 30 | 30 | N ₂ ⁺ /5.7 /1x10 ¹⁴ | 0.3/1100 | 30/N ₂ |
| NO1/NO2 | II | 4 | 30 | 30 | N ₂ ⁺ /5.7 /1x10 ¹⁴ | 10/1100 | 30/N ₂ |
| LO1A/LO1B | I | 5 | 20 | 30 | | | 30/N ₂ +15/N ₂ +H ₂ O |
| LON1/LON2 | II | 5 | 20 | 30 | N ₂ ⁺ /5.6 /1x10 ¹⁴ | 10/1100 | 30/N ₂ +15/N ₂ +H ₂ O |
| LN1/LN2 | III | 5 | 20 | 30 | N ₂ ⁺ /5.6 /1x10 ¹⁴ | 10/1100 | 30/N ₂ +15/N ₂ +H ₂ O |
| L3/L4 | I | 6 | 8 - TCE | 30 | | | 45/N ₂ +H ₂ O |
| L2/L5 | II | 6 | 8 - TCE | 30 | N ₂ ⁺ /5.6 /1x10 ¹³ | 30/950 | 45/N ₂ +H ₂ O |
| N1/N2 | III | 6 | 8 - TCE | 30 | N ₂ ⁺ /5.6 /1x10 ¹⁵ | 30/950 | 45/N ₂ +H ₂ O |
| O2A/O2B | I | 7 | 7 | 20 | | | 30/N ₂ +H ₂ O |
| O1/ON1/ON2-F2 | II | 7 | 7 | 20 | N ₂ ⁺ /5.2 /1x10 ¹⁵ | | |
| O1/ON1/ON2-F3 | II | 7 | 7 | 20 | N ₂ ⁺ /5.2 /1x10 ¹⁵ | 20/950 | 30/N ₂ +H ₂ O |
| OT1A/OT1B | I | 8 | 7 | 20 | | | 30/N ₂ +H ₂ O |
| OT2/OTN1/OTN2 | II | 8 | 5 | 20 | N ₂ ⁺ /5.2 /1x10 ¹⁵ | 20/950 | 30/N ₂ +H ₂ O |
| DOc/DOd | I | 9 | 5 | 20 | | | 30/N ₂ +H ₂ O |
| OINO1-F1 | III | 9 | — | — | NO ⁺ /9.9 /2x10 ¹⁶ | | |
| OINO1-F2 | III | 9 | — | — | NO ⁺ /9.9 /2x10 ¹⁶ | 20/950 | |
| OINO1-F3 | III | 9 | 5 | 20 | NO ⁺ /9.9 /2x10 ¹⁶ | 20/950 | 45/N ₂ +H ₂ O |
| OINO2-F1 | III | 9 | — | — | NO ⁺ /9.9/1.2x10 ¹⁶ | | |
| OINO2-F2 | III | 9 | — | — | NO ⁺ /9.9/1.2x10 ¹⁶ | 20/950 | |
| OINO2-F3 | III | 9 | 5 | 20 | NO ⁺ /9.9/1.2x10 ¹⁶ | 20/950 | |
| DIOc/DIOd-F1 | III | 9 | — | — | N ₂ ⁺ /5.2 /2x10 ¹⁶ | | |
| DIOc/DIOd-F2 | III | 9 | — | — | N ₂ ⁺ /5.2 /2x10 ¹⁶ | 20/950 | |
| DIOc/DIOd-F3 | III | 9 | 5 | 20 | N ₂ ⁺ /5.2 /2x10 ¹⁶ | 20/950 | 45/N ₂ +H ₂ O |
| DOa/DOb-F1 | II | 9 | 5 | 20 | | | |
| DOa/DOb-F2 | II | 9 | 5 | 20 | N ₂ ⁺ /5.2 /2x10 ¹⁶ | | |
| DOa/DOb-F3 | II | 9 | 5 | 20 | N ₂ ⁺ /5.2 /2x10 ¹⁶ | 20/950 | 40/N ₂ +H ₂ O |
| INO1A/INO1B | I | 10 | 5 | 20 | | | 40/N ₂ +H ₂ O |
| N3/N4 | III | 10 | 5 | 20 | N ₂ ⁺ /5.2 /2x10 ¹⁶ | 20/950 | 40/N ₂ +H ₂ O |
| ONO3/ONO4-F1 | II | 10 | 5 | 20 | | | |
| ONO3/ONO4-F2 | II | 10 | 5 | 20 | NO ⁺ /10 /2x10 ¹⁶ | | |
| ONO3/ONO4-F3 | II | 10 | 5 | 20 | NO ⁺ /10 /2x10 ¹⁶ | 20/950 | 40/N ₂ +H ₂ O |
| O8 | I | 10 | 5 | 20 | | | 40/N ₂ +H ₂ O |
| INO3/INO4 | III | 10 | 5 | 20 | NO ⁺ /10 /2x10 ¹⁶ | 20/950 | 40/N ₂ +H ₂ O |
| IONO2/IONO2 | IV | 10 | — | — | NO ⁺ /10 /2x10 ¹⁶ | 20/950 | 40/N ₂ +H ₂ O |
| O7/IONO | I | 11 | 5 | 20 | | | 40/N ₂ +H ₂ O |
| ONO2A/ONO2B | II | 11 | 5 | 20 | NO ⁺ /10 /8x10 ¹⁵ | 20/950 | 40/N ₂ +H ₂ O |
| ION2/O6 | I | 11 | 5 | 20 | | | 40/N ₂ +H ₂ O |
| IO3/IONO8 | III | 11 | 5 | 20 | NO ⁺ /10 /8x10 ¹⁵ | 20/950 | 40/N ₂ +H ₂ O |

tricloroetileno (TCE), que permanecem em banho-maria em uma temperatura de 18°C, e arrasta o TCE para dentro do ambiente de processo. O cloro introduzido no ambiente oxidante com temperaturas >1000°C reage com os íons alcalinos, principalmente o íon sódio, do ambiente e das paredes do tubo de quartzo. Isto limpa *in-situ* as paredes do tubo, minimizando a concentração de contaminantes e reduzindo as cargas móveis (que são formadas, principalmente, por íons alcalinos) dos óxidos e dos oxinitretos de silício produzidos. Como rotina estabeleceu-se uma etapa de limpeza do forno antes de qualquer etapa de oxidação ou de recozimento térmicos. Nesta etapa mantém-se um fluxo laminar de O₂ de 1l/min na linha

principal e de O₂ + 1% TCE na linha secundária, por pelo menos 30 minutos a uma temperatura de 1100°C.

Foi observado que ocorre uma perda de nitrogênio implantado em estruturas SiO₂/Si por difusão do nitrogênio no óxido em direção ao ambiente, em recozimentos térmicos em altas temperaturas [6]. Para uma reestruturação mais eficiente das camadas implantadas e a minimização da perda do nitrogênio implantado, estabeleceu-se que os recozimentos térmicos pós-implantação seriam efetuados em 950°C e em tempos entre 20 minutos e 30 minutos [5-8].

A tabela 2.1 mostra as amostras fabricadas com estruturas Al/SiO_xN_y/Si e Al/SiO₂/Si e seus respectivos grupos (Fig.1) e parâmetros de processos. Somando com os três primeiros lotes dos experimentos iniciais, ao todo foram produzidas cerca de 71 amostras, divididas em 11 lotes, sendo 20 com estrutura SiO₂/Si (amostras de controle) e 48 com estruturas SiO_xN_y/Si com concentrações relativas de nitrogênio estimadas (por simulação TRIM) entre 0.3% e 84%.

2.5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1]- W. Kern, RCA Review, **31**, 187 (1970).
- [2]- J.A. Diniz, Tese de Mestrado - FEEC/UNICAMP (1992).
- [3]- J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, TRIM-1995, Version **95.XX**.
- [4]- W.J.M.J. Josquin, **209/210**, 581 (1983).
- [5]- S. Haddad and M.S. Liang, IEEE Electron Dev. Lett., **EDL-8(2)**, 58 (1987).
- [6]- J.A. Diniz, P.J. Tatsch, L.C. Kretly, M.A.A. Pudenzi and J.K. Herion, Proceedings of XI Congress of SBMicro, **1**, 407 (1996).
- [7]- J.A. Diniz, P.J. Tatsch, L.C. Kretly, J.E.C. Queiroz and J.Godoy Fo., Proceedings of X Congress of SBMicro, **1**, 383 (1995).
- [8]- J.A. Diniz, P.J. Tatsch, L.C. Kretly, J.E.C. Queiroz and J.Godoy Fo., MRS Symposium Proceedings, **Vol.396** (1995).
- [9]- J.A. Diniz, P.J. Tatsch and M.A.A. Pudenzi, Applied Physics Lett. (07/10/1996).
- [10]- D. F. Takeuti, Tese de Mestrado- FEEC/UNICAMP (1992).
- [11]- E.H. Nicollian and J.R. Brews, "MOS (Metal Oxide Semiconductor) Technology", 763, John Wiley & Sons, New York (1982).

3. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E ESTRUTURAL DOS FILMES DE OXINITRETO DE SILÍCIO.

3.1- INTRODUÇÃO.

A estrutura dos filmes de oxinitreto foi caracterizada pelas técnicas de elipsometria, de espectroscopia de absorção do infravermelho (FTIR), de espectroscopia de massa do íon secundário (SIMS) e de microscopia de força atômica (AFM). A caracterização elétrica foi obtida por medidas de capacitância x tensão (C-V) e de corrente x tensão (I-V) das estruturas Al/SiO₂/Si e Al/SiO_xN_y/Si. A seqüência de medidas que acompanhou as etapas de fabricação dos capacitores metal-isolante-semicondutor é mostrada nas Figuras 3.1(a),(b),(c) e (d) com os respectivos grupos GI, GII, GIII e GIV de processos. É mostrado quando e quais análises foram executadas entre as etapas dos processos.

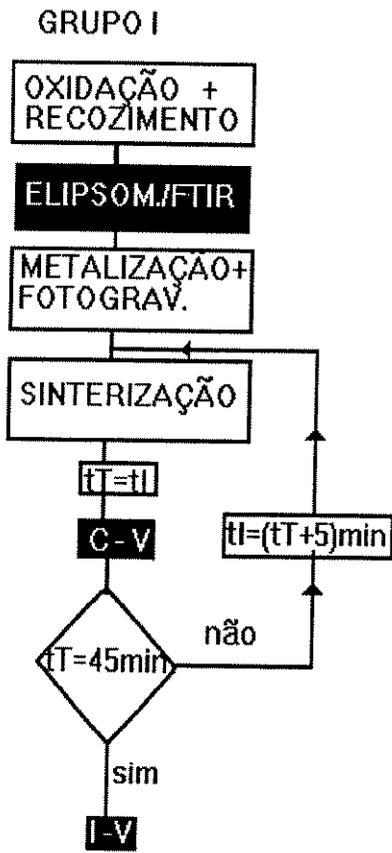
As medidas C-V dos capacitores foram realizadas após cada etapa de sinterização, cujo tempo inicial variou entre 20 min e 30 min. Se o tempo total de sinterização fosse < 40 minutos, mais uma etapa de sinterização por 5 minutos e novas medidas C-V eram efetuadas, até que o tempo de sinterização completasse 40 ou 45 minutos. Desta maneira foi possível executar um estudo sobre a relação entre o tempo (entre 20 minutos e 40 minutos) e o ambiente (de N₂ ou de N₂+H₂O(v)) de sinterização dos contatos de alumínio, e as densidades de cargas efetivas apresentadas pelos oxinitretos e óxidos formados. As medidas I-V foram efetuadas após o término de todas as etapas de sinterização.

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

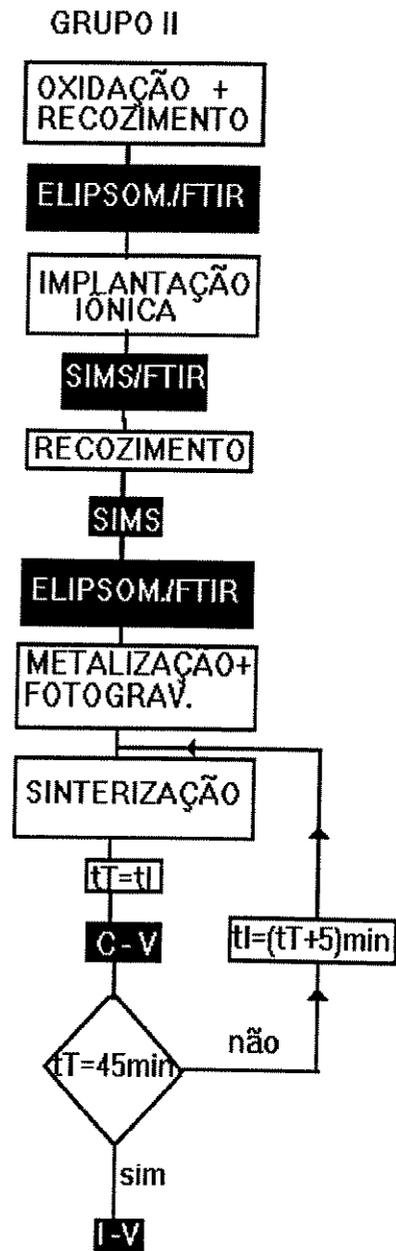
3.2- CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.

3.2.1- ELIPSOMETRIA.

As medidas elipsométricas foram realizadas para a determinação das espessuras e dos índices de refração dos filmes formados. Utilizou-se um equipamento Rudolph, modelo Auto-EL NIR 3, que utiliza uma fonte de comprimento de onda $\lambda = 632.8$ nm e de ângulo de incidência = 70°. O elipsômetro permite executar até 60 pontos de medidas por substrato, determinar automaticamente os ângulos Ψ e Δ , e calcular a espessura, a partir de 5 nm, e o índice de refração dos filmes formados. Para verificar a calibração do equipamento, mede-se uma lâmina padrão com estrutura SiO₂/Si, em que o óxido de silício tem espessura de 100 nm e índice de refração de 1.462. Para inicialização do processo, é necessário o alinhamento do sistema óptico polarizador - analisador com a amostra e a introdução de parâmetros de entrada, como espessura da ordem de 20 nm e índice de refração do SiO₂ de 1.462, pois devido aos curtos tempos de oxidação térmica e às implantações com baixas energias, os filmes formados quase sempre tinham espessuras < 30 nm.

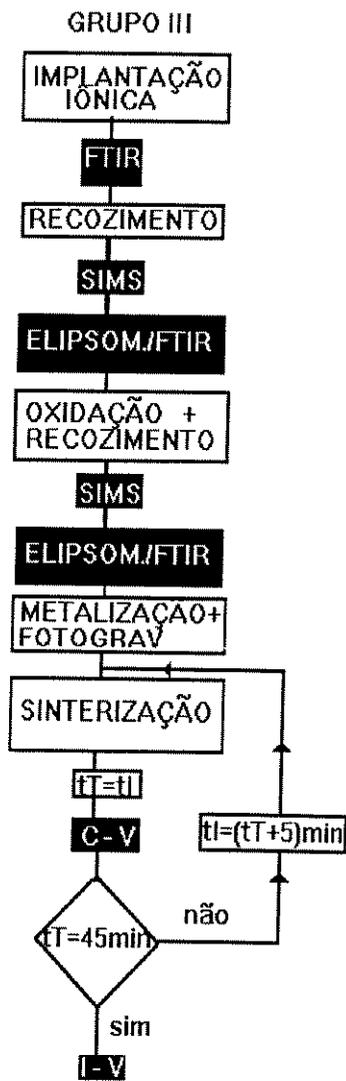


(a)

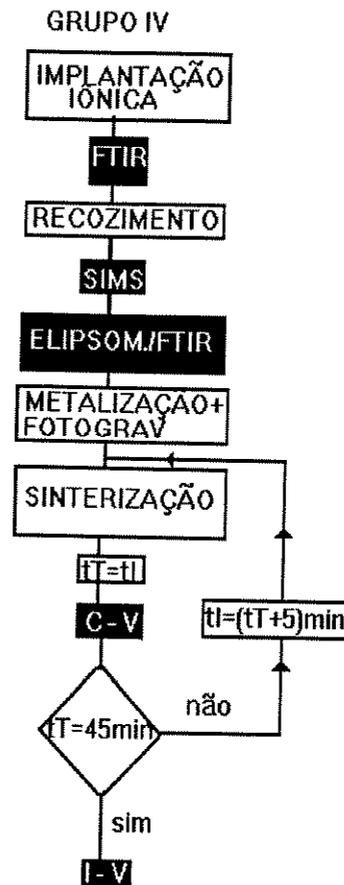


(b)

Figura 3.1 - Esquema de Medidas Executadas com seus Respetivos Grupos de Processos de Fabricação dos Capacitores MIS; (a) Grupo I; (b) Grupo II.



(c)



(d)

Figura 3.1 - Esquema de Medidas Executadas com seus Respective Grupos de Processos de Fabricação dos Capacitores MIS; (c) Grupo III; (d) Grupo IV.

Na Tabela 3.1 são apresentados as medidas elipsométricas. Os filmes de oxinitreto de silício apresentam índices de refração entre 1.47 e 1.62 e espessuras entre 7nm e 46 nm. Os desvios padrão das medidas de espessura apresentados estão relacionados com a uniformidade. Os desvios entre 0.2 nm e 0.9 nm indicam que a uniformidade da espessura dos filmes é > 90%.

Tabela 3.1- Valores de espessura e índice de refração dos filmes de SiO₂ e SiO_xN_y determinados por elipsometria.

| AMOSTRAS | GRUPO | LOTE | ESPESSURA t_{on} [nm] | ÍNDICE DE REFRAÇÃO n_{on} |
|---|-------|------|----------------------------|--------------------------------|
| L1/L2(RTA) | II | 4 | 31.8 ±0.9 | 1.462 |
| NO1/NO2 | II | 4 | 46.7 ±0.9 | 1.476 |
| LO1A/LO2B | I | 5 | 45.5 ±0.5 | 1.458 |
| LON1/LON2 | II | 5 | 46.7 ±0.5 | 1.472 |
| LN1/LN2 | III | 5 | 45.3 ±0.8 | 1.476 |
| L3/L4 | I | 6 | 18.7 ±0.5 | 1.456 |
| L2/L5 | II | 6 | 27.6 ±0.9 | 1.470 |
| N1/N2 | III | 6 | 6.7 ±0.6 | 1.627 |
| O2A/O2B | I | 7 | 15.8 ±0.3 | 1.453 |
| O1/ON1/ON2 | II | 7 | 22.0 ±0.8 | 1.473 |
| OT1A/OT1B | I | 8 | 13.7 ±0.8 | 1.449 |
| OT2/OTN1/OTN2 | II | 8 | 20.0 ±0.8 | 1.455 |
| DOc/DOd | I | 9 | 15.6 ±0.2 | 1.462 |
| O _{INO1} -F2* | III | 9 | 14.9 ±0.2 | 1.853 |
| O _{INO1} -F3* | III | 9 | 10.8 ±0.2 | 2.325 |
| O _{INO2} -F2* | III | 9 | 7.9 ±0.2 | 2.403 |
| O _{INO2} -F3* | III | 9 | 9.8 ±0.3 | 2.105 |
| DO _{IC} /DO _{ID} -F2* | III | 9 | 7.5 ±0.2 | 2.145 |
| DO _{IC} /DO _{ID} -F3* | III | 9 | 8.2 ±0.2 | 2.149 |
| DOa/DOb -F1 | II | 9 | 14.8 ±0.2 | 1.462 |
| DOa/DOb-F3 | II | 9 | 19.0 ±0.8 | 1.575 |
| IO _{NO1A} /IO _{NO1B} | I | 10 | 24.3 ±0.3 | 1.462 |
| N3/N4* | III | 10 | 9.7 ±0.2 | 2.056 |
| O _{NO3} /O _{NO4} -F1 | II | 10 | 14.8 ±0.3 | 1.462 |
| O _{NO3} /O _{NO4} -F3* | II | 10 | 19.7 ±0.4 | 1.592 |
| O ₈ ** | I | 10 | 12.2 ±0.4 | 1.462 |
| I _{NO3} /I _{NO4} * | II | 10 | 12.0 ±0.3 | 2.232 |
| IO _{NO2} /IO _{NO2} * | IV | 10 | 7.5 ±0.4 | 1.851 |
| O ₇ /IO _{NO} ** | I | 11 | 12.9 ±0.2 | 1.462 |
| O _{NOA} /O _{NOB} * | II | 11 | 15.5 ±0.3 | 1.618 |
| ION2/O ₆ ** | I | 11 | 18.0 ±0.2 | 1.462 |
| IO3/IO _{NO8} * | III | 11 | 18.0 ±0.5 | 1.658 |

As amostras marcadas com (*) não apresentaram resultados compatíveis de medidas de espessura com os obtidos pelas medidas C-V, para constante dielétrica $\epsilon_{on} = 4$ (Apêndice A - item A.4.1), devido à formação de uma camada rica em nitreto de silício (SiN_x) localizada próxima à região de transição da interface isolante-semicondutor, principalmente nas estruturas

implantadas com doses $\geq 8 \times 10^{15} / \text{cm}^2$. Para estas doses, o filme não tem uma composição homogênea, pois provavelmente formam-se camadas intercaladas de óxido/nitreto/oxinitreto [1]. Com isso, a precisão na leitura óptica do elipsômetro diminui e os cálculos elipsométricos não convergiram para certos ângulos Ψ e Δ . Conseqüentemente, não se obtêm os valores corretos de espessura e índice de refração dos filmes.

As amostras de óxido de controle do lote 10, ION_2/O_6 , $\text{IO}_{\text{NO}}/\text{O}_7$ e O_8 , que estão marcadas com (**), não apresentaram medidas de espessura compatíveis com as estimadas pelas medidas C-V. Além disso, as espessuras destes filmes deveriam ser semelhantes às medidas nas amostras $\text{IO}_{\text{NO}}1\text{A}/\text{IO}_{\text{NO}}1\text{B}$, que são óxidos de controle do mesmo lote 10. Neste caso, como os filmes de SiO_2 são finos ≥ 20 nm, pode ter ocorrido a influência da camada não homogênea SiO_x/Si da interface isolante-semicondutor, o que permite diminuir a precisão na leitura óptica do equipamento e alterar os valores corretos de espessura dos filmes.

3.2.2- MEDIDAS DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO DO INFRA-VERMELHO.

As ligações químicas presentes nos filmes de SiO_xN_y e de SiO_2 foram determinadas pela análise de absorção do infra-vermelho, executada em um espectrômetro do tipo FTIR (“Fourier Transform Infra-Red”), modelo BIO-RAD FTS-40. Esse equipamento permite que as medidas sejam executadas em uma câmara com ambiente inerte (nitrogênio), minimizando-se a detecção de ligações das moléculas de H_2O e de CO_2 presentes no meio ambiente (ar), que podem indicar a falsa presença de hidrogênio e de carbono nos filmes.

O procedimento para as medidas de absorção é o seguinte: primeiro executa-se uma medida numa lâmina de silício, com características idênticas (orientação, resistividade e dopagem) às das lâminas com os filmes de óxido e de oxinitreto. Esta medida é a de referência (“background”). Após, executa-se a medida da lâmina com os filmes. O equipamento subtrai automaticamente da medida realizada a medida de referência. Esta subtração permite a obtenção de um espectro puro de absorção das ligações Si-O, Si-N e Si-N-O do filme.

A Figura 3.2 apresenta os espectros típicos dos filmes de óxido e de oxinitreto de silício [2]. Os picos de absorção que ocorrem na região de 1075 cm^{-1} (modo de vibração “stretching”), de 456 cm^{-1} (modo de vibração “rocking”) e de 810 cm^{-1} (modo de vibração “bending”) estão relacionados com as ligações Si-O [2]. Absorções em torno de 1256 cm^{-1} , também relacionadas com as ligações Si-O, indicam a formação de filmes isolantes de boa qualidade estrutural [2]. Nos oxinitretos de silício, as absorções na região de 820 cm^{-1} (modo de vibração “stretching”) indicam a presença de ligações Si-N [3] e a forma da banda de absorção entre 900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , representada pela área achurada na Figura 3.2, é atribuída à formação de ligações Si-N-O [2].

A Tabela 3.2 mostra as absorções referentes às ligações Si-O, Si-N e Si-N-O das amostras com óxidos de controle e com oxinitretos para os diferentes grupos de processos de fabricação. As amostras marcadas com (*) apresentam absorção em 610 cm^{-1} , que é atribuída às interações fónon-fónon Si-Si no corpo do substrato de silício [3]. Este tipo de interação está relacionada com a destruição da rede cristalina na superfície do substrato de silício pela implantação dos íons. As amostras marcadas com (**) apresentam absorção em torno de 850 cm^{-1} , que está relacionada às ligações Si-N [3]. Estes resultados são de amostras implantadas que não sofreram recozimento térmico pós-implantação. Todos os recozimentos convencionais pós-implantação e pós-oxidação foram executados no mesmo forno no qual foram processadas

as etapas de oxidação. Portanto, mesmo que o ambiente de recozimento seja de nitrogênio (inerte), uma quantidade mínima de O₂ pode estar presente, o que provoca, em alta temperatura, a formação de ligações Si-O nas amostras implantadas com N₂⁺ e recozidas neste ambiente. Estas ligações foram identificadas no espectro da estrutura de DOIc/DOId-Fase 2 (Figura 3.9(b)), formada por implantação de nitrogênio e recozimento, sem oxidação posterior.

Tabela 3.2- Picos de absorção referentes às ligações Si-O (stretching/rocking/ bending), Si-N (stretching), Si-N-O e à qualidade dos filmes de óxidos de controle e oxinitretos de silício obtidos.

| AMOSTRAS | GRUPO | LOTE | Si-O [cm ⁻¹] | | | Si-N [cm ⁻¹] | Si-N-O | Qualidade [cm ⁻¹] |
|---|-------|------|---|---------|---------|-----------------------------|--------|----------------------------------|
| | | | stretching | rocking | bending | | | |
| L1/L2(RTA) * | II | 4 | 1082.7 | 458.2 | 812.6 | 888.4 | ----- | 1255.7 |
| NO1/NO2* | II | 4 | 1079.0 | 458.1 | 813.0 | ----- | ----- | 1255.5 |
| LO1A/LO2B | I | 5 | 1077.7 | 458.4 | 802.3 | ----- | ----- | 1256.7 |
| LON1/LON2* | II | 5 | 1082.2 | 458.5 | 812.7 | ----- | ----- | 1255.8 |
| LN1/LN2* | III | 5 | 1082.6 | 457.7 | 812.7 | ----- | ----- | 1256.2 |
| L3/L4 | I | 6 | 1074.3 | 458.5 | 809.7 | ----- | ----- | 1256.0 |
| L2/L5 | II | 6 | 1077.0 | 458.3 | 804.9 | 814.4 | X | 1255.8 |
| N1/N2 | III | 6 | 1071.7 | 458.1 | 800.3 | 820.4 | X | 1254.5 |
| O2A/O2B | I | 7 | 1078.0 | 458.6 | 809.5 | ----- | ----- | 1255.8 |
| O1/ON1/ON2-F2* | II | 7 | 1067.5 | 456.6 | 794.8 | 841.5 | X | 1248.2 |
| O1/ON1/ON2-F3* | II | 7 | 1075.6 | 460.3 | ----- | 831.9 | X | 1254.2 |
| OT1A/OT1B | I | 8 | 1076.3 | 457.8 | 808.5 | ----- | ----- | 1256.4 |
| OT2/OTN1/OTN2* | II | 8 | 1078.2 | 456.0 | 803.0 | ----- | ----- | 1255.6 |
| DOc/DOd | I | 9 | 1074.9 | 457.3 | 812.7 | ----- | ----- | 1255.9 |
| O _I NO1-F1** | III | 9 | camada implantada/NO ⁺ | | | 850 | ----- | ----- |
| O _I NO1-F2 | III | 9 | 1071.1 | 462.7 | ----- | ----- | X | 1251.9 |
| O _I NO1-F3 | III | 9 | 1074.4 | 456.7 | 810.9 | 820.0 | X | 1254.5 |
| O _I NO2-F1** | III | 9 | camada implantada/NO ⁺ | | | 850 | ----- | ----- |
| O _I NO2-F2 | III | 9 | 1075.0 | 452.9 | ----- | ----- | X | 1253.5 |
| O _I NO2-F3 | III | 9 | 1078.2 | 461.9 | 805.9 | ----- | X | 1255.8 |
| DOIc/DOId-F1** | III | 9 | camada implantada/N ₂ ⁺ | | | 850 | ----- | ----- |
| DOIc/DOId-F2* | III | 9 | 1068.5 | 458.4 | ----- | 838.8 | X | 1253.5 |
| DOIc/DOId-F3 | III | 9 | 1073.4 | 459.1 | ----- | 823.6 | X | 1253.5 |
| DOa/DOb-F1 | II | 9 | 1073.7 | 455.6 | 808.6 | ----- | ----- | 1253.6 |
| DOa/DOb-F2* | II | 9 | 1070.1 | 455.7 | 794.7 | 815.9 | X | 1247.8 |
| DOa/DOb-F3* | II | 9 | 1075.9 | 458.1 | 796.1 | 808.9 | X | 1253.6 |
| IO _{NO} 1A/IO _{NO} 1B | I | 10 | 1077.1 | 458.4 | 807.5 | ----- | ----- | 1253.9 |
| N3/N4 | III | 10 | 1078.8 | 458.9 | 810.6 | 827.8 | X | 1253.5 |
| O _{NO} 3/O _{NO} 4-F1 | II | 10 | 1074.6 | 456.2 | 814.5 | ----- | ----- | 1255.3 |
| O _{NO} 3/O _{NO} 4-F2* | II | 10 | 1070.7 | 456.5 | 768.4 | 836.8 | X | 1249.4 |
| O _{NO} 3/O _{NO} 4-F3 | II | 10 | 1075.9 | 458.5 | 802.6 | 831.7 | X | 1253.7 |
| O ₈ | I | 10 | 1072.9 | 455.3 | 810.7 | ----- | ----- | 1252.2 |
| I _{NO} 3/I _{NO} 4 | II | 10 | 1073.4 | 457.1 | 811.8 | 828.1 | X | 1253.4 |
| IO _{NO} 2/IO _{NO} 2 | IV | 10 | 1079.2 | 456.1 | ----- | ----- | X | 1251.9 |
| O _{NO} A/O _{NO} B | II | 11 | 1074.0 | 458.0 | 806.5 | 820.1 | X | 1252.6 |
| ION2/O ₆ | I | 11 | 1079.7 | 458.6 | 809.2 | ----- | ----- | 1252.9 |
| IO3/IO _{NO} 8* | III | 11 | 1072.8 | 458.2 | 786.4 | 816.0 | X | 1253.4 |

----- = ausência da ligação; X = presença da ligação.

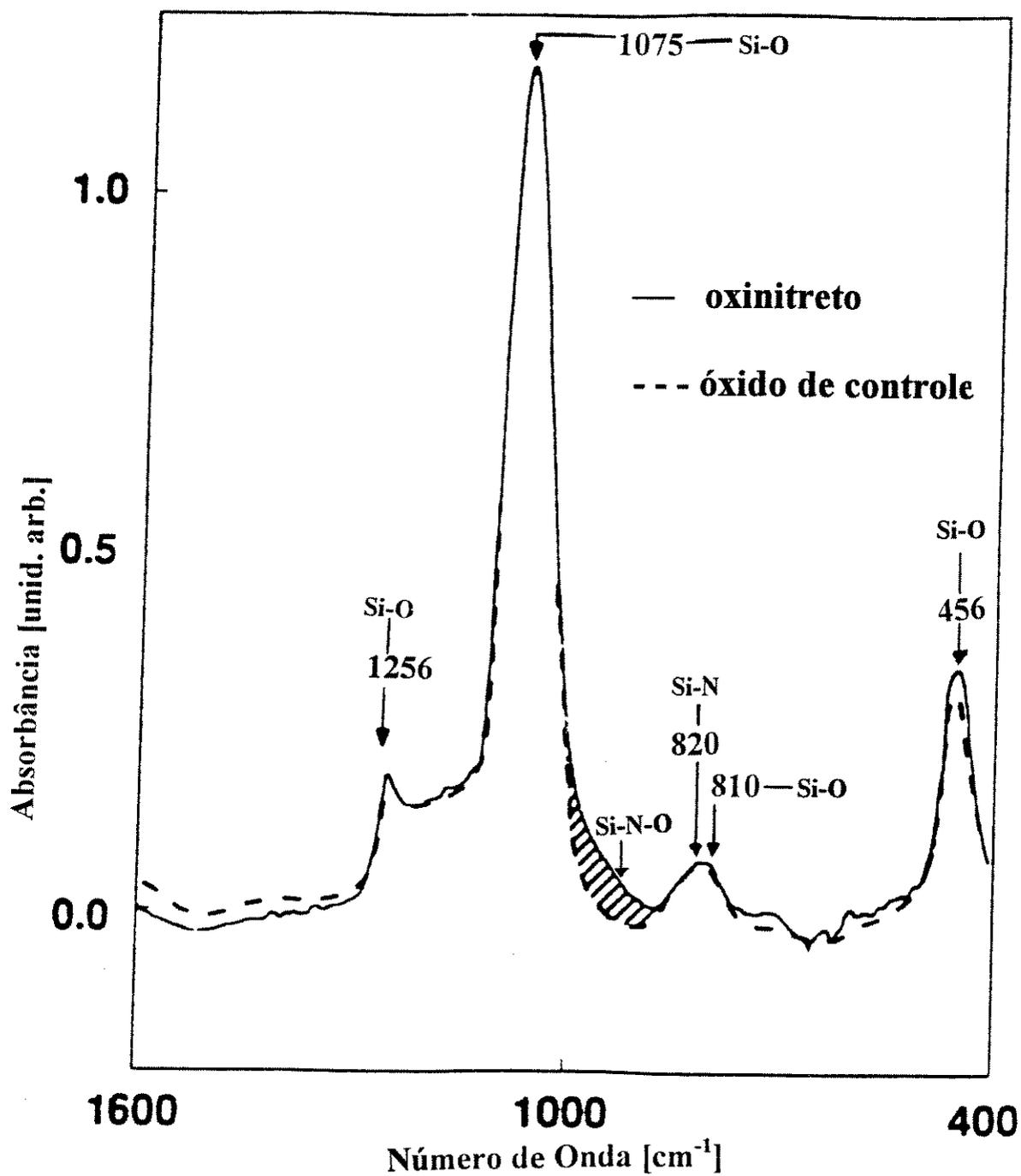


Figura 3.2- Espectros FTIR típicos dos filmes de óxido de controle e de oxinitreto de silício [2].

A seguir, apresenta-se uma análise detalhada dos espectros dos óxidos de controle e dos oxinitretos.

A Figura 3.3 apresenta as medidas FTIR das amostras (a) L1/L2(RTA) e (b) NO1/NO2 do lote 4, sendo que as duas amostras pertencem ao grupo II de processos de fabricação, em que o óxido de silício foi implantado com íons N_2^+ . Nas duas medidas, ocorrem picos de absorção em torno de 1080 cm^{-1} , 458 cm^{-1} e 813 cm^{-1} , que são atribuídos às ligações Si-O, em torno de 610 cm^{-1} , que são devidos à ligação Si-Si, e em 1255 cm^{-1} , que indica filme de boa qualidade. As absorções em 610 cm^{-1} , devido à ligação Si-Si, apresentadas nos espectros das amostras L1/L2(RTA) (Figura 3.3(a)) e NO1/NO2 (Figura 3.3(b)), demonstram que nem o recozimento rápido (RTA) pós-implantação em temperatura de 1100°C e com tempo de 0.3 min, executado nas amostras L1/L2(RTA), e nem o recozimento convencional pós-implantação em temperatura de 1100°C e com tempo de 10 min, executado nas amostras NO1/NO2, não foram suficientes para a reestruturação das camadas implantadas. Entretanto, o recozimento térmico rápido (RTA), pelo tempo curto do processo, faz com que a quantidade de nitrogênio implantado perdida do nitrogênio para o ambiente seja menor do que a quantidade perdida nas amostras recozidas por processo convencional, pois somente o espectro da Figura 3.3 (a) da amostra L1/L2(RTA) indica a presença de ligações Si-N (absorção em 888 cm^{-1}).

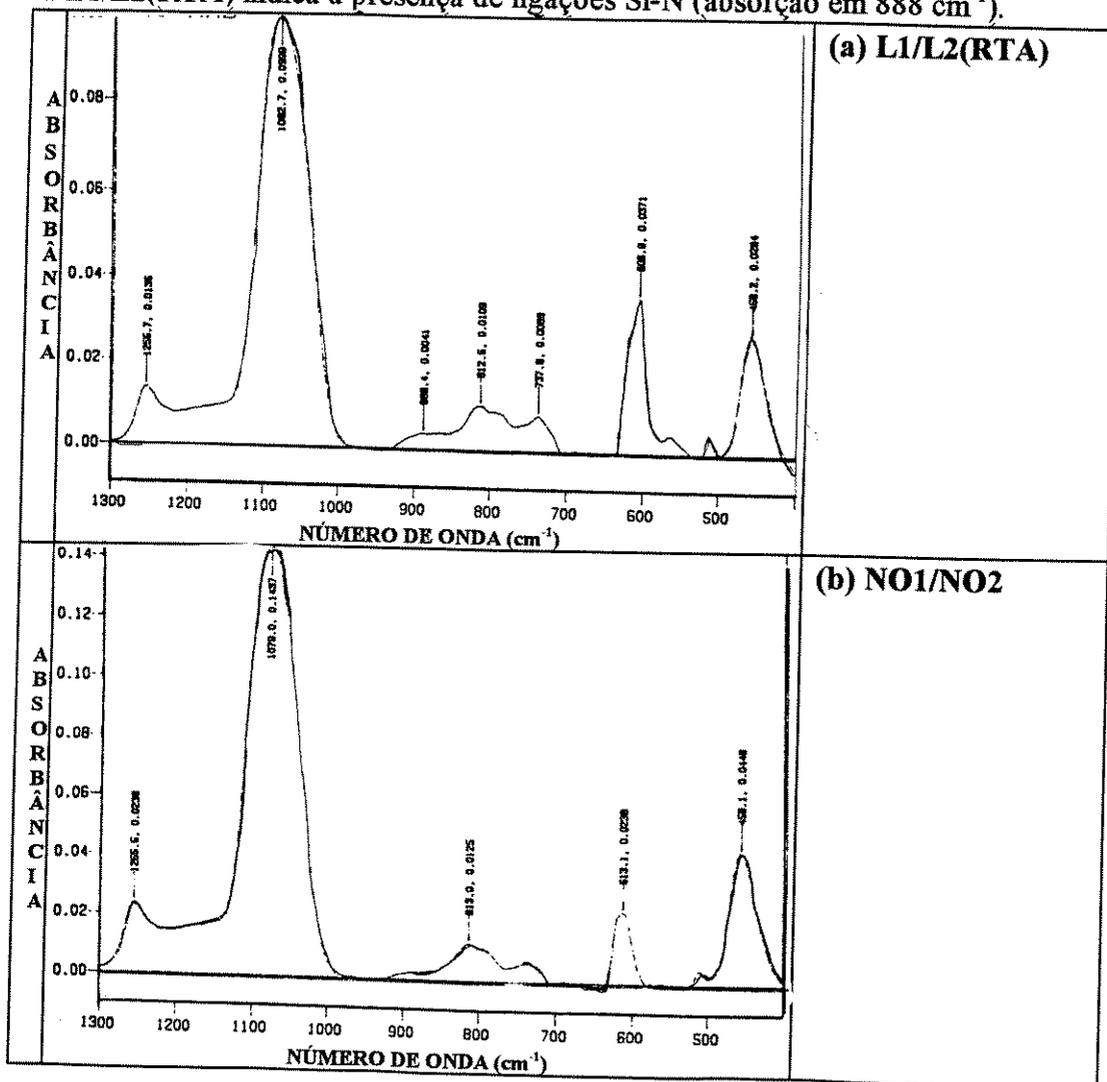


Figura 3.3- Espectros FTIR das amostras (a) L1/L2(RTA) e (b) NO1/NO2.

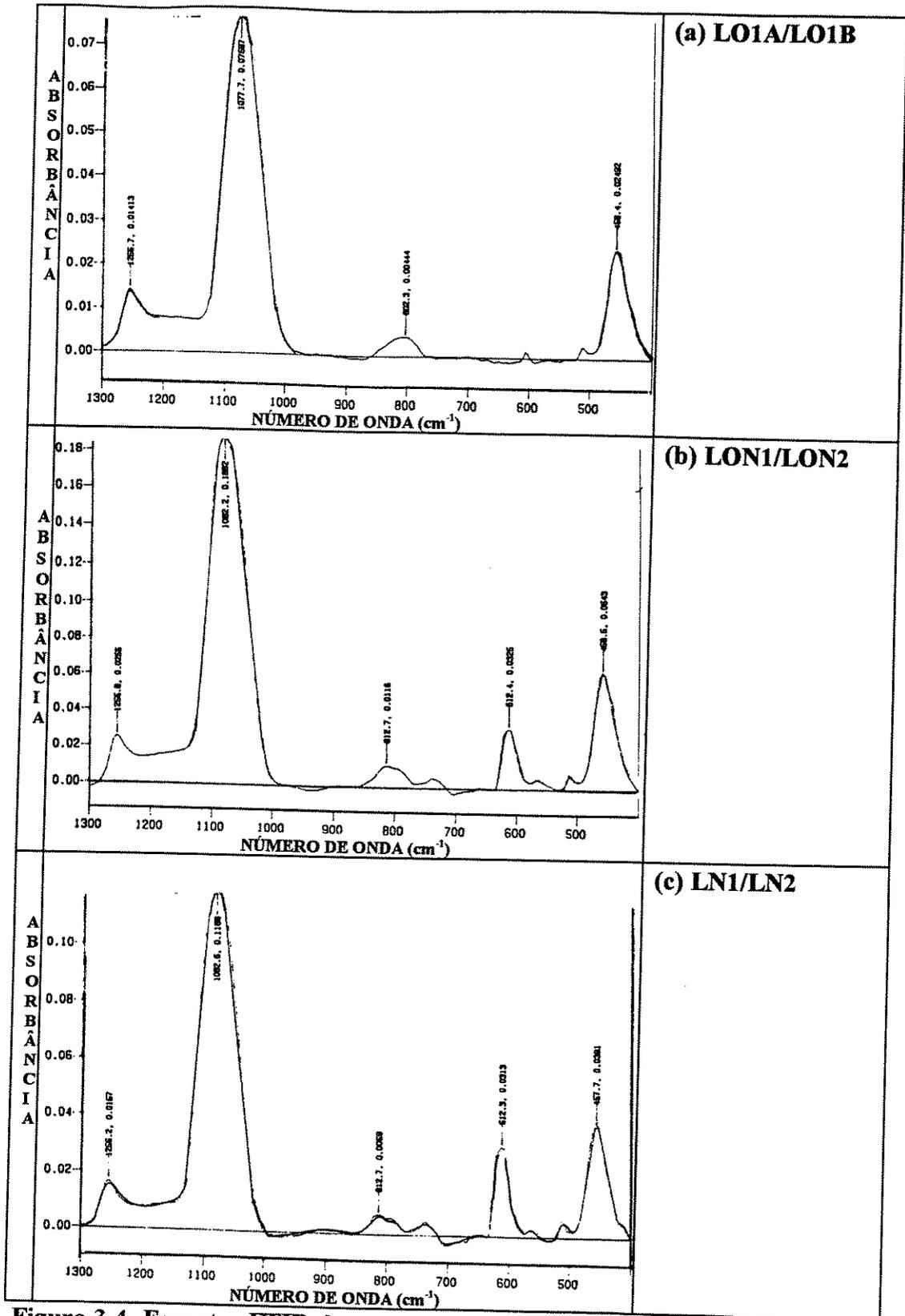


Figura 3.4- Espectro FTIR das amostras (a) LO1A/LO1B (óxido de controle), (b) LON1/LON2 e (c) LN1/LN2.

A Figura 3.4 apresenta os espectros FTIR das amostras do lote 5, (a) LO1A/LO1B, (b) LON1/LON2 e (c) LNI/LN2, que foram produzidas seguindo a seqüência de processo dos grupos I, II e III, respectivamente. Após as implantações, as amostras foram recozidas em 1100°C por 10 min. Novamente, estes parâmetros de recozimento não foram suficientes para a reestruturação das camadas implantadas, pois as medidas das amostras (b) LON1/LON2 e (c) LNI/LN2 indicam picos de absorção bem definidos em torno de 612 cm⁻¹ referentes às ligações Si-Si. Ambas as medidas (b) e (c) apresentam absorções em 1082 cm⁻¹, 458 cm⁻¹, 812 cm⁻¹ e 1256 cm⁻¹, sendo as três primeiras referentes às ligações Si-O e a última referente à boa qualidade dos filmes formados. O espectro (a) do óxido de controle LO1A/LO1B apresenta picos de absorção em 1077 cm⁻¹, 458 cm⁻¹ e 802 cm⁻¹, que estão relacionados com as ligações Si-O, e em 1256 cm⁻¹, que indica a formação de filme de boa qualidade. Verifica-se que os espectros (b) e (c) dos filmes implantados com N₂⁺ com dose = 1x10¹⁴/cm² não apresentaram picos de absorção relacionados com as ligações Si-N. Estes resultados estão de acordo com o espectro da Figura 3.3 (b) das amostras NO1/NO2 que foram implantadas com dose = 1x10¹⁴/cm² e E = 3.7 keV, e recozidas em 1100°C por 10 min. Portanto, as condições de recozimento não permitem uma satisfatória reestruturação das camadas implantadas, devido ao curto tempo de processo (10 min), e provocam uma maior perda do nitrogênio para o ambiente, devido à alta temperatura do processo.

A Figura 3.5 apresenta os espectros FTIR das amostras do lote 6, (a) L3/L4 (óxido de controle), (b) L2/L5 e (c) N1/N2, que foram fabricadas seguindo a seqüência dos grupos I, II e III, respectivamente. As amostras L2/L5 e N1/N2 foram implantadas com íons N₂⁺ (dose = 1x10¹⁵/cm² e E = 5.6 keV) e recozidos em 950°C por 30 min. Os espectros apresentam picos de absorção em (a) 1074 cm⁻¹, (b) 1077 cm⁻¹ e (c) 1071 cm⁻¹, que estão relacionados com as ligações Si-O de modo de vibração “stretching”, em (a) 809 cm⁻¹, (b) 804 cm⁻¹ e (c) 800 cm⁻¹, que são referentes às ligações Si-O de modo de vibração “bending”, em torno de 458 cm⁻¹, que são devidos às ligações Si-O de modo de vibração “rocking”, e em torno de 1255 cm⁻¹, indicando que os filmes são de boa qualidade. Os espectros das amostras (b) L2/L5 e (c) N1/N2 apresentam picos em (b) 814 cm⁻¹ e (c) 820 cm⁻¹, respectivamente, que indicam a presença de ligações Si-N (“stretching”). As formas das bandas de absorção entre 900 cm⁻¹ e 1000 cm⁻¹ indicam a formação de ligações Si-N-O. Estes resultados indicam a formação de filmes de oxinitretos e demonstram que os recozimentos executados em temperaturas mais baixas (950°C) apresentam uma menor perda do nitrogênio para o ambiente [4,5].

A Figura 3.6 apresenta os espectros FTIR das amostras do lote 7, (a) O2A/O2B (óxido de controle), (b) O1/ON1/ON2-Fase 2 (estruturas implantadas) e (c) O1/ON1/ON2-Fase 3 (estruturas implantadas e recozidas), que foram fabricadas seguindo a seqüência dos grupos I e II, respectivamente. As amostras O1/ON1/ON2-Fase 2 e Fase 3 foram implantadas com íons N₂⁺ (dose = 1x10¹⁵/cm² e E = 5.2 keV), sendo que somente as amostras da fase 3 foram recozidas em 950°C por 20 min, que é diferente do tempo de recozimento utilizado no processo do lote 6. Na Figura 3.6, os espectros apresentam, respectivamente, picos de absorção em (a) 1078 cm⁻¹, (b) 1067 cm⁻¹ e (c) 1075 cm⁻¹, que estão relacionados com as ligações Si-O de modo de vibração “stretching”, em (a) 809 cm⁻¹, (b) 794 cm⁻¹ e (c) 800 cm⁻¹, que são referentes às ligações Si-O de modo de vibração “bending”, em (a) 458 cm⁻¹, (b) 456 cm⁻¹ a 461 cm⁻¹ e (c) 460 cm⁻¹, que são devidos às ligações Si-O de modo de vibração “rocking”, e em (a) 1255 cm⁻¹, (b) 1248 cm⁻¹ e (c) 1254 cm⁻¹, indicando que os filmes são de boa.

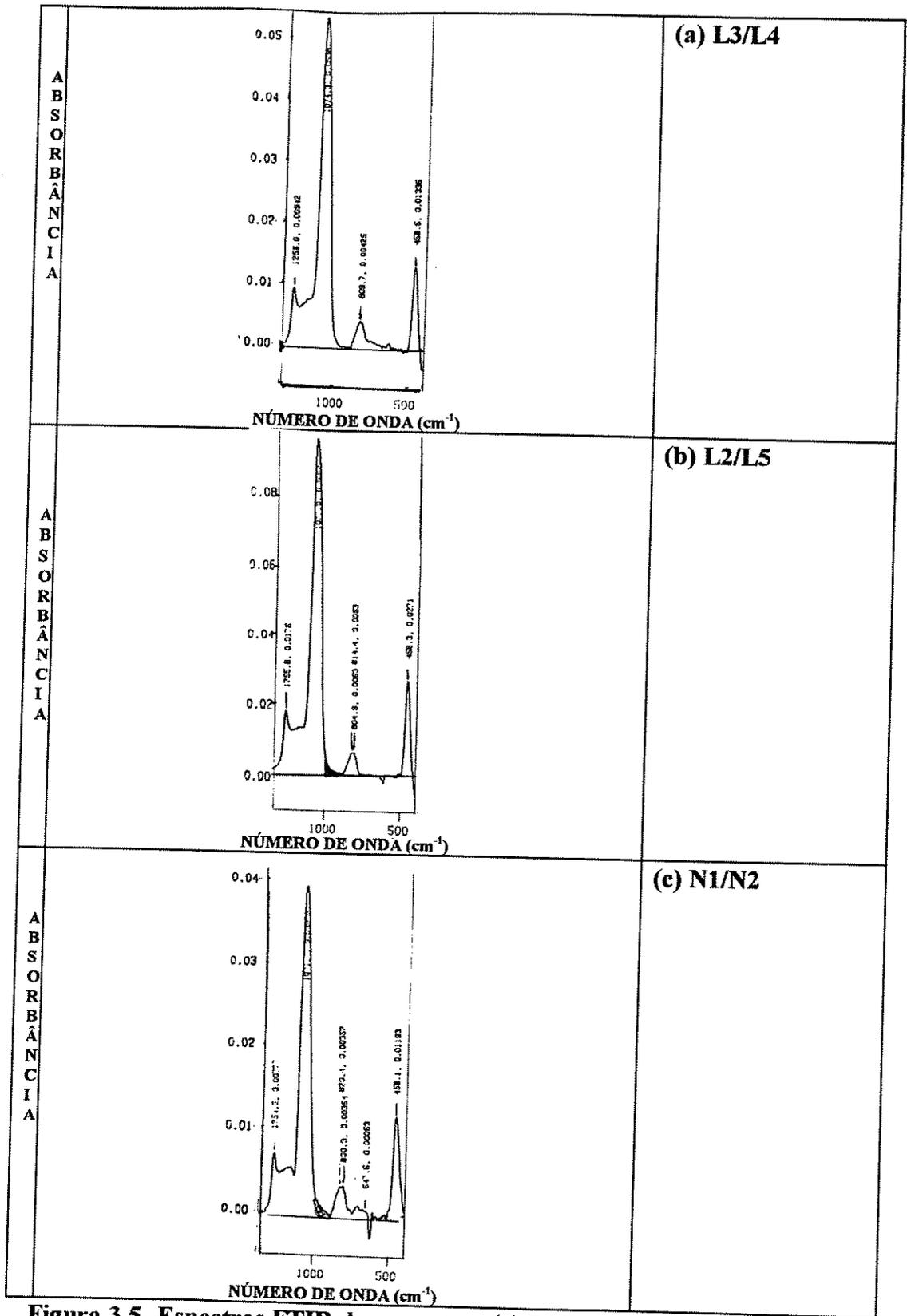


Figura 3.5- Espectros FTIR das amostras (a) L3/L4, (b) L2/L5 e (c) N1/N2.

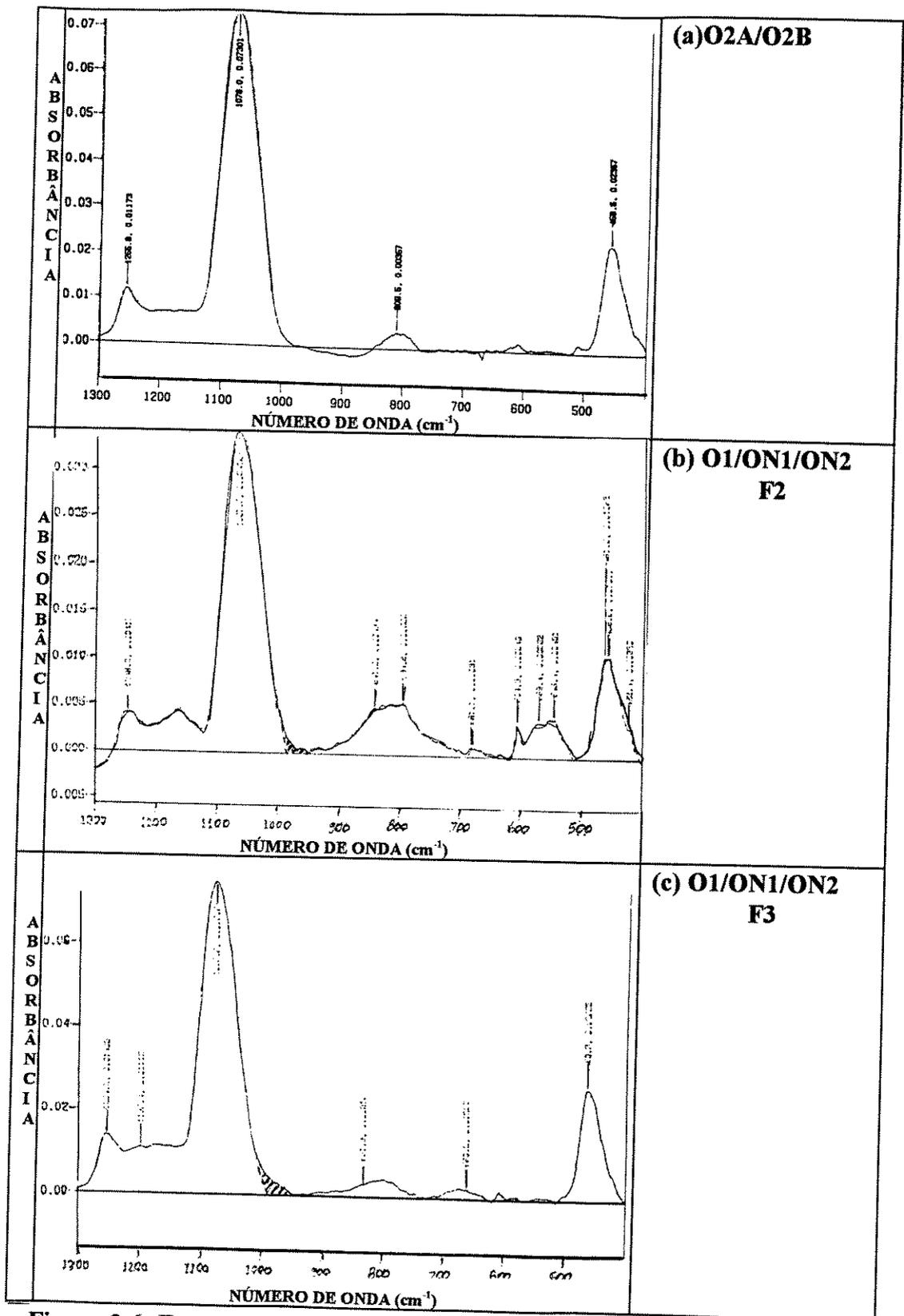


Figura 3.6- Espectros FTIR das amostras (a) O2A/O2B (óxido de controle), (b) O1/ON1/ON2-Fase 2 (estruturas implantadas) e (c) O1/ON1/ON2-Fase 3 (estruturas implantadas e recozidas).

qualidade. Os espectros das amostras O1/ON1/ON2- (b) Fase 2 e (c) Fase 3 apresentam picos em (b) 841 cm^{-1} e (c) 831 cm^{-1} , respectivamente, que indicam a presença de ligações Si-N (“stretching”) e as formas das bandas de absorção entre 900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} indicam a formação de ligações Si-N-O. Os resultados indicam a formação de filmes de oxinitretos. O espectro da amostra (b) O1/ON1/ON2-Fase 2, quando comparada com o espectro da (c) Fase 3, mostra que os recozimentos pós-implantação, executados em temperaturas mais baixas (950°C) e tempos menores (20 min), permitem uma menor perda do nitrogênio para o ambiente. A perda do nitrogênio é identificada pelo decréscimo e pelo deslocamento do pico de absorção das ligações Si-N. Medidas SIMS, que serão mostradas posteriormente, também identificaram a perda do nitrogênio [6]. Além disso, a banda de absorção, no espectro (b) Fase 2, entre 604 cm^{-1} e 545 cm^{-1} reduziu-se a um pico de absorção em 660 cm^{-1} , no espectro (c) Fase 3, que indica uma grande redução das ligações Si-Si e, conseqüentemente, uma boa reestruturação da camada implantada provocada pelo recozimento.

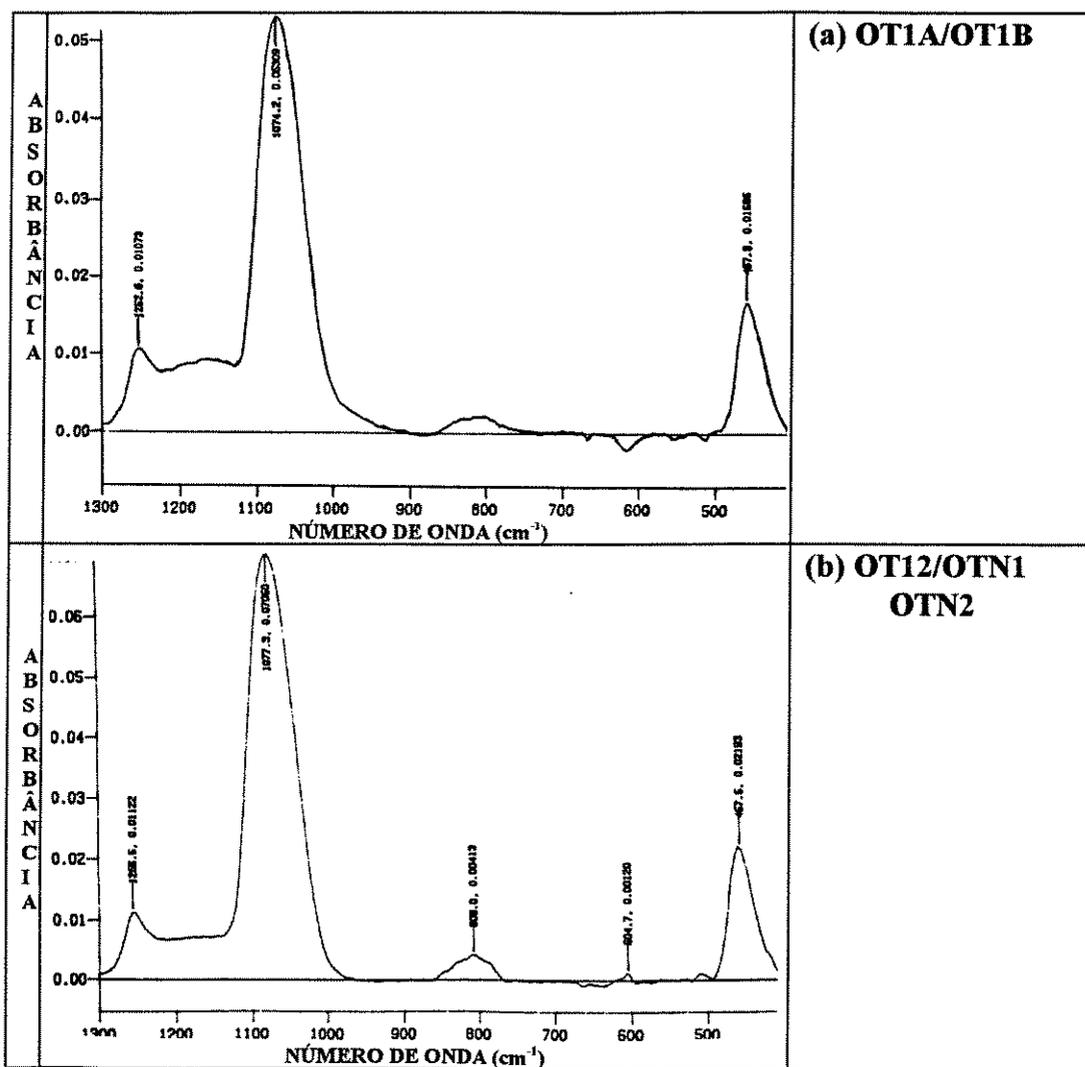


Figura 3.7- Espectros FTIR das amostras (a) OT1A/OT1B (óxido de controle) e (b) OT12/OTN1/OTN2 (estruturas implantadas e recozidas).

A Figura 3.7 apresenta os espectros FTIR das amostras do lote 8, (a) OT1A/OT1B (óxido de controle) e (b) OT2/OTN1/OTN2 (estruturas implantadas e recozidas), que foram fabricadas seguindo a seqüência dos grupos I e II, respectivamente. As amostras OT2/OTN1/OTN2 foram implantadas com íons N_2^+ (dose = $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ e $E = 5.2 \text{ keV}$) e recozidos em 950°C por 20 min, mantendo-se as mesmas condições de recozimento utilizado no processo do lote 7. Na Figura 3.7, os espectros picos de absorção em (a) 1076 cm^{-1} e (b) 1078 cm^{-1} , que estão relacionados com as ligações Si-O de modo de vibração “stretching”, em (a) 808 cm^{-1} e (b) 803 cm^{-1} , que são referentes às ligações Si-O de modo de vibração “bending”, em (a) 457 cm^{-1} e (b) 456 cm^{-1} , que são devidos às ligações Si-O de modo de vibração “rocking”, e em 1256 cm^{-1} , indicando que os filmes são de boa qualidade. O espectro (b) das amostras OT2/OTN1/OTN2 não apresenta pico em torno de 820 cm^{-1} , que indica a ausência de ligações Si-N (“stretching”), mesmo sendo estas estruturas implantadas com nitrogênio. Os filmes de SiO_2 implantados com N_2^+ neste lote 8 são muito finos, com espessuras em torno de 13 nm, o que provoca, com o processo de recozimento pós-implantação, uma perda do nitrogênio para o ambiente maior do que nos filmes formados no lote 7, com espessuras em torno de 16 nm. Neste caso, pode-se obter valores de concentração de nitrogênio $< 1\%$, que é o limite mínimo de detecção da análise FTIR.

A Figura 3.8 apresenta os espectros FTIR das amostras do lote 9, (a) DOc/DOd (óxido de controle), (b) $\text{OI}_{\text{NO}1}$ -Fase 1 (substrato implantado), (c) $\text{OI}_{\text{NO}1}$ -Fase 2 (substrato implantado e recozido) e (d) $\text{OI}_{\text{NO}1}$ -Fase 3 (substrato implantado, recozido, oxidado e recozido), que foram fabricadas seguindo a seqüência dos grupos I e III, respectivamente. As amostras $\text{OI}_{\text{NO}1}$ -Fase 1, Fase 2 e Fase 3 foram implantadas com íons NO^+ (dose = $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ e $E = 10 \text{ keV}$), sendo que as amostras das Fases 2 e 3 foram recozidas em 950°C por 20 min. Na Figura 3.8, os espectros apresentam picos de absorção em (a) 1074 cm^{-1} , (c) 1071 cm^{-1} e (d) 1075 cm^{-1} , que estão relacionados com as ligações Si-O de modo de vibração “stretching”, em (a) 812 cm^{-1} e (d) 800 cm^{-1} (o espectro (c) da Fase 2 não apresentou um valor de absorção para esse modo de vibração), que são referentes às ligações Si-O de modo de vibração “bending”, em (a) 458 cm^{-1} , (c) 462 cm^{-1} e (d) 457 cm^{-1} a 462 cm^{-1} , que são devidos às ligações Si-O de modo de vibração “rocking”, e em (a) 1255 cm^{-1} , (c) 1251 cm^{-1} e (d) 1255 cm^{-1} , indicando que os filmes são de boa qualidade. O espectro (b) da amostra $\text{OI}_{\text{NO}1}$ -Fase 1 mostra duas bandas de absorção, sendo que a banda maior está centralizada em torno de 850 cm^{-1} referente às ligações Si-N. O espectro (d) da amostra $\text{OI}_{\text{NO}1}$ -Fase 3 apresenta absorção em 820 cm^{-1} , que indica a presença de ligações Si-N (“stretching”). Ambos os espectros das amostras $\text{OI}_{\text{NO}1}$ - (c) Fase 2 e (d) Fase 3 apresentam as formas das bandas de absorção entre 900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , que indicam a formação de ligações Si-N-O. O espectro (b) da amostra $\text{OI}_{\text{NO}1}$ - Fase 1, comparada com o espectro (c) da Fase 2, mostra que o recozimento pós-implantação, executado em 950°C por 20 min, permite a formação de um filme fino de oxinitreto, com espessura em torno de 32 nm, como mostram as medidas SIMS que serão apresentadas posteriormente [7]. O espectro (c) da amostra $\text{OI}_{\text{NO}1}$ -Fase 2, comparada com o espectro (d) da Fase 3, mostra que a oxidação e o recozimento, executados em 950°C por 5 min e 20 min, respectivamente, possibilitam a formação do oxinitreto sem ligações tensionadas, pois não ocorrem ligações Si-Si, e com espessura em torno de 37 nm [7], como mostram as medidas SIMS que serão apresentadas posteriormente. A perda do nitrogênio para o ambiente, somente foi identificada por medidas SIMS [7].

A Figura 3.8 apresenta os espectros FTIR das amostras do lote 9, (a) DOc/DOD (óxido de controle), (e) OI_{NO2}-Fase 1 (substrato implantado), (f) OI_{NO2}-Fase 2 (substrato implantado e recozido) e (g) OI_{NO2}-Fase 3 (substrato implantado, recozido, oxidado e recozido), que foram fabricadas seguindo a seqüência dos grupos I e III, respectivamente. As amostras OI_{NO2}-Fase 1, Fase 2 e Fase 3 foram implantadas com íons NO⁺ (dose = 1.2x10¹⁶/cm² e E = 10 keV), sendo que as amostras das Fases 2 e 3 foram recozidas em 950^oC por 20 min. Os espectros das Figuras 3.8 (b), (c) e (d) mostram resultados idênticos aos espectros das Figuras 3.8 (e), (f) e (g), sendo que os espectros das amostras (a) DOc/DOD, OI_{NO2}- (f) Fase 2 e (g) Fase 3 apresentam, respectivamente, picos de absorção em (a) 1074 cm⁻¹, (f) 1075 cm⁻¹ e (g) 1078 cm⁻¹, que estão relacionados com as ligações Si-O de modo de vibração “stretching”, em (a) 812 cm⁻¹ e (g) 806 cm⁻¹ (o espectro (f) da Fase 2 não apresentou um valor de absorção para esse modo de vibração), que são referentes às ligações Si-O de modo de vibração “bending”, em (a) 458 cm⁻¹, (f) 452 cm⁻¹ e (g) 461 cm⁻¹, que são devidos às ligações Si-O de modo de vibração “rocking”, e em (a) 1255 cm⁻¹, (f) 1253 cm⁻¹ e (g) 1255 cm⁻¹, indicando que os filmes são de boa qualidade. O espectro (e) da amostra OI_{NO2}-Fase 1 é semelhante ao mostrado na Figura 3.8(b) e apresenta duas bandas de absorção, sendo que a banda maior está centralizada em torno de 850 cm⁻¹ referente às ligações Si-N. O espectro (g) da amostra OI_{NO2}-Fase 3 apresenta absorção em 820 cm⁻¹, que indica a presença de ligações Si-N (“stretching”). O espectro (e) da amostra OI_{NO2}-Fase 1, comparada com o espectro (f) da Fase 2, mostra que o recozimento pós-implantação, executado em 950^oC por 20 min, permite a formação de um filme fino de oxinitreto. Os espectros das amostras OI_{NO2}- (f) Fase 2 e (g) Fase 3 não mostram picos de absorção Si-N, mas apresentam as formas das bandas de absorção entre 900 cm⁻¹ e 1000 cm⁻¹, que indicam a formação de ligações Si-N-O. Isto ocorre pois a dose implantada (1.2x10¹⁶/cm²) nas amostras OI_{NO2} é menor do que a dose (2x10¹⁶/cm²) usada nas amostras OI_{NO1}. A comparação dos dois espectros (f) e (g) indica que ocorreu a perda do nitrogênio para o ambiente, identificada pela redução na área da banda de absorção entre 900 cm⁻¹ e 1000 cm⁻¹ referente as ligações Si-N-O, e que ocorreu a formação do oxinitreto sem ligações tensionadas Si-Si.

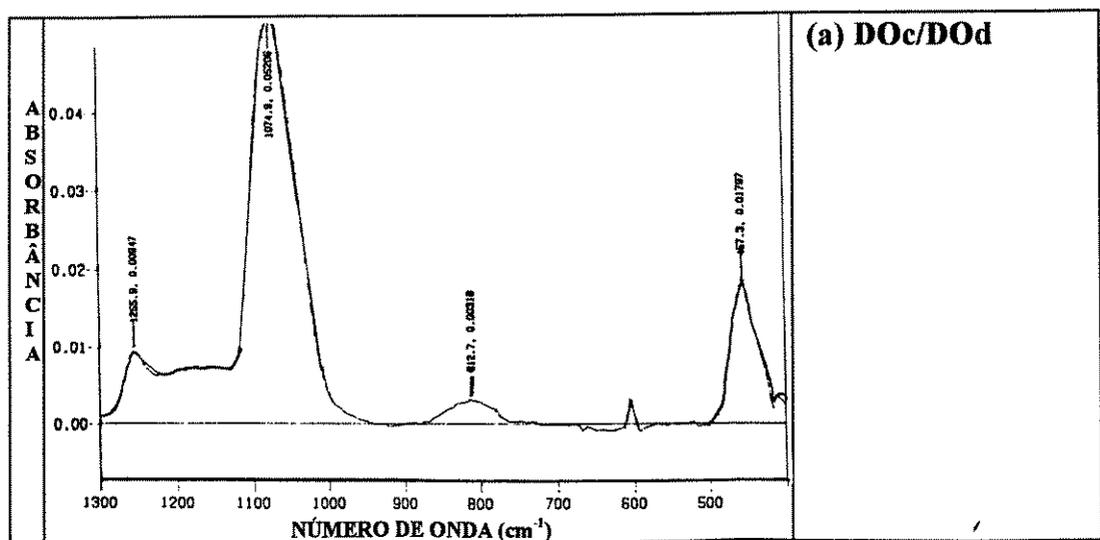


Figura 3.8- Espectro FTIR das amostra (a) DOc/DOD (óxido de controle).

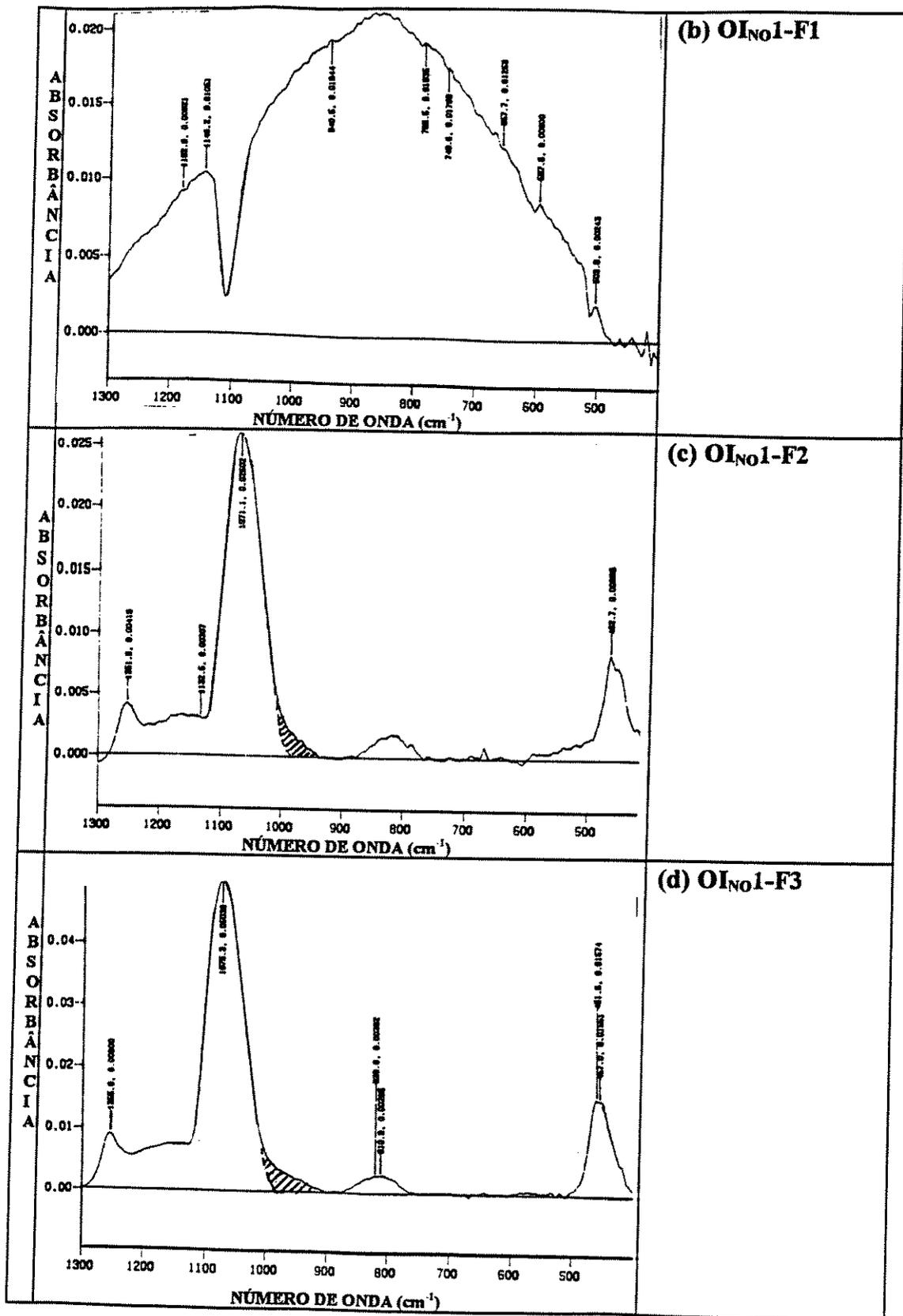


Figura 3.8- Espectros FTIR das amostras OI_{NO1}- (b) Fase 1(substrato implantado), (c) Fase 2(substrato implantado e recozido) e (d) Fase 3 (substrato implantado, recozido, oxidado e recozido);

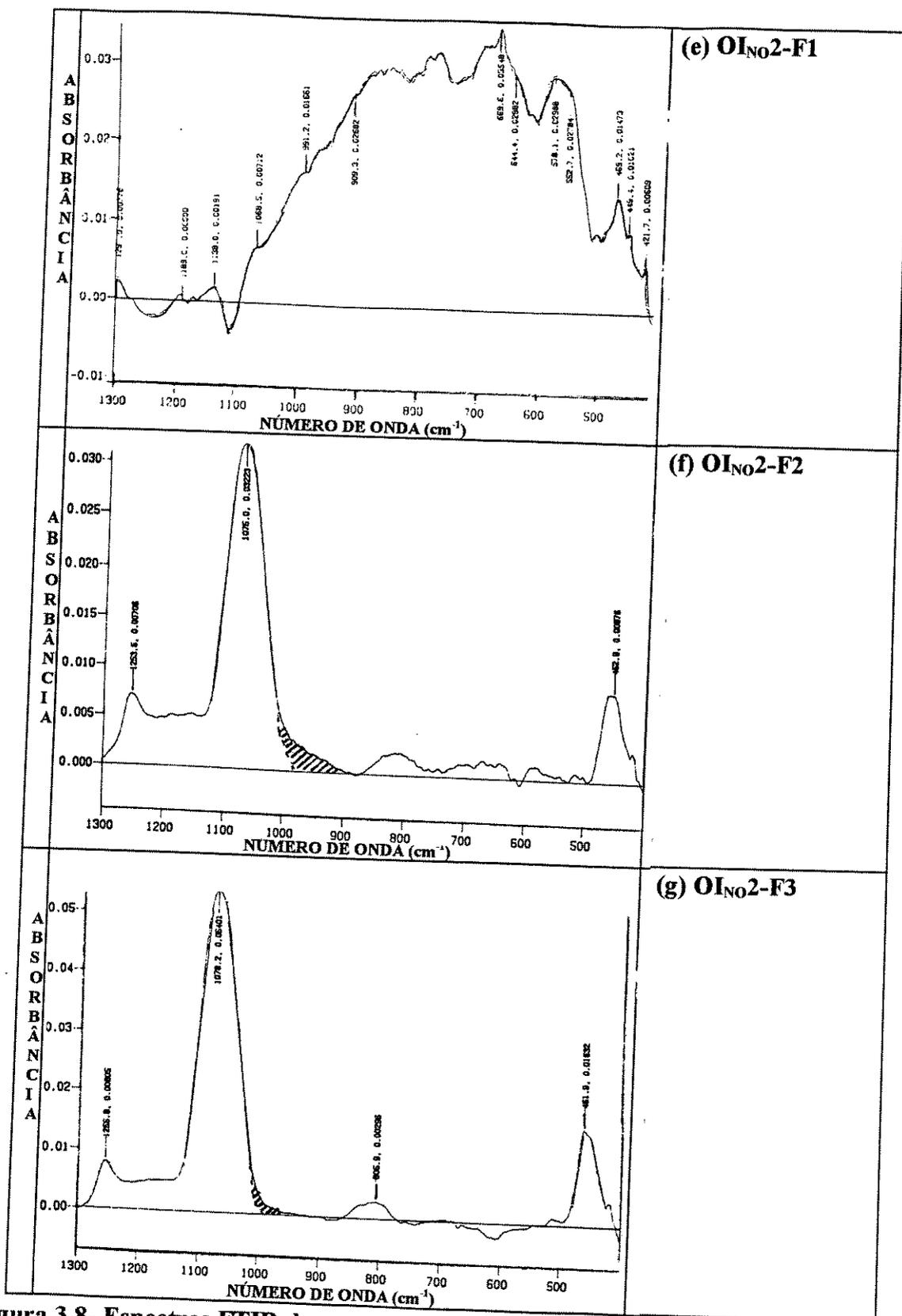


Figura 3.8- Espectros FTIR das amostras OI_{NO2}- (e) Fase 1(substrato implantado), (f) Fase 2(substrato implantado e recozido) e (g) Fase 3 (substrato implantado, recozido, oxidado e recozido).

A Figura 3.9 apresenta os espectros FTIR das amostras (a) DOIc/DOId-Fase 1 (substrato implantado), (b) DOIc/DOId-Fase 2 (substrato implantado e recozido) e (c) DOIc/DOId-Fase 3 (substrato implantado, recozido, oxidado e recozido) do lote 9, que foram fabricadas seguindo a seqüência dos grupo III. As amostras DOIc/DOId-Fases 1, 2 e 3 foram implantadas com íons N_2^+ (dose = $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ e $E = 5.2 \text{ keV}$), sendo que as amostras das Fases 2 e 3 foram recozidas em 950°C por 20 min. Os recozimentos foram feitos em um forno de oxidação, portanto, no ambiente de processo, pode ocorrer a presença de O_2 , o que permite a formação de ligações Si-O nos filmes das amostras DOIc/DOId-Fase 2 (espectro (b)). Os espectros apresentam picos de absorção em (b) 1068 cm^{-1} e (c) 1073 cm^{-1} , que estão relacionados com as ligações Si-O de modo de vibração “stretching”, (b) 458 cm^{-1} e (c) 459 cm^{-1} , que são devidos às ligações Si-O de modo de vibração “rocking”, e em 1253 cm^{-1} , indicando que os filmes são de boa qualidade. O espectro (a) da amostra DOIc/DOId-Fase 1 apresenta três bandas de absorção, sendo que a banda maior está centralizada em torno de 850 cm^{-1} referente às ligações Si-N. O espectro (a) da amostra DOIc/DOId-Fase 1, comparada com o espectro (b) da Fase 2, mostra que o recozimento pós-implantação, executado em 950°C por 20 min em um forno de oxidação, permite a formação de um filme fino de oxinitreto. Os espectros das amostras DOIc/DOId- (b) Fase 2 e (c) Fase 3 apresentam picos de absorção Si-N em (b) 838 cm^{-1} e (c) 823 cm^{-1} , e apresentam as formas das bandas de absorção entre 900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , que indicam a formação de ligações Si-N-O. A comparação dos dois espectros indica que ocorreu a perda do nitrogênio para o ambiente, identificada pela redução na área da banda de absorção entre 900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} referente às ligações Si-N-O, e que ocorreu a formação do oxinitreto com grande concentração de nitrogênio e sem ligações tensionadas Si-Si (a intensidade do pico em 604 cm^{-1} no espectro (b) da Fase 2 foi reduzida no espectro (c) da Fase 3)

A Figura 3.10 apresenta os espectros FTIR (a) DOa/DOb- Fase 1 (substrato oxidado e recozido), (b) DOa/DOb-Fase 2 (substrato oxidado, recozido e implantado) e (c) DOa/DOb-Fase 3 (substrato oxidado, recozido, implantado e recozido) das amostras do lote 9, que foram fabricadas seguindo o esquema do grupo II. As amostras DOa/DOb-Fases 2 e 3 foram implantadas com íons N_2^+ (dose = $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ e $E = 5.2 \text{ keV}$), sendo que as amostras das Fases 2 e 3 foram recozidas em 950°C por 20 min. Os espectros apresentam picos de absorção em (a) 1073 cm^{-1} , (b) 1070 cm^{-1} e (c) 1075 cm^{-1} , que estão relacionados com as ligações Si-O de modo de vibração “stretching”, em (a) 808 cm^{-1} , (b) 794 cm^{-1} e (c) 796 cm^{-1} , que são referentes às ligações Si-O de modo de vibração “bending”, em (a) 455 cm^{-1} , (b) 455 cm^{-1} e (c) 458 cm^{-1} , que são devidos às ligações Si-O de modo de vibração “rocking”, e em (a) 1253 cm^{-1} , (b) 1247 cm^{-1} e (c) 1253 cm^{-1} , indicando que os filmes são de boa qualidade. Os espectros das amostras DOa/DOb- (b) Fase 2 e (c) Fase 3 apresentam picos de absorção Si-N em 815 cm^{-1} e 808 cm^{-1} , e apresentam as formas das bandas de absorção entre 900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , que indicam a formação de ligações Si-N-O. A comparação dos dois espectros (b) e (c) indica que ocorreu a perda do nitrogênio para o ambiente, identificada pela redução na área da banda de absorção entre 900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} referente às ligações Si-N-O, e que ocorreu a formação do oxinitreto com ligações tensionadas Si-Si (ocorrem absorções em 604 cm^{-1} nos dois espectros).

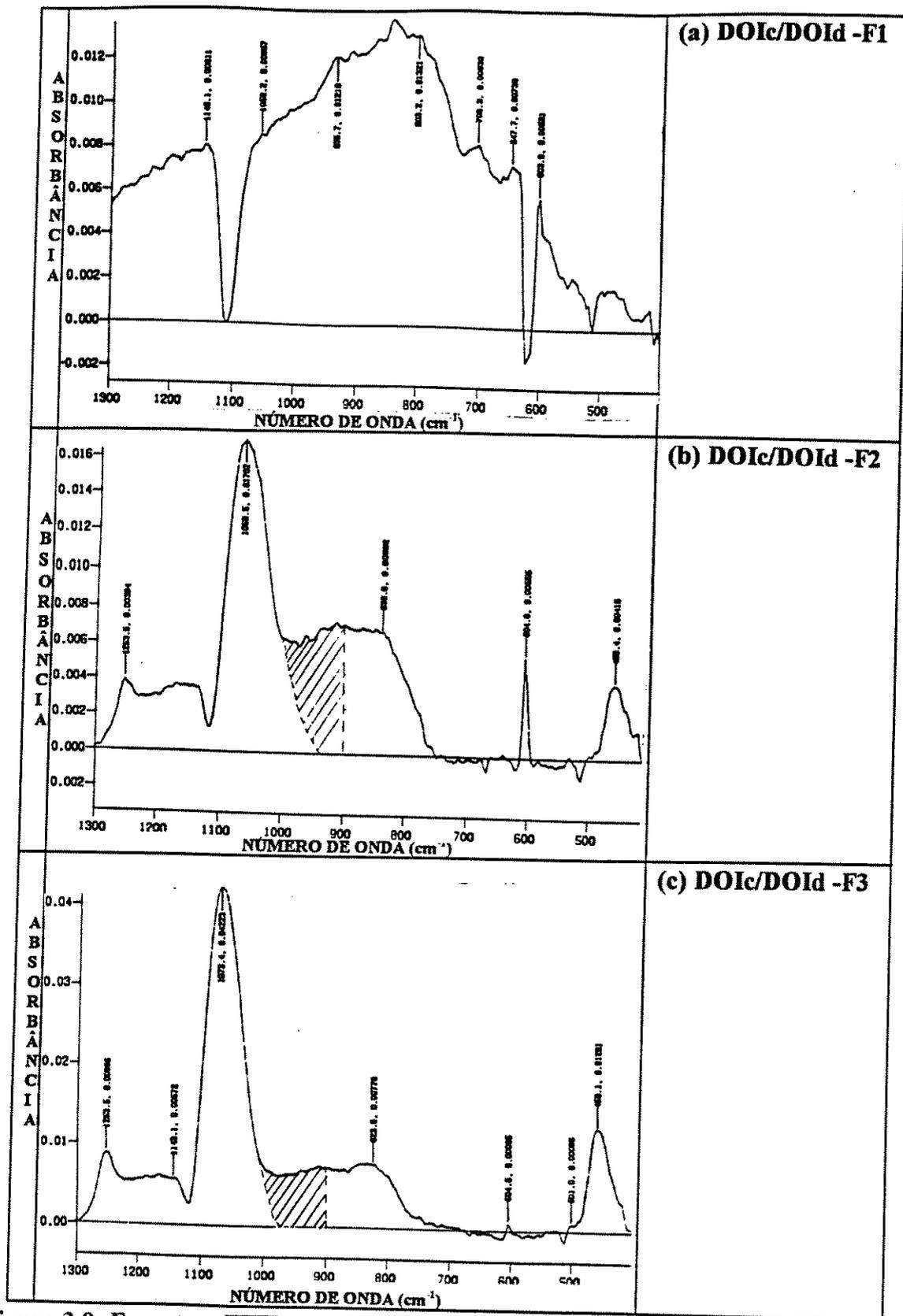


Figura 3.9- Espectros FTIR das amostras DO1c/DO1d- (a) Fase 1(substrato implantado), (b) Fase 2(substrato implantado e recozido) e (c) Fase 3 (substrato implantado, recozido, oxidado e recozido).

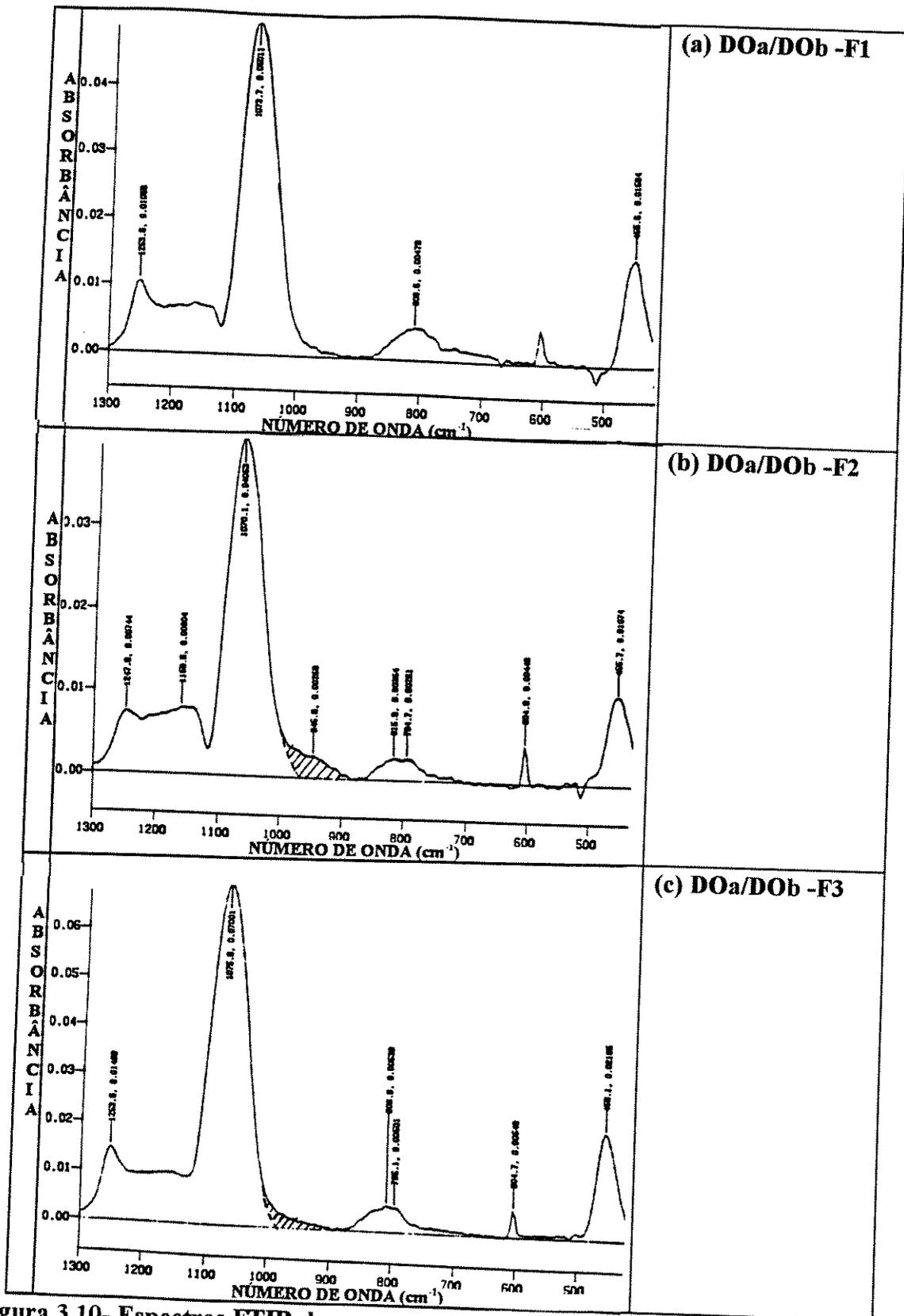


Figura 3.10- Espectros FTIR das amostras DOa/DOb- (a) Fase 1(substrato oxidado e recozido), (b) Fase 2(substrato oxidado, recozido e implantado) e (c) Fase 3 (substrato oxidado, recozido, implantado e recozido).

A Figura 3.11 apresenta os espectros FTIR das amostras do lote 10, (a) I_{NO1A}/I_{NO1B} (óxido de controle) e (b) N3/N4 (substrato implantado, recozido, oxidado e recozido), que foram fabricadas seguindo a seqüência dos grupos I e III, respectivamente. As amostras N3/N4 foram implantadas com íons N₂⁺ (dose = 2x10¹⁶/cm² e E = 5.2 keV) e recozidas em 950°C por 20 min. As etapas de processos foram idênticas às executadas com as amostras DOIc/DOId (Figura 3.9). Os espectros apresentam picos de absorção em (a) 1077 cm⁻¹ e (b) 1078 cm⁻¹, que estão relacionados com as ligações Si-O de modo de vibração “stretching”, em (a) 807 cm⁻¹ e (b) 810 cm⁻¹, que são referentes às ligações Si-O de modo de vibração “bending”, em (a) 458 cm⁻¹ e (b) 458 cm⁻¹, que são devidos às ligações Si-O de modo de vibração “rocking”, e em (a) 1253 cm⁻¹ e (b) 1253 cm⁻¹, indicando que os filmes são de boa qualidade. O espectro (b) das amostras N3/N4 apresenta um pico de absorção Si-N em 827 cm⁻¹ e a forma da banda de absorção entre 900 cm⁻¹ e 1000 cm⁻¹, que indica a formação de ligações Si-N-O. Além disso, o espectro da (b) mostra que ocorreu a formação do oxinitreto sem ligações tensionadas Si-Si, com grande concentração de nitrogênio.

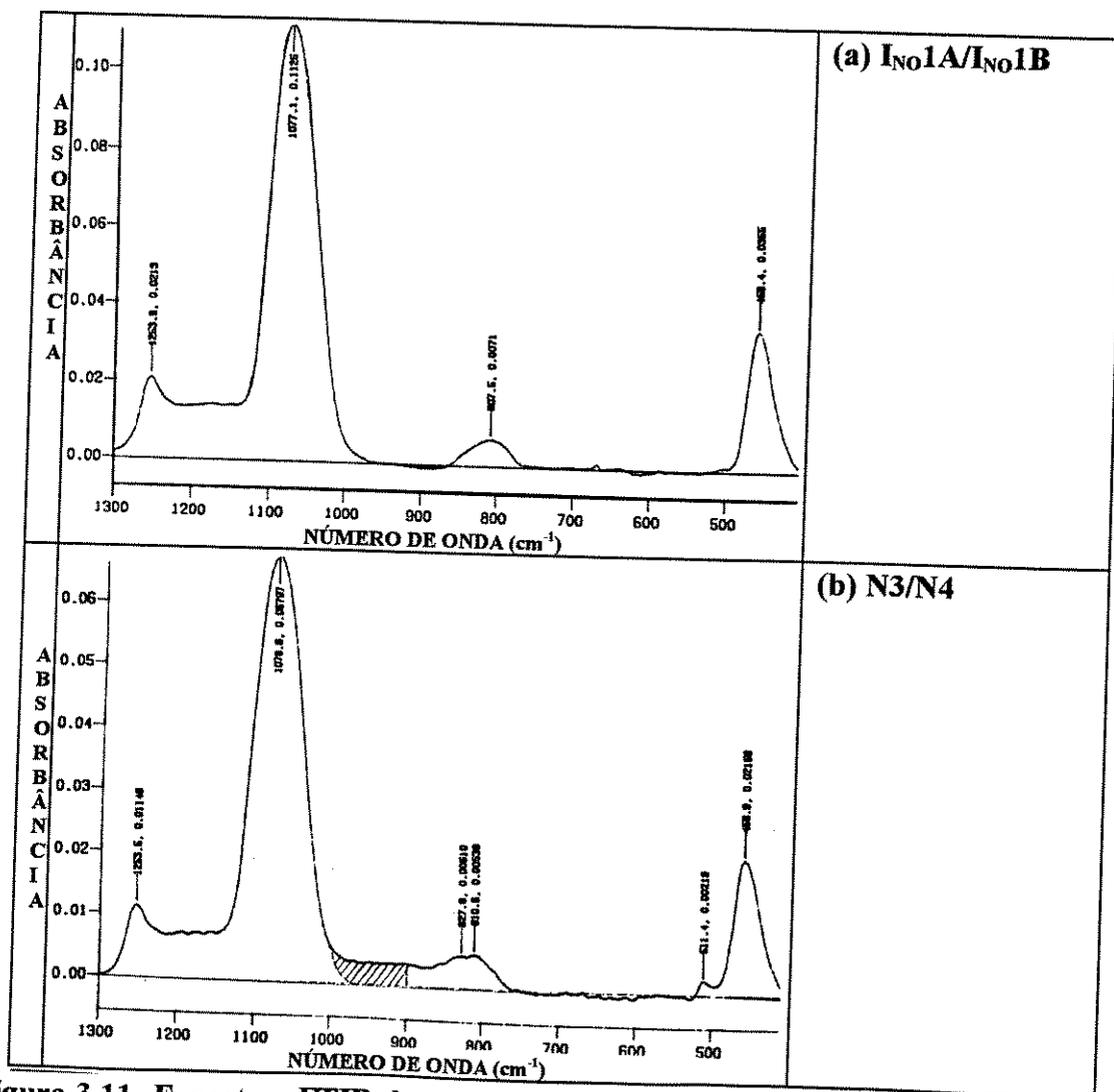


Figura 3.11- Espectros FTIR das amostras (a) I_{NO1A}/I_{NO1B} (óxido de controle) e (b) N3/N4 (substrato implantado, recozido, oxidado e recozido).

A Figura 3.12 apresenta os espectros FTIR das amostras do lote 10, (a) O_{NO3}/O_{NO4} -Fase 1 (substrato oxidado e recozido), (b) O_{NO3}/O_{NO4} -Fase 2 (substrato oxidado, recozido e implantado) e (c) O_{NO3}/O_{NO4} -Fase 3 (substrato oxidado, recozido, implantado e recozido), que foram fabricadas seguindo a seqüência do grupo II. As amostras O_{NO3}/O_{NO4} -Fases 2 e 3 foram implantadas com íons N_2^+ (dose = $2 \times 10^{16}/cm^2$ e $E = 10$ keV) e recozidas em $950^\circ C$ por 20 min. Os espectros apresentam picos de absorção em (a) 1074 cm^{-1} , (b) 1070 cm^{-1} e (c) 1075 cm^{-1} , que estão relacionados com as ligações Si-O de modo de vibração “stretching”, em (a) 814 cm^{-1} , (b) 768 cm^{-1} e (c) 802 cm^{-1} , que são referentes às ligações Si-O de modo de vibração “bending”, em (a) 456 cm^{-1} , (b) 456 cm^{-1} e (c) 458 cm^{-1} , que são devidos às ligações Si-O de modo de vibração “rocking”, e em (a) 1255 cm^{-1} , (b) 1249 cm^{-1} e (c) 1253 cm^{-1} , indicando que os filmes são de boa qualidade. Os espectros das amostras O_{NO3}/O_{NO4} - (b) Fase 2 e (c) Fase 3 apresentam picos de absorção Si-N em (b) 815 cm^{-1} e (c) 808 cm^{-1} , e apresentam as formas das bandas de absorção entre 900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , que indicam a formação de ligações Si-N-O. A comparação dos dois espectros indica que ocorreu a perda do nitrogênio para o ambiente, que pode ser identificada pela redução na área da banda de absorção entre 900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} referente às ligações Si-N-O, e que ocorreu a formação do oxinitreto com ligações tensionadas Si-Si, que pode ser atribuídas às absorções em torno de 640 cm^{-1} .

A Figura 3.13 apresenta os espectros FTIR das amostras do lote 10, (a) O_8 (óxido de controle), (b) I_{NO3}/I_{NO4} (substrato implantado, recozido, oxidado e recozido) e (c) IO_{NO2}/I_{NO2} (substrato implantado e recozido) que foram fabricadas seguindo a seqüência dos grupos I, III e IV, respectivamente. As amostras I_{NO3}/I_{NO4} e IO_{NO2}/I_{NO2} foram implantadas com íons NO^+ (dose = $2 \times 10^{16}/cm^2$ e $E = 10$ keV) e recozidas em $950^\circ C$ por 20 min. Na Figura 3.13, os espectros das amostras (a) O_8 , (b) I_{NO3}/I_{NO4} e (c) IO_{NO2}/I_{NO2} apresentam, respectivamente, picos de absorção em (a) 1072 cm^{-1} , (b) 1073 cm^{-1} e (c) 1079 cm^{-1} , que estão relacionados com as ligações Si-O de modo de vibração “stretching”, em (a) 810 cm^{-1} e (b) 811 cm^{-1} (o espectro (c) da amostra IO_{NO2}/I_{NO2} não apresentou um valor de absorção para esse modo de vibração), que são referentes às ligações Si-O de modo de vibração “bending”, em (a) 455 cm^{-1} , (b) 457 cm^{-1} e (c) 456 cm^{-1} , que são devidos às ligações Si-O de modo de vibração “rocking”, e em (a) 1252 cm^{-1} , (b) 1253 cm^{-1} e (c) 1251 cm^{-1} , indicando que os filmes são de boa qualidade. O espectro (b) da amostra I_{NO3}/I_{NO4} apresenta absorção em 828 cm^{-1} , que indica a presença de ligações Si-N (“stretching”). Os espectros das amostras (b) I_{NO3}/I_{NO4} e (c) IO_{NO2}/I_{NO2} apresentam as formas das bandas de absorção entre 900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , que indicam a formação de ligações Si-N-O.

A Figura 3.14 apresentam os espectros FTIR das amostras do lote 11, (a) $ION2/O_6$ (óxido de controle), (b) O_{NOA}/O_{NOB} (substrato oxidado, recozido, implantado e recozido) e (c) $IO3/IO_{NO8}$ (substrato implantado, recozido, oxidado e recozido) que foram fabricadas seguindo os esquemas dos grupos I, II e III, respectivamente. As amostras O_{NOA}/O_{NOB} e $IO3/IO_{NO8}$ foram implantadas com íons NO^+ (dose = $8 \times 10^{15}/cm^2$ e $E = 10$ keV) e recozidas em $950^\circ C$ por 20 min. Na Figura 3.14, os espectros apresentam picos de absorção em (a) 1079 cm^{-1} , (b) 1074 cm^{-1} e (c) 1072 cm^{-1} , que estão relacionados com as ligações Si-O de modo de vibração “stretching”, em (a) 809 cm^{-1} , (b) 806 cm^{-1} e (c) 786 cm^{-1} , que são referentes às ligações Si-O de modo de vibração “bending”, em 458 cm^{-1} , que são devidos às ligações Si-O de modo de vibração “rocking”, e em (a) 1252 cm^{-1} , (b) 1252 cm^{-1} e (c) 1253 cm^{-1} , indicando que os filmes são de boa qualidade.

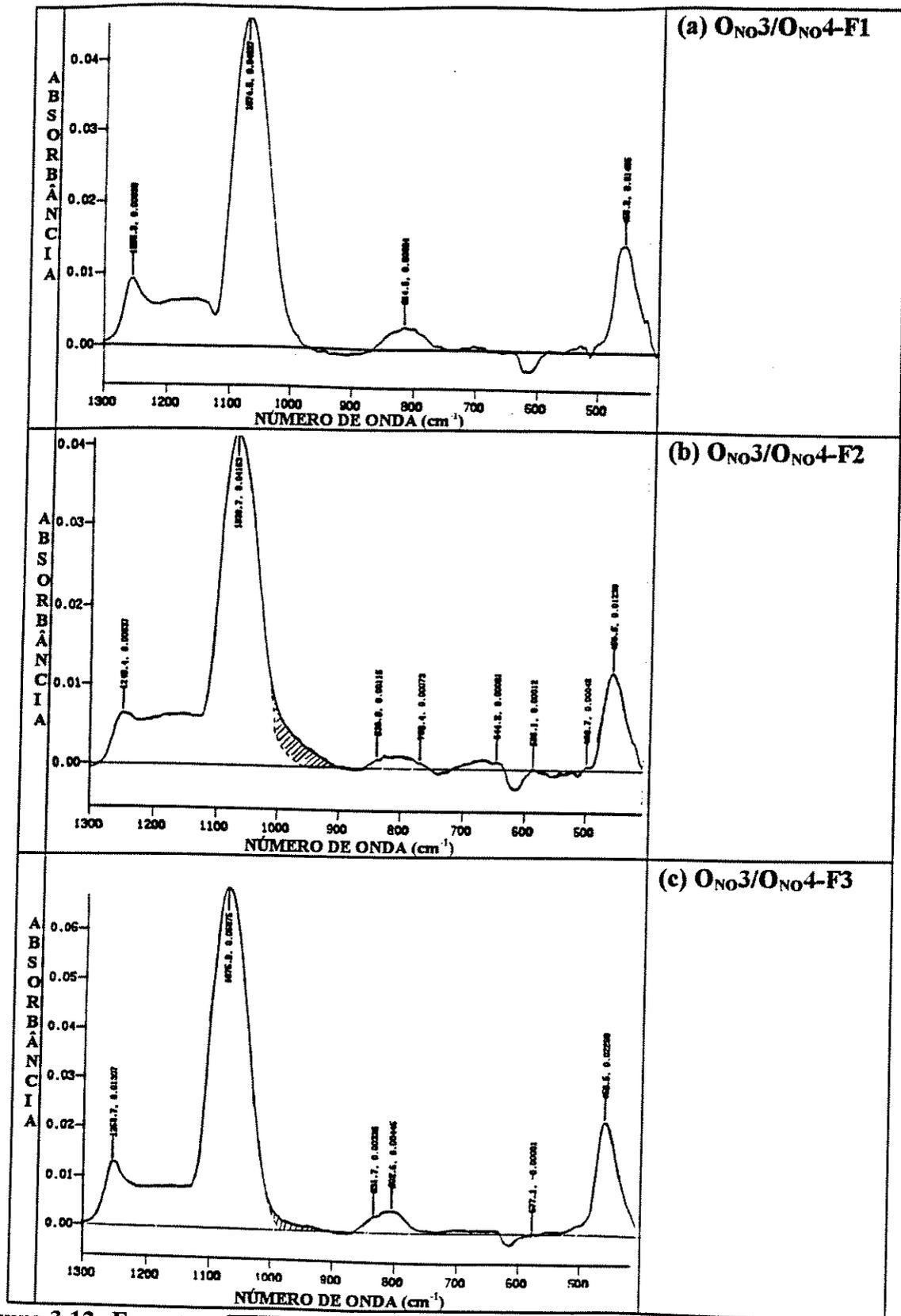


Figura 3.12- Espectros FTIR das amostras O_{NO3}/O_{NO4} - (a) Fase 1(substrato oxidado e recozido), (b) Fase 2(substrato oxidado, recozido e implantado) e (c) Fase 3 (substrato oxidado, recozido, implantado e recozido).

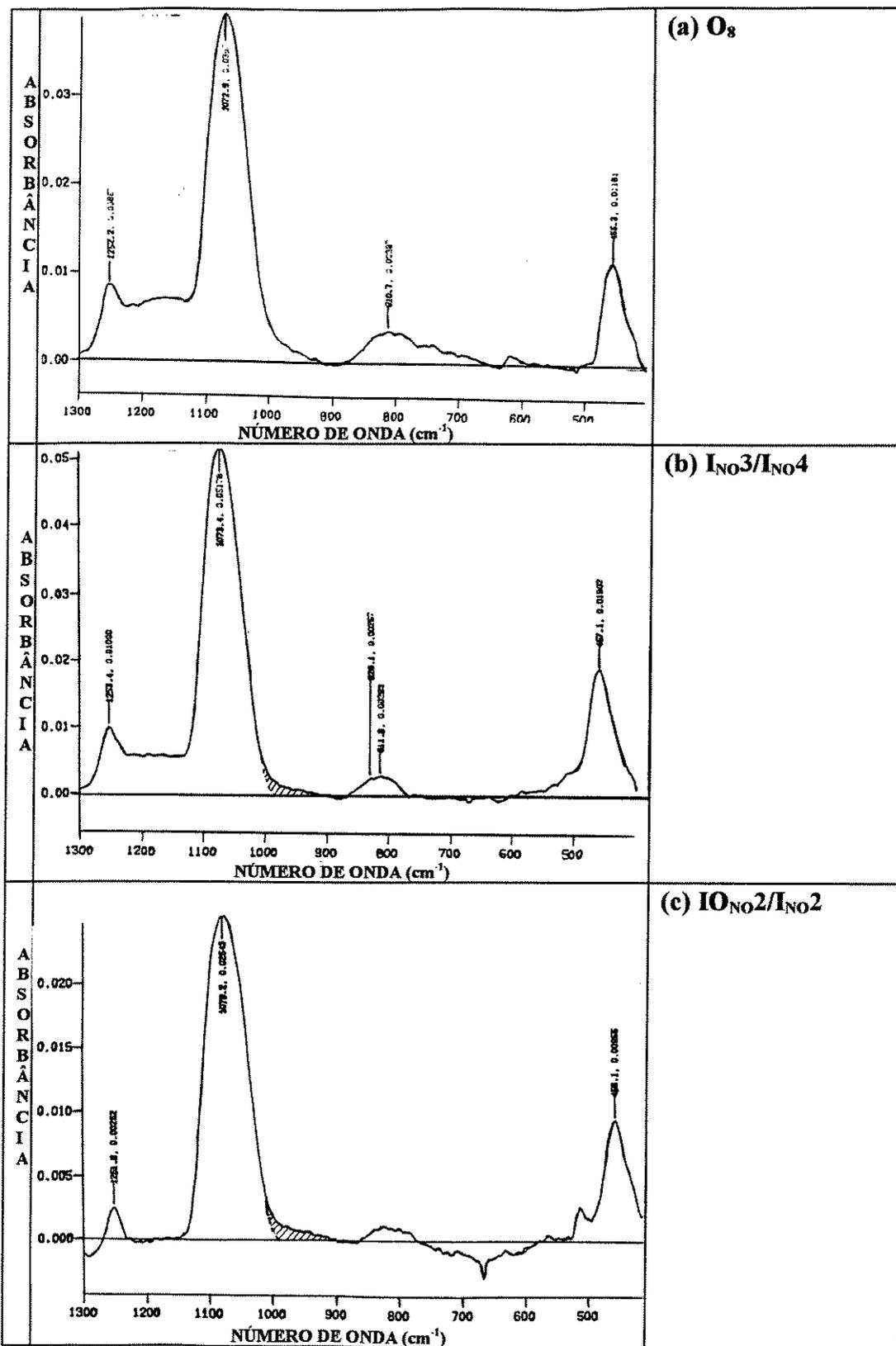


Figura 3.13- Espectros FTIR das amostras (a) O₈ (óxido de controle); (b) I_{NO3}/I_{NO4} (substrato implantado, recozido, oxidado e recozido); e (c) I_{NO2}/I_{NO2} (substrato implantado e recozido).

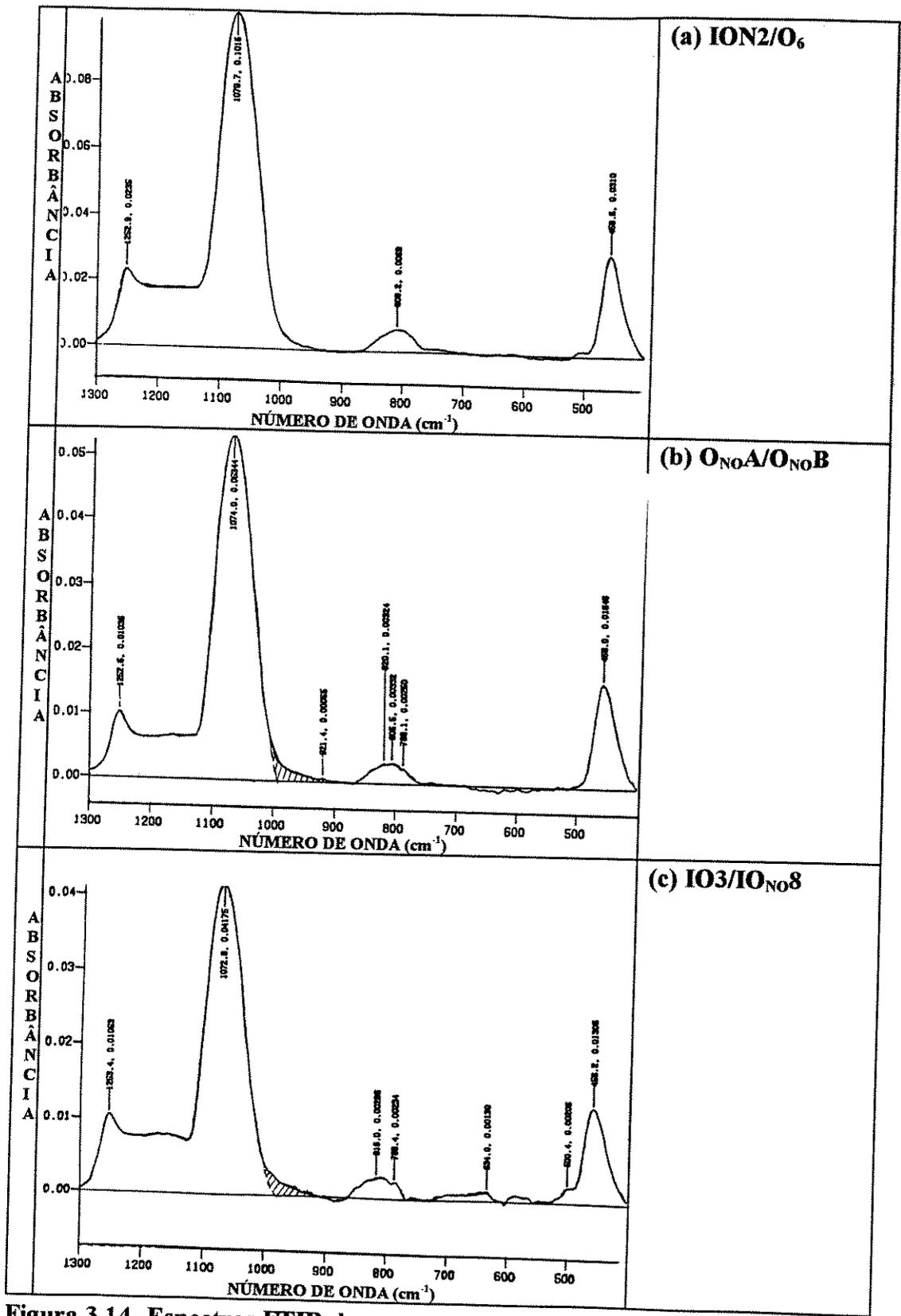


Figura 3.14- Espectros FTIR das amostras (a) ION2/O₆ (óxido de controle); (b) O_{NO}A/O_{NO}B (substrato oxidado, recozido, implantado e recozido); e (c) IO₃/IO_{NO}8 (substrato implantado, recozido, oxidado e recozido).

Os espectros das amostras (b) O_{NOA}/O_{NOB} e (c) $IO3/IO_{NO8}$ apresentam os picos de absorções em (b) 820 cm^{-1} e (c) 816 cm^{-1} , que indicam a presença de ligações Si-N (“stretching”), e as formas das bandas de absorção entre 900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , que indicam a formação de ligações Si-N-O.

Os espectros das Figuras 3.13 (b) e (c) e 3.14 (b) e (c) indicando que os filmes de oxinitretos formados são poucos tensionados, não apresentando ligações Si-Si.

3.2.3- SIMULAÇÃO TRIM.

Foram executadas implantações de íons de N_2^+ com energias de feixe iônico variando de 5.2 keV a 5.7 keV e com doses de 1×10^{13} íons/cm² a 2×10^{16} íons/cm². As implantações de NO^+ foram realizadas com energias de 9.8 keV a 10 keV e com doses de 8×10^{15} íons/cm² a 2×10^{16} íons/cm². O ângulo de inclinação de todos os substratos implantados foi de 7° , o que permite a minimização do efeito de canalização (Apêndice B) nos substratos cristalinos. As energias de aproximadamente 5 keV e 10 keV, para as implantações de íons N_2^+ e NO^+ , respectivamente, foram as mínimas possíveis, para o equipamento utilizado, que ainda apresentavam feixes iônicos estáveis. As simulações TRIM foram executadas para determinar as distribuições, estimar o alcance médio projetado (“projected range”) R_p , o desvio padrão do alcance projetado (“projected range straggle”) ΔR_p e as concentrações máximas do nitrogênio ou do oxigênio (no caso das implantações de NO^+), implantados nos substratos de Si e substratos de Si com filmes de SiO_2 .

3.2.3.1- SIMULAÇÃO TRIM DAS IMPLANTAÇÕES COM N_2^+ .

Na simulação TRIM, assume-se que cada íon molecular N_2^+ , com 5.2 keV, é dissociado em duas partes com mesma massa (íon N^+), cada uma com a metade da energia inicial (2.6 keV) e o dobro da dose inicial [4]. Assim, por exemplo, se são implantadas 10 moléculas de N_2^+ têm-se 20 íons de N^+ . Para esta energia, o programa TRIM95 fornece (Tabela 3.3a e Figura 3.15a), para as implantações em estruturas com SiO_2 (profundidade de 15 nm)/Si (profundidade de 30 nm), o alcance projetado $R_p = 8.1\text{ nm}$ e o desvio padrão do alcance projetado $\Delta R_p = 3.5\text{ nm}$. Para o cálculo da concentração máxima $N_{max}(R_p)$, emprega-se o valor de pico da função apresentada pela simulação TRIM (unidade: [(átomos/cm³)/(átomos/cm²))] multiplicada pela dose implantada (unidade: [(átomos/cm²)]):

Tabela 3.3a- Dados da Simulação TRIM das implantações de íons N_2^+ em SiO_2 .

| CONDIÇÕES: íons N^+ ; 2.6 keV; inc. 7° ; substrato SiO_2 ; DOSES [íons/cm ²] | RESULTADOS: $R_p = 8.1\text{ nm}$; $\Delta R_p = 3.5\text{ nm}$; CONCENTRAÇÕES MÁXIMAS [(átomos de N)/cm ³] | CONCENTRAÇÕES RELATIVAS* DE NITROGÊNIO NOS FILMES [%] |
|---|---|--|
| 1×10^{13} | 2.3×10^{19} | 0.035 |
| 1×10^{14} | 2.3×10^{20} | 0.35 |
| 1×10^{15} | 2.3×10^{21} | 3.5 |
| 2×10^{16} | 4.6×10^{22} | 70 |

* = relativa à concentração máxima de nitrogênio no nitreto de silício Si₃N₄ estequiométrico.

3 4

$$N_{max}(Rp) = [(valor\ de\ pico\ da\ simula\c{c}\tilde{a}\tilde{o}\ TRIM) \times (dose\ implantada)] \quad (3.1)$$

Da Figura 3.15a tem-se que o valor de pico $\approx 11.5 \times 10^5$ (átomos/cm³) / (átomos/cm²). Com este valor multiplicado pelas doses dos feixes iônicos de 2×10^{13} ions/cm², 2×10^{14} ions/cm², 2×10^{15} ions/cm² e 4×10^{16} ions/cm² obtêm-se, respectivamente, concentrações máximas N_{max} de 2.3×10^{19} (átomos de N)/cm³, 2.3×10^{20} (átomos de N)/cm³, 2.3×10^{21} (átomos de N)/cm³ e 4.6×10^{22} (átomos de N)/cm³. Já que o nitreto de silício (Si₃N₄) estequiométrico apresenta uma concentração de nitrogênio $C_{N/Si_3N_4} = 6.6 \times 10^{22}$ (átomos de N)/cm³ [5], as concentrações atômicas relativas de nitrogênio $C_{N/SiO_xN_y}^R$ (unidade: [%]) nos filmes de oxinitreto podem ser estimadas como:

$$C_{N/SiO_xN_y}^R = N_{max} / C_{N/Si_3N_4} \quad (3.1)$$

onde:

$$C_{N/Si_3N_4} = 6.6 \times 10^{22} \text{ (átomos de N)/cm}^3;$$

N_{max} : é a concentração máxima estimada em (B.25).

Assim, os valores de N_{max} de 2.3×10^{19} (átomos de N)/cm³, 2.3×10^{20} (átomos de N)/cm³, 2.3×10^{21} (átomos de N)/cm³ e 4.6×10^{22} (átomos de N)/cm³ correspondem, respectivamente, a aproximadamente 0.035%, 0.35%, 3.5% e 70% do valor de C_{N/Si_3N_4} .

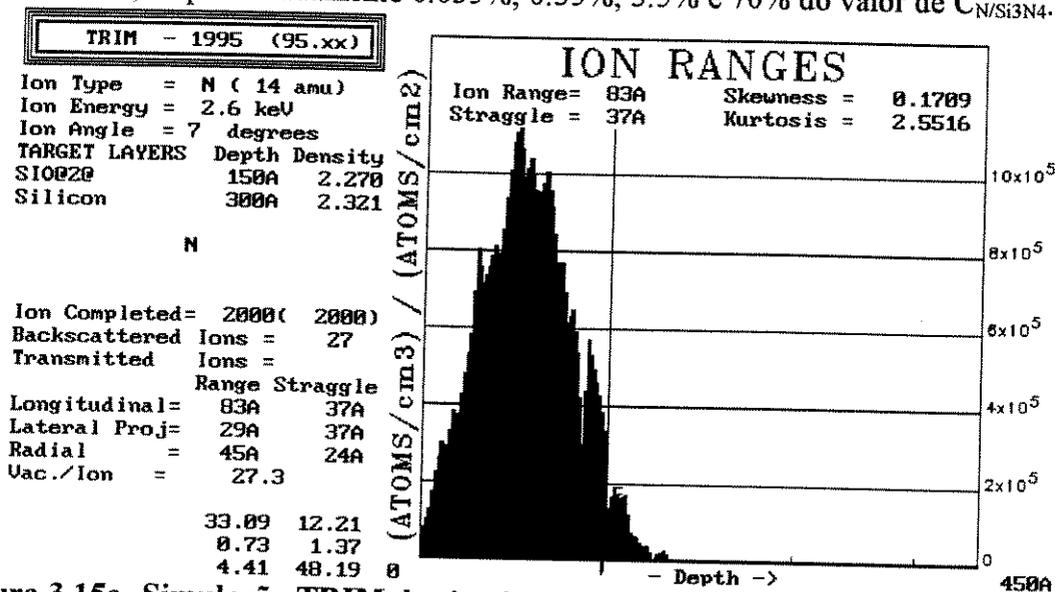


Figura 3.15a- Simulação TRIM das implantações de íons N₂⁺ em uma estrutura SiO₂ (profundidade de 15nm)/Si (profundidade de 30 nm).

Para as implantações em substratos de Si (profundidade de 15 nm), com a mesma energia, o programa TRIM95 fornece (Tabela 3.3b e Figura 3.15b) um alcance projetado $R_p = 7.8$ nm, um desvio padrão do alcance projetado $\Delta R_p = 3.4$ nm e um valor de pico de 14×10^5 (átomos/cm³) / (átomos/cm²). Com estes valores e as doses dos feixes iônicos de 2×10^{14} ions/cm², 2×10^{15} ions/cm² e 4×10^{16} ions/cm² obtêm-se, respectivamente, concentrações máximas de 2.8×10^{20} (átomos de N)/cm³, 2.8×10^{21} (átomos de N)/cm³ e 5.6×10^{22} (átomos de N)/cm³. As concentrações atômicas relativas de nitrogênio nos filmes correspondem, respectivamente, a aproximadamente 0.42%, 4.2% e 84%.

Tabela 3.3b- Dados da Simulação TRIM das implantações de íons N₂⁺ em Si.

| CONDIÇÕES: íons N ⁺ ; 2.6 keV; inclinação 7°; substrato Si; DOSES [ions/cm ²] | RESULTADOS: R _p = 7.8 nm; ΔR _p = 3.4 nm; CONCENTRAÇÕES MÁXIMAS [(átomos de N)/cm ³] | CONCENTRAÇÕES RELATIVAS* DE NITROGÊNIO NOS FILMES [%] |
|---|--|--|
| 1x10 ¹⁴ | 2.4x10 ²⁰ | 0.42 |
| 1x10 ¹⁵ | 2.4x10 ²¹ | 4.2 |
| 2x10 ¹⁶ | 4.8x10 ²² | 84 |

* = relativa à concentração máxima de nitrogênio no nitreto de silício Si₃N₄ estequiométrico
3 4

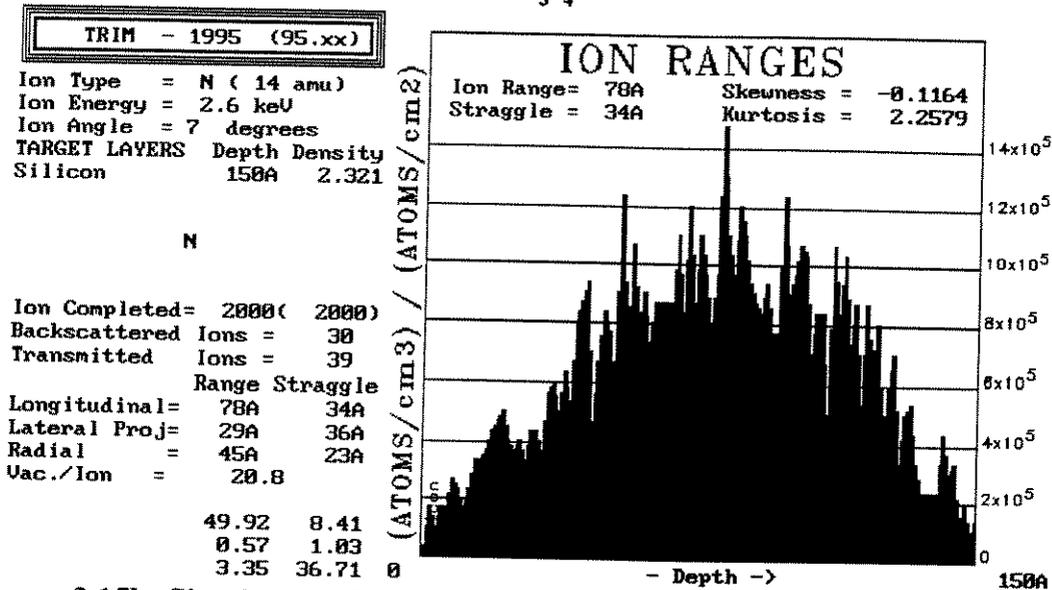


Figura 3.15b- Simulação TRIM das implantações de íons N₂⁺ em Si com 15nm de profundidade.

3.2.3.2- SIMULAÇÃO TRIM DAS IMPLANTAÇÕES COM NO⁺.

Na simulação, assume-se que cada íon molecular NO⁺, com E_{NO} = 10 keV, é dissociado em duas partes, uma com massa equivalente ao do íon N⁺ (M_N = 14 u.m.a.) e a outra com massa equivalente ao íon O⁺ (M_O = 16 u.m.a.) com as seguintes energias E_N e E_O :

- energia equivalente do íon N⁺ = E_N = (M_N/M_{NO}).E_{NO} = (14/30).10 = 4.6 keV;
- energia equivalente do íon O⁺ = E_O = (M_O/M_{NO}).E_{NO} = (16/30).10 = 5.4 keV;

onde: M_N é a massa do nitrogênio; M_O é a massa do oxigênio; M_{NO} é a massa total da molécula NO (M_{NO} = 30 u.m.a.). Neste caso, a dose de nitrogênio é igual a de oxigênio, pois se são implantadas 10 moléculas de NO⁺ têm-se 10 íons de N⁺ e 10 íons de O⁺.

Para a energia E_N = 4.6 keV, o programa fornece (Tabela 3.4a e Figura 3.16a), para as implantações de N⁺ em estruturas SiO₂ (profundidade de 16 nm)/Si (profundidade de 40 nm), um alcance projetado R_p = 13.5 nm, um desvio padrão do alcance projetado ΔR_p = 5.8 nm e um valor de pico de 6.3x10⁵ (átomos/cm³)/(átomos/cm²). Com estes valores e as doses dos feixes iônicos de 8x10¹⁵ ions/cm² e 2x10¹⁶ ions/cm² obtêm-se, respectivamente, concentrações máximas de 5.0x10²¹ (átomos de N)/cm³ e 1.3x10²² (átomos de N)/cm³. Já que o nitreto de silício (Si₃N₄) estequiométrico apresenta uma concentração de C_{N/Si3N4} = 6.6x10²² (átomos de N)/cm³ [5], as concentrações atômicas relativas de nitrogênio nos filmes correspondem, respectivamente, a aproximadamente 7.5% e 19%.

Para a energia $E_0 = 5.4$ keV, o programa fornece (Tabela 3.4b e Figura 3.16b), para as implantações de O^+ em estruturas SiO_2 (profundidade de 16nm)/Si (profundidade de 40 nm), um alcance projetado $R_p = 13.7$ nm, um desvio padrão do alcance projetado $\Delta R_p = 6.0$ nm e um valor de pico de 7.0×10^5 (átomos/cm³)/ (átomos/cm²). Com estes valores e as doses dos feixes iônicos de 8×10^{15} ions/cm² e 2×10^{16} ions/cm² obtêm-se, respectivamente, concentrações máximas de 5.6×10^{21} (átomos de O)/cm³ e 1.4×10^{22} (átomos de O)/cm³. Já que o óxido de silício (SiO_2) térmico apresenta uma concentração de $C_{O/SiO_2} = 2.3 \times 10^{22}$ (átomos de O)/cm³ [6], as concentrações atômicas relativas de oxigênio implantado nos filmes correspondem, respectivamente, a aproximadamente 24% e 61 %.

**Tabela 3.4- Dados da Simulação TRIM das implantações de íons NO^+ (10 keV) em SiO_2 :
(a) implantação com N^+ (energia equivalente de 4.6 keV)**

| CONDIÇÕES: íons N^+ ; 4.6 keV; inc. 7° ; substrato SiO_2 ; DOSES [ions/cm ²] | RESULTADOS: $R_p = 13.5$ nm; $\Delta R_p = 5.8$ nm; CONCENTRAÇÕES MÁXIMAS [(átomos de N)/cm ³] | CONCENTRAÇÕES RELATIVAS* DE NITROGÊNIO NOS FILMES [%] |
|---|--|--|
| 8×10^{15} | 5.0×10^{21} | 7.5 |
| 2×10^{16} | 1.3×10^{22} | 19 |

* = relativa à concentração máxima de nitrogênio no nitreto de silício Si_3N_4 estequiométrico

(b) implantação com O^+ (energia equivalente de 5.4 keV)

| CONDIÇÕES: íons O^+ ; 5.4 keV; inc. 7° ; substrato SiO_2 ; DOSES [ions/cm ²] | RESULTADOS: $R_p = 13.7$ nm; $\Delta R_p = 6.0$ nm; CONCENTRAÇÕES MÁXIMAS [(átomos de N)/cm ³] | CONCENTRAÇÕES RELATIVAS* DE OXIGÊNIO NOS FILMES [%] |
|---|--|--|
| 8×10^{15} | 5.6×10^{21} | 24 |
| 2×10^{16} | 1.4×10^{22} | 61 |

* = relativa à concentração máxima de oxigênio no óxido de silício SiO_2 estequiométrico

TRIM - 1995 (95.xx)

Ion Type = N (14 amu)
Ion Energy = 4.6 keV
Ion Angle = 7 degrees
TARGET LAYERS Depth Density
SIO2@ 160A 2.270
Silicon 400A 2.321

N

Ion Completed= 2000(2000)
Backscattered Ions = 13
Transmitted Ions =
Range Straggle
Longitudinal= 135A 58A
Lateral Proj.= 47A 58A
Radial = 72A 38A
Vac./Ion = 44.7

37.74 12.14
0.56 1.39
3.18 44.99

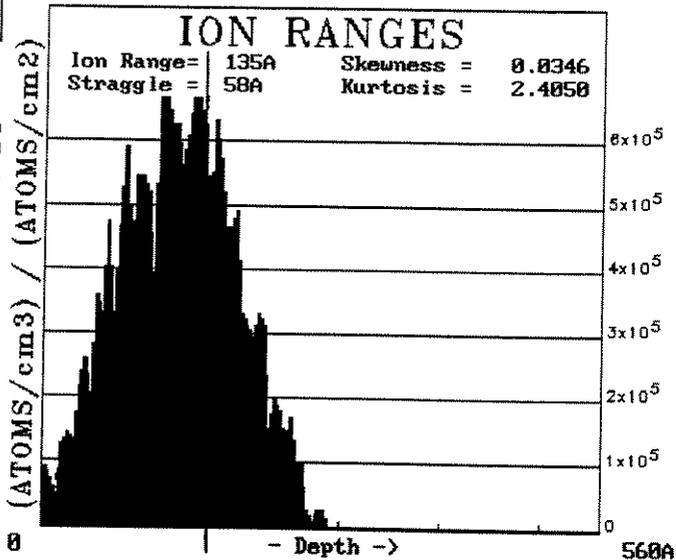


Figura 3.16a- Simulação TRIM das implantações de íons N^+ (4.6 keV) em estrutura SiO_2 (profundidade de 16 nm)/Si (profundidade de 40 nm).

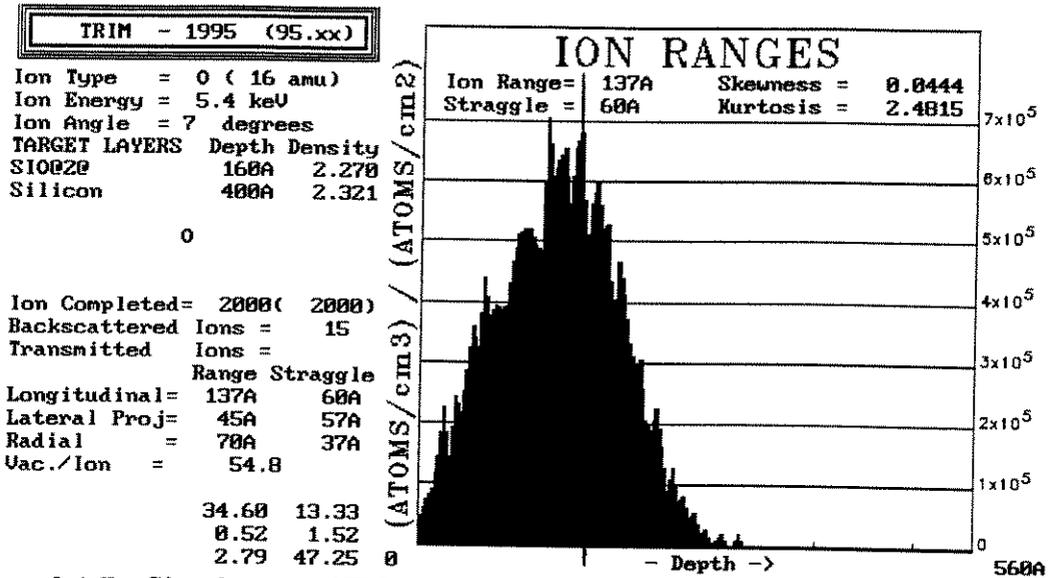


Figura 3.16b- Simulação TRIM das implantações de íons O⁺ (5.4 keV) em estrutura SiO₂(profundidade de 16 nm)/Si (profundidade de 40 nm).

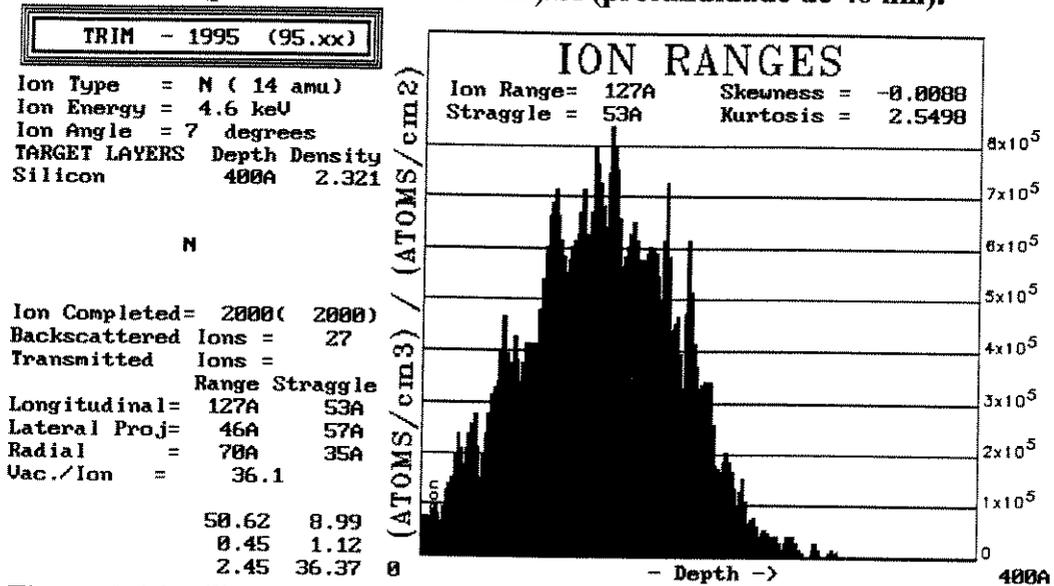


Figura 3.16c- Simulação TRIM das implantações de íons N⁺(4.6 keV) em Si (profundidade de 40 nm).

Tabela 3.4- Simulação TRIM das implantações de íons NO⁺ (10 keV) em Si: (c) implantação com N⁺ (energia equivalente de 4.6 keV)

| CONDIÇÕES: íons N ⁺ ; 4.6 keV; inc. 7°; substrato Si; DOSES [ions/cm ²] | RESULTADOS: <i>R_p</i> = 12.7 nm; Δ <i>R_p</i> = 5.3 nm; CONCENTRAÇÕES MÁXIMAS [(átomos de N)/cm ³] | CONCENTRAÇÕES RELATIVAS* DE NITROGÊNIO NOS FILMES [%] |
|--|---|--|
| 8x10 ¹⁵ | 6.6x10 ²¹ | 10 |
| 1.2x10 ¹⁶ | 9x10 ²¹ | 14 |
| 2x10 ¹⁶ | 4.6x10 ²² | 23 |

* = relativa à concentração máxima de nitrogênio no nitreto de silício Si₃N₄ estequiométrico

(d) implantação com O⁺ (energia equivalente de 5.4 keV)

| CONDIÇÕES: íons O ⁺ ; 5.4 keV; inc. 7°; substrato Si; DOSES [ions/cm ²] | RESULTADOS: <i>R_p</i> = 13.3 nm; Δ <i>R_p</i> = 5.7 nm; CONCENTRAÇÕES MÁXIMAS [(átomos de N)/cm ³] | CONCENTRAÇÕES RELATIVAS* DE OXIGÊNIO NOS FILMES [%] |
|--|---|--|
| 8x10 ¹⁵ | 6.4x10 ²¹ | 28 |
| 1.2x10 ¹⁶ | 9.6x10 ²¹ | 42 |
| 2x10 ¹⁶ | 1.6x10 ²² | 69.5 |

* = relativa à concentração máxima de oxigênio no óxido de silício SiO₂ estequiométrico.

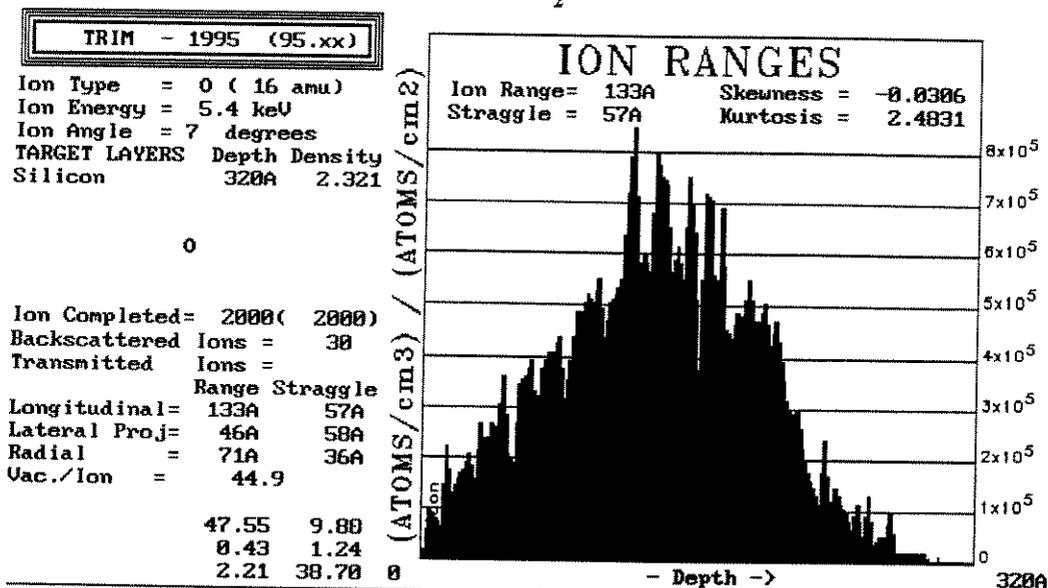


Figura 3.16d- Simulação TRIM das implantações de íons O⁺ (5.4 keV) em Si (profundidade de 32 nm).

Para a energia $E_N = 4.6$ keV, o programa fornece (Tabela 3.4c e Figura 3.16c), para as implantações de N⁺ em Si (profundidade de 40 nm), um alcance projetado $R_p = 12.7$ nm, um desvio padrão do alcance projetado $\Delta R_p = 5.3$ nm e um valor de pico de 7.5×10^5 (átomos/cm³)/(átomos/cm²). Com estes valores e as doses dos feixes iônicos de 8×10^{15} ions/cm², 1.2×10^{16} ions/cm² e 2×10^{16} ions/cm² obtêm-se, respectivamente, concentrações máximas de 6.6×10^{21} (átomos de N)/cm³, 9×10^{21} (átomos de N)/cm³ e 1.5×10^{22} (átomos de N)/cm³. As concentrações atômicas relativas de nitrogênio nos filmes correspondem, respectivamente, a aproximadamente 10%, 14% e 23%.

Para a energia $E_O = 5.4$ keV, o programa fornece (Tabela 3.4d e Figura 3.16d), para as implantações de O⁺ em Si (profundidade de 32 nm), um alcance projetado $R_p = 13.3$ nm, um desvio padrão do alcance projetado $\Delta R_p = 5.7$ nm e um valor de pico de 8.0×10^5 (átomos/cm³)/(átomos/cm²). Com estes valores e as doses dos feixes iônicos de 8×10^{15} ions/cm² e 2×10^{16} ions/cm² obtêm-se, respectivamente, concentrações máximas de 6.4×10^{21} (átomos de N)/cm³, 9.6×10^{21} (átomos de N)/cm³ e 1.6×10^{22} (átomos de N)/cm³. As concentrações atômicas relativas de oxigênio nos filmes correspondem, respectivamente, a aproximadamente 28%, 42% e 69.5%.

3.2.4- MEDIDAS DE ESPECTROMETRIA DE MASSA DO ÍON SECUNDÁRIO (SIMS).

As análises SIMS das estruturas *oxinitreto de silício/silício* foram executadas com feixes de íons primários de O_2^+ e Cs^+ , em energias entre 3 keV e 4 keV, correntes entre 1.0 nA e 40 nA e ângulos de incidência entre 45° e 60° , tendo alcançado profundidades entre 23 nm e 67 nm, o que permitiu estimar a posição das interfaces das estruturas isolante/semicondutor e determinar a distribuição do nitrogênio implantado. As profundidades das crateras formadas foram medidas com o auxílio de um perfilômetro DekTak. Também, foi possível estimar a quantidade de nitrogênio perdida após a oxidação e/ou recozimento. O equipamento utilizado foi um Cameca RIBER modelo MIQ-256. A Tabela 3.5 mostra os resultados das análises SIMS executadas nas principais amostras dos grupos de fabricação II, III e IV.

Tabela 3.5- Análises SIMS executadas nas principais estruturas oxinitreto de silício-silício, onde:

ÍON é a espécie do feixe primário; E é a energia do feixe primário;
 I é a corrente do feixe primário; ÂNG é o ângulo de incidência do feixe primário;
 PROF é a profundidade da cratera formada na estrutura (medida pelo perfilômetro);
 INTERFACE é a posição estimada da interface isolante/semicondutor; e
 PICO/SiN é a intensidade do pico de SiN dado por $\log(\text{contagens das cargas/seg})$.

| AMOSTRAS | GRUPO | LOTE | ÍON | E [keV] | I [nA] | ÂNG [°] | PROF. [nm] | INTERFACE [nm] | PICO/SiN [LOG(CONT/SEG.)] |
|-----------------------|--------|------|---------|---------|--------|---------|------------|----------------|---------------------------|
| L2 | II | 6 | O_2^+ | 4 | 30 | 45 | 50 | 27 | 1.7 |
| N1 | III | 6 | Cs^+ | 4 | 1.0 | 60 | 23 | 9 | 4.0 |
| O1 - F2 | II | 7 | O_2^+ | 3 | 40 | 45 | 50 | 21 | 3.0 |
| O1 - F3 | II | 7 | O_2^+ | 3 | 40 | 45 | 50 | 21 | 2.3 |
| DOa- F2 | II | 9 | O_2^+ | 3 | 40 | 45 | 53 | 19 | 3.7 |
| DOa-F3 | II | 9 | O_2^+ | 3 | 40 | 45 | 53 | 19 | 3.0 |
| Ol _{NO} 1-F2 | III/IV | 9 | O_2^+ | 3 | 30 | 45 | 67 | 37 | 4.2 |
| Ol _{NO} 1-F3 | III | 9 | O_2^+ | 3 | 30 | 45 | 67 | 37 | 4.2 |

A Figura 3.17 apresenta a medida SIMS das amostras L2/L5 (estruturas oxidadas, recozidas, implantadas e recozidas) produzidas seguindo a seqüência do Grupo II, implantadas com íons N_2^+ (dose = 1×10^{15} íons/cm² e E = 5.6 keV) e recozidas em 950°C por 30 min. Este espectro indica que o pico do sinal SiN está na interface isolante/semicondutor a aproximadamente 27 nm de profundidade. Este resultado está de acordo com a espessura do filme t_{on} obtida por elipsometria ($t_{on} = 27.6$ nm - Tabela 3.1).

A Figura 3.18 apresenta a medida SIMS das amostras N1/N2 (estruturas implantadas, recozidas, oxidadas e recozidas) produzidas seguindo a seqüência do Grupo III, implantadas com íons N_2^+ (dose = 1×10^{15} íons/cm² e E = 5.6 keV) e recozidas em 950°C por 30 min. Este espectro indica que o pico do sinal SiN está na interface isolante/semicondutor a aproximadamente 9 nm de profundidade. Este resultado está de acordo com a espessura do filme t_{on} obtida por elipsometria ($t_{on} = 7$ nm - Tabela 3.1).

Verifica-se que os sinais de Si, Si₂ e O não estão planos ("flat"), principalmente, no início da remoção ("sputtering") do material da superfície até a interface. Isto ocorreu devido ao carregamento elétrico ("charging") da amostra, causado pela alta resistividade do material, que pode alterar a extração de íons secundários. Quando uma amostra é bombardeada por um

feixe iônico, ela se carrega eletricamente. Esta carga elétrica tende a ser compensada pela carga proveniente do porta amostra do equipamento SIMS. Se a amostra é condutora, a compensação das cargas é mais eficiente e o efeito de carregamento da superfície é reduzido. Se a amostra é altamente resistiva, a compensação das cargas é menos efetiva, provocando o surgimento de um potencial na superfície, que altera a extração de íons secundários.

O resultado obtido indica que o filme de oxinitreto, ultra-fino (< 10 nm), é altamente resistivo.

L2

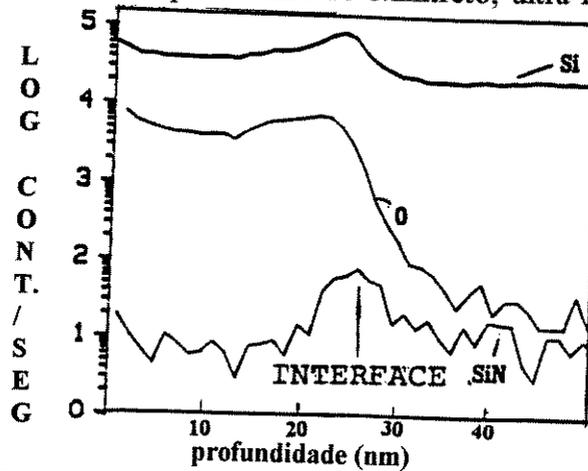


Figura 3.17- Análise SIMS das amostras L2.

N1/N2

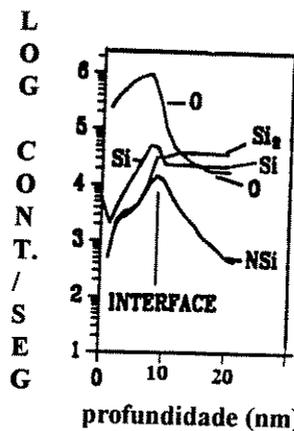


Figura 3.18- Análise SIMS das amostras N1/N2.

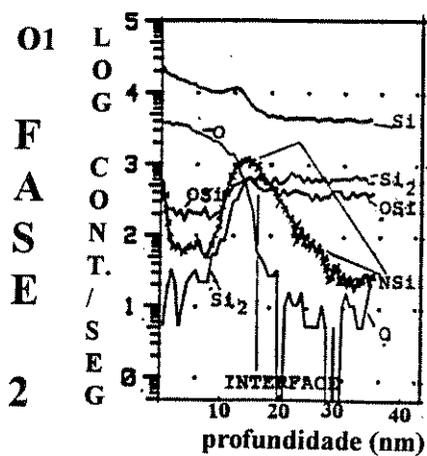
As Figuras 3.19 (a) e (b) apresentam as medidas SIMS das amostras O1/ON1/ON2 Fase 2 (estruturas oxidadas, recozidas e implantadas) e Fase 3 (estruturas oxidadas, recozidas, implantadas e recozidas) produzidas seguindo a seqüência do Grupo II, implantadas com íons N_2^+ (dose = 1×10^{15} íons/cm² e E = 5.2 keV) e recozidas em 950°C por 20 min. Estas medidas indicam que as concentrações máximas de nitrogênio (picos do sinal SiN) estão localizados nas interfaces isolante/semicondutor a aproximadamente 20 nm de profundidade, o que está de acordo com as espessuras dos filmes t_{on} obtidas por elipsometria ($t_{on} = 20$ nm - Tabela 3.1). Verifica-se que o pico do sinal SiN da amostra da Fase 2, que é uma estrutura que não sofreu recozimento após a implantação, é aproximadamente 23% maior do que o pico da amostra da Fase 3 (estrutura recozida após a implantação). Portanto, ocorreu uma perda do nitrogênio para o ambiente no processo de recozimento.

A Tabela 3.6 apresenta uma comparação entre os resultados das medidas SIMS das amostras O1-F2, O1-F3 e L2 e da simulação TRIM de implantações de íons N_2^+ em SiO_2 (Tabela 3.3a). Se o pico SiN da amostra da Fase 2 corresponder a uma concentração máxima estimada pela simulação TRIM de $2.3 \times 10^{21}/cm^3$, o pico de SiN da amostra da Fase 3 corresponderá a $1.8 \times 10^{21}/cm^3$, o que resultará em uma concentração atômica relativa de nitrogênio de 2.7%. Por outro lado, pela análise dos picos de SiN dos espectros das Figuras 3.19 (b) e 3.17, verifica-se que para o recozimento térmico de 20 min (amostra O1-F3) ocorre uma menor perda do nitrogênio do que para o recozimento de 30 min (amostra L2). Além disso, as diferentes intensidades dos picos de SiN das análises da Fase 2 (Figura 3.19 (a)) e da Figura 3.17 (amostra L2) indicam que ocorreu uma perda de aproximadamente 40% do nitrogênio implantado, o que resulta para amostra L2 uma concentração máxima de nitrogênio de $1.3 \times 10^{21}/cm^3$. Este valor equivale a uma concentração atômica relativa de nitrogênio de 1.97%. Estes resultados estão de acordo com os obtidos pela ref [7], que descreve uma perda de 50% de nitrogênio para um recozimento em $950^\circ C$ por 30 min.

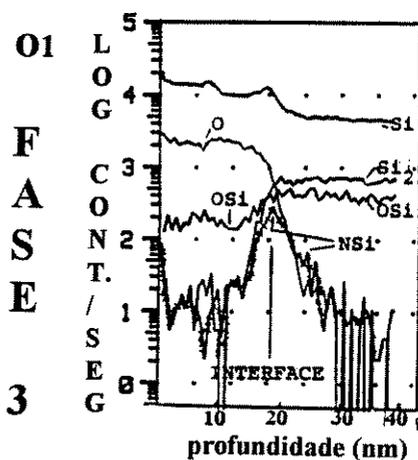
Tabela 3.6- Comparação entre os resultados das análises SIMS das amostras O1-F2, O1-F3 e L2 e da simulação TRIM de implantações de íons N_2^+ em SiO_2 (Tabela 3.3a).

| AMOSTRAS | SIMS PICO/SiN [LOG (CONT.)] | TRIM CONC. MÁX. [(átomos de N)/ cm^3] | CONC. RELATIVAS NITROGÊNIO/FILME [%] | PERDA DO NITROGÊNIO [%] |
|----------|-----------------------------|--|--------------------------------------|-------------------------|
| O1-F2 | 3.0 → ↓ | * 2.3×10^{21} → ↓ | 3.5 → ↓ | 0 ↓ |
| O1-F3 | 2.3 → ↓ | 1.8×10^{21} → ↓ | 2.7 → ↓ | 23 ↓ |
| L2 | 1.7 | 1.3×10^{21} → | 1.97 → | 40 |

* = valor estimado pela simulação TRIM; as flechas indicam regra de três simples.



(a)



(b)

Figura 3.19- Análises SIMS das amostras O1/ON1/ON2: (a) Fase I (estruturas oxidadas, recozidas e implantadas) e (b) Fase II (estruturas oxidadas, recozidas, implantadas e recozidas).

As Figuras 3.20 (a) e (b) apresentam as medidas SIMS das amostras DOa/DOb Fase 2 (estruturas oxidadas, recozidas e implantadas) e Fase 3 (estruturas oxidadas, recozidas, implantadas e recozidas) produzidas seguindo a seqüência do Grupo II, implantadas com íons N_2^+ (dose = 1×10^{15} íons/cm² e E = 5.2 keV) e recozidas em 950°C por 20 min. Estas medidas indicam que as concentrações máximas de nitrogênio (picos do sinal SiN) estão localizados nas interfaces isolante/semicondutor a aproximadamente 19 nm de profundidade, o que está de acordo com as espessuras dos filmes t_{on} obtidas por elipsometria (t_{on} = 19 nm - Tabela 3.1). Verifica-se que o pico do sinal SiN da amostra da Fase 2, que é uma estrutura que não sofreu recozimento após a implantação, é aproximadamente 19% maior do que o pico da amostra da Fase 3 (estrutura recozida após a implantação). Portanto, ocorreu uma perda do nitrogênio para o ambiente no processo de recozimento da estrutura.

A Tabela 3.7 apresenta uma comparação entre os resultados das análises SIMS das amostras DOa-F2, DOa-F3 e da simulação TRIM de implantações de íons N_2^+ em SiO₂ (Tabela 3.3a). Se o pico SiN da análise da Fase 2 corresponder a uma concentração máxima estimada pela simulação TRIM de $4.6 \times 10^{22}/\text{cm}^3$, o pico de SiN da Fase 3 corresponderá a $3.7 \times 10^{22}/\text{cm}^3$, o que resultará em uma concentração atômica relativa de nitrogênio de 56.5%. Comparando-se as medidas das amostras DOa/DOb Fases 2 e 3 (Figura 3.20 e Tabela 3.7) com as das amostras O1/ON1/ON2 Fases 2 e 3 (Figura 3.19 e Tabela 3.8), pode-se avaliar, pelos picos de SiN, que os recozimentos pós-implantação executados em 950°C por 20 min provocam a perda do nitrogênio de aproximadamente 20%.

Tabela 3.7- Comparação entre os resultados das análises SIMS das amostras DOa-F2, DOa-F3 e da simulação TRIM de implantações de íons N_2^+ em SiO₂ (Tabela 3.3a).

| AMOSTRA S | SIMS PICO/SiN [LOG (CONT.)] | TRIM CONC. MÁX. [(átomos de N)/cm ³] | CONC. RELATIVAS NITROGÊNIO/FILME [%] | PERDA DO NITROGÊNIO [%] |
|-----------|-----------------------------|--|--------------------------------------|-------------------------|
| DOa-F2 | 3.7 → ↓ | * 4.6×10^{22} → ↓ | 70 → ↓ | 0 ↓ |
| DOa-F3 | 3.0 → | 3.7×10^{22} → | 56.5 → | 19 |

* = valor estimado pela simulação TRIM; as flechas indicam regra de três simples.

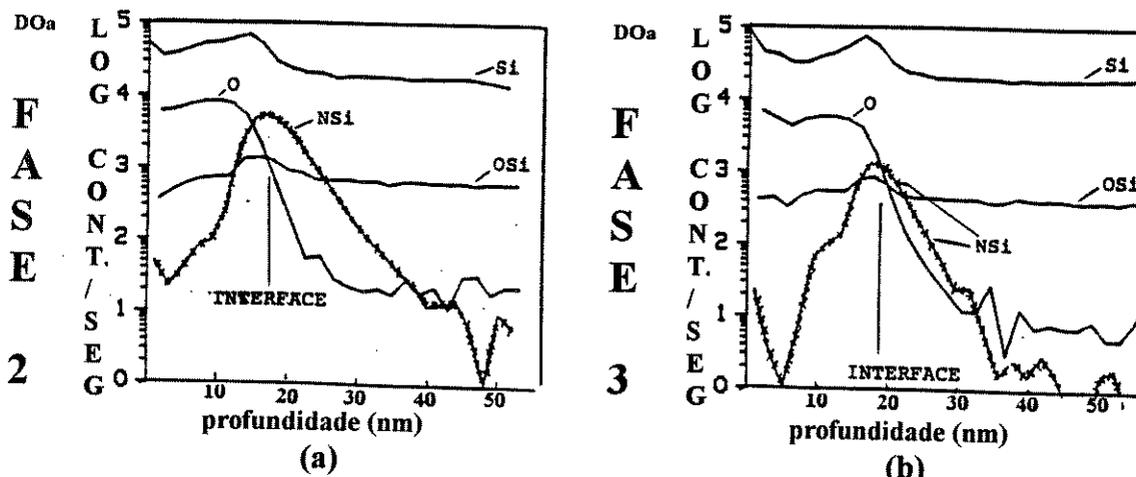


Figura 3.20- Análises SIMS das amostras DOa/DOb: (a) Fase II (estruturas oxidadas, recozidas e implantadas) e (b) Fase III (estruturas oxidadas, recozidas, implantadas e recozidas).

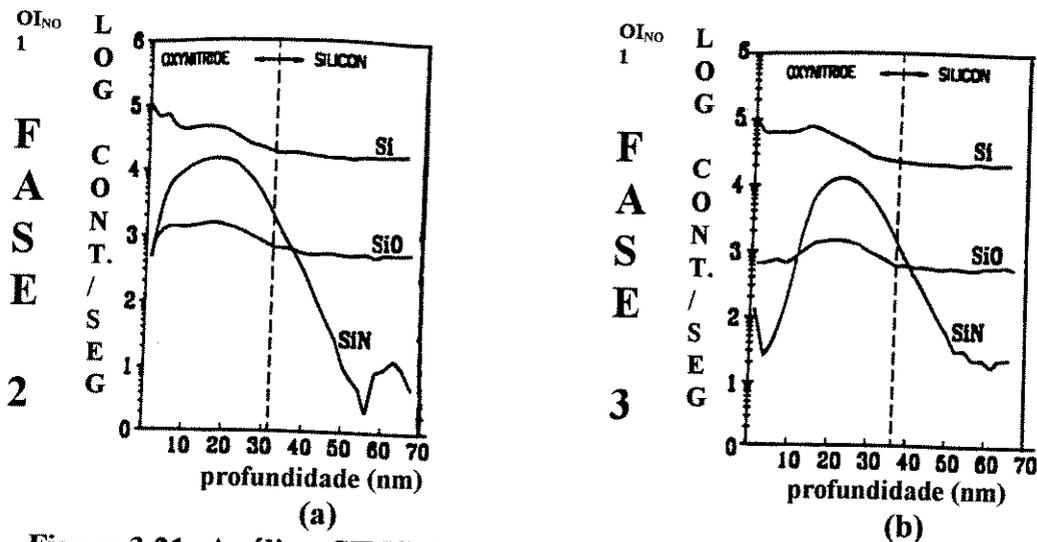


Figura 3.21- Análises SIMS das amostras OI_{NO1} : (a) Fase 2 (estruturas implantadas e recozidas) e (b) Fase 3 (estruturas implantadas, recozidas, oxidadas e recozidas).

As Figuras 3.21 (a) e (b) apresentam as medidas SIMS das amostras OI_{NO1} Fase 2 (estruturas implantadas e recozidas) e Fase 3 (estruturas implantadas, recozidas, oxidadas e recozidas) produzidas seguindo as seqüências dos Grupos IV e III, respectivamente, implantadas com íons NO^+ (dose = 2×10^{16} íons/cm² e $E = 10$ keV) e recozidas em $950^{\circ}C$ por 20 min. As crateras formadas tem uma profundidade de 67 nm (medidas por perfilometria). Das medidas concluiu-se que:

- As áreas sob os sinais SiN das Fases 2 e 3 diminuíram uma em relação à outra cerca de 32%, o que confirma a perda do nitrogênio nas etapas de oxidação e de recozimento em $950^{\circ}C$, para um tempo total de processos térmicos de 45 minutos.

- As proporções das intensidades dos sinais SiN e SiO (proporção $[SiN/SiO] \leq 1$) tendem a decrescer, pois o sinal SiO torna-se constante, enquanto que, o sinal SiN decresce a partir das profundidades de 32 nm e 37 nm para as Fases 2 e 3, respectivamente. Isto mostra que a remoção (“sputtering”) dos materiais alcançou a região entre o final do filme isolante e o início do semiconductor. Estes valores de profundidade foram definidos como as espessuras dos filmes de oxinitreto de silício.

- O valor de 32 nm para a amostra da Fase 2 representa uma espessura da camada implantada e recozida de aproximadamente $R_p + 4\Delta R_p$, sendo $R_p = 13.5$ nm e $\Delta R_p = 5.8$ nm estimados pela simulação TRIM para a implantação de N^+ em Si com energia de 4.6 keV.

Este resultado está de acordo com o descrito nas referências 8-9 e 10, que investigaram filmes de nitreto e oxinitreto produzidos por implantação de N^+ e N_2O^+ em substrato de Si com posterior recozimento, respectivamente.

O modelo LSS (Apêndice 2) estima que para $R_p + 4\Delta R_p$, a concentração torna-se desprezível e igual a $N(R_p + 4\Delta R_p) = N_{max}(R_p)/10^4$, o que caracteriza o final da camada amorfa implantada [12]. Este valor estimado da espessura somente foi observado para as camadas com concentrações do material implantado maiores que 10^{22} átomos/cm³ [8-10], que são da mesma ordem de grandeza da concentração de Si ($C_{Si} = 5 \times 10^{22}$ átomos/cm³) no substrato, o que permite deduzir que os íons implantados com doses altas ($> 10^{16}$ íons/cm²) e com energias baixas (< 10 keV) provocam uma maior superposição de danos na rede do alvo, formando

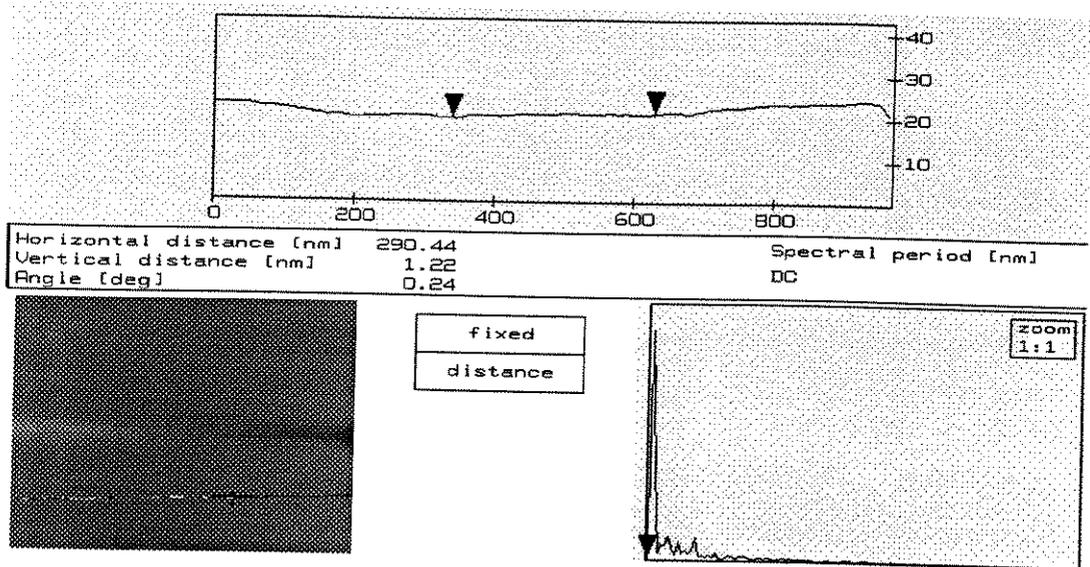


Figura 3.22 (a)- Medida AFM da rugosidade da superfície da amostra OI_{NO1}- F2; a figura superior mostra a vista lateral da superfície do filme e a inferior mostra a vista por cima.

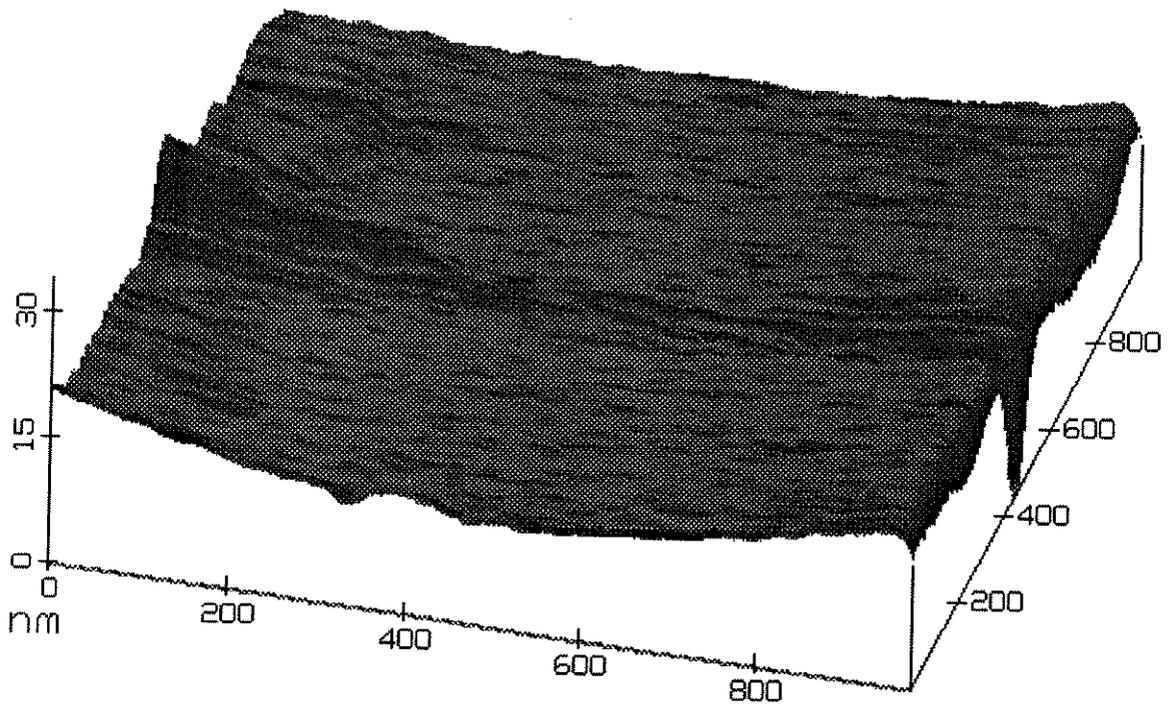


Figura 3.22 (b) - Medida AFM da rugosidade da superfície da amostra OI_{NO1}- F2; a figura mostra a estrutura tridimensional.

uma camada com espessura da ordem $R_p + 4\Delta R_p$. Para concentrações menores, a superposição de danos na rede do alvo é menor e a espessura da camada implantada torna-se da ordem de R_p . Isto é comprovado pelas medidas SIMS (Tabela 3.5) e elipsométricas (Tabela 3.1) das amostras N1/N2 implantadas com N_2^+ (energia de 5 keV e dose de $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$), que têm uma espessura do filme da ordem de 7nm, para uma concentração estimada pelo programa TRIM (Tabela 3.3b) de aproximadamente $2 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ e $R_p = 7 \text{ nm}$.

3.2.5- MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.

A Figura 3.22 mostra a medida de microscopia de força atômica da amostra OI_{NO1} - Fase 2, que foi implantada com íons NO^+ (dose = 2×10^{16} íons/ cm^2 e $E = 10 \text{ keV}$) e recozida em 950°C por 20 min. As figuras de vista superior (Figura 3.22(a)) e tridimensional (Figura 3.22(b)) mostram que a superfície apresenta uma rugosidade mínima.

3.3- CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.

3.3.1- MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA VERSUS TENSÃO.

A Tabela 3.8 apresenta os resultados das espessuras t_{on} , das concentrações efetiva de dopantes eletricamente ativos $N_{\text{A,D}}$ (A-para dopantes aceitadores de elétrons e D-para dopantes doadores de elétrons), das tensões de banda-plana V_{FB} e das densidades de cargas efetivas Q_0/q nos isolantes, obtidos por medidas C-V de capacitores fabricados com os filmes obtidos. Os capacitores com eletrodos superiores de alumínio tinham formatos quadrado, com 500 μm de lado, e circular, com 500 μm de diâmetro. Os eletrodos de base dos capacitores foram formados por deposição de Al, após a remoção dos óxidos crescidos nas costas dos substratos com soluções de $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$. Em cada amostra, foram fabricados 98 capacitores com estas dimensões, sendo que cerca de 40% foram medidos após cada etapa de sinterização dos contatos de Al. O tempo inicial do processo de sinterização variou entre 20 min e 30 min. Para a maior parte das amostras ocorreu o seguinte procedimento:

- Até um tempo total de sinterização de 40 ou 45 minutos, efetuava-se uma etapa de sinterização de 5 minutos, seguida de medidas C-V.

Com esta rotina de sinterização/medidas C-V foi possível estudar a relação entre o tempo de processamento (entre 20 minutos e 45 minutos) e o ambiente (de N_2 ou de $(N_2 + H_2O(v))$) de sinterização e as densidades de cargas efetivas Q_0/q nos oxinitretos e óxidos formados.

Na Tabela 3.8, os valores de tensão de banda-plana V_{FB} são correspondentes aos menores valores de densidade de cargas efetivas nos isolantes, que estão sublinhados e em negrito. As constantes dielétricas ϵ_{on} dos filmes de oxinitreto foram determinadas da seguinte forma [14]:

- Mede-se na curva C-V de alta frequência (1MHz) a capacitância máxima C_{max} sob condição de acumulação forte.

• Com a espessura do filme de oxinitreto determinada anteriormente por elipsometria ou pela profundidade da medida SIMS e com o emprego da fórmula de capacitância padrão para capacitores de placas paralelas, calcula-se a constante dielétrica relativa ϵ_{on} .

As espessuras de alguns filmes de oxinitreto não foram determinadas experimentalmente. Nestes casos, para calcular os parâmetros t_{on} , $N_{A,D}$, V_{FB} e Q_o/q determinados através das medidas C-V pelo método recursivo (Apêndice A, item A.4.1.1), assumiu-se que os filmes tinham uma constante dielétrica $\epsilon_{on} = 4$. Este valor corresponde à constante dielétrica de filmes de oxinitreto com baixa concentração de nitrogênio [14].

Para as constantes dielétricas ϵ_{on} entre 3.82 (óxido de silício térmico) e 7.5 (nitreto de silício térmico), os resultados dos parâmetros $N_{A,D}$, V_{FB} e Q_o/q apresentaram uma variação < 1%. O único parâmetro afetado é a espessura t_{on} determinada pelas medidas C-V, que pode apresentar um erro > 20 %; como no caso da amostra OI_{NO1}-Fase 3 que, para $\epsilon_{on} = 4$, apresenta uma espessura de $t_{on} = 27$ nm; pela profundidade da medida SIMS, a espessura estimada foi de $t_{on} = 37$ nm. Por outro lado, a espessura t_{on} determinada com $\epsilon_{on} = 4$ permite avaliar se o capacitor medido tem filmes ultra-finos ($t_{on} < 10$ nm) ou finos ($10 < t_{on} < 40$ nm).

Tabela 3.8- Parâmetros t_{on} , $N_{A,D}$, V_{FB} e Q_o/q determinados por medidas C-V dos filmes de oxinitreto e de óxido de controle. O tempo de sinterização de contatos de Al variou entre 20 e 45 minutos. Os valores de V_{FB} são correspondentes aos menores valores de Q_o/q , que estão em negrito e sublinhados.

| AMOSTRAS | G | L | t_{on} MEDIDO [nm] | ϵ_{on} | t_{on} C-V [nm] | N_D [$10^{15}/cm^3$] | V_{FB} [V] | DENSIDADE/CARGAS EFETIVAS Q_o/q [$10^{11}/cm^2$] tempo/sinterização [min] | | | | | |
|--|-----|----|----------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------|--|------------|------------|------------|------------|------------|
| | | | | | | | | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 |
| LO1A/LO2B | I | 5 | 45.5 ^E | 3.82 | 46.1 | 1 | -2.2 | - | 9.2 | 9.6 | 10 | 4.8 | 5.3 |
| LON1/LON2 | II | 5 | 46.7 ^E | 3.87 | 46.7 | 1 | -1.0 | - | 8.5 | 6.1 | 2.3 | 2.4 | 0.7 |
| LN1/LN2 | III | 5 | 45.3 ^E | 3.89 | 45.3 | 1 | -0.7 | - | 3.7 | 2.1 | 5.2 | 0.8 | 2.3 |
| L3/L4 | I | 6 | 18.7 ^E | 3.82 | 18.4 | 2 | -0.81 | - | 3.9 | 2.3 | 0.7 | 2.4 | |
| L2/L5 | II | 6 | 27.6 ^{E,S} | 4.08 | 27.6 | 2 | -0.87 | - | 0.7 | 4.3 | 3.8 | 2.7 | |
| N1/N2 | III | 6 | 6.7 ^{E,S} | 4.39 | 6.7 | 2 | -0.87 | - | 2.8 | 2.6 | 2.1 | 0.4 | |
| O2A/O2B | I | 7 | 15.8 ^E | 3.82 | 16.6 | 1 | -0.86 | 1.2 | 1.0 | 0.7 | - | - | - |
| O1/ON1/ON2 | II | 7 | 22.0 ^{E,S} | 4.15 | 22.0 | 1 | -0.86 | 3.1 | 1.4 | 0.6 | - | - | - |
| OT1A/OT1B | I | 8 | 13.7 ^E | 3.82 | 13.8 | 1 | -0.90 | 6.7 | 8.0 | 0.8 | - | - | - |
| OT2/OTN1/OTN2 | II | 8 | 20.0 ^E | 4.25 | 19.6 | 2 | -1.0 | 5.2 | 2.9 | 1.0 | - | - | - |
| DOc/DOd | I | 9 | 15.6 ^E | 3.82 | 22.0 | 4 | -0.93 | - | - | 1.2 | 0.8 | 0.7 | 2.7 |
| OI _{NO1} F3 | III | 9 | 37.0 ^S | 5.52 | 37.0 | 1 | -0.84 | - | 0.8 | 0.7 | 0.9 | 0.7 | 1.1 |
| DOiC/DOId F3 | III | 9 | 8.7 ^E | 4 | 20.6 | 4 | -1.0 | 25 | 6.3 | 7.4 | 9.8 | 2.5 | 1.0 |
| DOa/DOb-F3 | II | 9 | 19.5 ^{E,S} | 4.85 | 19.5 | 2 | -3.2 | - | - | 20 | 28 | 16 | - |
| N3/N4 | III | 10 | 9.7 ^E | 4 | 20.8 | 1 | -3.5 | - | - | 40 | 35 | 24 | - |
| O _{NO3} /O _{NO4} -F3 | II | 10 | 19.7 ^E | 4 | 32.0 | 1 | -5.8 | - | - | 44 | 34 | 50 | - |
| I _{NO3} /I _{NO4} | II | 10 | 12.0 ^E | 5.52 | 34.0 | 1 | -0.94 | - | - | 9.3 | 2.5 | 0.5 | - |
| IO _{NO2} /I _{NO2} | IV | 10 | 32.0 ^S | 4.56 | 32.0 | 1 | -0.95 | - | - | 3.1 | 0.7 | 2.6 | - |
| O ₇ /IO _{NO} | I | 11 | 12.9 ^E | 3.82 | 22.0 | 0.4 | -0.60 | - | - | 1.9 | 6.0 | 5.4 | - |
| O _{NOA} /O _{NOB} | II | 11 | 15.5 ^E | 4 | 27.7 | 0.4 | -4.7 | - | - | 12 | 10 | 11 | - |
| ION2/O ₆ | I | 11 | 18.0 ^E | 3.82 | 24.0 | 0.4 | -0.7 | - | - | 2.2 | 2.0 | 1.1 | - |
| IO3/IO _{NO8} | III | 11 | 18.0 ^E | 4 | 24.3 | 2.0 | -0.95 | - | - | 3.4 | 2.1 | 0.6 | - |

E= medidas de espessura executadas por elipsometria; S= medidas de profundidade determinadas por perfilometria das análises SIMS.

A Figura 3.23 mostra as características C-V das amostras LO1A (óxido de controle), LON1 (estrutura oxidada, recozida, implantada e recozida) e LN1 (estrutura implantada, recozida, oxidada e recozida) do lote 5. As amostras LON1 e LN1 foram implantadas com íons

N_2^+ , $E= 5.7$ keV e $d=1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$. Na Tabela 3.8 são mostrados os resultados das medidas. As constantes dielétricas dos filmes de oxinitreto foram $\epsilon_{LON1} = 3.87$ e $\epsilon_{LN1} = 3.89$. Estes valores, comparados à constante dielétrica $\epsilon_{LO1A} = 3.82$ do óxido térmico, mostram que os filmes de oxinitreto têm concentrações de nitrogênio $> 1\%$. Os valores de tensão de banda-plana $V_{FBLO1A} = -2.2$ V, $V_{FBLON1} = -1.0$ V e $V_{FBLN1} = -0.7$ V correspondem aos menores valores das densidades médias de cargas efetivas $Q_{oLO1A}/q = 4.8 \times 10^{11}/\text{cm}^2$, $Q_{oLON1}/q = 7 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ e $Q_{oLN1}/q = 8 \times 10^{10}/\text{cm}^2$. Estes valores de Q_o/q foram obtidos para tempos de sinterização $\tau_{LO1A} = 40$ min, $\tau_{LON1} = 45$ min e $\tau_{LN1} = 40$ min. A sinterização foi feita em N_2 , nos 30 minutos iniciais, e em $N_2 + H_2O(v)$, nos minutos restantes. Estes resultados indicam que:

- Houve uma satisfatória e significativa queda nas densidades de cargas efetivas nas estruturas com oxinitreto (LON1 e LN1) em relação à estrutura com óxido de controle para tempos de sinterização ≥ 40 min, devido à utilização do ambiente de $N_2 + H_2O(v)$ na etapas de sinterização. A presença do vapor d'água carrega o ambiente de sinterização com hidrogênio, que neutraliza as cargas de superfície que surgem nos óxidos e oxinitretos devido à exposição de radiação ionizante nas etapas de evaporação por feixe de elétrons, de implantação de íons e de fotolitografia. Além disso, os recozimentos das estruturas isolante/semicondutor em baixas temperaturas (aproximadamente 400°C) possibilitam a redução de cargas capturadas na interface, que podem surgir nos óxidos e oxinitretos nas etapas de implantação de íons [15].

- Ocorreu a contaminação por impurezas como o íon Na^+ provenientes do forno de oxidação, devido à alta densidade de cargas apresentada pelo óxido de controle. Na época em que foram produzidas estas amostras, não estava instalada a linha secundária de gases $O_2 + TCE$ (tricloroetileno) no forno de oxidação. Com isso, não era possível executar a etapa de limpeza *in-situ* do tubo de quartzo antes das etapas de oxidação e de recozimento térmico. Nesta etapa de limpeza mantém-se um fluxo laminar de O_2 de 1l/min na linha principal e de $O_2 + 1\%$ TCE na linha secundária, por pelo menos 30 minutos a uma temperatura de 1100°C . O cloro introduzido no ambiente de processo em temperaturas $>1000^\circ\text{C}$ reage com os íons alcalinos, principalmente o íon sódio, presentes nas paredes do tubo de quartzo. Isto limpa *in-situ* as paredes do tubo de quartzo, reduzindo as cargas móveis (que são formadas, principalmente, por íons alcalinos) dos óxidos e dos oxinitretos de silício produzidos.

As medidas demonstram que, apesar da contaminação ocorrida nos ambientes de oxidação e/ou recozimento, a presença de uma baixíssima concentração de nitrogênio nos filmes dificulta a movimentação de impurezas e possibilita a formação de filmes de alta qualidade.

A Figura 3.24 mostra as características C-V das amostras L4 (óxido de controle), L5 (estrutura oxidada, recozida, implantada e recozida) e N2 (estrutura implantada, recozida, oxidada e recozida) do lote 6. As amostras L5 e N2 foram implantadas com íons N_2^+ , $E= 5.6$ keV e $d=1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$. Na Tabela 3.8 são mostradas os resultados das medidas. As constantes dielétricas dos filmes de oxinitreto foram $\epsilon_{L5} = 4.08$ e $\epsilon_{N2} = 4.39$. Estes valores, comparados à constante dielétrica $\epsilon_{L4} = 3.82$ do óxido térmico, indicam a formação dos filmes de oxinitreto. Os valores de tensão de banda-plana $V_{FBL4} = -0.81$ V, $V_{FBL5} = -0.87$ V e $V_{FBN2} = -0.87$ V correspondem aos menores valores das densidades médias de cargas efetivas $Q_{oL4}/q = 7 \times 10^{10}/\text{cm}^2$, $Q_{oL5}/q = 7 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ e $Q_{oN2}/q = 4 \times 10^{10}/\text{cm}^2$. Estes valores de Q_o/q foram obtidos para tempos de sinterização $\tau_{L4A} = 40$ min, $\tau_{L5} = 30$ min e $\tau_{N2} = 45$ min. A sinterização foi feita em ambiente de N_2 (1l/min) + $H_2O(v)$. Estes resultados indicam que:

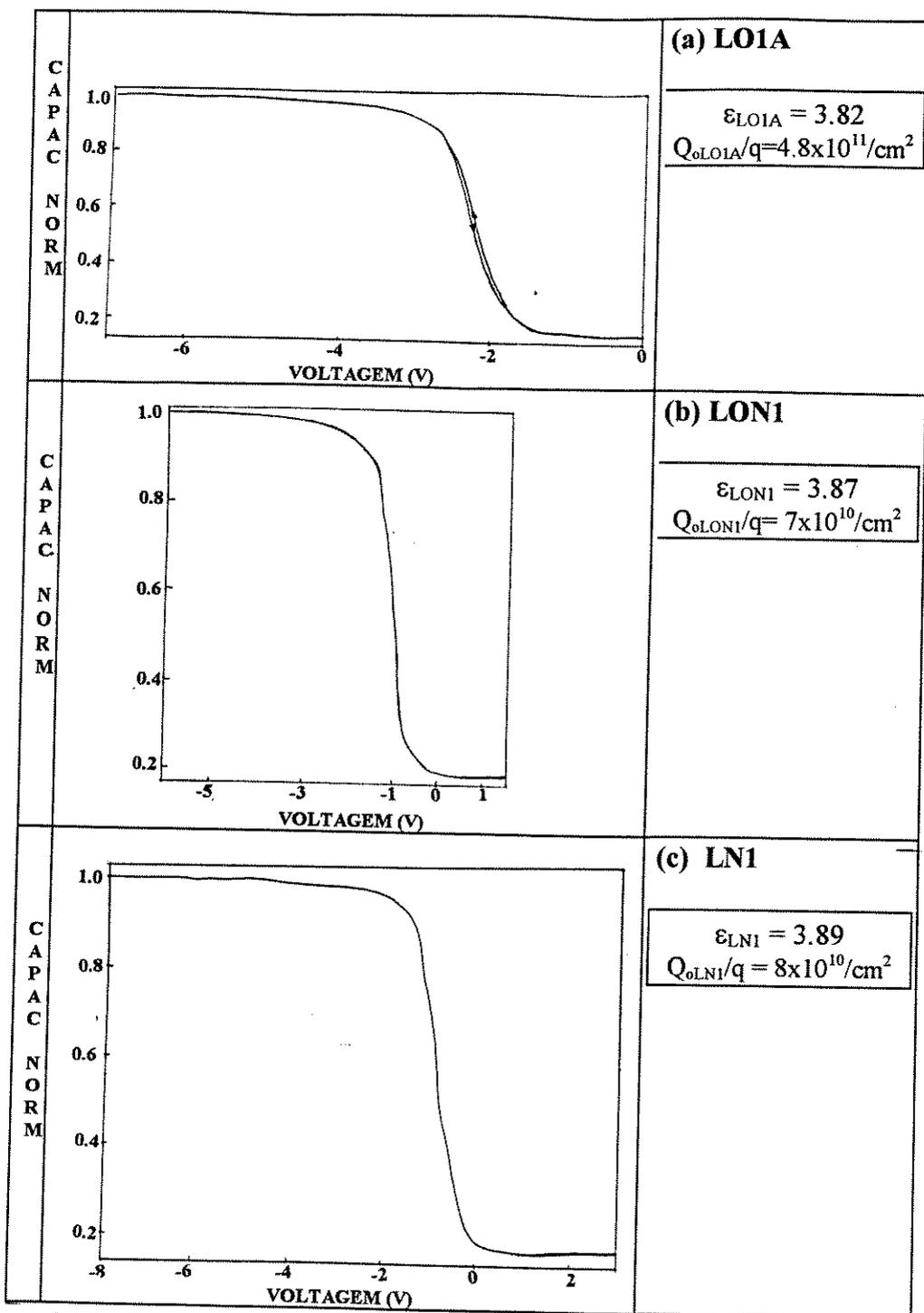


Figura 3.23- Curvas C-V das amostras: (a) LO1A (óxido de controle), (b) LON1⁻ (estrutura oxidada, recozida, implantada e recozida) e (c) LN1 (estrutura implantada, recozida, oxidada e recozida).

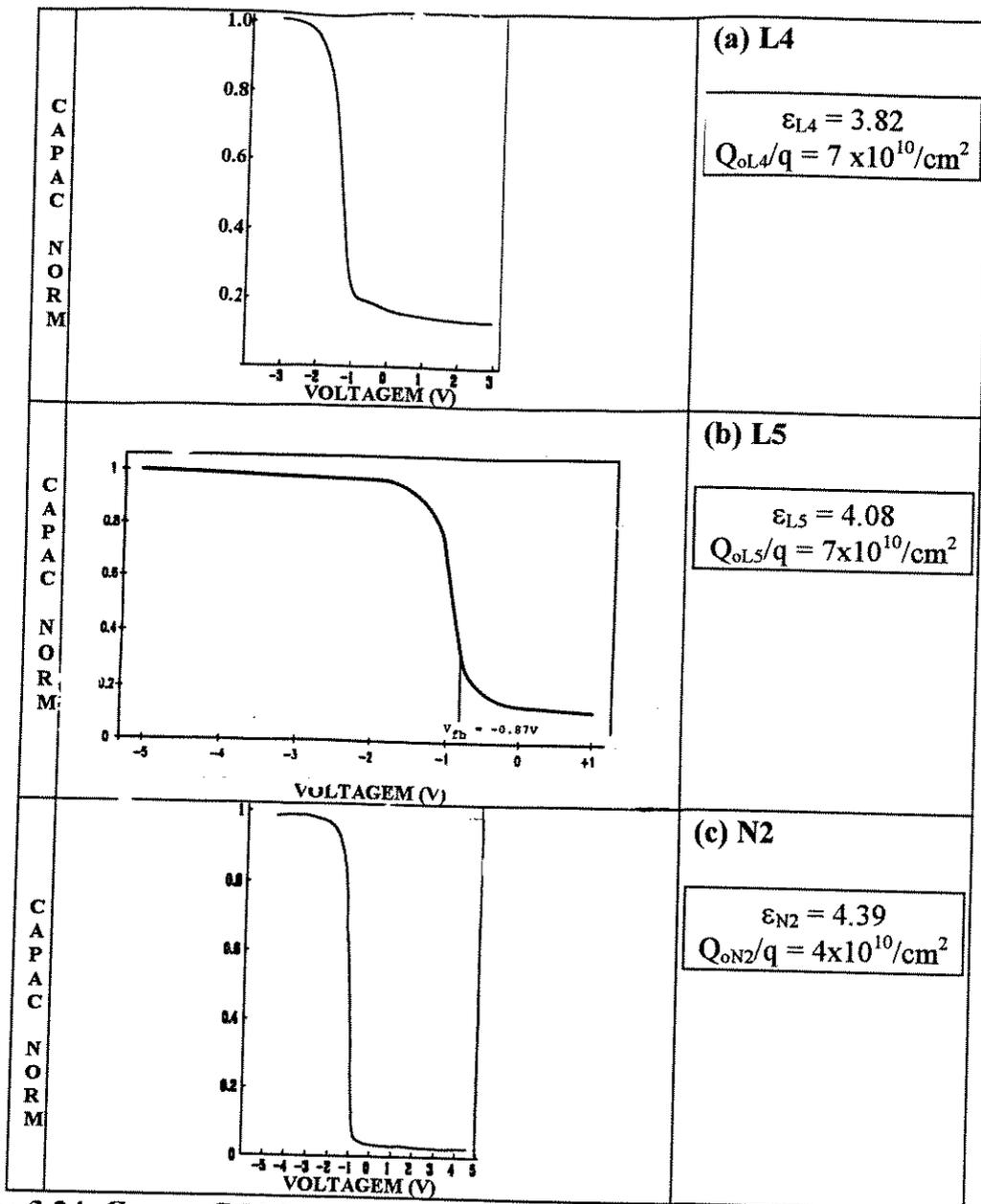


Figura 3.24- Curvas C-V das amostras: (a) L4 (óxido de controle), (b) L5 (estrutura oxidada, recozida, implantada e recozida) e (c) N2 (estrutura implantada, recozida, oxidada e recozida).

- Houve uma satisfatória queda nas densidades de cargas efetivas nas estruturas com oxinitreto N2 em relação à estrutura com óxido de controle (amostra L4) para tempos de sinterização ≥ 40 min.

- Ocorreu uma significativa queda nas densidades de cargas efetivas nas estruturas com oxinitreto L5 em relação à estrutura com óxido de controle (amostra L4) para tempos de sinterização = 30 min.

Os filmes de oxinitreto de silício das estruturas N2 e L5 produzidos neste lote 6 apresentam altíssima qualidade, com espessuras de 7 nm e 27 nm, constantes dielétricas de 4.08 e 4.39 e baixíssimas densidades de cargas de $4 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ e $7 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ [16-17].

A Figura 3.25 mostram as características C-V das amostras O2B (óxido de controle), ON1/ON2 (estruturas oxidada, recozida, implantada e recozida) do lote 7. As amostras ON1/ON2 foram implantadas com íons N_2^+ , $E = 5.2 \text{ keV}$ e $d = 1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$. Na Tabela 3.8 são mostradas os resultados das medidas. As constantes dielétricas obtidas para os filmes de oxinitreto foram $\epsilon_{ON1} = \epsilon_{ON2} = 4.15$. Estes valores, se comparados à constante dielétrica, $\epsilon_{O2A} = 3.82$, do óxido térmico, indicam a formação dos filmes de oxinitreto. Os valores de tensão de banda-plana $V_{FBO2A} = -0.86 \text{ V}$ e $V_{FBON1} = V_{FBON2} = -0.86 \text{ V}$ correspondem aos menores valores das densidades médias de cargas efetivas $Q_{oO2A}/q = 7 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ e $Q_{oON1}/q = Q_{oON2}/q = 6 \times 10^{10} / \text{cm}^2$. Estes valores de Q_o/q foram obtidos para tempos de sinterização de 30 min. A sinterização foi feita em ambiente de $N_2 (11/\text{min}) + H_2O(v)$. Estes resultados indicam que:

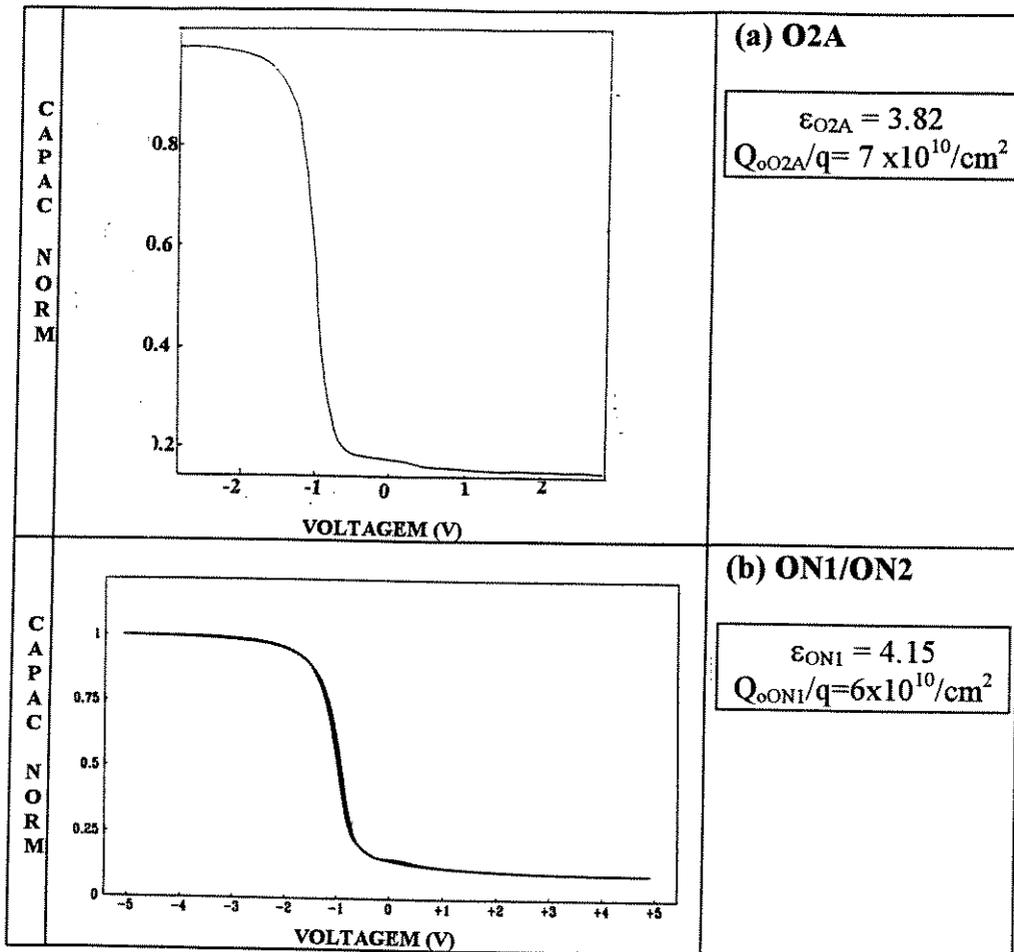


Figura 3.25- Curvas C-V das amostras: (a) O2A (óxido de controle) e (b) ON1/ON2 (estrutura oxidada, recozida, implantada e recozida).

- Houve um satisfatório controle das cargas efetivas nas estruturas com óxido de controle e com oxinitreto.

Os filmes de oxinitreto de silício das estruturas ON1 e ON2 produzidos neste lote 7 apresentam altíssimas qualidades como espessuras de 22 nm, constantes dielétricas de 4.15 e densidades de cargas de $6 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ [18].

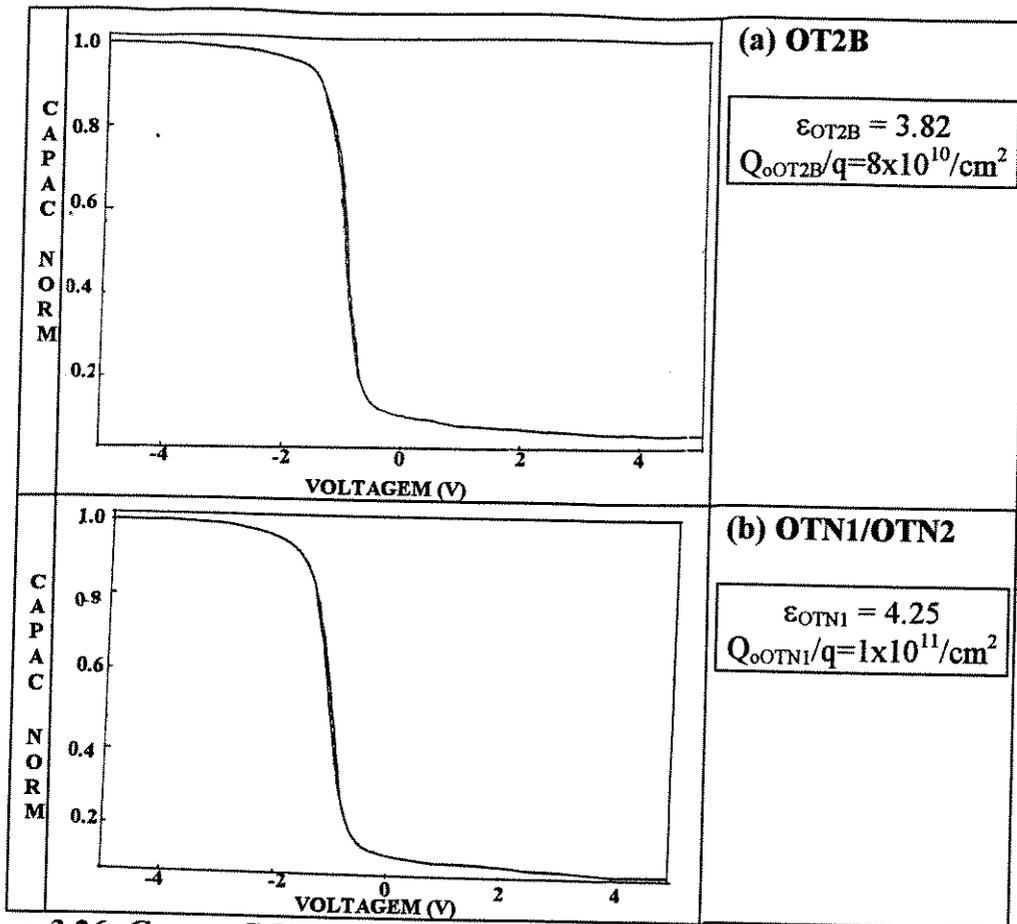


Figura 3.26- Curvas C-V das amostras: (a) OT2A (óxido de controle) e (b) OTN1 (estrutura oxidada, recozida, implantada e recozida).

A Figura 3.26 mostram as características C-V das amostras OT2B (óxido de controle), OTN1/OTN2 (estruturas oxidada, recozida, implantada e recozida) do lote 8. Os óxidos deste lote foram crescidos termicamente em 950°C por 5 minutos em ambiente de $\text{O}_2 + 1\% \text{TCE}$. Esta experiência foi executada para se comparar os oxinitretos crescidos em ambientes oxidantes com ou sem cloro. É conhecido pela literatura que óxidos crescidos em ambiente oxidante com cloro, para temperaturas $T > 1000^{\circ}\text{C}$, têm melhor qualidade do que os filmes crescidos em ambiente sem cloro. Para temperaturas $T < 1000^{\circ}\text{C}$, o cloro presente no ambiente diminui a qualidade do filme [20]. As amostras OTN1/OTN2 foram implantadas com íons N_2^+ , $E = 5.2 \text{ keV}$ e $d = 1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$. Na Tabela 3.8 são mostrados os resultados das medidas. As constantes dielétricas obtidas para os filmes de oxinitreto foram $\epsilon_{\text{OTN1}} = \epsilon_{\text{OTN2}} = 4.25$. Estes valores, se comparados à constante dielétrica, $\epsilon_{\text{OT2B}} = 3.82$, do óxido térmico indicam a formação dos filmes de oxinitreto. Os valores de tensão de banda-plana $V_{\text{FBOT2B}} = -0.90 \text{ V}$ e $V_{\text{FBOTN1}} = V_{\text{FBOTN2}} = -1.0 \text{ V}$ correspondem aos menores valores das densidades médias de cargas efetivas $Q_{0\text{OT2B}}/q = 8 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ e $Q_{0\text{OTN1}}/q = Q_{0\text{OTN2}}/q = 1 \times 10^{11} / \text{cm}^2$. Estes valores de Q_0/q foram obtidos para tempos de sinterização de 30 min. A sinterização foi feita em ambiente de $\text{N}_2 (11/\text{min}) + \text{H}_2\text{O}(v)$. Estes resultados indicam que:

- Houve um satisfatório controle das cargas efetivas nas estruturas com óxido de controle, mas nas estruturas com oxinitreto as densidades de cargas estão um pouco altas.

Os filmes de oxinitreto de silício das estruturas OTN1 e OTN2 produzidos neste lote 8 apresentam boa qualidade com espessura de 20 nm e constante dielétrica de 4.25, mas apresentam alta densidade de cargas de $1 \times 10^{11}/\text{cm}^2$. Além disso, os óxidos de controle deste lote 8 apresentam maior densidade de carga do que os óxidos do lote 7 que foram crescidos em ambientes oxidantes sem cloro.

A Figura 3.27 mostra as características C-V das amostras DOD (óxido de controle), OI_{NO1}-F3 (estrutura implantada com NO⁺, recozida, oxidada e recozida), DOIc-F3 (estrutura implantada com N₂⁺, recozida, oxidada e recozida) e DOa-F3 (estrutura oxidada, recozida, implantada com N₂⁺ e recozida) do lote 9. As amostras OI_{NO1}-F3 foram implantadas com íons NO⁺, E= 10 keV e $d=2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$. As amostras DOIc-F3 e DOa-F3 foram implantadas com íons N₂⁺, E= 5.2 keV e $d=2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$. Na Tabela 3.8 são mostrados os resultados das medidas. As constantes dielétricas obtidas para os filmes de oxinitreto foram $\epsilon_{\text{DOD}} = 3.82$, $\epsilon_{\text{OI}_{\text{NO1}}} = 5.52$, $\epsilon_{\text{DOIc}} = 4$ e $\epsilon_{\text{DOa}} = 4.85$. Estes valores, se comparados à $\epsilon_{\text{DOD}} = 3.82$ (óxido térmico) indicam a formação dos filmes de oxinitreto. Os valores de tensão de banda-plana $V_{\text{FBDOd}} = -0.93$ V, $V_{\text{FBOINO1}} = -0.84$ V, $V_{\text{FBDOIc}} = -1.0$ V e $V_{\text{FBDOa}} = -3.2$ V correspondem aos menores valores das densidades médias de cargas efetivas $Q_{\text{oDOD}}/q = 7 \times 10^{10}/\text{cm}^2$, $Q_{\text{oINO1}}/q = 7 \times 10^{10}/\text{cm}^2$, $Q_{\text{oDOIc}}/q = 1 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ e $Q_{\text{oDOa}}/q = 1.6 \times 10^{12}/\text{cm}^2$. Estes valores de Q_o/q foram obtidos para tempos de sinterização $\tau_{\text{DOD}} = \tau_{\text{INO1}} = \tau_{\text{DOa}} = 40$ min e $\tau_{\text{DOIc}} = 45$ min. A sinterização foi feita em ambiente de N₂ (1l/min) + H₂O(v). Estes resultados indicam que:

- Houve um satisfatório controle das densidades de cargas efetivas nas estruturas OI_{NO1} com oxinitreto, formados por implantação de NO⁺ com posterior oxidação, com tempos de sinterização entre 25 min e 40 min [7].

- Ocorreu um significativo aumento nas densidades de cargas efetivas nas estruturas DOIc e DOa com oxinitreto formados com implantação de N₂⁺ ($d = 2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$) em relação à estrutura com óxido de controle (amostra DOD) para tempos de sinterização ≤ 40 min. As amostras DOIc (estrutura implantada com N₂⁺ ($d = 2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$), recozida, oxidada e recozida) têm na interface isolante-semicondutor uma concentração de nitrogênio (> 10 %). As amostras DOa-F3 com óxidos nitretados por implantação de N₂⁺, além da alta concentração de nitrogênio na interface (identificado pelas análises SIMS), têm filmes que não foram suficientemente reestruturados pelo recozimento térmico. A alta concentração de nitrogênio (> 10 %) no filme de oxinitreto e a reestruturação incompleta do oxinitreto podem causar aumento das cargas capturadas no óxido e na interface, deteriorando a qualidade dielétrica do filme [7,18].

Os filmes de oxinitreto de silício das estruturas OI_{NO1} produzidos neste lote 9 apresentam altíssima qualidade, com espessura de 37 nm, constante dielétrica de 5.52 e baixíssima densidade de carga de $7 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ [7]. Os filmes das estruturas DOa apresentaram um constante dielétrica relativa de $\epsilon_{\text{DOa}} = 4.85$, mas altíssima densidade de carga de $1.6 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ [18].

A Figura 3.28 mostra as características C-V das amostras N4 (estrutura implantada com N₂⁺, recozida, oxidada e recozida), O_{NO3}-F3 (estrutura oxidada, recozida, implantada com NO⁺ e recozida), I_{NO4} (estrutura implantada com NO⁺, recozida, oxidada e recozida) e IO_{NO2} (estrutura implantada com NO⁺ e recozida) do lote 10. As amostras O_{NO3}-F3, I_{NO4} e IO_{NO2} foram implantadas com íons NO⁺, E= 10 keV e $d=2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$. As amostras N4 foram implantadas com íons N₂⁺, E= 5.2 keV e $d=2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$. Na Tabela 3.8 são mostradas os resultados das medidas. As constantes dielétricas obtidas para os filmes de oxinitreto foram

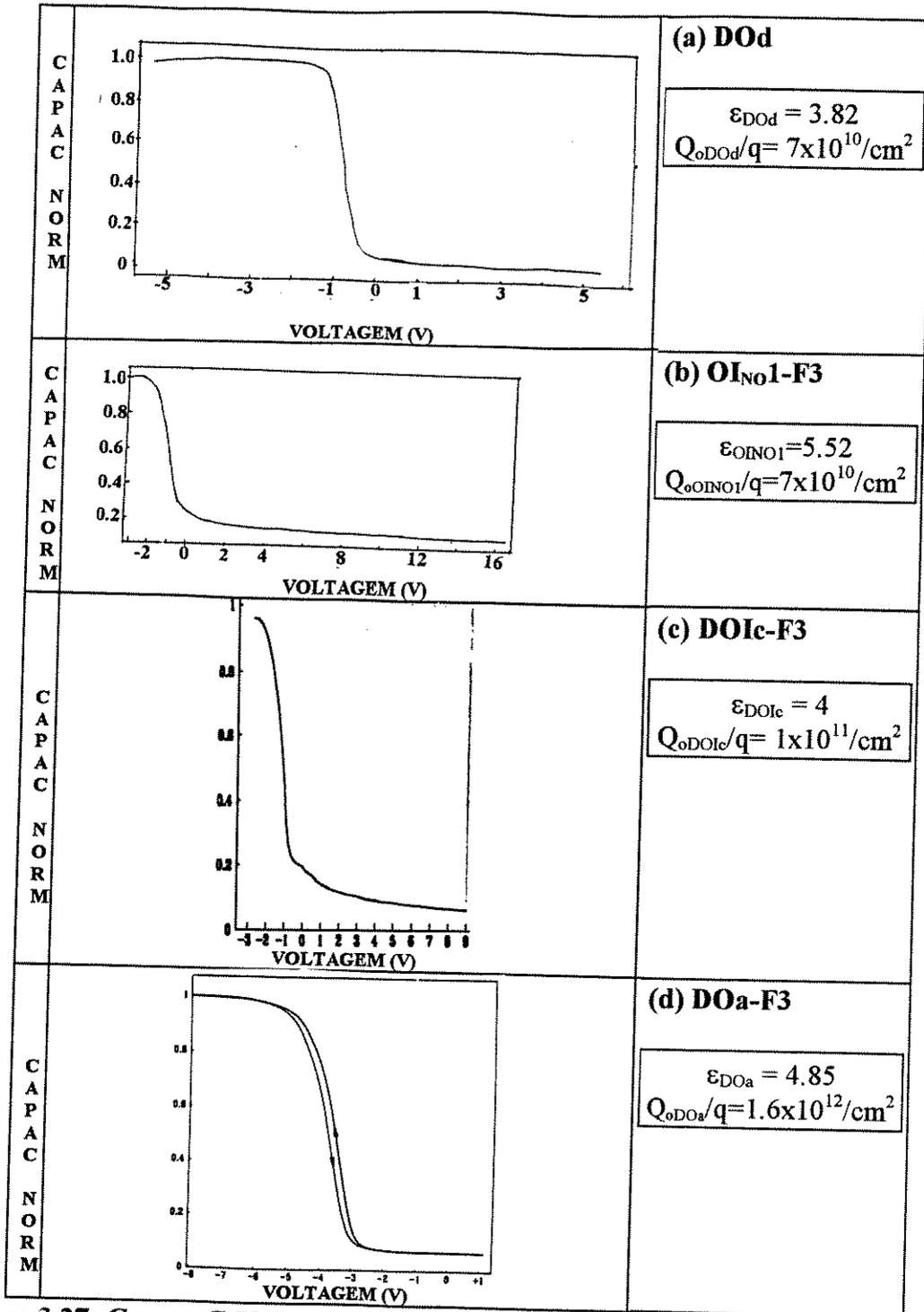


Figura 3.27- Curvas C-V das amostras: (a) D0d (óxido de controle), (b) OI_{N01}-F3 (estrutura implantada com NO⁺, recozida, oxidada e recozida), (c) DOIc-F3 (estrutura implantada com N₂⁺, recozida, oxidada e recozida) e (d) DOa-F3 (estrutura oxidada, recozida, implantada com N₂⁺ e recozida).

$\epsilon_{N4} = \epsilon_{ON03} = 4$, $\epsilon_{INO4} = 5.52$ e $\epsilon_{ION02} = 4.56$. Os valores de tensão de banda-plana $V_{FBN4} = -3.5$ V, $V_{FBON03} = -5.8$ V, $V_{FBINO4} = -0.94$ V e $V_{FBION02} = -0.95$ V correspondem aos menores valores das densidades médias de cargas efetivas $Q_{oN4}/q = 2.4 \times 10^{12}/\text{cm}^2$, $Q_{oON03}/q = 3.4 \times 10^{12}/\text{cm}^2$,

$Q_{oINO4}/q = 5 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ e $Q_{oIONO2}/q = 7 \times 10^{10}/\text{cm}^2$. Estes valores de Q_o/q foram obtidos para tempos de sinterização $\tau_{ONO3} = \tau_{IONO2} = 35$ min e $\tau_{N4} = \tau_{INO4} = 40$ min. A sinterização foi feita em ambiente de N_2 (1l/min) + $H_2O(v)$. Estes resultados indicam que:

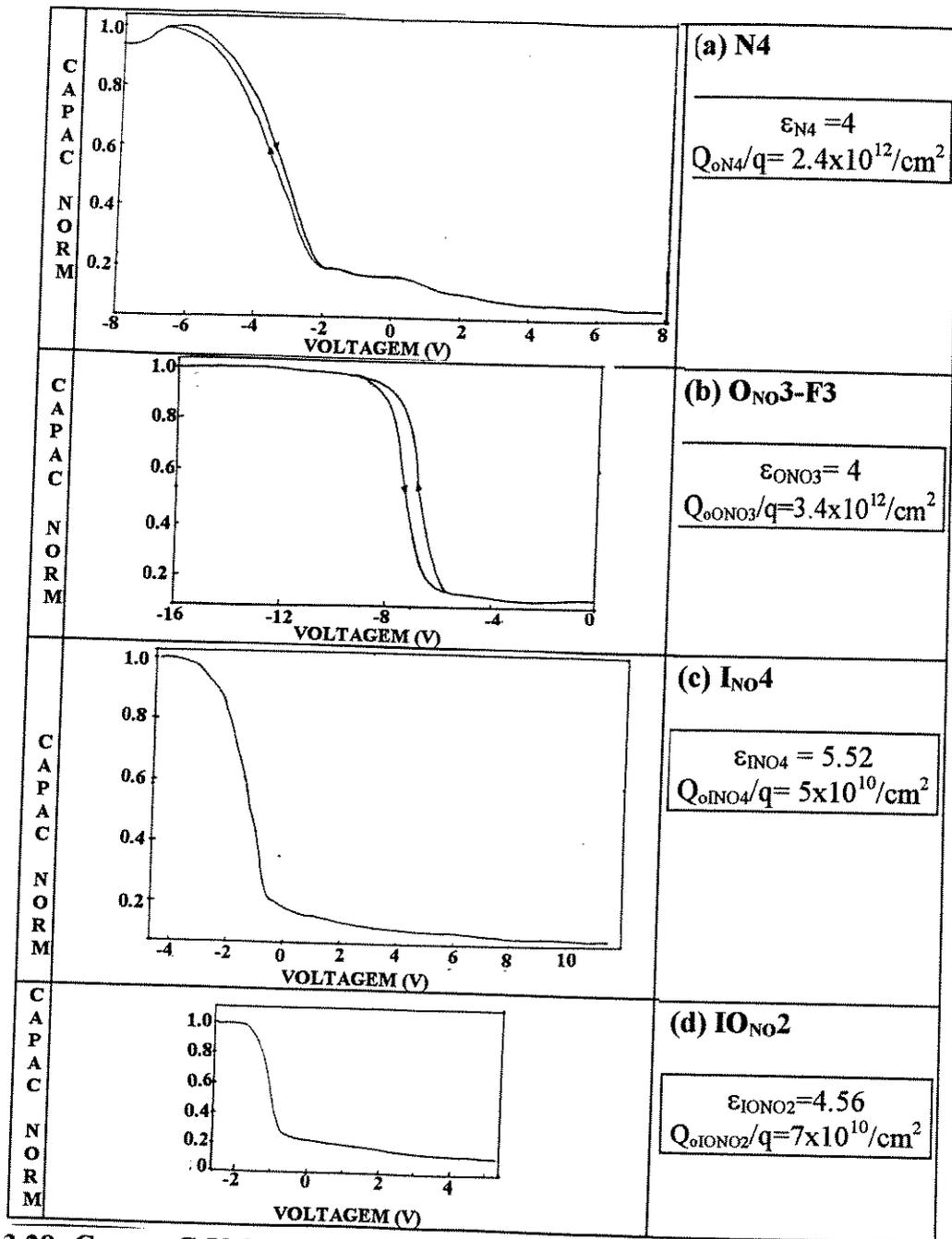


Figura 3.28- Curvas C-V das amostras: (a) N4 (estrutura implantada com N_2^+ , recozida, oxidada e recozida), (b) ONO3-F3 (estrutura oxidada, recozida, implantada com NO^+ e recozida), (c) INO4 (estrutura implantada com NO^+ , recozida, oxidada e recozida) e (d) IONO2 (estrutura implantada com NO^+ e recozida).

- Houve um satisfatório controle das densidades de cargas efetivas nas estruturas IO_{NO2} e I_{NO4}, com oxinitretos formados por implantação de NO⁺ ($d = 2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$) sem e com posterior oxidação, para tempos de sinterização de 35 min e 40 min, respectivamente.

- Ocorreram altíssimas densidades de cargas efetivas nas estruturas N4 e O_{NO3} nos oxinitretos formados por implantação de N₂⁺ ($d = 2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$) e por implantação de NO⁺ ($d = 2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$) para tempos de sinterização entre 30 min e 40 min. As amostras N4 (estrutura implantada com N₂⁺ ($d = 2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$), recozida, oxidada e recozida) têm na interface isolante-semicondutor uma alta concentração de nitrogênio (> 10 %). As amostras O_{NO3} com óxidos nitretados por implantação de NO⁺ têm altas concentrações de nitrogênio e oxigênio implantados na estrutura SiO₂/Si (estimadas pela simulação TRIM), o que pode causar, após o recozimento térmico, ligações insaturadas Si-O e Si-N pela reestruturação incompleta da camada. A alta concentração de nitrogênio (> 10 %) no filme de oxinitreto e a reestruturação incompleta do óxido implantado podem causar aumento das cargas capturadas no óxido e na interface, deteriorando a qualidade dielétrica do filme [7,18].

Os filmes de oxinitreto de silício das estruturas IO_{NO2} e I_{NO4} produzidos neste lote 10 apresentam altíssima qualidade, com espessuras de 32 nm e 34 nm, constantes dielétricas de 4.56 e 5.52 e baixíssimas densidades de cargas de $7 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ e $5 \times 10^{10}/\text{cm}^2$, respectivamente [7].

Das características C-V (Figuras 3.26) das amostras OI_{NO1}-F3 (estrutura implantada com NO⁺, recozida, oxidada e recozida), DOIc-F3 (estrutura implantada com N₂⁺, recozida, oxidada e recozida) e DOa-F3 (estrutura oxidada, recozida, implantada com N₂⁺ e recozida) do lote 9, das características C-V (Figuras 3.27) das amostras N4 (estrutura implantada com N₂⁺, recozida, oxidada e recozida), O_{NO3}-F3 (estrutura oxidada, recozida, implantada com NO⁺ e recozida), I_{NO4} (estrutura implantada com NO⁺, recozida, oxidada e recozida) e IO_{NO2} (estrutura implantada com NO⁺ e recozida) do lote 10, e dos resultados mostrados na Tabela 3.8, pode-se concluir que:

- As amostras DOIc-F3 e N4 com estrutura implantada com N₂⁺ ($E=5.2$ keV e $d = 2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$), recozida, oxidada e recozida apresentam densidades de cargas $> 1 \times 10^{11}/\text{cm}^2$. Isto ocorre pois, a alta concentração de nitrogênio $C_N = 5.3 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ (estimada pela simulação TRIM) implantado no substrato de Si produz regiões com nitreto de silício estequiométrico nas estruturas implantadas e recozidas. A concentração C_N provavelmente ultrapassou a dose crítica de amorfização do substrato (Apêndice B). Portanto, não se obtém mais a amorfização nestas regiões, que tornam-se cristalinas, porosas e com agrupamentos de átomos (“clusters”), que degradam a qualidade dielétrica do filme [7]. Com a posterior oxidação e recozimento, forma-se o filme de oxinitreto de silício como indicam os espectros FTIR (Figuras 3.9 (c) e 3.11 (b)), mas os defeitos de agrupamento não são minimizados e a péssima qualidade dielétrica do filme não se altera. Isto pode ser identificado pelo formato distorcido das curvas C-V mostradas nas Figuras 3.26 (c) e 3.27 (a).

- As amostras IO_{NO2} e I_{NO4}/OI_{NO1}-F3 com estruturas implantadas com NO⁺ ($E=10$ keV e $d = 2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$) e recozidas, sem e com posterior oxidação e recozimento, respectivamente, apresentam densidade de carga $< 7 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ e constante dielétrica relativa de 4.56 e 5.52. As concentrações (estimadas pela simulação TRIM) de nitrogênio e oxigênio implantados são de $C_N \approx C_O \approx 1.5 \times 10^{22}/\text{cm}^3$. Este valor é cerca de 28% do valor de $C_N = 5.3 \times 10^{22}/\text{cm}^3$. Acredita-se que as concentrações $C_N \approx C_O \approx 1.5 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ não ultrapassaram a dose crítica de amorfização, evitando a formação de defeitos de agrupamento (“clusters”) nas camadas implantadas. Além

disso, as implantações de NO^+ permitiram a formação de ligações Si-N-O estáveis (espectros FTIR das Figuras 3.8(d), 3.13(b) e 3.14(c)), o que diminui a rugosidade da interface [19], proporcionando a formação de filmes de alta qualidade com baixas densidades de cargas e constantes dielétricas relativas > 4.5 [7], como mostram as curvas C-V das Figuras 3.25 (a), 3.26 (c) e (d).

• As amostras DOa-F3 e $\text{O}_{\text{NO}3}$ -F3 com estruturas oxidadas, recozidas, implantadas com N_2^+ e NO^+ , respectivamente, e recozidas, apresentam altíssimas densidades de carga $> 1 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ e altíssimas concentrações (estimada pela simulação TRIM) de nitrogênio de $4.6 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ e $1.3 \times 10^{22}/\text{cm}^3$. A concentração relativa de nitrogênio $> 10\%$ pode causar aumento das cargas capturadas na interface isolante/semicondutor, deteriorando a qualidade dielétrica do filme [18].

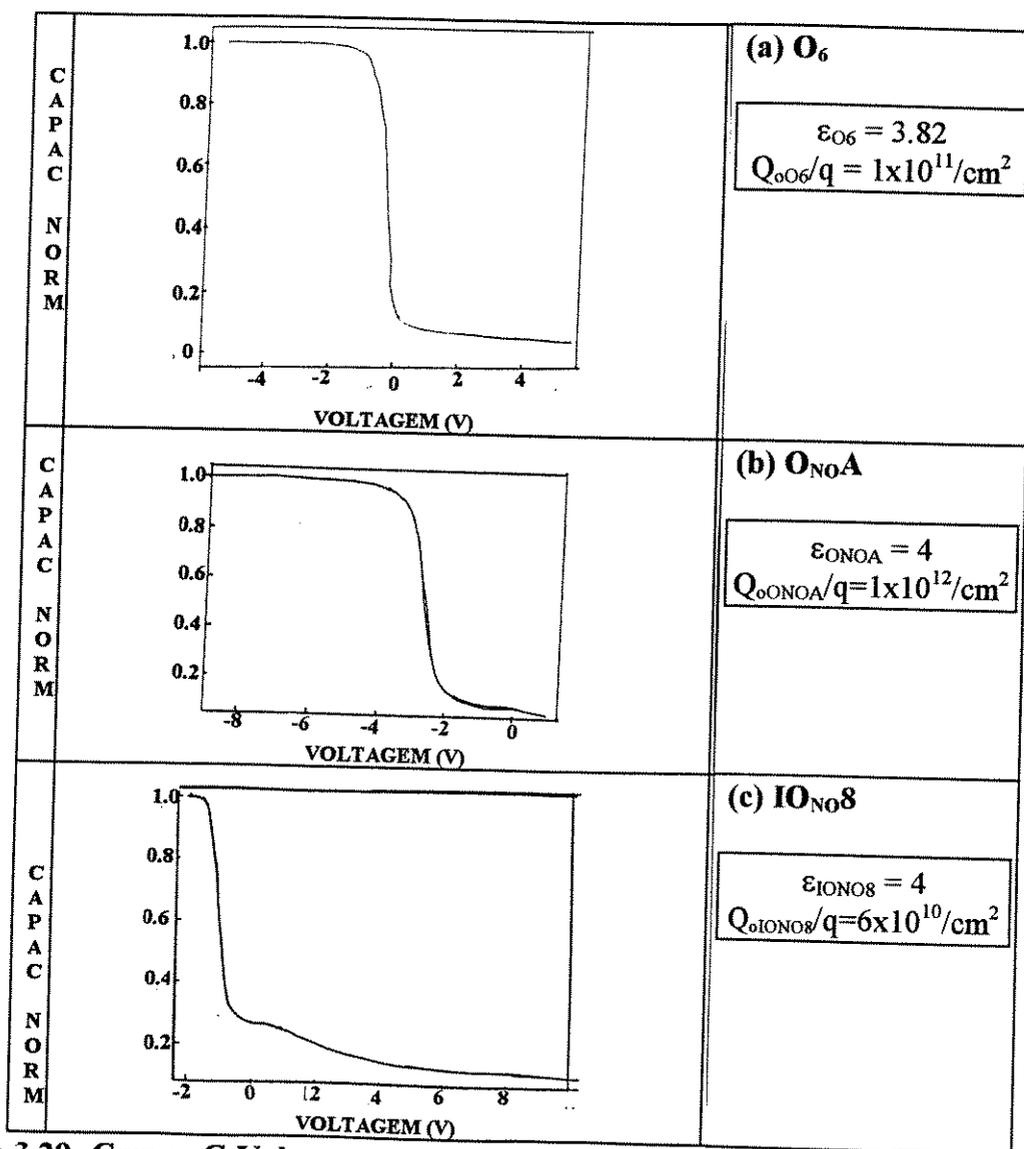


Figura 3.29- Curvas C-V das amostras: (a) O_6 (óxido de controle), (b) O_{NOA} (estrutura oxidada, recozida, implantada com NO^+ e recozida) e (c) $\text{I}_{\text{NO}8}$ (estrutura implantada com NO^+ , recozida, oxidada e recozida).

A Figura 3.29 mostra as características C-V das amostras O₆ (óxido de controle), O_{NOA} (estrutura oxidada, recozida, implantada com NO⁺ e recozida) e IO_{NO8} (estrutura implantada com NO⁺, recozida, oxidada e recozida) do lote 11. As amostras O_{NOA} e IO_{NO8} foram implantadas com íons NO⁺, E= 10 keV e d=8x10¹⁵/cm². Na Tabela 3.8 são mostrados os resultados das medidas. A constante dielétrica estimada para os filmes foi $\epsilon_{\text{ONOA}} = \epsilon_{\text{IONO8}} = 4$. Os valores de tensão de banda-plana $V_{\text{FBO6}} = -0.7$ V, $V_{\text{FBNOA}} = -4.7$ V e $V_{\text{FBIONO8}} = -0.95$ V correspondem aos menores valores das densidades médias de cargas efetivas $Q_{\text{O6}}/q = 1 \times 10^{11}/\text{cm}^2$, $Q_{\text{ONOA}}/q = 1 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ e $Q_{\text{IONO8}}/q = 6 \times 10^{10}/\text{cm}^2$. Estes valores de Q_{O}/q foram obtidos para tempos de sinterização $\tau_{\text{O6}} = \tau_{\text{IONO8}} = 40$ min e $\tau_{\text{ONOA}} = 35$ min. A sinterização foi feita em ambiente de N₂ (1l/min) + H₂O(v). Estes resultados indicam que:

- Houve um satisfatório controle das densidades de cargas efetivas nas estruturas IO_{NO8} com oxinitreto formados por implantação de NO⁺ com posterior oxidação para tempos de sinterização próximos de 40 min.

- Ocorreu um significativo aumento das densidades de cargas efetivas nas estruturas O_{NOA} com óxidos nitretados por implantação de NO⁺ (d = 8x10¹⁵/cm²) em relação à estrutura com óxido de controle (amostra O₆), para tempos de sinterização ≤ 40 min. Este resultado é similar ao apresentado pelas amostras O_{NO3}, que têm altas concentrações de nitrogênio e oxigênio implantados na estrutura SiO₂/Si (estimadas pela simulação TRIM), o que pode causar, após o recozimento térmico, ligações insaturadas Si-O e Si-N pela reestruturação incompleta da camada. Novamente, a alta concentração de nitrogênio (> 10 %) no óxido e a reestruturação incompleta da camada implantada podem causar aumento das cargas capturadas na interface, deteriorando a qualidade dielétrica do filme [7,18].

Os filmes de oxinitreto de silício das estruturas IO_{NO8} produzidos neste lote 10 apresentam baixíssimas densidades de cargas de 6x10¹⁰/cm² e espessuras estimadas de 30 nm, o que é similar aos resultados das medidas C-V das amostras I_{NO4}/OI_{NO1-F3} [7].

3.3.2- MEDIDAS DE CORRENTE VERSUS TENSÃO.

A Tabela 3.9 apresenta os resultados das tensões e dos campos de ruptura dielétrica dos filmes, determinados através da característica I-V dos capacitores MIS. Estas medidas foram executadas após finalizadas todas as rotinas de sinterização e medidas C-V. Os filmes foram rompidos após sucessivas aplicações de alta tensão, sob polarização positiva, entre os eletrodos dos capacitores. O equipamento utilizado foi um analisador de parâmetros HP-4145B, que permite aplicar uma tensão dc de até 100 V. A Figura A.11 (Apêndice A) mostra em (a) o arranjo experimental para a obtenção da medida corrente x tensão.

O fenômeno da ruptura dielétrica (Apêndice A, item A.5) ocorre quando se aplica um campo elétrico intenso (> 1 MV/cm) na estrutura MIS e o filme isolante torna-se condutor, provocando um curto-circuito no capacitor e, conseqüentemente, um incontável aumento da corrente elétrica pelo dispositivo.

Pode-se determinar uma região de tensão de ruptura dielétrica através da característica I-V. Esta região corresponde aos valores de tensão acima das quais ocorre um aumento incontável de corrente. Estes valores divididos pelos respectivos valores de espessura dos filmes (expressão (A.15) do Apêndice A, item A.5) resultam nos valores de campo de ruptura dielétrica mostrados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9- Valores das espessuras, das regiões e dos campos de ruptura dielétrica dos filmes de SiO₂ e SiO_xN_y determinados através das característica I-V.

| AMOSTRAS | G | L | ESPESSURA t _{ox} C-V [nm] | REGIÕES DE RUPTURA DIELÉTRICA [V] | CAMPOS DE RUPTURA DIELÉTRICA [MV/cm] |
|--|-----|----|--|---|--|
| LO1A/LO2B | I | 5 | 45.5 | 29-30 | 6.3-6.5 |
| LON1/LON2 | II | 5 | 46.7 | 21-22 | 4.5-4.7 |
| LN1/LN2 | III | 5 | 45.3 | 86-88 | 19-19.4 |
| L3/L4 | I | 6 | 18.7 | 8-15 | 4.3-8.1 |
| L2/L5 | II | 6 | 27.6 | 7-7.5 | 2.6-2.8 |
| N1/N2 | III | 6 | 6.7 | 15-18 | 21.4-25.7 |
| O2A/O2B | I | 7 | 16.6 | 25-30 | 16-19 |
| O1/ON1/ON2 | II | 7 | 22.0 | 22-24 | 10-11 |
| OT1A/OT1B | I | 8 | 13.7 | 9-12 | 6.6-8.8 |
| OT2/OTN1/OTN2 | II | 8 | 20.0 | 37.5-60 | 18.8-25.5 |
| DOc/DOd | I | 9 | 15.6 | 4-5.5 | 3-4 |
| OINO1 F3 | III | 9 | 37.0 | 10-11 | 2.7-3.0 |
| DO1c/DO1d F3 | III | 9 | 20.6 | 2-3 | 1.0-1.5 |
| DOa/DOb-F3 | II | 9 | 19.5 | 14-17.5 | 4-5.5 |
| N3/N4 | III | 10 | 20.8 | 2-3 | 1.0-1.5 |
| O _{NO} 3/O _{NO} 4-F3 | II | 10 | 32.0 | 16-18 | 5-5.6 |
| I _{NO} 3/I _{NO} 4 | II | 10 | 34.0 | 10 | 3 |
| IO _{NO} 2/I _{NO} 2 | IV | 10 | 32.0 | 5-6 | 1.6-1.9 |
| O ₇ /IO _{NO} | I | 11 | 22.0 | 42-45 | 19-20.5 |
| O _{NO} A/O _{NO} B | II | 11 | 27.7 | 7.5-8 | 2.8-3 |
| ION2/O ₆ | I | 11 | 24.0 | 47.5-52 | 19.8-21.7 |
| IO3/IO _{NO} 8 | III | 11 | 24.3 | 4.5-5 | 1.9-2.1 |

A Figura 3.30 mostra a característica I-V das amostras (a) LO1A (óxido de controle), (b) LON1 (estrutura oxidada, recozida, implantada e recozida) e (c) LN1 (estrutura implantada, recozida, oxidada e recozida) do lote 5. As amostras LON1 e LN1 foram implantadas com íons N₂⁺, E= 5.7 keV e d=1x10¹⁴/cm². Na Tabela 3.9 são mostrados os resultados das medidas. As regiões de ruptura dielétrica para as amostras (a) LO1A, (b) LON1 e (c) LN1 foram de (a) 29V-30V, (b) 21V-22V e (c) 86V-88V, correspondendo aos campos de ruptura de (a) 6.3-6.5 MV/cm, (b) 4.5-4.7 MV/cm e (c) 19-19.4 MV/cm, respectivamente. Estes resultados indicam que:

- Houve um satisfatório e significativo aumento dos valores de campo de ruptura nas estruturas com oxinitreto (b) LN1 em relação à estrutura com óxido de controle (a) LO1A. A baixa concentração de nitrogênio implantado na superfície do substrato de silício pode ter contribuído para o aumento das tensões de ruptura em torno de 87 V (campo de ruptura ≈ 19 MV/cm) e para a redução de ligações tensionadas na interface isolante/semicondutor com o posterior crescimento do óxido de silício.

- Ocorreu uma pequena redução (de 6.5 MV/cm para 4.5 MV/cm) nos valores de campo de ruptura dos óxidos de controle (a) LO1A em relação às estruturas com oxinitreto (b) LON1. Os danos causados pela implantação de nitrogênio no óxido de silício e não reestruturados pelo recozimento térmico (1100°C; 10 min; ambiente de N₂), podem ter contribuído para esta redução em torno de 2 MV/cm do campo de ruptura. As ligações atômicas quebradas ou insaturadas provocadas pela implantação e não reestruturadas podem

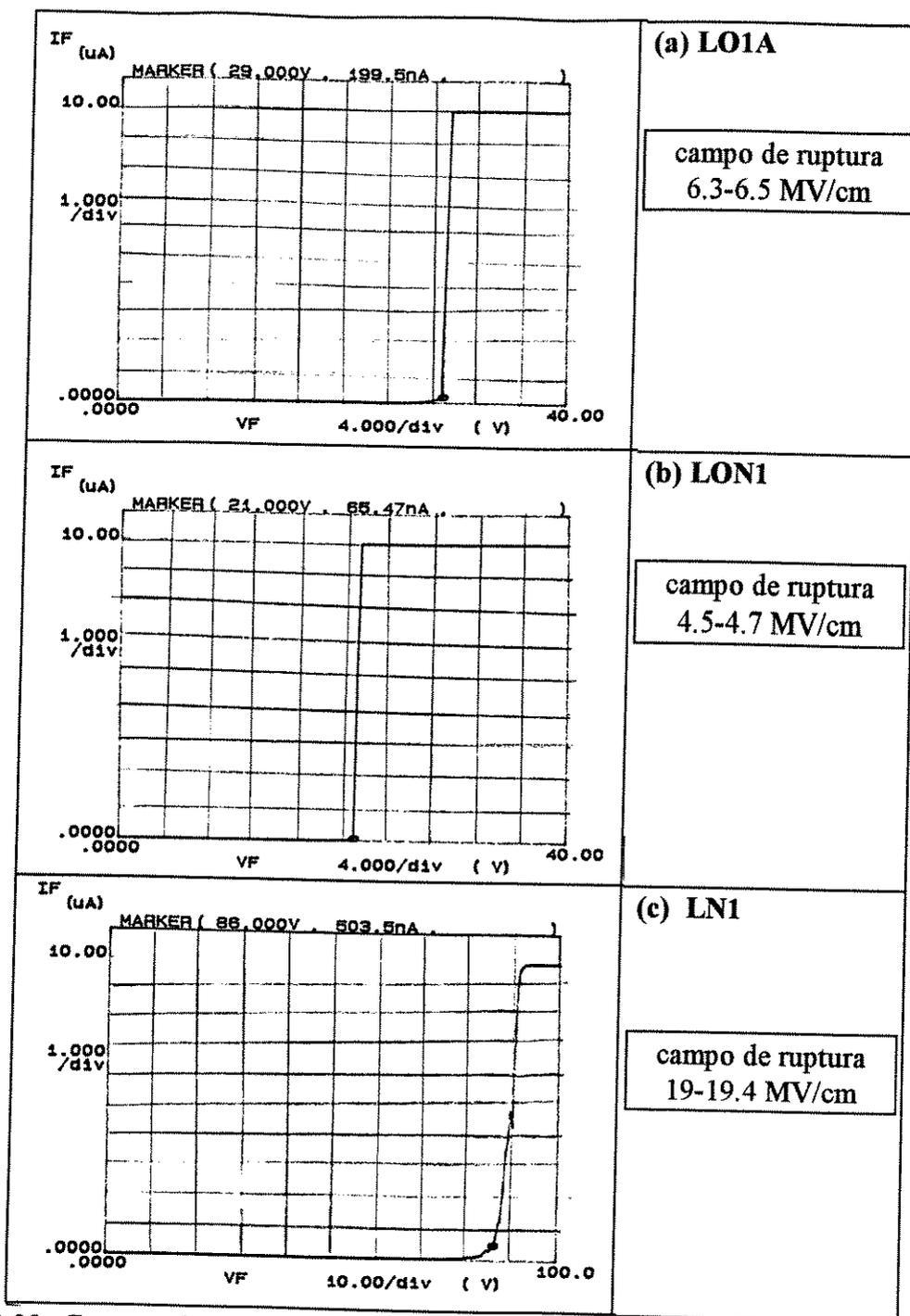


Figura 3.30- Características I-V das amostras: (a) LO1A (óxido de controle), (b) LON1 (estrutura oxidada, recozida, implantada e recozida) e (c) LN1 (estrutura implantada, recozida, oxidada e recozida).

formar armadilhas (“traps”) no corpo do isolante. Estas armadilhas, normalmente neutras, quando se tornam carregadas pela captura de elétrons ou lacunas, são denominadas de cargas capturadas no óxido Q_{ot} e localizam-se por todo o volume do filme (item A.2.1.4). A presença destas cargas no oxinitreto também contribui para o aumento da corrente no corpo do

dielétrico. Com isso, a ruptura do oxinitreto pode ocorrer com campos menos intensos ($< 6 \text{ MV/cm}$).

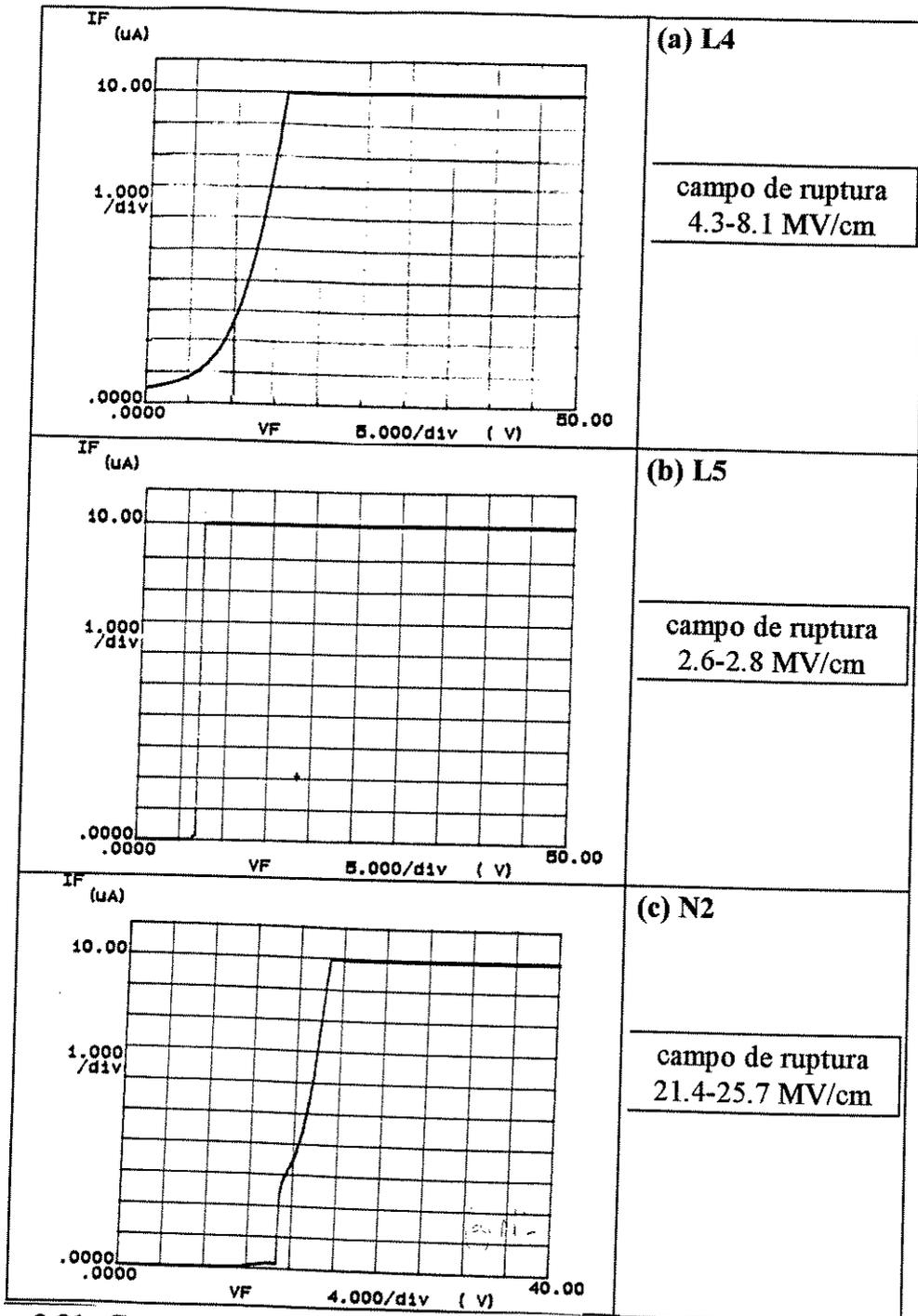


Figura 3.31- Características I-V das amostras: (a) L4 (óxido de controle), (b) L5 (estrutura oxidada, recozida, implantada e recozida) e (c) N2 (estrutura implantada, recozida, oxidada e recozida).

A Figura 3.31 mostra a característica I-V das amostras (a) L4 (óxido de controle), (b) L5 (estrutura oxidada, recozida, implantada e recozida) e (c) N2 (estrutura implantada, recozida, oxidada e recozida),

recozida, oxidada e recozida) do lote 6. Na Tabela 3.9 são mostrados os resultados das medidas. As amostras L5 e N2 foram implantadas com íons N_2^+ , $E= 5.6 \text{ keV}$ e $d=1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$. As regiões de ruptura dielétrica para as amostras (a) L4, (b) L5 e (c) N2 foram de (a) 8V-15V, (b) 7V-7.5V e (c) 15V-18V, correspondendo aos campos de ruptura de (a) 4.3-8.1 MV/cm, (b) 2.6-2.8 MV/cm e (c) 21.4-25.7 MV/cm, respectivamente. Estes resultados indicam que:

- Houve um satisfatório e significativo aumento dos valores de campo de ruptura nas estruturas com oxinitreto N2 em relação à estrutura com óxido de controle L4. Novamente, a baixa concentração de nitrogênio implantado na superfície do substrato de silício pode ter contribuído para o aumento das tensões de ruptura em torno de 16 V (campo de ruptura $\approx 22 \text{ MV/cm}$) e para a redução de ligações tensionadas na interface isolante/semicondutor com o posterior crescimento do óxido de silício.

- Ocorreu uma redução (de 5 MV/cm para 2.8 MV/cm) nos valores de campo de ruptura dos óxidos de controle L4 em relação às estruturas com oxinitreto L5. Novamente, os danos causados pela implantação de nitrogênio no óxido de silício e não reestruturados pelo recozimento térmico (950°C ; 30 min; ambiente de N_2), podem formar armadilhas (“traps”) no corpo do isolante, que contribuem para a ruptura do oxinitreto pela aplicação de campos menos intensos.

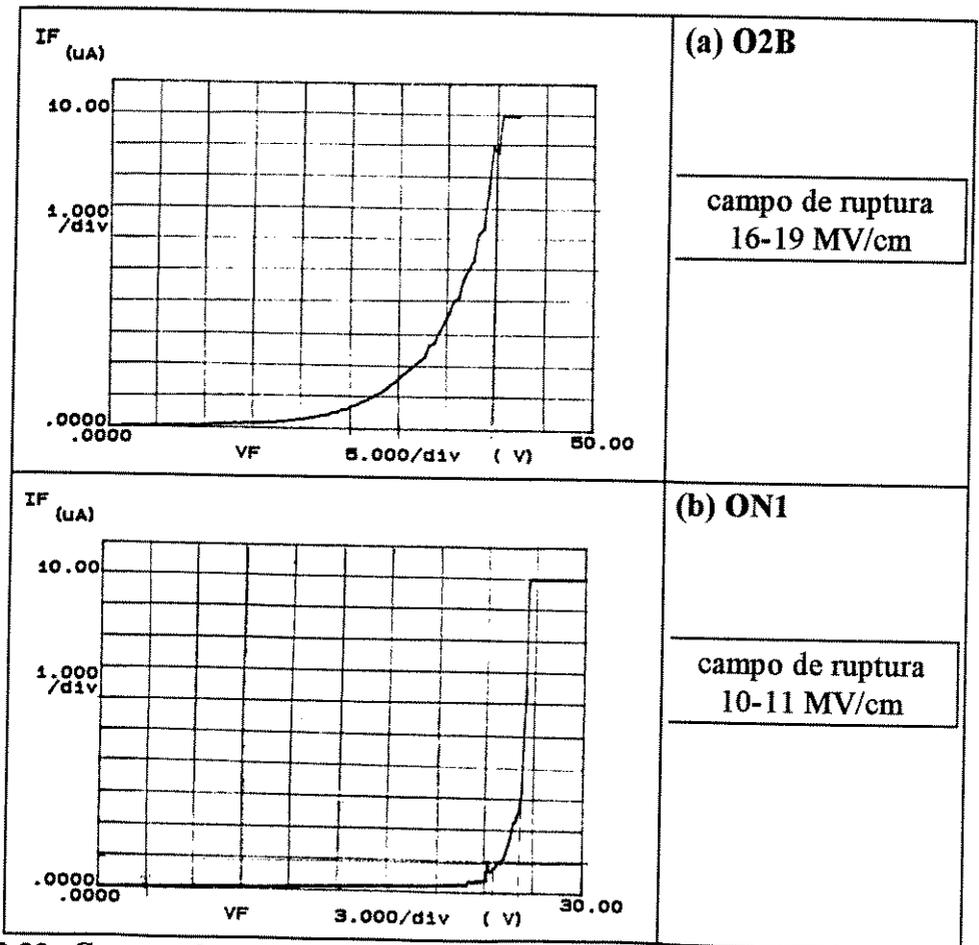


Figura 3.32- Características I-V das amostras: (a) O2A (óxido de controle) e (b) ON1 (estrutura oxidada, recozida, implantada e recozida).

- Os resultados das medidas C-V e I-V (Tabelas 3.8 e 3.9, respectivamente) das amostras L4, L5 e N2 são similares aos apresentados anteriormente pelas amostras LO1A, LON1 e LN1, indicando repetibilidade na formação dos oxinitretos produzidos por implantações com doses $\leq 1 \times 10^{15}$ íons/cm².

A Figura 3.32 mostra a característica I-V das amostras (a) O2B (óxido de controle), (b) ON1/ON2 (estruturas oxidada, recozida, implantada e recozida) do lote 7. As amostras ON1/ON2 foram implantadas com íons N₂⁺, E= 5.2 keV e d=1x10¹⁵/cm². Na Tabela 3.9 são mostrados os resultados das medidas. As regiões de ruptura dielétrica para as amostras (a) O2B e (b) ON1/ON2 foram de (a) 25V-30V e (b) 22V-24V, correspondendo aos campos de ruptura de (a) 16-19 MV/cm e (b) 10-11 MV/cm, respectivamente. Estes resultados indicam que:

- Ocorreu uma grande redução (de 19 MV/cm para 11 MV/cm) nos valores de campo de ruptura dos óxidos de controle (a) O2B em relação às estruturas com oxinitreto (b) ON1/ON2, devido à presença de armadilhas (“traps”) no corpo do oxinitreto. Com isso, repetem-se os resultados obtidos com as amostras com oxinitretos LON1 e L5.

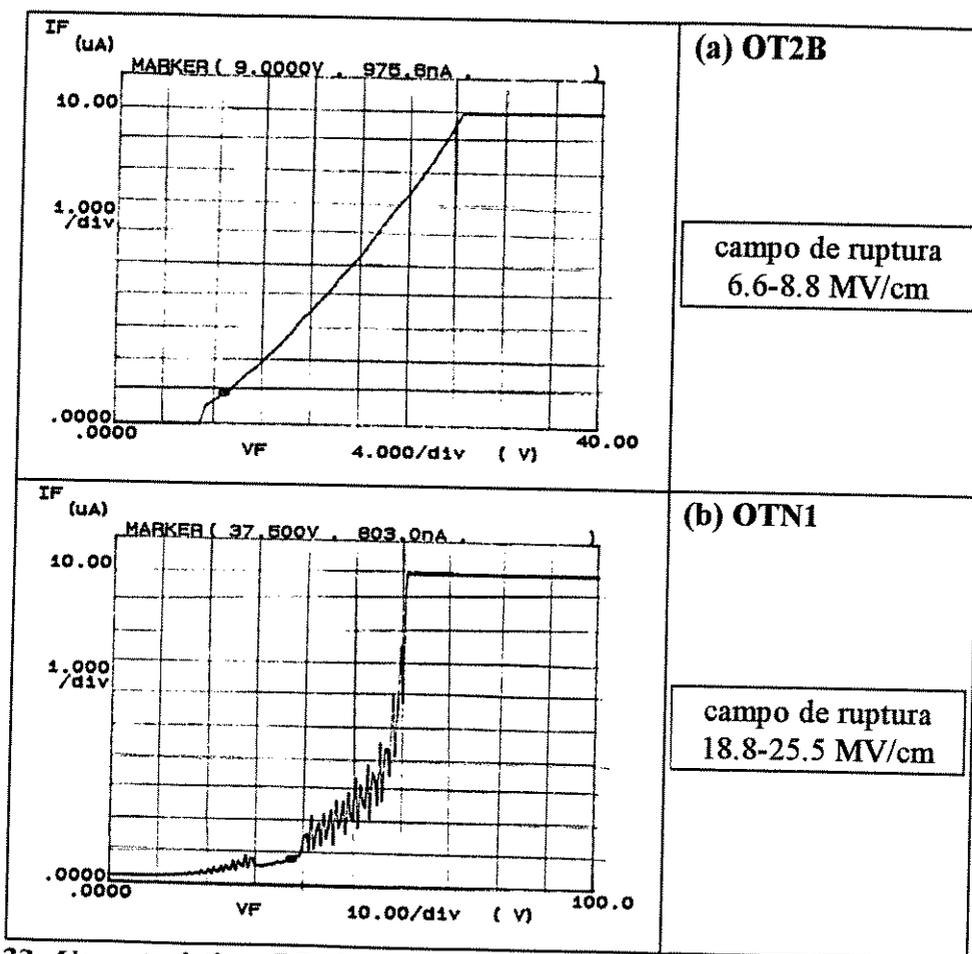


Figura 3.33- Características I-V das amostras: (a) OT2A (óxido de controle) e (b) OTN1 (estrutura oxidada, recozida, implantada e recozida).

A Figura 3.33 mostra a característica I-V das amostras (a) OT2B (óxido de controle) e (b) OTN1/OTN2 (estruturas oxidada, recozida, implantada e recozida) do lote 8. Na Tabela

3.9 são mostrados os resultados das medidas. As regiões de ruptura dielétrica para as amostras (a) OT2B e (b) OTN1/OTN2 foram de (a) 9V-12V e (b) 37.5V-60V, correspondendo aos campos de ruptura de (a) 6.6-8.8 MV/cm e (b) 18.8-25.5 MV/cm, respectivamente. Estes resultados indicam que:

- Houve um satisfatório e significativo aumento dos valores de campo de ruptura nas estruturas com oxinitreto (b) OTN1/OTN2 em relação à estrutura com óxido de controle (a) OT2B. Os filmes de SiO₂ implantados com N₂⁺ neste lote 8 são muito finos, com espessuras em torno de 13 nm, o que permite, com o processo de recozimento pós-implantação (950°C, 20 min, ambiente de N₂), além da reestruturação da camada, uma perda do nitrogênio para o ambiente maior do que nos filmes de SiO₂ formados no lote 7, com espessuras em torno de 16 nm. Neste caso, pode-se obter valores de concentração de nitrogênio < 1% (medidas FTIR - Figuras 3.7). Uma melhor reestruturação da camada implantada e uma baixíssima concentração de nitrogênio no oxinitreto OTN1/OTN2 podem ter contribuído para o aumento do campo de ruptura ≈ 22 MV/cm.

A Figura 3.34 mostra a característica I-V das amostras (a) DOD (óxido de controle), (b) OI_{NO}1-F3 (estrutura implantada com NO⁺, recozida, oxidada e recozida), (c) DOIc-F3 (estrutura implantada com N₂⁺, recozida, oxidada e recozida) e (d) DOa-F3 (estrutura oxidada, recozida, implantada com N₂⁺ e recozida) do lote 9. As amostras OI_{NO}1-F3 foram implantadas com íons NO⁺, E= 10 keV e d=2x10¹⁶/cm². As amostras DOIc-F3 e DOa-F3 foram implantadas com íons N₂⁺, E= 5.2 keV e d=2x10¹⁶/cm². Na Tabela 3.9 são mostrados os resultados das medidas. As regiões de ruptura dielétrica para as amostras (a) DOD, (b) OI_{NO}1-F3, (c) DOIc-F3 e (d) DOa-F3 foram de (a) 4V-5.5V, (b) 10V-11V, (c) 2V-3V e (d) 14V-17.5V, correspondendo aos campos de ruptura de (a) 3-4 MV/cm, (b) 2.7-3 MV/cm, (c) 1.0-1.5 MV/cm e (d) 4-5.5 MV/cm, respectivamente. Estes resultados indicam que:

- Todas as amostras apresentaram baixos campos de ruptura (> 5 MV/cm) provavelmente pela alta concentração de cargas Q_{ot}.

- Os valores em torno de 3-4 MV/cm para os óxidos de controle DOD representam cerca de 50% dos valores apresentados pelos outros óxidos de controle (> 6 MV/cm).

- As amostras OI_{NO}1-F3 (estrutura implantada com NO⁺, recozida, oxidada e recozida) têm campos de ruptura em torno de 3 MV/cm. Apesar de apresentarem ligações Si-N-O estáveis (análises FTIR - Tabela 3.2), o que minimiza a rugosidade da interface [19], os filmes de oxinitreto OI_{NO}1-F3 têm altas concentrações de nitrogênio e oxigênio (C_N ≈ C_O ≈ 1.5x10²²/cm³ - estimada pelo programa TRIM). Isto causa ligações insaturadas Si-N e Si-O (armadilhas) no corpo do filme, que pode ter contribuído para a redução dos campos de ruptura.

- As amostras DOIc-F3 com estrutura implantada com N₂⁺ (E=5.2 keV e d=2x10¹⁶/cm²), recozida, oxidada e recozida apresentam densidade de carga > 1x10¹¹/cm² e campos de ruptura em torno de 1.5 MV/cm provavelmente pela presença de defeitos de agrupamento de átomos ("clusters"), que degradam a qualidade dielétrica do filme [7].

- As amostras DOa-F3 com estruturas oxidadas, recozidas, implantadas com com N₂⁺ e recozidas apresentaram densidade de carga efetiva > 1x10¹²/cm² (Tabela 3.8) e campo de ruptura em torno de 5MV/cm (Tabela 3.9) provavelmente pela altíssima concentração de nitrogênio de 4.6x10²²/cm³ e de cargas Q_{ot} no corpo do oxinitreto.

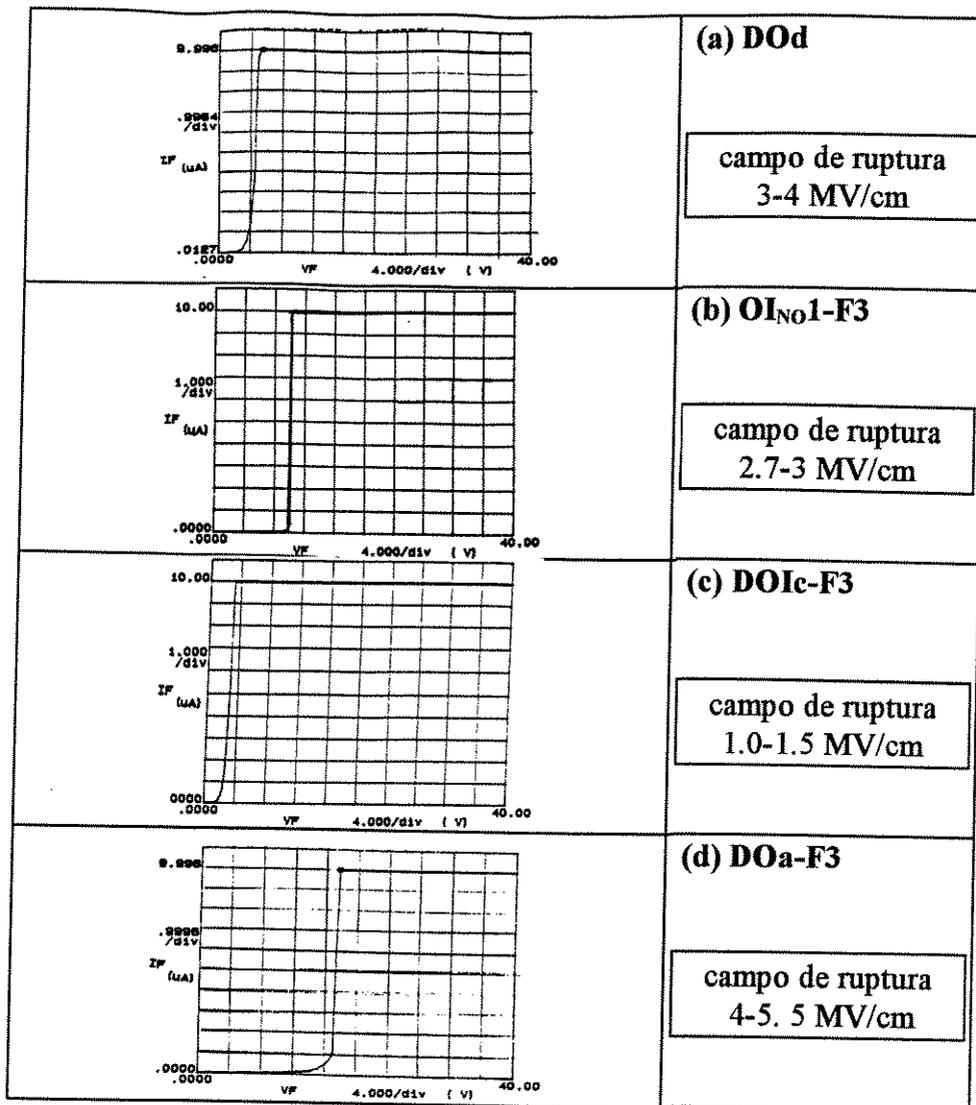


Figura 3.34- Curvas I-V das amostras: (a) DOD (óxido de controle), (b) OI_{NO1}-F3 (estrutura implantada com NO⁺, recozida, oxidada e recozida), (c) DOIc-F3 (estrutura implantada com N₂⁺, recozida, oxidada e recozida) e (d) DOa-F3 (estrutura oxidada, recozida, implantada com N₂⁺ e recozida).

A Figura 3.35 mostra a característica I-V das amostras (a) N3/N4 (estrutura implantada com N₂⁺, recozida, oxidada e recozida), (b) O_{NO3}/O_{NO4} (estrutura oxidada, recozida, implantada com NO⁺ e recozida), (c) I_{NO3}/I_{NO4} (estrutura implantada com NO⁺, recozida, oxidada e recozida) e (d) I_{NO2}/I_{NO2} (estrutura implantada com NO⁺ e recozida) do lote 10. As amostras N3 foram implantadas com íons N₂⁺, E= 5.2 keV e d=2x10¹⁶/cm². As amostras O_{NO3}/O_{NO4}, I_{NO3}/I_{NO4} e I_{NO2}/I_{NO2} foram implantadas com íons NO⁺, E= 10 keV e d=2x10¹⁶/cm². Na Tabela 3.9 são mostrados os resultados das medidas. As regiões de ruptura dielétrica para as amostras (a) N3, (b) O_{NO3}/O_{NO4}, (c) I_{NO3}/I_{NO4} e (d) I_{NO2}/I_{NO2} foram de (a) 2V-3V, (b) 16V-18V, (c) 10V e (d) 5V-6V, correspondendo aos campos de ruptura de (a) 1-1.5 MV/cm, (b) 5-5.6 MV/cm, (c) 3 MV/cm e (d) 1.6-1.9 MV/cm, respectivamente. Estes resultados indicam que:

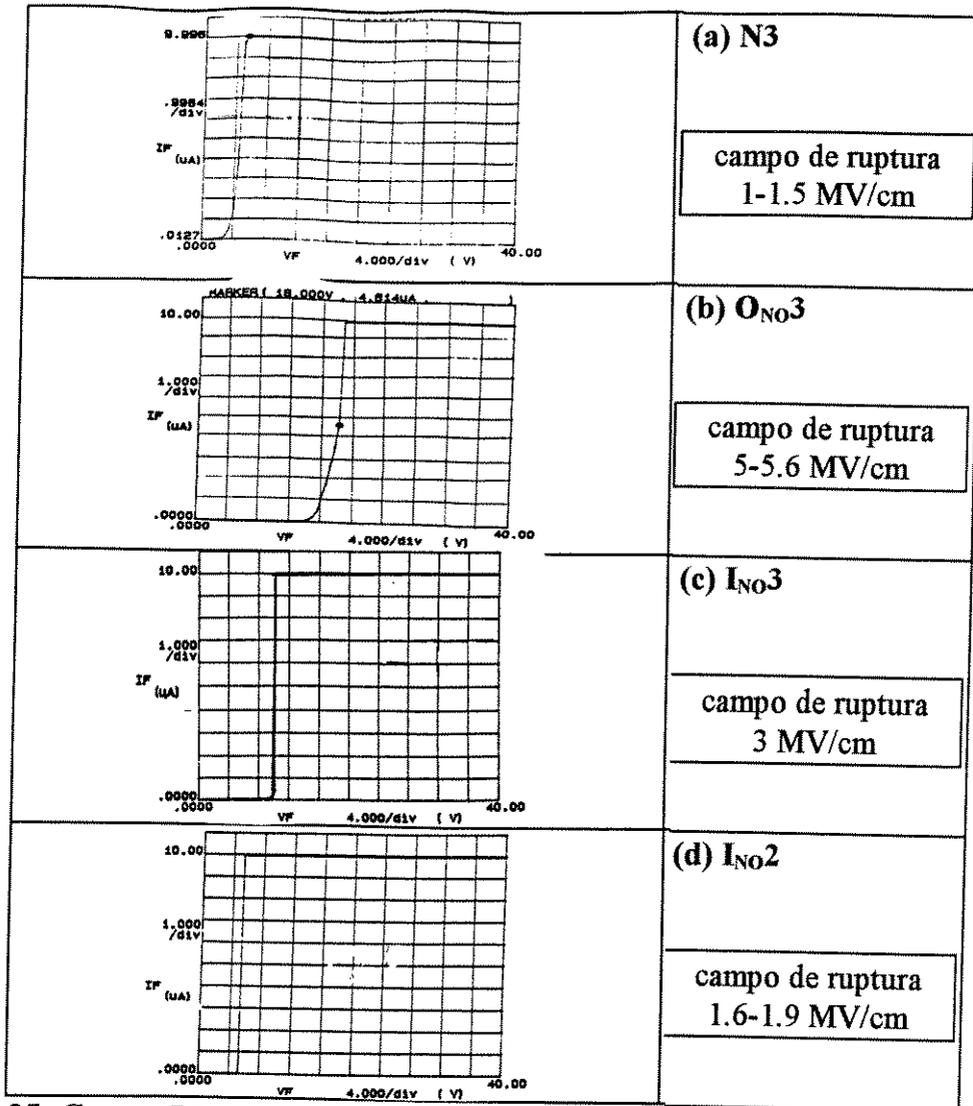


Figura 3.35- Curvas I-V das amostras: (a) amostras N3/N4 (estrutura implantada com N_2^+ , recozida, oxidada e recozida), (b) O_{NO3}/O_{NO4} (estrutura oxidada, recozida, implantada com NO^+ e recozida), (c) I_{NO3}/I_{NO4} (estrutura implantada com NO^+ , recozida, oxidada e recozida) e (d) I_{NO2}/I_{O_{NO2}} (estrutura implantada com NO^+ e recozida).

- Novamente, todas as amostras apresentaram baixos campos de ruptura (> 6 MV/cm), provavelmente pela presença de armadilhas (ligações quebradas ou insaturadas) no corpo dos isolantes.

- As amostras N3/N4 com estrutura implantada com N_2^+ ($E=5.2$ keV e $d=2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$), recozida, oxidada e recozida apresentam densidade de carga $> 2 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ e campo de ruptura em torno de 1.5 MV/cm provavelmente pela alta concentração de defeitos de agrupamento dos átomos (“clusters”), que degradam a qualidade dielétrica do filme [8].

- As amostras O_{NO3}/O_{NO4} com estruturas oxidadas, recozidas, implantadas com NO^+ e recozidas apresentaram densidade de carga efetiva $> 3 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ (Tabela 3.8) e campo de ruptura em torno de 5MV/cm (Tabela 3.9) provavelmente pela altíssima concentração de armadilhas (ligações insaturadas Si-O e Si-N) no corpo do oxinitreto.

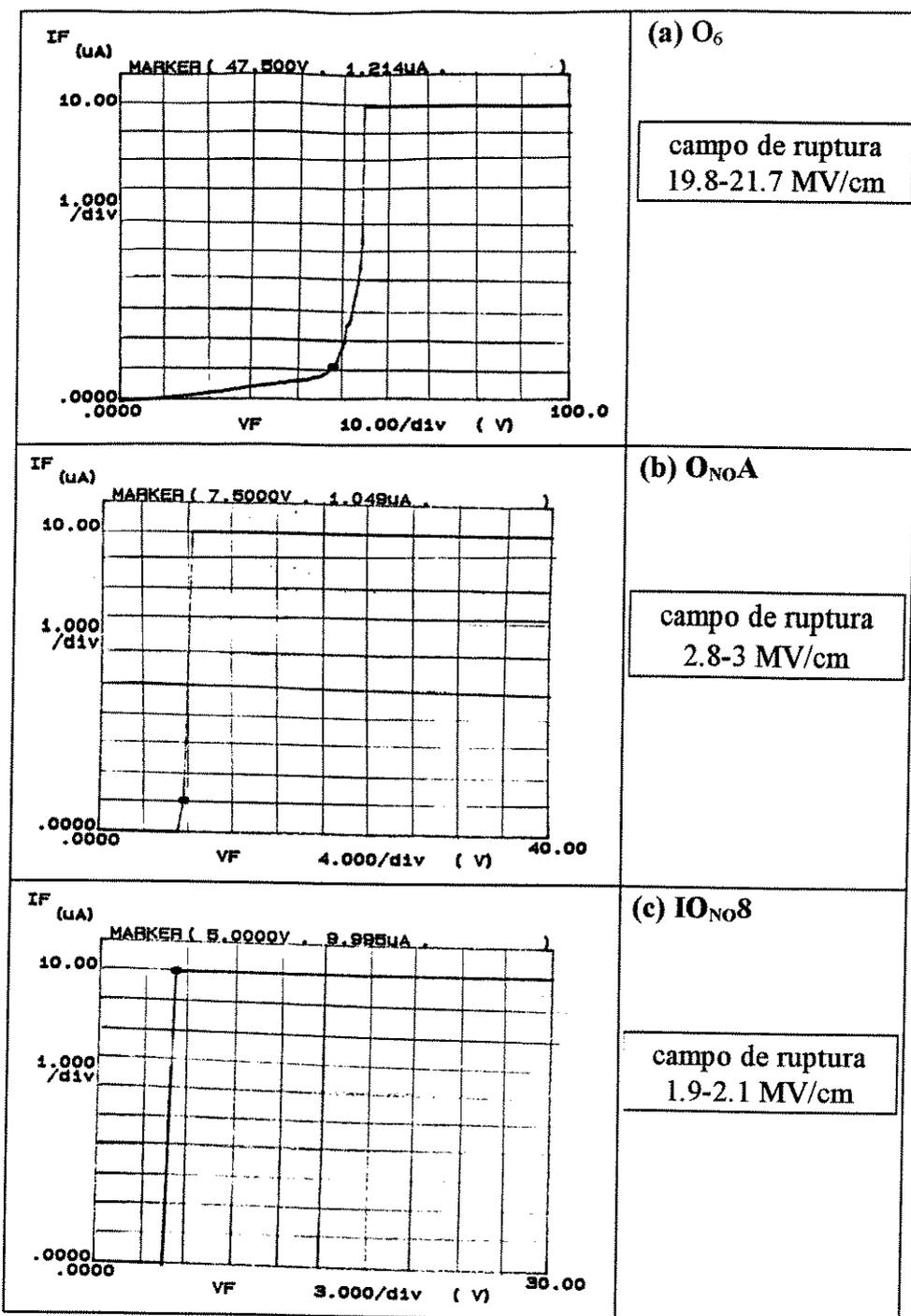


Figura 3.36- Curvas I-V das amostras: (a) O_6 (óxido de controle), (b) O_{NOA} (estrutura oxidada, recozida, implantada com NO^+ e recozida) e (c) IO_{NO8} (estrutura implantada com NO^+ , recozida, oxidada e recozida).

• Para as amostras I_{NO3}/I_{NO4} e I_{NO2}/IO_{NO2} (estrutura implantada com NO^+ , recozida, oxidada e recozida) com campos de ruptura em torno de 3 MV/cm e 2 MV/cm, respectivamente, as análises de FTIR (Figuras 3.13) e as medidas C-V (Figuras 3.27 e Tabela 3.8) indicaram, respectivamente, que estes oxinitretos são de alta qualidade e com baixa densidade de cargas efetivas (para tempos de sinterização entre 35 min e 40 minutos). Apesar

de apresentarem ligações Si-N-O estáveis (análises FTIR - Tabela 3.2), o que minimiza a rugosidade da interface [19], as ligações insaturadas Si-N e Si-O no filme provavelmente contribuíram para o decréscimo nos campos de ruptura.

A Figura 3.36 mostra a característica I-V das amostras (a) O₆ (óxido de controle), (b) O_{NOA} (estrutura oxidada, recozida, implantada com NO⁺ e recozida) e (c) IO_{NO8} (estrutura implantada com NO⁺, recozida, oxidada e recozida) do lote 11. As amostras O_{NOA} e IO_{NO8} foram implantadas com íons NO⁺, E= 10 keV e d=8x10¹⁵/cm². Na Tabela 3.9 são mostrados os resultados das medidas. As regiões de ruptura dielétrica para as amostras (a) O₆, (b) O_{NOA} e (c) IO_{NO8} foram de (a) 47.5V-52V, (b) 7.5V-8V, e (c) 4.5V-5V, correspondendo aos campos de ruptura de (a) 19.8-21.7 MV/cm, (b) 2.8-3 MV/cm e (c) 1.9-2.1 MV/cm, respectivamente. Estes resultados (Tabela 3.9) indicam que:

- As amostras O_{NOA} e IO_{NO8} apresentaram baixos campos de ruptura (> 3 MV/cm). Novamente, isto ocorreu provavelmente pela presença de armadilhas (ligações quebradas ou insaturadas) no corpo dos isolantes [7, 19].

3.4- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1]- T. Tsujide, M. Nojiri and H. Kitagawa, *J. Appl. Phys.*, **51(3)**, 1605 (1980).
- [2]- P. Lange, H. Bernt, E. Hartmannsgruber and F. Naumann, *J. Electrochem. Soc.*, **141(1)**, 259 (1994).
- [3]- H. Mito and A. Sekiguchi, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4(3)**, 475 (1986).
- [4]- C.R. Fritzsche and W. Rothemund, *J. Electrochem. Soc.*, **120(11)**, 1603 (1973).
- [5]- P. Molle, C. Jaussaud and m. Bruel, *Nuclear Inst. and Methods*, **B55**, 860 (1991).
- [6]- B.E. Deal, "Semiconductor Materials and Process Technology Handbook for VLSI and ULSI", Ed. by G.E. Mcguire, Noyes Publications, p.56 (1988).
- [7]- J.A. Diniz, P.J. Tatsch and M.A.A. Pudenzi, *Applied Phys. Lett.* (07/10/1996).
- [8]- W.J.M.J Josquin, *Nuclear Inst. and Methods*, **209/210**, 581 (1983).
- [9]- P. Bourguet, J.M. Dupart, E. Le Tiran, P. Auvray, A. Guivarc'h, M. Salvi, G. Pelous and P. Henoc, *J. Appl. Phys.*, **51(2)**, 6169 (1980).
- [10]- G. E. Thomas, L.J. Beckers, F.H.P.M. Habraken and A.E.T. Kuiper, *Appl. Phys. Lett.*, **41(1)**, 56 (1982).
- [11]- R.W. Michelmann, H. Baumann, A. Markwitz, J.D. Meyere and K. Bethge, *Nuclear Inst. and Methods*, **B108**, 62 (1996).
- [12]- J.W. Mayer, L. Eriksson and J. A. Davies, "Ion Implantation in Semiconductors", Academic Press, p.36 (1970).
- [13]- A. Z.-Segundo, F. Ruiz, C.V. - Lopez J.G.-Hernandez, G.T. Delgado and D.V. Tsu, *J. Vac. Sci. Technol.* **A12(4)**, 2572 (1994).
- [14]- T.Y. Chiu, W.G. Oldham and C. Houvland, *J. Electrochem. Soc.*, **131(9)**, 2110 (1984).
- [15]- D. F. Takeuti, Tese de Mestrado-FEEC/UNICAMP (1992).
- [16]- J.A. Diniz, P.J. Tatsch, M.A.A. Pudenzi, L.C. Kretly, J. K. Herion, *Proceedings - XI Congresso da Soc. Bras. de Microeletrônica*, p.407 (1996).
- [17] - J.A. Diniz, P.J. Tatsch, L. C. Kretly, J.E.C. Queiroz, J. Godoy Fo., *Proceedings - Mat. Res. Soc. - Boston, MA*, **396** (1995).

- [18]- J.A. Diniz, P.J. Tatsch, L.C. Kretly, J.E.C. Queiroz, J. Godoy Fo., Proceedings - X Congresso da Soc. Bras. de Microeletrônica, 1, 383 (1995).
- [19]- D. G. J. Sutherland, H. Akatsu, M. Copel, F.J. Himpsel, T.A. Calcott, J.A. Carlisle, D.L. Ederer, J.J. Jia, I. Jimenez, R. Perera, D.K. Shuh, L.J. Terminello and W.M. Tong, J. Appl. Phys., 78 (11), 6761 (1995).
- [20]- E.H. Nicollian and J.R. Brews, "MOS (Metal Oxide Semiconductor) Technology", John Wiley & Sons, New York (1982).

4 - ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES.

4.1- AMOSTRAS DO GRUPO I - ÓXIDOS DE CONTROLE.

As amostras do Grupo I (óxidos de controle) são as seguintes: LO1A/LO2B, L3/L4, O2A/O2B, OT1A/OT1B, DOc/DOD, DOa/DOb -F1, O_{NO3}/O_{NO4}-F1, IO_{NO1A}/IO_{NO1B}, O₈, O₇/IO_{NO} e ION2/O₆. Na Tabela 4.1 apresenta-se um resumo dos resultados descritos no Capítulo 3 onde L é o lote de fabricação; t_{on} é a espessura e n_{on} é o índice de refração do filme, determinados por elipsometria; Si-O indica a posição do pico de absorção referente ao modo de vibração “stretching” e Si-Si indica se há ou não a presença de ligações Si-Si no espectro FTIR; Qo/q é a densidade de cargas efetivas no óxido determinada pela medida C-V e t_s é o tempo de sinterização correspondente; V_b é a tensão de ruptura e E_b é o campo de ruptura dielétrica do filme determinados pela medida I-V.

Tabela 4.1- Resultados da Caracterização dos filmes de óxidos de controle fabricados seguindo a sequência do Grupo I.

| Amostras ÓXIDOS CONTROLE | L | t _{on} [nm] | n _{on} | FTIR [cm ⁻¹] | | C-V | | I-V | |
|--|----|-------------------------|-----------------|-----------------------------|-------|-----------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | | | | Si-O | Si-Si | Qo/q | t _s | V _b | E _b |
| | | | | | | 10 ¹¹ /cm ² | min | V | MV/cm |
| LO1A/LO2B | 5 | 45.5 | 1.458 | 1077 | --- | 10 | 35 | 30 | 6.5 |
| L3/L4 | 6 | 18.7 | 1.456 | 1074 | --- | 0.7 | 40 | 11 | 6.2 |
| O2A/O2B | 7 | 15.8 | 1.453 | 1078 | --- | 0.7 | 30 | 27 | 17 |
| OT1A/OT1B | 8 | 13.7 | 1.449 | 1076 | --- | 0.8 | 30 | 10 | 7.7 |
| DOc/DOD | 9 | 15.6 | 1.462 | 1075 | --- | 0.7 | 40 | 11 | 3.0 |
| DOa/DOb -F1 | 9 | 14.8 | 1.462 | 1073 | --- | — | — | — | — |
| IO _{NO1A} /IO _{NO1B} | 10 | 24.3 | 1.462 | 1077 | --- | — | — | — | — |
| O ₈ | 10 | 12.2** | 1.462 | 1073 | --- | — | — | — | — |
| O ₇ /IO _{NO} | 11 | 12.9** | 1.462 | --- | --- | 1.9 | 30 | 43 | 20 |
| ION2/O ₆ | 11 | 18.0** | 1.462 | 1079 | --- | 1.1 | 40 | 50 | 21 |
| O _{NO3} /O _{NO4} -F1 | 10 | 14.8 | 1.462 | 1074 | --- | — | — | — | — |

— = medida não executada ou ausência da absorção para a correspondente ligação no espectro FTIR.

• Os tempos, as taxas de oxidação e as espessuras dos filmes de óxido de silício dos vários lotes foram:

- para o lote 5, de 20 min, de 2.2 nm/min e de 46 nm;
- para o lote 6, de 8 min, de 2.2 nm/min e de 18 nm;
- para os lotes 7, 8 e 9 e para as amostras O_{NO3}/O_{NO4}-F1 do lote 10, de 5 min, de 3 nm/min e de 14 nm a 16 nm;
- para os lotes 10 e 11, de 5 min, de 4.8 nm/min e de 24 nm.

Os óxidos de controle dos lotes 5, 6, 7, 8, 9 e das amostras O_{NO3}/O_{NO4}-F1 do lote 10 foram crescidos termicamente utilizando-se a mesma fonte de O₂ ultra-puro. Os outros óxidos dos lotes 10 e 11 foram crescidos utilizando-se uma nova fonte de O₂ ultra-puro de fabricante diferente da primeira. Mesmo empregando-se as mesmas condições de processo dos lotes 7, 8 e 9 (950°C; ambiente de O₂; 5 min), a espessura dos filmes dos lotes 10 e 11 aumentou para 24

nm (taxa de oxidação de 4.8 nm/min). Isto pode ter ocorrido devido à presença de uma maior quantidade de H₂O residual nesta nova fonte, que introduzida no ambiente oxidante causa o aumento da taxa de oxidação.

- As espessuras dos óxidos de controle do lote 10, ION2/O₆, IO_{NO}/O₇ e O₈, que estão marcadas com (**) (Tabela 4.1), deveriam apresentar medidas elipsométricas de espessura semelhantes às medidas das amostras IO_{NO}1A/IO_{NO}1B ($t_{ox} = 24$ nm), que são óxidos de controle do mesmo lote 10. No entanto isto não ocorreu. Por outro lado, as espessuras destes óxidos estimadas por medidas C-V entre 22nm e 24 nm estão de acordo com os resultados apresentados pelas medidas dos óxidos IO_{NO}1A/IO_{NO}1B ($t_{ox} = 24$ nm). Neste caso, como os filmes de SiO₂ são finos ≥ 20 nm, pode ter ocorrido a influência da camada não homogênea SiO_x/Si da interface isolante-semicondutor, o que provoca a diminuição da precisão na leitura óptica do equipamento e altera os valores corretos de espessura dos filmes.

- Os espectros FTIR dos óxidos de controle mostram que os picos principais de absorção referentes às ligações Si-O (modo de vibração “stretching”) estão localizados entre 1073 cm⁻¹ e 1079 cm⁻¹, e as ligações Si-Si (em 610 cm⁻¹) estão ausentes, indicando a formação de filmes de SiO₂ de alta qualidade.

- Os resultados das medidas C-V foram obtidos empregando-se a constante dielétrica dos óxidos térmicos de 3.82. As densidades de cargas efetivas $\leq 8 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ (para tempos de sinterização entre 30 min e 40 min) e os campos de ruptura dielétrica de até 17 MV/cm dos óxidos dos lotes 6, 7, 8 e 9 mostram que estes filmes, com espessuras entre 14 nm e 18 nm, são de altíssima qualidade.

- Os óxidos dos lotes 10 e 11 têm espessuras entre 22nm e 24 nm, densidades de cargas efetivas em torno de $1 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ (para tempos de sinterização entre 30 min e 40 min) e altíssimos campos de ruptura dielétrica, entre 20 MV/cm e 21 MV/cm.

Portanto, ocorreu repetibilidade das medidas de espessura, do índice de refração, da espectrometria FTIR e das cargas efetivas dos filmes. Além disso, altíssimos campos de ruptura dielétrica foram determinados para os filmes de óxido de controle (Grupo I).

4.2 - AMOSTRAS DO GRUPO II FABRICADAS POR IMPLANTAÇÃO DE N₂⁺.

As amostras do Grupo II (estruturas oxidadas, recozidas, implantadas e recozidas) implantadas com íons N₂⁺ (energias entre 5.2 keV e 5.7 keV, e doses entre $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ e $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$) são as seguintes: L1/L2(RTA), NO1/NO2, LON1/LON2, L2/L5, O1/ON1/ON2 - F2 e F3, OT2/OTN1/OTN2 e DOa/DOb - F2 e F3. Na Tabela 4.2 apresenta-se um resumo dos resultados descritos no Capítulo 3 onde L é o lote de fabricação; t_{on} é a espessura e n_{on} é o índice de refração do filme, determinados por elipsometria; Si-N indica a posição do pico de absorção referente ao modo de vibração “stretching”, Si-N-O e Si-Si indicam se há ou não a presença de ligações Si-N-O ou Si-Si no espectro FTIR; C.E.N. é a concentração estimada de nitrogênio e C.R. é a concentração relativa de nitrogênio, determinadas pela simulação TRIM e/ou medidas SIMS (Capítulo 3 - item 3.2.4); ϵ_{on} é a constante dielétrica obtida pela expressão 4.2, Q_0/q é a densidade de cargas efetivas no óxido determinada pela medida C-V e t_s é o tempo de sinterização correspondente; V_b é a tensão de ruptura e E_b é o campo de ruptura dielétrica do filme determinados pela medida I-V.

Tabela 4.2- Resultados da Caracterização dos filmes de oxinitreto fabricados seguindo a sequência do Grupo II e implantados com íons N_2^+ .

| amostra | | elipsom. | | FTIR | | | TRIMxSIMS | | C-V | | | I-V | |
|------------------------|---|----------|----------|-----------|--------|-------|--------------------------|------------------|-----------------|----------------|-------|-------|-------|
| A | L | t_{on} | n_{on} | Si-N | Si-N-O | Si-Si | C.E.N. | C.R | ϵ_{on} | Q_0/q | t_s | V_b | E_b |
| | | [nm] | | cm^{-1} | | | 10^{21} (N)/ cm^3 | [%] | | $10^{11}/cm^2$ | min | V | MV/cm |
| L1/L2 (RTA) | 4 | 31.8 | 1.462 | 888 | — | x | 0.23 ^A | 0.35 | — | — | — | — | — |
| NO1 NO2 | 4 | 46.7 | 1.476 | — | — | x | 0.23 ^A | 0.35 | — | — | — | — | — |
| LON1 LON2 | 5 | 46.7 | 1.472 | — | — | x | 0.23 ^A | 0.35 | 3.87 | 0.7 | 45 | 22 | 4.5 |
| L2/L5 F2 | 6 | — | — | — | — | — | 2.3 ^A | 3.5 | — | — | — | — | — |
| L2/L5 F3 | 6 | 27.6 | 1.470 | 814 | x | — | 1.3 ^P | 1.97 | 4.08 | 0.7 | 30 | 7.5 | 2.8 |
| O1 ON1 ON2 F2 | 7 | — | — | 841 | x | x | 2.3 ^A | 3.5 | — | — | — | — | — |
| O1 ON1 ON2 F3 | 7 | 22.0 | 1.473 | 831 | x | x | 1.8 ^P | 2.7 | 4.15 | 0.6 | 30 | 23 | 11 |
| OT2 OTN1 OTN2 | 8 | 20.0 | 1.455 | — | — | x | 2.3 ^A | < 1 [*] | 4.25 | 1 | 30 | 48 | 22 |
| Doa Dob F2 | 8 | — | — | 816 | x | x | 46 ^A | 70 | — | — | — | — | — |
| Doa Dob F3 | 9 | 19.0 | 1.575 | 809 | x | x | 37 ^P | 56.5 | 4.85 | 20 | 30 | 17 | 5.5 |

A= estruturas implantadas sem posterior recozimento (FASE 2); P=estruturas implantadas com posterior recozimento(FASE 3); *estimado através do índice de refração; x = presença das ligações Si-N-O ou Si-Si nos filmes; — = medida não executada ou ausência das ligações correspondentes no espectro FTIR; C.E.N.= concentração estimada de nitrogênio; C.R.= concentração relativa de nitrogênio.

• A espessura do filme das amostras dos lotes 4 e 5 é de 47 nm, enquanto que, a espessura do filme das amostras dos lotes 7, 8 e 9 é de 20 nm.

• Os filmes têm espessuras e índices de refração de 19 nm a 47 nm e 1.455 a 1.575, respectivamente, sendo que as estruturas implantadas com doses $\leq 1 \times 10^{15}/cm^2$ (concentrações relativas de nitrogênio < 3%) estão com os índices de refração em torno de 1.47.

• Os índices de refração dos oxinitretos são > 1.47 quando os filmes são ricos em ligações Si-N ou Si-N-O ou Si-Si [1]. As amostras NO1/NO2 e LON1/LON2 têm índices de refração de 1.476 e 1.472, respectivamente, e baixíssimas concentrações relativas de nitrogênio em torno de 0.35%. Seus espectros FTIR indicam a presença de ligações Si-Si e a ausência de ligações Si-N e Si-N-O. Portanto, os filmes têm estes índices porque são ricos em silício.

• As amostras com oxinitreto OT2/OTN1/OTN2 têm índices de refração em torno de 1.455 e seus espectros de FTIR não indicam a presença de ligações Si-N. O valor de 1.455 do índice de refração comparado ao índice de refração dos óxidos de controle OT1A/OT1B de 1.449, permite estimar uma concentração de 0.9% de nitrogênio nos filmes de oxinitreto [1]. Esta concentração estimada de nitrogênio é menor que o limite mínimo de detecção da técnica

FTIR de 1%. Por isso os espectros não mostram os picos referentes às ligações Si-N em torno de 840 cm^{-1} .

- Os picos de absorção das ligações Si-N (modo de vibração “stretching”) identificados nos espectros FTIR dos filmes L1/L2(RTA), L2/L5, O1/ON1/ON2(F2 e F3) e DOa/DOb (F2 e F3) têm valores em torno de 820 cm^{-1} .

- A banda de absorção entre 900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} referente às ligações Si-N-O não foi identificada nos espectros FTIR das amostras L1/L2(RTA), NO1/NO2, LON1/LON2, L2/L5 e OT2/OTN1/OTN2, que são estruturas com concentrações relativas de nitrogênio < 2%.

- As medidas SIMS das amostras O1/ON1/ON2(F2 e F3) e DOa/DOb (F2 e F3) mostram que os picos de SiN estão nas interfaces isolante/semicondutor (profundidade, medida por perfilometria, de 20 nm) e que ocorreu uma perda de 20% de nitrogênio (Capítulo 3 - item 3.2.4). O recozimento destas amostras foi executado em 950°C , por *20 minutos* e em ambiente de N_2 . Para as amostras L2/L5 identifica-se que o pico de SiN também localiza-se na interface (profundidade, medida por perfilometria, de 27 nm) e que ocorreu uma maior perda de nitrogênio, estimada em 40%, pois o recozimento foi executado com um maior intervalo de tempo (*30 minutos*), em 950°C e em ambiente de N_2 (Capítulo 3- item 3.2.4).

- As concentrações máximas de nitrogênio estimadas pelo programa TRIM para as amostras (a) L2/L5, (b) O1/ON1/ON2 e (c) DOa/DOb da FASE 2 (com estrutura implantada sem posterior recozimento - “as-implanted”) são de (a) $2.3 \times 10^{21}/\text{cm}^3$, (b) $2.3 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ e (c) $4.6 \times 10^{22}/\text{cm}^3$, respectivamente. Associando-se estes resultados com as intensidades dos picos de SiN das medidas SIMS das estruturas implantadas sem (FASE 2) e com (FASE 3) posterior recozimento, pode-se estimar que as amostras (a) L2/L5, (b) O1/ON1/ON2 e (c) DOa/DOb da FASE 3 têm concentrações atômicas de nitrogênio correspondentes a (a) $1.3 \times 10^{21}/\text{cm}^3$, (b) $1.8 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ e (c) $3.7 \times 10^{22}/\text{cm}^3$, que relacionadas com a concentração de nitrogênio necessária para formar o Si_3N_4 estequiométrico de $6.6 \times 10^{22}/\text{cm}^3$, resultam em concentrações relativas de (a) 1.97%, (b) 2.7% e (c) 56.5%, respectivamente.

- As constantes dielétricas foram de 3.87 para as amostras LON1/LON2, implantadas com dose de $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$, de 4.08, 4.15 e 4.25, para as amostras L2/L5, O1/ON1/ON2 e OT2/OTN1/OTN2, respectivamente, implantadas com dose de $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$, e de 4.85 para as amostras DOa/DOb, implantadas com dose de $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$. Portanto, as amostras implantadas com dose de $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ têm constante dielétrica em torno de 4.15; e estes valores de constante dielétrica relativa, se comparados à constante dielétrica 3.82 dos óxidos térmicos, indicam a formação de filmes de oxinitreto com baixa concentração de nitrogênio [12,14].

- As densidades de cargas efetivas $\leq 1 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ e os campos de ruptura dielétrica de até 22 MV/cm dos oxinitretos LON1/LON2, L2/L5, O1/ON1/ON2 e OT2/OTN1/OTN2 implantados com energias em torno de 5 keV e com doses entre $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ e $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$, indicam que os filmes com baixa concentração de nitrogênio (< 3%) apresentam qualidades superiores aos oxinitretos térmicos [3-6].

Portanto, ocorreu repetibilidade das medidas de espessura, do índice de refração, da espectrometria FTIR, da espectrometria SIMS, da constante dielétrica e das cargas efetivas nos filmes. Além disso, campos de ruptura dielétrica altíssimos foram determinados para os filmes com estruturas oxidadas, recozidas, implantadas e recozidas (Grupo II).

4.3 - AMOSTRAS DO GRUPO III FABRICADAS POR IMPLANTAÇÃO DE N_2^+ .

As amostras do Grupo III (estruturas implantadas, recozidas, oxidadas e recozidas) implantadas com íons N_2^+ (energias entre 5.2 keV e 5.7 keV, e doses entre $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ e $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$) são as seguintes: LN1/LN2, N1/N2, DIOc/DIOd (F2 e F3) e N3/N4. Na Tabela 4.3 apresenta-se um resumo dos resultados descritos no Capítulo 3 onde L é o lote de fabricação; t_{on} é a espessura e n_{on} é o índice de refração do filme, determinados por elipsometria; Si-N indica a posição do pico de absorção referente ao modo de vibração "stretching", Si-N-O e Si-Si indicam se há ou não a presença de ligações Si-N-O ou Si-Si no espectro FTIR; C.E.N. é a concentração estimada de nitrogênio e C.R. é a concentração relativa de nitrogênio, determinadas pela simulação TRIM e/ou medidas SIMS (Capítulo 3 - item 3.2.4); ϵ_{on} é a constante dielétrica obtida pela expressão 4.2, Q_0/q é a densidade de cargas efetivas no óxido determinada pela medida C-V e t_s é o tempo de sinterização correspondente; V_b é a tensão de ruptura e E_b é o campo de ruptura dielétrica do filme determinados pela medida I-V.

Tabela 4.3- Resultados da Caracterização dos filmes de oxinitreto fabricados seguindo a sequência do Grupo III e implantados com íons N_2^+ .

| amostra | | elipsom. | | FTIR | | | TRIMxSIMS | | C-V | | | I-V | |
|--------------------|----|------------------|------------|--------------------------|--------|-------|---|-------------|-----------------|----------------------------------|--------------|------------|----------------|
| A | L | t_{on} [nm] | n_{on} | Si-N cm^{-1} | Si-N-O | Si-Si | C.E.N. 10^{21} (N)/ cm^3 | C.R. [%] | ϵ_{on} | Q_0/q $10^{11}/\text{cm}^2$ | t_s min | V_b V | E_b MV/cm |
| LN1 LN2 | 5 | 45.3 | 1.476 | — | — | x | 0.26 | 0.4 | 3.89 | 0.8 | 40 | 87 | 19 |
| N1 N2 | 6 | 6.7 | 1.627 | 820 | x | — | 2.6 | 4 | 4.39 | 0.4 | 45 | 17 | 23 |
| DOlc DOld F2 | 9 | 7.5* | 2.145 * | 839 | x | x | 53 | 81 | — | — | — | — | — |
| DOlc DOld F3 | 9 | 8.2* | 2.149 * | 823 | x | — | — | > 50 | 4 | 1 | 45 | 3 | 1.5 |
| N3 N4 | 10 | 9.7* | 2.056 * | 827 | x | — | — | > 50 | 4 | 24 | 40 | 3 | 1.5 |

x = presença das ligações Si-N-O ou Si-Si nos filmes; --- = medida não executada ou ausência das ligações correspondentes no espectro FTIR; C.E.N.= concentração estimada de nitrogênio; C.R.= concentração relativa de nitrogênio.

• Para provar que as medidas elipsométricas das amostras dos lotes 5 e 6 estão corretas, serão mostrados a seguir dois métodos para a determinação da constante dielétrica dos oxinitretos:

i) Os filmes das amostras do lote 5 têm espessura de 45 nm e índice de refração de 1.476, enquanto que, os filmes das amostras do lote 6 têm espessura de 7 nm e índice de refração de 1.627. Destes valores de índices de refração pode-se estimar as constantes dielétricas dos filmes, utilizando-se da expressão [7]:

$$(n_{on}/n_{Si_3N_4}) \approx (\epsilon_{on}/\epsilon_{Si_3N_4})^{1/2} \quad (4.1),$$

onde:

n_{on} = índice de refração medido; $n_{Si_3N_4}$ = índice de refração do $Si_3N_4 = 2.1$;

ϵ_{on} = constante dielétrica do oxinitreto; $\epsilon_{Si_3N_4}$ = constante dielétrica do $Si_3N_4 = 7.5$. Assim, os valores de constante dielétrica para os filmes LN1/LN2 e N1/N2 são: $\epsilon_{LN1/LN2} = 3.7$ e $\epsilon_{N1/N2} = 4.5$, respectivamente.

ii) As constantes dielétricas (Tabela 4.3), $\epsilon_{LN1/LN2} = 3.89$ e $\epsilon_{N1/N2} = 4.39$, respectivamente, dos filmes LN1/LN2 e N1/N2 foram determinadas através da expressão da capacitância padrão de capacitores de placas paralelas [2]:

$$C_{max} = (\epsilon_0 \cdot \epsilon_{on} \cdot A) / t_{on} \quad (4.2),$$

onde:

C_{max} = capacitância máxima medida nas curvas C-V sob condição de forte acumulação (1MHz);

ϵ_0 = permissividade elétrica no vácuo; ϵ_{on} = constante dielétrica do oxinitreto;

A = área do capacitor; t_{on} = espessura do oxinitreto medida por elipsometria (Tabela 4.3).

iii) Comparando-se os valores da constante dielétrica obtidos pela expressão (4.1) ($\epsilon_{LN1/LN2} = 3.7$ e $\epsilon_{N1/N2} = 4.5$) e expressão (4.2) ($\epsilon_{LN1/LN2} = 3.89$ e $\epsilon_{N1/N2} = 4.39$), verifica-se uma diferença de 5% para as amostras LN1/LN2 e de 2.5% para as amostras N1/N2. Estes resultados indicam que se pode determinar as constantes dielétricas por dois métodos diferentes. Além disso, indica que as medidas elipsométricas destas amostras do lote 5 e 6 estão corretas, pois o método da expressão 4.1 tem como variável o índice de refração medido e o da expressão 4.2 tem como variável a espessura medida.

- As espessuras (medidas por elipsometria) das amostras dos lotes 9 e 10, que estão marcadas por (*), são incompatíveis com as espessuras de 20 nm estimadas pelas medidas C-V (para constante dielétrica $\epsilon_{on} = 4$). Possivelmente ocorreu a formação de uma rica camada de nitreto de silício (SiN_x) localizada próxima a região de transição da interface isolante-semicondutor, principalmente nas estruturas implantadas com doses = $2 \times 10^{16} / cm^2$ (concentração de nitrogênio estimada de 5.3×10^{22} átomos/ cm^3). Para estas doses o filme não tem uma composição homogênea, tendo camadas intercaladas de óxidos/nitretos/oxinitretos. Com isso, a precisão na leitura óptica do elipsômetro diminui e os cálculos elipsométricos não convergiram para certos ângulos Ψ e Δ . Conseqüentemente, não se obtêm os valores corretos de espessura e índice de refração dos filmes.

- Os picos de absorção das ligações Si-N (modo de vibração “stretching”) identificados nos espectros FTIR dos filmes LN1/LN2, N1/N2, DIOc/DIOd (F2 e F3) e N3/N4 apresentaram valores em torno de 830 cm^{-1} .

- A banda de absorção entre 900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} referentes às ligações Si-N-O foi identificada nos espectros FTIR das amostras N1/N2, DIOc/DIOd (F2 e F3) e N3/N4, o que confirma a formação dos filmes de oxinitreto.

- A medida SIMS das amostras N1/N2 mostra que o pico de SiN está na interface isolante/semicondutor com uma profundidade, medida por perfilometria, de 9 nm, o que confirma o resultado da espessura de 7 nm medida por elipsometria.

- As concentrações máximas de nitrogênio estimadas pelo programa TRIM para as amostras LN1/LN2, N1/N2 e DIOc/DIOd da FASE 2 (com estrutura implantada sem posterior

recozimento -“as-implanted”) são de $2.6 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, $2.6 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ e $5.3 \times 10^{22}/\text{cm}^3$, correspondendo as concentrações relativas de nitrogênio de 0.4%, 4% e 81%, respectivamente.

- As densidades de cargas efetivas $\leq 8 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ e os campos de ruptura dielétrica entre 19 MV/cm e 23 MV/cm dos oxinitretos LN1/LN2 e N1/N2 implantados com energias em torno de 5 keV e com doses entre $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ e $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ indicam que os filmes com baixa concentração de nitrogênio (< 4%) [13] apresentam qualidades superiores aos oxinitretos térmicos [2-6].

- As densidades de cargas efetivas $\geq 1 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ e os campos de ruptura dielétrica de 1.5 MV/cm dos oxinitretos DIOc/DIOd e N3/N4 implantados com energias em torno de 5 keV e com doses de $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ indicam que os filmes com alta concentração de nitrogênio (< 50%) apresentam péssimas qualidades dielétricas.

Portanto, ocorreu repetibilidade das medidas de espessura, do índice de refração, da espectrometria FTIR, da espectrometria SIMS, da constante dielétrica e das cargas efetivas nos filmes. Além disso, campos de ruptura dielétrica altíssimos foram determinados para os filmes com estruturas implantadas, recozidas, oxidadas e recozidas (Grupo III) de baixa concentração de nitrogênio.

4.4- AMOSTRAS DO GRUPO II FABRICADAS POR IMPLANTAÇÃO DE NO^+ .

As amostras do Grupo II (estruturas oxidadas, recozidas, implantadas e recozidas) implantadas com íons NO^+ (energias de 10 keV e doses entre $8 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ e $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$) são as seguintes: $\text{O}_{\text{NO}3}/\text{O}_{\text{NO}4}$, F2 e F3, e $\text{O}_{\text{NO}A}/\text{O}_{\text{NO}B}$. Na Tabela 4.4 apresenta-se um resumo dos resultados descritos no Capítulo 3 onde L é o lote de fabricação; t_{on} é a espessura e n_{on} é o índice de refração do filme, determinados por elipsometria; Si-N indica a posição do pico de absorção referente ao modo de vibração “stretching”, Si-N-O e Si-Si indicam se há ou não a presença de ligações Si-N-O ou Si-Si no espectro FTIR; C.E.N. é a concentração estimada de nitrogênio e C.R. é a concentração relativa de nitrogênio, determinadas pela simulação TRIM e/ou medidas SIMS (Capítulo 3 - item 3.2.4); ϵ_{on} é a constante dielétrica obtida pela expressão 4.2, Q_0/q é a densidade de cargas efetivas no óxido determinada pela medida C-V e t_s é o tempo de sinterização correspondente; V_b é a tensão de ruptura e E_b é o campo de ruptura dielétrica do filme determinados pela medida I-V.

- As espessuras (medidas por elipsometria) das amostras $\text{O}_{\text{NO}3}/\text{O}_{\text{NO}4}$, F2 e F3, e $\text{O}_{\text{NO}A}/\text{O}_{\text{NO}B}$ dos lotes 10 e 11, que estão marcadas por (*), são incompatíveis com as espessuras de 32 nm e de 28 nm, respectivamente, estimadas por medidas C-V (para constante dielétrica $\epsilon_{\text{on}} = 4$). Possivelmente também neste caso ocorreu a formação de uma rica camada de nitreto de silício (SiN_x) localizada próxima a região de transição da interface isolante-semicondutor, principalmente nas estruturas implantadas com doses $\geq 8 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ (concentrações estimadas de nitrogênio e de oxigênio de 7.5×10^{21} átomos/ cm^3). Para estas doses, o filme não tem uma estrutura homogênea, tendo camadas intercaladas de óxido/nitreto/oxinitreto. Com isso, a precisão na leitura óptica do elipsômetro diminui e os cálculos elipsométricos não convergiram para certos ângulos Ψ e Δ , e não se obtêm os valores corretos de espessura e índice de refração.

Tabela 4.4- Resultados da Caracterização dos filmes de oxinitreto fabricados seguindo a sequência do Grupo II e implantados com íons NO⁺.

| amostra | | elipsom. | | FTIR | | | TRIMxSIMS | | C-V | | | I-V | |
|--|----|-----------------|-----------------|------------------|--------|-------|---|------|-----------------|-----------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| A | L | t _{on} | n _{on} | Si-N | Si-N-O | Si-Si | C.E.N. | C.R | ε _{on} | Q _{o/q} | t _S | V _b | E _b |
| | | [nm] | | cm ⁻¹ | | | 10 ²¹ (N)/cm ³ | [%] | | 10 ¹¹ /cm ² | min | V | MV/cm |
| O _{NO3} O _{NO4} F2 | 10 | — | — | 837 | x | x | 16 ^A | 24.2 | — | — | — | — | — |
| O _{NO3} O _{NO4} F3 | 10 | 197* | 1.592 * | 831 | x | — | 13 ^P | 19.4 | 4 | 34 | 35 | 18 | 5.6 |
| O _{NOA} O _{NOB} | 11 | 155* | 1.618 * | 820 | x | — | 4.9 ^P | 7.5 | 4 | 10 | 35 | 8 | 3 |

A= estruturas implantadas sem posterior recozimento (FASE 2); P=estruturas implantadas com posterior recozimento (FASE 3); x = presença das ligações Si-N-O ou Si-Si nos filmes; ; --- = medida não executada ou ausência das ligações correspondentes no espectro FTIR; C.E.N.= concentração estimada de nitrogênio; C.R.= concentração relativa.

• Os picos de absorção das ligações Si-N (modo de vibração “stretching”) identificados nos espectros FTIR dos filmes O_{NO3}/O_{NO4}, F2 e F3, e O_{NOA}/O_{NOB} estão posicionados em torno de 830 cm⁻¹.

• A banda de absorção entre 900 cm⁻¹ e 1000 cm⁻¹ referentes às ligações Si-N-O foi identificada nos espectros FTIR das amostras O_{NO3}/O_{NO4}, F2 e F3, e O_{NOA}/O_{NOB}, o que confirma a formação dos filmes de oxinitreto.

• As concentrações máximas de nitrogênio estimadas pelo programa TRIM para as amostras O_{NO3}/O_{NO4}, F2 (com estrutura implantada sem posterior recozimento -“as-implanted”) são de 1.6x10²²/cm³, correspondendo a uma concentração relativa de nitrogênio de 24.2%. Como foi executado um recozimento pós-implantação com as mesmas condições (950°C; 20 min; ambiente de N₂) do recozimento executado nas amostras do grupo II implantadas com N₂⁺ (item IV.1.2), estima-se que nas amostras O_{NO3}/O_{NO4}-F3, e O_{NOA}/O_{NOB} pós-recozimento ocorreu a mesma perda de 20% de nitrogênio implantado que ocorreu nas amostras O1/ON1/ON2 e DOa/DOb da FASE 3 (item IV.1.2). Portanto, as concentrações estimadas para as amostras O_{NO3}/O_{NO4}-F3 e O_{NOA}/O_{NOB} pós-recozimento são de 1.3x10²²/cm³ e 4.9x10²¹/cm³, correspondendo as concentrações relativas de nitrogênio de 19.4% e 7.5%, respectivamente.

• As densidades de cargas efetivas ≥ 1.0x10¹²/cm² dos filmes O_{NO3}/O_{NO4} e O_{NOA}/O_{NOB} com óxidos nitretados por implantação de NO⁺ (d ≥ 8x10¹⁵/cm²) para tempos de sinterização ≤ 40 min e os campos de ruptura ≤ 5.6 MV/cm caracterizam a baixa qualidade destes oxinitretos. Isto ocorre devido às altas concentrações de nitrogênio (> 5%) e oxigênio implantados na estrutura SiO₂/Si (estimadas pela simulação TRIM), o que pode causar, após o recozimento térmico, ligações insaturadas Si-O e Si-N pela reestruturação incompleta da camada. Isto pode causar o aumento das cargas capturadas no isolante e na interface, e a redução dos campos de ruptura, deteriorando a qualidade dielétrica do filme [8, 12].

Portanto, ocorreu repetibilidade das medidas de espessura, do índice de refração, da espectrometria FTIR, da constante dielétrica, das cargas efetivas e dos campos de ruptura dielétrica dos filmes com estruturas oxidadas, recozidas, implantadas com NO⁺ e recozidas (Grupo II).

4. 5- AMOSTRAS DO GRUPO III FABRICADAS POR IMPLANTAÇÃO DE NO⁺.

As amostras do Grupo III (estruturas implantadas, recozidas, oxidadas e recozidas) implantadas com íons NO⁺ (energias de 10 keV e doses entre $8 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ e $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$) são as seguintes: OI_{NO1}F2 e F3, OI_{NO2}, F2 e F3, I_{NO3}/I_{NO4}, e IO3/IO_{NO8}. Na Tabela 4.5 apresenta-se um resumo dos resultados descritos no Capítulo 3 onde L é o lote de fabricação; t_{on} é a espessura e n_{on} é o índice de refração do filme, determinados por elipsometria; Si-N indica a posição do pico de absorção referente ao modo de vibração “stretching”, Si-N-O e Si-Si indicam se há ou não a presença de ligações Si-N-O ou Si-Si no espectro FTIR; C.E.N. é a concentração estimada de nitrogênio e C.R. é a concentração relativa de nitrogênio, determinadas pela simulação TRIM e/ou medidas SIMS (Capítulo 3 - item 3.2.4); ε_{on} é a constante dielétrica obtida pela expressão 4.2, Qo/q é a densidade de cargas efetivas no óxido determinada pela medida C-V e t_s é o tempo de sinterização correspondente; V_b é a tensão de ruptura e E_b é o campo de ruptura dielétrica do filme determinados pela medida I-V.

Tabela 4.5- Resultados da Caracterização dos filmes de oxinitreto fabricados seguindo a sequência do Grupo III e implantados com íons NO⁺.

| amostra | | elipsom. | | FTIR | | | TRIMxSIMS | | C-V | | | I-V | |
|------------------------------------|----|-------------------------|-----------------|--------------------------|--------|-------|---|-------------|-----------------|---|-----------------------|---------------------|-------------------------|
| A | L | t _{on} [nm] | n _{on} | Si-N cm ⁻¹ | Si-N-O | Si-Si | C.E.N. 10 ²¹ (N)/cm ³ | C.R. [%] | ε _{on} | Qo/q 10 ¹¹ /cm ² | t _s min | V _b V | E _b MV/cm |
| OI _{NO1} -F2 | 9 | 14.9 * | 1.853 * | — | x | — | 15 ^A | 23.3 | — | — | — | — | — |
| OI _{NO1} -F3 | 9 | 10.8 * | 2.325 * | 820 | x | — | 10 ^P | 15.5 | 5.5 | 0.7 | 40 | 11 | 3.0 |
| OI _{NO2} -F2 | 9 | 7.9 * | 2.403 * | — | x | — | 9.2 ^A | 14 | — | — | — | — | — |
| OI _{NO2} -F3 | 9 | 9.8 * | 2.105 * | — | x | — | 6.3 ^P | 9.5 | — | — | — | — | — |
| I _{NO3} /I _{NO4} | 10 | 12.0 * | 2.232 * | 828 | x | — | 10 ^P | 15.5 | 5.5 | 0.5 | 40 | 11 | 3.0 |
| IO3/IO _{NO8} | 11 | 18.0 * | 1.658 * | 816 | x | x | 4.2 ^P | 6.3 | 4 | 0.6 | 40 | 5 | 2.1 |

A= estruturas implantadas e recozida (FASE 2); P=estruturas implantadas, recozidas, oxidadas e recozidas (FASE 3); x = presença das ligações Si-N-O ou Si-Si nos filmes; — = medida não executada ou ausência das ligações correspondentes no espectro FTIR; C.E.N.= concentração estimada de nitrogênio; C.R.= concentração relativa.

- As espessuras (medidas por elipsometria) das amostras dos lotes 9, 10 e 11, que estão marcadas por (*), são incompatíveis com as espessuras estimadas por medidas C-V (para constante dielétrica ε_{on} = 4) entre 24 nm e 28 nm. Novamente, deve ter ocorrido a formação de uma rica camada de nitreto de silício (SiN_x) intercalada próxima a região de transição da interface isolante-semicondutor, principalmente para nas estruturas implantadas com doses ≥ $8 \times 10^{15} / \text{cm}^2$. Com isso, a precisão na leitura óptica do elipsômetro diminui e os cálculos elipsométricos não convergiram para certos ângulos Ψ e Δ.

- As constantes dielétricas de 5.52 foram determinadas pela expressão 4.2, onde as espessuras de 37 nm das amostras OI_{NO1}F3 e I_{NO3}/I_{NO4} correspondem às profundidades das interfaces isolante/semicondutor definidas nas medidas SIMS (Capítulo 3) [15].

- Os picos de absorção das ligações Si-N (modo de vibração “stretching”) identificados nos espectros FTIR dos filmes $OI_{NO}1F3$, $I_{NO}3/I_{NO}4$ e $IO3/IO_{NO}8$ estão posicionados em torno de 820 cm^{-1} .

- A banda de absorção entre 900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} referentes às ligações Si-N-O foi identificada nos espectros FTIR em todas as amostras, o que confirma a formação dos filmes de oxinitreto [15].

- A concentração máxima de nitrogênio estimada pelo programa TRIM para a amostra $OI_{NO}1-F2$ (com estrutura implantada e recozida) são de $1.5 \times 10^{22}/\text{cm}^3$, correspondendo a uma concentração relativa de nitrogênio de 23.3%. As medidas SIMS das amostras $OI_{NO}1-F3$ (com estrutura implantada, recozida, oxidada e recozida) mostraram que ocorreu uma perda de 32% de nitrogênio em relação as medidas da amostra $OI_{NO}1-F2$. Portanto, as concentrações máxima e relativa de nitrogênio diminuíram para $1.0 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ e 15.5%, respectivamente.

- As concentrações máximas de nitrogênio para as amostras $OI_{NO}2-F3$, $I_{NO}3/I_{NO}4$ e $IO3/IO_{NO}8$ (com estrutura implantada, recozida, oxidada e recozida) de $6.3 \times 10^{21}/\text{cm}^3$, $1.0 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ e $4.2 \times 10^{21}/\text{cm}^3$, respectivamente, foram estimadas considerando-se a perda de 32% de nitrogênio, que foi identificada nas medidas SIMS das amostras $OI_{NO}1-F2$ e $F3$.

- As constantes dielétricas de até 5.52 e as densidades de cargas efetivas $\leq 7 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ das estruturas do grupo III com oxinitreto formado por implantação de NO^+ ($d \geq 8 \times 10^{15}/\text{cm}^2$), para tempos de sinterização de 40 min, caracterizam a alta qualidade dos filmes.

- Os baixos campos de ruptura $\leq 3\text{ MV/cm}$ ocorrem devido à formação de ligações insaturadas Si-O e Si-N no corpo do oxinitreto. Esta ligações podem formar armadilhas (“traps”), que podem ser carregadas com a aplicação de um campo intenso $> 1\text{ MV/cm}$. Estas cargas contribuem para o aumento da corrente no isolante e para a redução do campo de ruptura dielétrica.

Portanto, ocorreu repetibilidade das medidas da espectrometria FTIR, das cargas efetivas e dos campos de ruptura dielétrica dos filmes com estruturas implantadas com NO^+ , recozidas, oxidadas e recozidas (Grupo III).

4.6- AMOSTRAS DO GRUPO IV FABRICADAS POR IMPLANTAÇÃO DE NO^+ .

As amostras do Grupo IV (estruturas implantadas e recozidas) implantadas com íons NO^+ (energias de 10 keV e doses entre $8 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ e $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$) são as seguintes: $OI_{NO}1-F2$, $OI_{NO}2-F2$ e $IO_{NO}2/I_{NO}2$. Na Tabela 4.6 apresenta-se um resumo dos resultados descritos no Capítulo 3 onde L é o lote de fabricação; t_{on} é a espessura e n_{on} é o índice de refração do filme, determinados por elipsometria; Si-N indica a posição do pico de absorção referente ao modo de vibração “stretching”, Si-N-O e Si-Si indicam se há ou não a presença de ligações Si-N-O ou Si-Si no espectro FTIR; C.E.N. é a concentração estimada de nitrogênio e C.R. é a concentração relativa de nitrogênio, determinadas pela simulação TRIM e/ou medidas SIMS (Capítulo 3 - item 3.2.4); ϵ_{on} é a constante dielétrica obtida pela expressão 4.2, Q_0/q é a densidade de cargas efetivas no óxido determinada pela medida C-V e t_s é o tempo de sinterização correspondente; V_b é a tensão de ruptura e E_b é o campo de ruptura dielétrica do filme determinados pela medida I-V.

- As espessuras (medidas por elipsometria) das amostras $IO_{NO}2/I_{NO}2$, que estão marcadas por (*), são incompatíveis com as espessuras estimadas por medidas C-V (para constante dielétrica $\epsilon_{on} = 4$) de 28 nm. Aqui também deve ter ocorrido a formação de uma rica

camada de nitreto de silício intercalada próxima à região de transição da interface isolante-semicondutor nas estruturas implantadas com doses $\geq 8 \times 10^{15} / \text{cm}^2$. Com isso, a precisão na leitura óptica do equipamento diminui e os cálculos elipsométricos não convergiram para certos ângulos Ψ e Δ .

Tabela 4.6- Resultados da Caracterização dos filmes de oxinitreto fabricados seguindo a sequência do Grupo IV e implantados com íons NO^+ .

| amostra | | elipsom. | | FTIR | | | TRIMxSIMS | | C-V | | | I-V | |
|------------|----|-------------------------|-----------------|--------------------------|--------|-------|---|-------------|------------------------|-------------------------------|----------------------|---------------------|-------------------------|
| A | L | t_{on} [nm] | n_{on} | Si-N cm^{-1} | Si-N-O | Si-Si | C.E.N. 10^{21} (N)/ cm^3 | C.R. [%] | ϵ_{on} | Qo/g $10^{11}/\text{cm}^2$ | t_{g} mm | V_{b} V | E_{b} MV/cm |
| OINO1-F2 | 9 | 14.9* | 1.853 * | — | x | — | 15 ^A | 23.3 | — | — | — | — | — |
| OINO2-F2 | 9 | 7.9* | 2.403 * | — | x | — | 9.2 ^A | 14 | — | — | — | — | — |
| IONO2/INO2 | 10 | 7.5* | 1.851 * | — | x | — | 15 ^A | 23.3 | 4.56 | 0.7 | 35 | 6 | 1.9 |

A= estruturas implantadas e recozida (FASE 2); x = presença das ligações Si-N-O ou Si-Si nos filmes; — = medida não executada ou ausência das ligações correspondentes no espectro FTIR; C.E.N.= concentração estimada de nitrogênio; C.R.= concentração relativa.

- As constantes dielétricas de 4.56 foram determinadas pela expressão 4.2, onde as espessuras de 32 nm das amostras OINO1F2 e IONO2/INO2 correspondem as profundidades das interfaces isolante/semicondutor definidas nas medidas SIMS (Capítulo 3).

- Os picos de absorção das ligações Si-N (modo de vibração “stretching”) não foram identificados nos espectros FTIR dos filmes.

- A banda de absorção entre 900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} referentes às ligações Si-N-O foi identificada nos espectros FTIR em todas as amostras, o que confirma a formação dos filmes de oxinitreto.

- As concentrações máximas de nitrogênio estimadas pelo programa TRIM para as amostras OINO1-F2 e IONO2/INO2 (estrutura implantada com dose de $2 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ e recozida) são de $1.5 \times 10^{22} / \text{cm}^3$, correspondendo a uma concentração relativa de nitrogênio de 23.3%.

- As concentrações máximas de nitrogênio para as amostras OINO2-F2 (estrutura implantada com dose de $1.2 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ e recozida) são de $9.2 \times 10^{21} / \text{cm}^3$, correspondendo a uma concentração relativa de nitrogênio de 14%.

- As constantes dielétricas de 4.56 e as densidades de cargas efetivas $\leq 7 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ das estruturas do Grupo IV com oxinitreto formado por implantação de NO^+ ($d \geq 1.2 \times 10^{16} / \text{cm}^2$), para tempos de sinterização de 35 min, caracterizam a alta qualidade dos filmes.

- Novamente, os baixos campos de ruptura $\leq 2 \text{ MV/cm}$ ocorrem devido à formação de ligações insaturadas Si-O e Si-N no corpo do oxinitreto. Esta ligações podem formar armadilhas (“traps”), que podem ser carregadas com a aplicação de um campo intenso $> 1 \text{ MV/cm}$. Estas cargas contribuem para o aumento da corrente no isolante e para a redução do campo de ruptura dielétrica.

Portanto, ocorreu repetibilidade das medidas FTIR e C-V dos filmes com estruturas implantadas com NO^+ e recozidas (Grupo IV).

4.7- A ESTRUTURA DO OXINITRETO E SUAS PROPRIEDADES RELACIONADAS COM OS PARÂMETROS DE PROCESSO.

Estudos recentes mostram que a presença de ligações Si-N-O na estrutura isolante/semicondutor diminui a rugosidade da interface, melhorando a qualidade do oxinitreto [10]. No Capítulo 3, os espectros FTIR das amostras dos Grupos III e IV mostram que a etapa de implantação de íons N_2^+ e NO^+ no substrato de silício, executada antes das etapas de oxidação e de recozimentos, permite a formação de uma maior concentração de pontes Si-N-O-Si do que aquela identificada nos espectros FTIR das amostras do Grupo II. Na Tabela 3.2, Capítulo 3, verifica-se que cerca de 80% dos oxinitretos obtidos apresentam ligações Si-N-O, sugerindo que, nestas amostras, a rugosidade nas interfaces oxinitreto/silício é mínima.

Por outro lado, os danos causados pelas implantações de N_2^+ e NO^+ com doses $d \geq 8 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ e não reestruturados pelo recozimento, provavelmente, provocam a formação de ligações insaturadas no corpo do oxinitreto. Estas ligações podem formar armadilhas ("traps"), que tornam-se carregadas com a aplicação de um campo intenso $> 1 \text{ MV/cm}$. Estas cargas contribuem para o aumento da corrente no isolante e para a redução do campo de ruptura dielétrica $< 6 \text{ MV/cm}$.

No caso dos óxidos nitretados por implantação com N_2^+ ou NO^+ (amostras do Grupo II), os campos de ruptura são $\leq 5.5 \text{ MV/cm}$ devido à reestruturação incompleta da camada implantada durante o recozimento. Isto ocorreu com os filmes LON1/LON2, L2/L5 e DOa/DOb, implantados com N_2^+ (Tabela 4.2), e O_{NO3}/O_{NO4-F3} e O_{NOA}/O_{NOB} (Tabela 4.4), implantados com NO^+ .

As Tabelas 4.5 e 4.6 mostram que todos os oxinitretos dos Grupos III e IV produzidos por implantação de íons NO^+ apresentam espessuras em torno de 30 nm, ligações Si-N-O, constantes dielétricas de até 5.52, densidades de cargas efetivas $\leq 7 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ e campos de ruptura dielétrica $\leq 3 \text{ MV/cm}$. Estas características indicam que estes filmes finos têm uma estrutura com baixa densidade de cargas, sem a aplicação de campos intensos $> 1 \text{ MV/cm}$, e provavelmente, com rugosidade e tensão mínimas na interface oxinitreto/silício.

De forma geral, todas as amostras com oxinitretos formados por implantação de N_2^+ com doses $d \leq 1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ apresentaram constantes dielétricas entre 3.9 e 4.4, e densidades de carga efetiva $< 1 \times 10^{11}/\text{cm}^2$. Estes valores indicam que a concentração de nitrogênio no filme deve ser baixa ($< 5\%$).

Os oxinitretos LN1/LN2 e N1/N2 do Grupo III apresentaram espessuras entre 7 nm e 45 nm, ligações Si-N e Si-N-O (espectro FTIR da amostra N1/N2), constantes dielétricas entre 3.9 e 4.4, densidades de cargas efetivas $\leq 8 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ e campos de ruptura dielétrica entre 19 MV/cm e 23 MV/cm.

Os oxinitretos O1/ON1/ON2 e OT2/OTN1/OTN2 do Grupo II apresentaram espessuras em torno de 20 nm, baixas concentrações de ligações Si-N-O (espectro FTIR das amostras O1/ON1/ON2), constantes dielétricas entre 4.15 e 4.25, densidades de cargas efetivas $\leq 1 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ e campos de ruptura dielétrica entre 11 MV/cm e 22 MV/cm.

Estas excelentes qualidades indicam que estes filmes ultra-finos e finos têm uma estrutura com baixa densidade de defeitos e, provavelmente, com rugosidade e tensão mínimas

na interface oxinitreto/silício. As constantes dielétricas em torno de 4.2, com valores próximos à constante dielétrica de 3.82 dos óxidos térmicos, possibilitam que as capacitâncias das estruturas metal-oxinitreto-semicondutor não alcancem valores muito maiores que as capacitâncias das estruturas MOS com óxidos térmicos.

4.8- A TÉCNICA DESENVOLVIDA E PROPOSTA DE CONTINUAÇÃO DO TRABALHO.

Os filmes de oxinitreto de silício formados pela implantação de íons N_2^+ ou NO^+ são de alta qualidade e podem ser utilizados como isolante de porta de transistores MOS. Esta técnica pode ser facilmente integrada nas etapas de processos de fabricação de dispositivos e circuitos com dimensões submicrométricas, tendo como vantagens suprimir uma etapa térmica executada em altas temperaturas e a incorporação de hidrogênio nos oxinitretos, que degradam a qualidade dos filmes.

Para obter filmes ultra-finos de boa qualidade, com espessuras < 5 nm, propõe-se implantações de íons N_2^+ ou NO^+ (ou talvez N_2O^+) com energias abaixo de 5 keV e doses de $1 \times 10^{15}/cm^2$.

Também é de grande interesse a análise direta da rugosidade da interface. A rugosidade da interface isolante/semicondutor e a influência das ligações Si-N-O pode ser verificada pela microscopia eletrônica de transmissão.

4.9- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1]- A.K. Gaid and E.W. Hearn, J. Electrochem. Soc., **125(1)**, 139 (1978).
- [2]- T. Ito, T. Nozak and H. Isihikawa, J. Electrochem. Soc., **127(9)**, 2053 (1980).
- [3]- R. Koba and R.E. Tressler, J. Electrochem. Soc., **135 (1)**, 144 (1988).
- [4]- T. Ito, H. Arakawa, T. Nozaki and H. Ishikawa, **127(10)**, 2248 (1980).
- [5]- I. Rahat, J. Shappir and D. Ben-Atar, IEEE Trans. On Electron Dev., **40(11)**, 2047 (1993).
- [6]- G. Eftekhari, J. Vac. Sci. Technol., **B14(1)**, 181 (1996).
- [7]- T.Y. Chiu, W.G. Oldham and C. Houvland, J. Electrochem. Soc., **131(9)**, 2110 (1984).
- [8]- W.J.M.J. Josquin, Nuclear Inst, and Methods, **209/210**, 581 (1983).
- [9]- J.A. Diniz, P.J. Tatsch, M.A.A. Pudenzi, L.C. Kretly and J.K. Herion, XI Congresso da Soc. Bras. de Microeletrônica, p.402 (1996).
- [10]- D. G. J. Sutherland, H. Akatsu, M. Copel, F.J. Himpsel, T.A. Calcott, J.A. Carlisle, D.L. Ederer, J.J. Jia, I. Jimenez, R. Perera, D.K. Shuh, L.J. Terminello and W.M. Tong, J. Appl. Phys., **78 (11)**, 6761 (1995).
- [11]- G.D. O'clock Jr., M.W. Huck, M.S. Peters, M.J. Turner, B.A. Carlson and W. Katz, IEEE Trans. on Semic. Manuf., **1(4)**, 133 (1988).
- [12]- J.A. Diniz, P.J. Tatsch, M.A.A. Pudenzi, L.C. Kretly, J. K. Herion, Proceedings - XI Congresso da Soc. Bras. de Microeletrônica, p.402 (1996).
- [13] - J.A. Diniz, P.J. Tatsch, L. C. Kretly, J.E.C. Queiroz, J. Godoy Fo., Proceedings - Mat. Res. Soc. - Boston, MA, **396** (1995).
- [14]- J.A. Diniz, P.J. Tatsch, L.C. Kretly, J.E.C. Queiroz, J. Godoy Fo., Proceedings - X Congresso da Soc. Bras. de Microeletrônica, **1**, 383 (1995).
- [15]- J.A. Diniz, P.J. Tatsch and M.A.A. Pudenzi, Appl. Phys. Lett. (07/10/1996).

APÊNDICE A

DISPOSITIVOS M.O.S.(METAL-ÓXIDO-SEMICONDUCTOR).

A.1. CAPACITOR M.O.S.: INTRODUÇÃO.

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

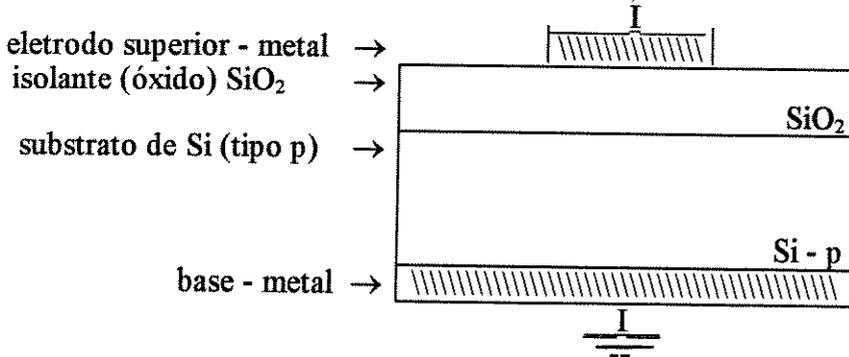
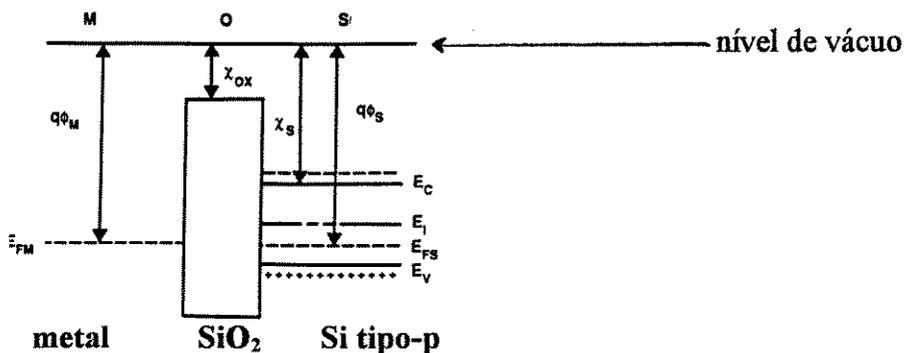


Figura.A.1(a) Estrutura de um capacitor MOS, com substrato de Si tipo-p.



onde:

- E_c - energia do limite inferior da banda de condução;
- E_{FS} - energia do nível de Fermi no semicondutor tipo-p;
- E_{FM} - energia do nível de Fermi no metal;
- E_v - energia do limite superior da banda de valência;
- E_i - energia do nível de Fermi no semicondutor intrínseco;
- $E_g = E_c - E_v$ - magnitude da energia da banda proibida;
- E_{vac} - energia de referência no nível de vácuo;
- ϕ_M - função trabalho do metal;
- ϕ_S - função trabalho do semicondutor;
- χ_s - afinidade eletrônica do semicondutor;
- χ_{ox} - afinidade eletrônica do óxido;
- ψ_s - potencial de superfície do semicondutor;
- $\psi_f = (E_i - E_{FS})/q$ - potencial de Fermi.

Figura.A.1(b) Diagrama de bandas de energia de um capacitor MOS ideal, com substrato tipo-p [9].

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

Basicamente, os dispositivos com estrutura metal-óxido-semicondutor (MOS), quando polarizados por um sinal de tensão elétrica aplicado entre seus eletrodos, operam sob o efeito do campo elétrico resultante na superfície do semicondutor. Em 1926, Lilienfeld [1] apresentou o primeiro estudo sobre estes dispositivos. Em 1935, Heil [2] sugeriu que dispositivos amplificadores de estado sólido poderiam ser obtidos, utilizando-se este efeito de campo. Shockley [3] demonstrou experimentalmente o efeito da modulação da condutância em semicondutores através da aplicação de campos elétricos em filmes finos de semicondutores.

A partir de 1957, a tecnologia planar revolucionou a fabricação dos dispositivos semicondutores. Esta tecnologia foi desenvolvida pela primeira vez por Frosch e Derrick [4], que utilizaram filmes de dióxido de silício (SiO_2) como camada de proteção e também como máscara para etapas de processo de difusão. Mas esta tecnologia só foi concretizada em 1960 por Hoerni [5], que obteve diodos e transistores planares de silício.

A partir de 1960, com o processo de oxidação térmica, Khang e Atalla [6] obtiveram uma camada de dióxido de silício de boa qualidade crescida termicamente e produziram o primeiro transistor MOS. Baseando-se neste trabalho, o transistor MOS foi aperfeiçoado por Hofstein e Heiman [7] em 1963 e a sua fabricação foi iniciada imediatamente. No entanto, estes transistores apresentaram variações nas características elétricas devido ao deslocamento de cargas no óxido de porta sob condições de elevado campo elétrico e alta temperatura, obrigando a paralisação da produção pouco depois.

A partir de 1965, compreendeu-se a causa da instabilidade dos dispositivos M.O.S., com a publicação do primeiro trabalho sobre contaminação do óxido por íons sódio (Na^+) [8]. Demonstrou-se que as cargas contaminantes do dióxido de silício eram íons móveis, principalmente íons de sódio de carga positiva. Algumas soluções para a redução da contaminação foram propostas [11,12]:

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

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

iii) a utilização do nitreto de silício (Si_3N_4) ou óxido de silício nitretado como dielétrico de porta - os filmes de Si_3N_4 permitem que a mobilidade dos íons móveis seja extremamente reduzida, mas as etapas de obtenção dos filmes por CVD, RTP ou nitretação térmica do óxido de silício convencional envolvem tecnologia complexa e problemas com a integridade do filme pela eventual incorporação de hidrogênio.

Atualmente, a tecnologia MOS. proporciona a fabricação de dispositivos de alta qualidade com dimensões submicrométricas e baixo consumo de potência. Isto é devido ao melhor controle da contaminação e da geração de partículas nos ambientes de processo, e às etapas de limpeza mais eficientes, que proporcionam uma melhor estabilidade das propriedades da interface SiO_2/Si . Além disso, o grupo de dispositivos com estrutura MOS vem aumentando consideravelmente com o uso de outros materiais semicondutores como o germânio e os semicondutores do grupo III-V (arseneto de gálio (GaAs) e fosfeto de índio (InP), por exemplo) e de outros filmes dielétricos como o nitreto de silício (Si_3N_4), a alumina (Al_2O_3), o oxinitreto de silício (SiO_xN_y) ou a intercalação de camadas dielétrica ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ ou $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$).

A.2 - CAPACITOR MOS [9]: CARACTERÍSTICA C-V.

Na Figura.A.2 apresenta-se um esboço das curvas C-V de um capacitor MOS ideal, com substrato tipo p (a) e n (b), obtidas pela aplicação de uma tensão positiva e negativa entre os eletrodos [9].

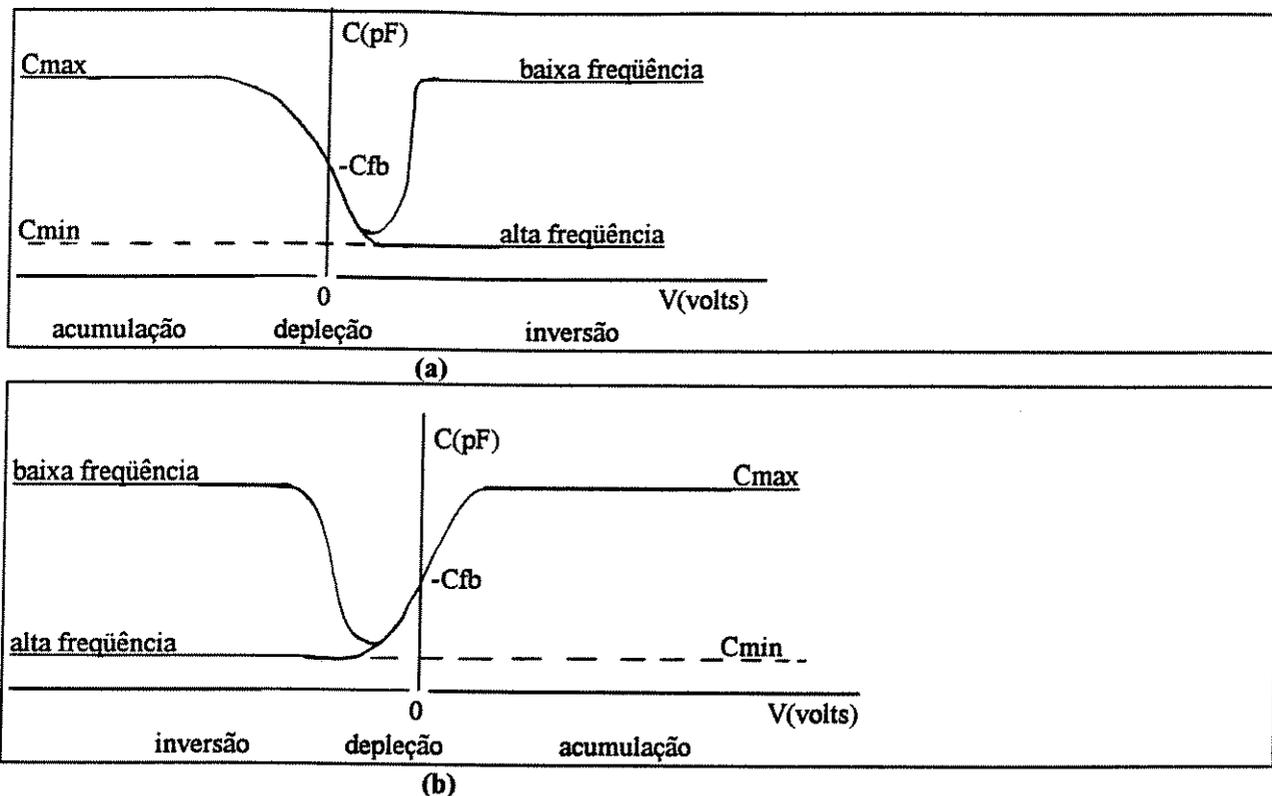


Figura.A.2 (a) Esboço de uma curva C-V de um capacitor MOS ideal, com substrato tipo-p; (b) Esboço de uma curva C-V de um capacitor MOS ideal, com substrato do tipo-n.

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

- 1) $V_G \ll 0$ - $\psi_s \ll 0$ - acumulação de portadores majoritários (lacunas);
- 2) $V_G = 0$ - $\psi_s = 0$ - condição de banda plana (não há encurvamento das bandas de energia);
- 3) $V_G > 0$ - $\psi_f > \psi_s > 0$ - formação da camada de depleção de lacunas (portadores majoritários);
- 4) $V_G >> 0$ - $\psi_s = \psi_f$ - condição de superfície intrínseca, ou seja, superfície do semiconductor com concentração de portadores majoritários (lacunas) igual a de minoritários (elétrons);
- 5) $V_G >>> 0$ - $2\psi_f > \psi_s > \psi_f$ - condição de inversão fraca - concentração de portadores minoritários (elétrons) maior que a de majoritários (lacunas);
- 6) $V_G >>>> 0$ - $\psi_s > 2\psi_f$ - condição de inversão forte - concentração de elétrons muito maior que a de lacunas;

As características C-V (Figs.A.2 (a) e (b)) podem ser divididas em três regiões:

(i) Região de acumulação: aplicando-se uma tensão negativa na eletrodo superior ($V_G \ll 0$), as lacunas, que são os portadores majoritários (substrato tipo-p), são atraídas à superfície do substrato (interface óxido/semicondutor). A concentração de lacunas aumenta na superfície do silício, formando-se uma região de acumulação de portadores majoritários. O nível de energia de Fermi (E_{FS}) aproxima-se da banda de valência. Como este nível mantém-se constante em equilíbrio térmico, há um encurvamento das bandas de energia de valência (E_v) e condução (E_c) (Figura.A.3(b)). A camada de acumulação, para uma concentração alta de portadores majoritários, pode ser considerada como o segundo eletrodo de um capacitor de placas paralelas, pois o primeiro é o eletrodo superior, resultando em um campo elétrico $E_p = -V_G/t_{ox}$ no óxido, como ilustra a Figura.A.3(a). Em condição de acumulação forte, desde que ocorra um contato ôhmico direto entre o substrato tipo-p e a região de acumulação das lacunas, a capacitância da estrutura MOS é máxima e aproximadamente igual a capacitância no óxido, que é:

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

onde:

C_{ox} - capacitância no óxido; ϵ_o - permissividade no vácuo;

ϵ_{ox} - permissividade do óxido; t_{ox} - espessura do óxido;

A - área do eletrodo superior.

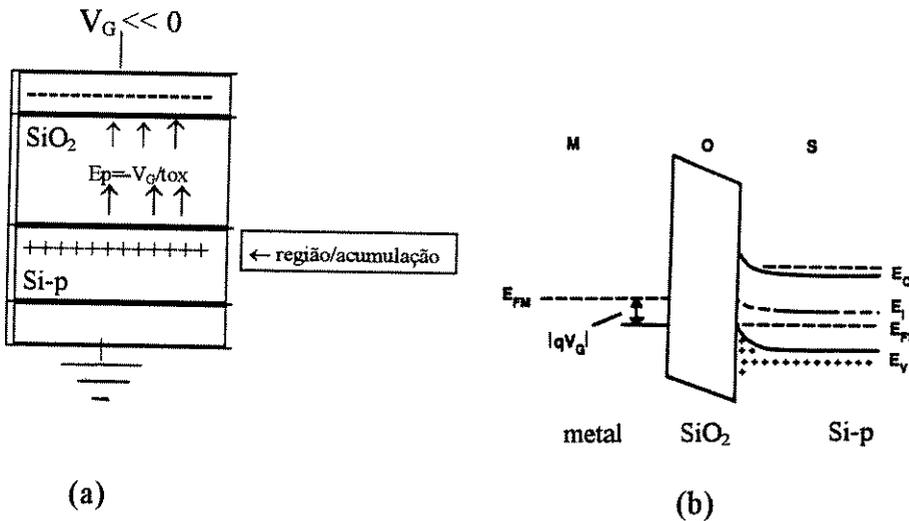


Figura.A.3 (a) Esquematização da região de acumulação no capacitor; (b) Diagrama de bandas de energia na estrutura MOS, com o encurvamento nos níveis de energia E_c , E_v e E_i .

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

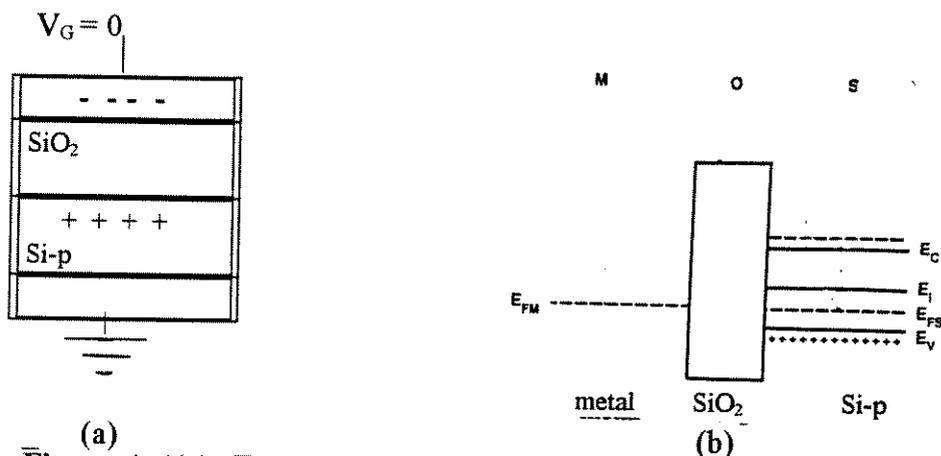


Figura.A.4(a)- Esquematização da condição de banda plana no capacitor; (b) Diagrama de bandas de energia na estrutura MOS - não há encurvamento das bandas de energia.

(ii) Região de depleção: para uma tensão no eletrodo superior maior que a tensão de banda plana ($V_G > V_{fb}$), ocorre um deslocamento dos portadores majoritários (lacunas) da superfície do substrato, expondo os íons das impurezas aceitadoras (cargas negativas). Assim, forma-se uma região de depleção de portadores na superfície, com largura W_d , constituída pelos íons aceitadores, que compensa o campo elétrico aplicado (Figura.A.5(a)). Na condição de depleção, ocorre a aproximação do nível de Fermi em direção ao meio da banda proibida do semiconductor e o encurvamento de bandas, como é esquematizado na Figura.A.5(b).

Ressalta-se que a largura W_d é proporcional ao potencial de superfície ψ_s (V_G), que está relacionado com o encurvamento das bandas, ou seja, é função da tensão V_G aplicada na eletrodo superior. W_d é dado por [10]:

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

onde:

ϵ_{si} - coeficiente de permissividade elétrica do silício; q - carga do elétron;

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

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

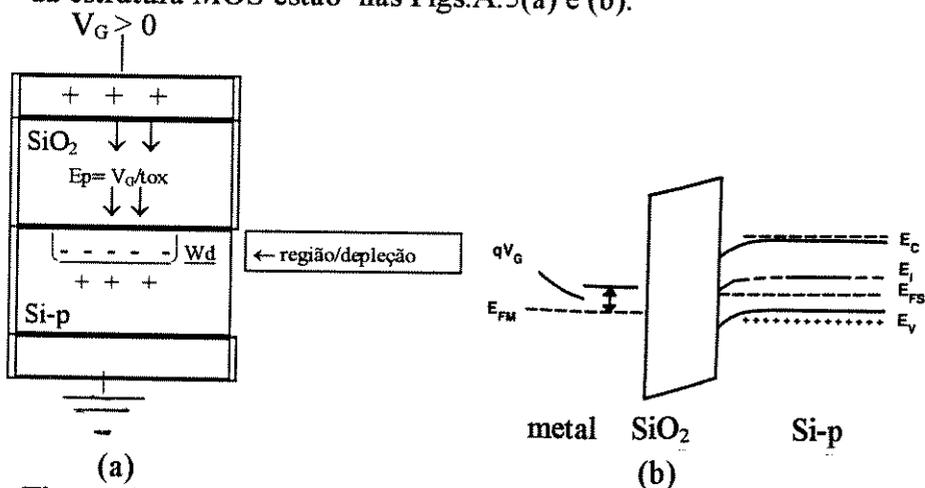


Figura.A.5(a) Esquematização da região de depleção no capacitor;(b) Diagrama de bandas do silício, com o encurvamento dos níveis E_C , E_V e E_I .

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

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

onde:

$C_t(V_G)$ - capacitância total da estrutura MOS;

C_{ox} - capacitância do óxido (Eq.A.1);

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

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

onde:

ϵ_{si} - constante dielétrica do silício.

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

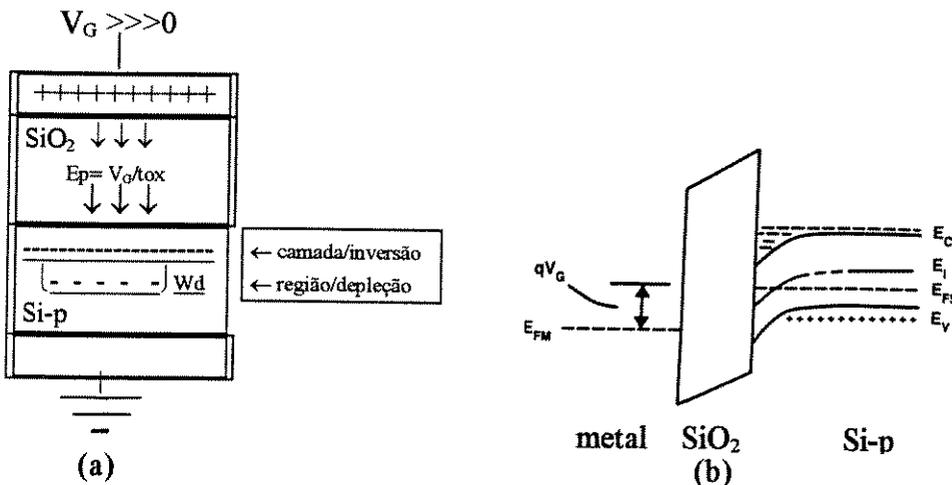


Figura.A.6(a) Esquemática da região de inversão forte no capacitor; (b) Diagrama de bandas de energia com os encurvamentos dos níveis de energia E_c , E_v e E_i .

O valor da capacitância da estrutura MOS, em condição de inversão, é função da frequência do sinal ac de polarização aplicado na eletrodo superior [10]. Para as medidas C-V em baixa frequência, tipicamente entre 5 a 100 Hz, o período de um sinal ac é muito maior que o tempo de resposta dos portadores minoritários. Então, quando formada a camada de inversão, ocorre a geração de pares elétron-lacuna suficiente para compensar o sinal aplicado, ou seja, os elétrons (portadores minoritários) em alta concentração acompanham o sinal ac de baixa frequência, mantendo-se um estado de equilíbrio. Assim, a capacitância total para a condição de inversão torna-se igual a C_{ox} (Eq.A.1).

Para medidas C-V em alta frequência (> 1 kHz), em condições de acumulação e depleção, há portadores majoritários em concentração suficiente para responder à um sinal ac deste tipo. Mas, na inversão, a capacitância é determinada pelo tempo de resposta dos portadores minoritários. Para um sinal de polarização em alta frequência, há um atraso dos portadores minoritários em relação a este sinal ac, ou seja, estes portadores não são gerados em taxa alta suficiente para compensar o sinal aplicado na eletrodo superior. Ocorre a modulação da camada de depleção de largura máxima e constante. Na condição de inversão forte, portanto, a capacitância total da estrutura MOS torna-se mínima:

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

onde:

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

W_{dmax} - largura máxima da camada de depleção;

C_{ox} - capacitância no óxido;

ϵ_{si} - constante dielétrica do silício.

Numa estrutura MOS não ideal, há a presença de cargas no óxido e na interface Si/SiO₂, e as funções trabalho do metal e do semiconductor são diferentes. Isto provoca um deslocamento da curva C-V da estrutura MOS real em relação a ideal [4], pois a diferença de potencial entre os eletrodos do capacitor MOS (V_G) depende diretamente da diferença das funções trabalho (ϕ_{MS}), da tensão no óxido (V_{ox}), que é relacionada com as cargas efetivas no óxido Q_o , e do potencial de superfície ψ_s :

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

(a) Para um capacitor MOS ideal, a Eq.A.6 torna-se:

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

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

(b) Para um capacitor MOS real:

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

onde:

C_{ox} é dado pela Eq.A.1;

A - área do dispositivo;

Q_o - carga efetiva no óxido.

Para condição de banda plana:

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

Da expressão A.7, tem-se que:

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

Desta maneira, verifica-se um deslocamento no eixo da tensão (de $V_{\text{fb}}=0$ para $V_{\text{fb}}=V_G$) da curva C-V experimental (real) em relação a teórica (ideal) (Figura A.9). A técnica C-V permite determinar importantes propriedades elétricas das estruturas MOS, através de comparação das curvas experimentais e teóricas [9]. Diferentes procedimentos de medidas e métodos (recursivo, gráficos e de deslocamentos de curvas C-V) são utilizados para

determinar estas propriedades, como: capacitância de banda plana (C_{fb}), tensão de banda-plana (V_{fb}), largura da camada de depleção (W_d), espessura do óxido (t_{ox}), concentração efetiva de dopantes eletricamente ativos ($N_{A,D}$, A-para dopantes aceitadores de elétrons e D-para dopantes doadores de elétrons), densidade de carga efetiva no óxido (Q_o), densidade de cargas capturadas na interface (Q_{it}), densidade de cargas móveis (Q_m), densidade de cargas fixas (Q_f) e densidade de cargas capturadas (Q_{ot}) no óxido [10].

A.2.1- CARGAS NO ÓXIDO DE SÍLCIO [10-14].

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

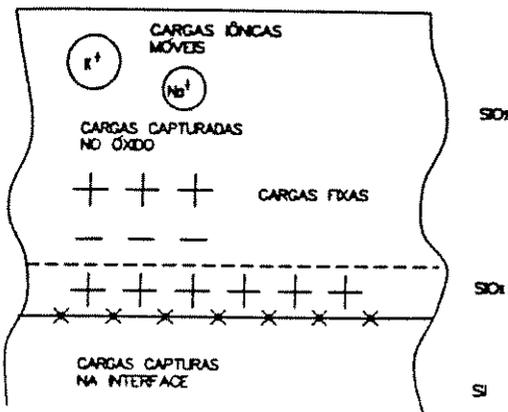


Figura A.7 - Cargas no Silício Termicamente Oxidado [10].

A.2.1.1 - Q_m - CARGAS MÓVEIS.

As cargas móveis Q_m são associadas a contaminação do óxido de silício por íons dos metais alcalinos Na^+ , K^+ e Li^+ e íons H^+ e H_3O^+ . Estes íons são móveis no óxido sob efeito de campo elétrico à temperaturas $T \geq$ temperatura ambiente. Alteram o potencial de superfície ψ_s e provocam instabilidade das características elétricas dos dispositivos MOS.

As cargas móveis Q_m , principalmente os íons de sódio Na^+ , podem incorporar-se ao óxido de silício nos processos de evaporação, oxidação térmica, recozimento térmico, aplicação de fotoresiste e em qualquer etapa da fabricação, em que se utiliza o manuseio das lâminas. A contaminação do óxido por cargas móveis pode ser reduzida para níveis aceitáveis da ordem de 10^{10} cm^{-2} , através da utilização de [10-14]:

- * tubos e borbulhadores de quartzo com alta pureza;
- * oxidação seca ou em ambiente clorado, com recozimento pós-oxidação para obtenção de óxido de eletrodo superior;
- * oxidação pirogênica ao invés da úmida (em ambiente com H_2O) para obtenção de óxido de campo;
- * limpeza do tubo de quartzo do forno de processamento térmico em ambiente clorado em altas temperaturas, antes da oxidação;
- * óxido de silício dopado com fósforo (passivação com fosforosilicato);
- * reagentes, nas etapas químicas, com baixos níveis de Na^+ ;

- * água D.I. 18 M Ω para último banho de cada etapa química;
- * evaporação com alumínio de alta pureza;
- * filamentos para evaporação livres de Na⁺;
- * evaporação por canhão de elétrons ou por “sputtering” ao invés de evaporação térmica;
- * luvas, máscaras e roupas adequadas para manuseio geral das lâminas;
- * processo automático de transporte das lâminas.

A.2.1.2 - Q_{it} - CARGAS CAPTURADAS NA INTERFACE SiO_2/Si .

Por localizar-se na interface entre o SiO_2 (material amorfo) e o Si (material cristalino), as cargas capturadas na interface Q_{it} ocorrem devido aos defeitos de posicionamento atômico de uma estrutura silício-oxigênio (Si parcialmente oxidado ou Si não saturado) e a presença de impurezas metálicas. Estados quânticos de energia são introduzidos na banda proibida do silício por estas cargas Q_{it} , permitindo uma maior facilidade de comunicação elétrica entre as bandas de valência e condução do silício. Conforme o potencial de superfície, esta facilidade de comunicação elétrica permite variar o estado da carga Q_{it} capturando (carregando) ou emitindo (descarregando) portadores [10-14]. Portanto, estas cargas são positivas ou negativas.

A presença de Q_{it} na interface SiO_2/Si depende de vários parâmetros das etapas de fabricação dos dispositivos MOS [10-14], tais como: orientação cristalográfica dos substratos de silício), que determina a densidade relativa de ligações na interface, sendo $Q_{it}(111) > Q_{it}(110) > Q_{it}(100)$; temperatura de oxidação; ambiente de oxidação (Q_{it} de ambiente de $\text{H}_2\text{O} > Q_{it}$ de ambiente de O_2); recozimento pós-oxidação em N_2 em alta temperatura por tempo prolongado; contaminação por impurezas interfaciais (em ambientes de difusão, oxidação e implantação); recozimento a baixa temperatura em ambientes sem a presença de hidrogênio; e processos radioativos (litografia por feixe de elétrons, raio-X e UV, evaporação por feixe de elétrons, implantação iônica, plasma e “sputtering”) que quebram ligações atômicas.

A neutralização efetiva das cargas Q_{it} é executada por processos de recozimento pós-metalização (sinterização) em baixa temperatura (aproximadamente 450^oC) em ambientes com a presença de hidrogênio [10-14]. O hidrogênio reduz a presença de Q_{it} pois satura as ligações dos átomos de oxigênio e de silício e remove os defeitos estruturais na interface SiO_2/Si . A unidade de densidade de cargas capturadas na interface D_{it} é normalmente representada por número de cargas/cm²-eV e valores da ordem de 10¹⁰/cm²-eV são aceitáveis para tecnologia ULSI.

A.2.1.3- Q_f - CARGAS FIXAS.

As cargas fixas Q_f localizam-se na camada do óxido a menos de 2.5 nm da interface SiO_2/Si , que é a região de óxido tensionado (óxido não-estequiométrico, com composição do tipo SiO_x). As cargas fixas Q_f não se comunicam eletricamente entre as bandas de valência e condução do silício (não há troca de portadores com o semicondutor) e mantêm seu estado de carga (são cargas positivas).

A presença de Q_f no óxido depende de vários parâmetros, que são: a orientação cristalina dos substratos de silício ($Q_f(111) > Q_f(110) > Q_f(100)$), o ambiente de oxidação (seco ou úmido), a temperatura de oxidação, as condições de resfriamento dos substratos de silício após a oxidação e a pressão de O_2 no ambiente de oxidação [10-14].

A.2.1.4- Q_{ot} - CARGAS CAPTURADAS NO ÓXIDO.

As cargas capturadas no óxido Q_{ot} localizam-se por todo o volume do filme de SiO_2 e são lacunas ou elétrons em armadilhas (“traps”) no corpo do óxido. Estas armadilhas são impurezas e ligações atômicas quebradas (provocadas por tensões e defeitos no óxido).

Normalmente são neutras, mas tornam-se carregadas quando elétrons ou lacunas são introduzidos no óxido por: tunelamento de portadores do substrato de silício ou da eletrodo superior (pode ocorrer para dispositivos MOS com óxidos de eletrodo superior ultra-finos); injeção de portadores por avalanche (pode ocorrer quando há grande diferença de potencial entre as várias regiões de um dispositivo em operação, provocando a aceleração de portadores por avalanche para dentro do óxido); e exposição a radiação ionizante (com energia > 8.8 eV(energia da banda proibida (“gap”) do SiO_2)) [10-14]. Além disso, as cargas capturadas no óxido Q_{ot} não variam com a polarização de eletrodo superior, como ocorre com as cargas capturadas na interface.

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

A.3- VARIAÇÕES DA CARACTERÍSTICA C-V.

As Figuras A.8 (a), (b), (c) e (d) apresentam as variações básicas da característica C-V de um capacitor, medida em alta frequência e provocadas pela presença das cargas Q_m , Q_f , Q_{it} e Q_{ot} , respectivamente. Os deslocamentos no eixo da tensão das curvas C-V são as variações produzidas pela presença de Q_m , Q_f e Q_{ot} no óxido. Como estas variações são similares, necessita-se de uma identificação completa da origem de cada carga [14]:

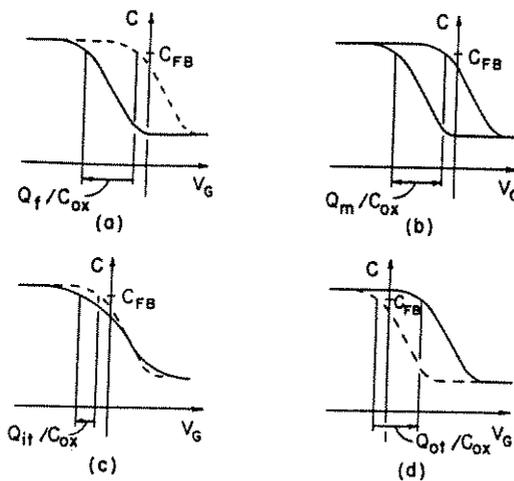


Figura A.8- Variações básicas na características C-V de alta frequência provocadas pela presença das cargas (a) Q_f , (b) Q_m , (c) Q_{it} e (d) Q_{ot} [14].

- A presença da carga fixa Q_f no óxido, que é geralmente positiva, provoca um deslocamento negativo no eixo da tensão e não exibe histerese (deslocamento para sinais de rampa crescentes e decrescentes) na curva C-V (Figura A.8 (a)).

- A presença da carga móvel Q_m , que é geralmente devida à íons positivos que respondem a aplicação de campos locais no óxido mesmo em temperatura ambiente, provoca histerese na curva C-V devido à sua movimentação desses íons no óxido, causada pela tensão em rampa aplicada durante a medida (Figura A.8 (b)).

- A presença da carga capturada Q_{ot} no óxido provoca principalmente um deslocamento positivo (causado por elétrons capturados) ou negativo (causado por lacunas capturadas) no

eixo da tensão, resultante em perturbações como a passagem de uma corrente eletrônica no óxido ou a geração de pares de elétrons-lacunas móveis dentro do óxido (Figura A.8(d)). As cargas Q_{ot} no óxido também podem provocar histerese na curva C-V.

A carga capturada na interface Q_{it} provoca uma distorção na curva C-V de alta frequência (Figura A.8(c)). Ela está associada à densidade $D_{it}(E)$ de estados quânticos de energia introduzidos por defeitos na banda proibida do silício (onde as cargas podem ser capturadas), o que causa uma maior comunicação elétrica entre as bandas de valência e condução do silício, resultando em um deslocamento ΔV_{fb} da tensão de banda-plana na medida [14].

A.4- DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGAS EFETIVAS NA ESTRUTURA SiO_2/Si .

Na estrutura MOS real ocorre a presença de cargas no óxido e na interface SiO_2/Si , o que causa um deslocamento no eixo da tensão (de $V_{fb}=0$ para $V_{fb}=V_G$) da curva C-V experimental (real) em relação a teórica (ideal) (Figura A.9). A neutralidade global de cargas na estrutura MOS é alcançada pela presença de uma carga imagem no semiconductor ou no metal correspondente às cargas no óxido e na interface SiO_2/Si . Define-se como densidade de cargas efetivas no óxido Q_o/q , a densidade da carga imagem induzida no semiconductor [12]. Portanto, pode-se assumir que a carga efetiva Q_o no óxido compreende os quatro tipos de cargas apresentados.

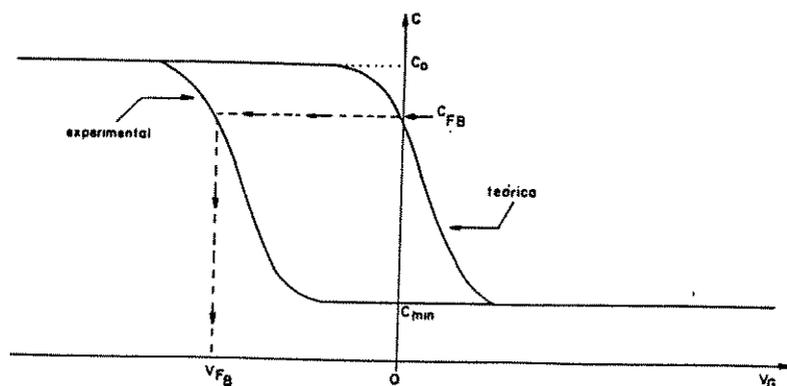


Figura A.9- Deslocamento no eixo da tensão (de $V_{fb}=0$ para $V_{fb}=V_G$) da curva C-V experimental (real) em relação a teórica (ideal) [12].

A.4.1- PROCEDIMENTO - DETERMINAÇÃO DE Q_o/q .

O sistema C-V de alta frequência (1 MHz), com um capacitômetro BOONTON 72-B, esquematizado na Figura A.10, permite obter a capacitância diferencial em função da

polarização no capacitor MOS. Neste sistema aplica-se uma tensão em rampa com velocidade baixa entre os eletrodos do capacitor. Determina-se Q_o/q através da comparação entre as curvas C-V experimental e teórica na condição de banda-plana (potencial de superfície nulo). Utilizando-se o valor de C_{fb} (capacitância de banda-plana) ideal obtêm-se na curva C-V experimental o valor de V_{fb} (tensão de banda-plana) (Figura A.9). Com o valor de V_{fb} , tem-se pela expressão (A.8) o valor de Q_o . O método mais usado para determinar C_{fb} e conseqüentemente V_{fb} e Q_o emprega o cálculo recursivo da concentração de dopantes $N_{A,D}$.

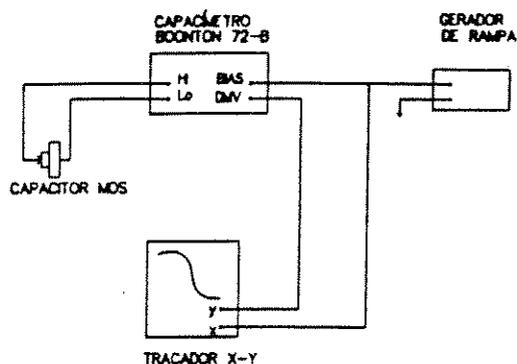


Figura A.10- Sistema C-V de alta frequência.

A.4.1.1- MÉTODO RECURSIVO DE OBTENÇÃO DE Q_o/q [12].

Considerando-se a curva C-V experimental da Figura A.10, determina-se Q_o/q pelo método recursivo utilizando-se a seguinte sequência de expressões:

- Da expressão A.1, obtêm-se o valor da espessura t_{ox} do óxido:

$$t_{ox} = (\epsilon_o \cdot \epsilon_{ox} \cdot A) / C_{ox} \quad (A.9)$$

onde:

C_{ox} - capacitância no óxido = C_{max} - capacitância máxima para condição de acumulação;

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

ϵ_{ox} - permissividade do óxido;

t_{ox} - espessura do óxido;

A - área do eletrodo superior do capacitor MOS.

- Da expressão A.5, obtêm-se a largura da camada de depleção W_d :

$$W_d = [(C_{ox} / C_{min}) - 1] \cdot (\epsilon_{Si} \cdot \epsilon_o \cdot A) / C_{ox} \quad (A.10)$$

onde:

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

C_{ox} - capacitância no óxido; ϵ_o - permissividade no vácuo;

ϵ_{si} - constante dielétrica do silício - $\epsilon_{\text{si}} = 11.9$.

• Da equação A.2 obtém-se a concentração de dopantes aceitadores ou doadores no silício $N_{A,D}$:

$$N_{A,D} = (4. \epsilon_{\text{si}}. \phi_F)/q. W_d^2 \quad (\text{A.11})$$

onde:

ϵ_{si} - coeficiente de permissividade elétrica do silício;

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

W_d - largura da camada de depleção;

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

$$\phi_F = (kT/q). \ln[N_{A,D}/n_i] \quad (\text{A.12})$$

onde:

(kT/q) - energia térmica (300 K) = 0.0258 V;

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

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

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

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

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

$$N_{A,D} = \{[(4. \epsilon_{\text{si}}. kT)/q]. \ln[N_{A,D}^*/n_i]\}/q. W_d^2 \quad (\text{A.11})$$

onde:

ϵ_{si} - coeficiente de permissividade elétrica do silício;

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

W_d - largura da camada de depleção;

(kT/q) - energia térmica (300 K) = 0.0258 V;

$N_{A,D}$ - concentração de dopantes obtida recursivamente;

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

• O valor de $N_{A,D}^*$ é substituído na expressão da capacitância de banda-plana C_{fb} , dada por [14]:

$$C_{\text{fb}} = (\epsilon_o. \epsilon_{\text{ox}}. A) / \{t_{\text{ox}} + (\epsilon_{\text{ox}}/\epsilon_{\text{si}}). [(kT/q). \epsilon_{\text{si}}/(q. N_{A,D})]^{1/2}\} \quad (\text{A.12})$$

onde:

ϵ_{si} - coeficiente de permissividade elétrica do silício;
 t_{ox} - espessura do óxido; ϵ_{ox} - permitividade do óxido;
 A - área do eletrodo superior do capacitor MOS
 q - carga do elétron - $q = 1.602 \times 10^{-19}$ C;
 (kT/q) - energia térmica (300 K) = 0.0258 V;
 $N_{A,D}$ - concentração de dopantes obtida recursivamente;
 n_i - concentração de portadores intrínseco no silício - $n_i = 1.45 \times 10^{10}/\text{cm}^3$.

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

$$Q_o/q = [\phi_{MS} - V_{fb}].C_{ox}/q.A \quad (\text{A.13}),$$

que é similar a expressão A8,

onde:

V_{fb} - tensão de banda-plana;
 C_{ox} - capacitância no óxido = C_{max} - capacitância máxima para condição de acumulação;
 q - carga do elétron - $q = 1.602 \times 10^{-19}$ C;
 A - área do eletrodo superior do capacitor MOS;

e $\phi_{MS} = \phi_M - \phi_S$ - diferença entre as funções trabalho do metal e do semiconductor;

com $\phi_S = -\phi_F$ e para eletrodo de Al $\Rightarrow \phi_M = -0.6$ V; portanto, neste caso:

$$\phi_{MS} = -0.6 - (-\phi_F) \quad (\text{A.14}).$$

A.5- RUPTURA NOS ÓXIDOS E CARACTERÍSTICA I-V.

Um campo elétrico muito intenso ($> 1\text{MV/cm}$), maior que um determinado valor crítico, aplicado à estrutura MOS provoca a ruptura do óxido, que perde as propriedades isolantes. Este campo elétrico denominado campo de ruptura dielétrica E_{br} é dado por [15]:

$$E_{br} = V_{br}/t_{ox} \quad (\text{A.15})$$

onde:

V_{br} - tensão correspondente à ruptura dielétrica (unidade expressa em [MV]);
 t_{ox} - espessura do óxido (unidade expressa em [cm]).

A ruptura dielétrica é um fenômeno que pode ocorrer através da multiplicação por avalanche de elétrons [15]:

• Um campo elétrico suficientemente intenso, aplicado ao capacitor MOS, fornece a alguns elétrons energia suficiente para serem injetados na banda proibida do óxido. Os elétrons injetados, que estão com alta energia cinética, colidem com outros elétrons ligados na rede cristalina, retirando-os de suas órbitas e gerando elétrons e lacunas livres, que contribuem para o aumento da corrente e de defeitos ("traps") no corpo do óxido. Os pares elétron-lacuna gerados podem então criar elétrons e lacunas livres adicionais ao longo de suas trajetórias dentro da rede cristalina. Este processo causa uma multiplicação de portadores livres por avalanche na estrutura dielétrica.

- O processo de avalanche provoca o surgimento de uma grande quantidade de defeitos (“traps”) na estrutura dielétrica. Além disso, o óxido torna-se aquecido pela interação dos pares elétron-lacuna gerados. Em algumas posições da rede cristalina, o material aquecido pela alta densidade de energia cinética local alcança a sua temperatura de fusão. Neste locais, onde o material se funde, forma-se um micro plasma, que rompe totalmente a estrutura do dielétrico.

- As lacunas ou elétrons gerados podem também ocupar algumas armadilhas (“traps”), que são impurezas e ligações atômicas quebradas (provocadas por tensões e defeitos) já anteriormente presentes no corpo do óxido. Estas armadilhas, normalmente neutras, quando se tornam carregadas pela introdução de elétrons ou lacunas, são denominadas de cargas capturadas no óxido Q_{ot} e localizam-se por todo o volume do filme de SiO_2 (item A.2.1.4). A presença destas cargas no óxido também contribue para o aumento da corrente no corpo do dielétrico. Com isso, a ruptura do óxido pode ocorrer pela aplicação de campos menos intensos (< 6 MV/cm).

A.5.1- CARACTERÍSTICA I-V.

O campo de ruptura dielétrica pode ser determinado através da característica I-V do capacitor MOS, obtida pela aplicação de uma tensão dc (> 3 V). A Figura A.11 mostra em (a) o arranjo experimental para a obtenção da medida corrente x tensão e em (b) mostra uma característica I-V de um capacitor MOS. Um analisador de parâmetros HP-4145B, que permite aplicar uma tensão dc de até 100 V, foi o equipamento utilizado para a obtenção da medida I-V.

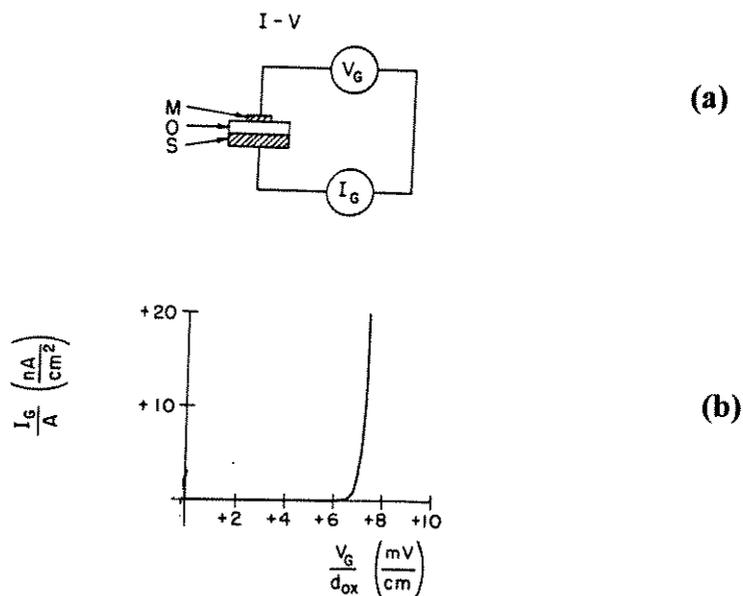


Figura A.11. (a) Arranjo experimental para a obtenção da medida I-V; (b) Característica I-V de um capacitor MOS [14].

Da característica I-V (Figura A.11) se obtém o valor correspondente de tensão aplicada ao capacitor MOS que permite o aumento da corrente elétrica. Este valor de tensão dividido pela espessura do isolante (expressão A.15) resulta no valor do campo de ruptura dielétrica.

A.6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1]- J.E. Lilienfeld, U.S. Patent, 475175 (1926), 1877140 (1928) e 190018 (1928).
- [2]- O. Heil, British Patent, 439457 (1935).
- [3]- W. Shockley and G.L. Pearson, Phys. Review, 74, 547 (1945).
- [4]- G.J. Frosch and L. Derrick, J. Electrochem. Soc., 104, 547 (1957).
- [5]- J.A. Hoerni, "Planar Silicon Transistors and Diodes", IRE Electron Devices Meeting - Washington D.C. (1960).
- [6] D. Khang and M.M. Atalla, "Silicon-Silicon Dioxide Field-Induced Surface Devices", IRE-AIEE Solid-State Device Research Conference, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa. (1960).
- [7]- S.R. Hofstein and F.P. Heiman, Proc. IEEE, 51, 1190 (1963).
- [8]- E.H. Snow, J. Appl. Phys., 36(5), 1664 (1965).
- [9]- J.A. Diniz, Tese de Mestrado-FEEC/UNICAMP (1992).
- [10]- D.F. Takeuti, Tese de Mestrado-FEEC/UNICAMP (1992).
- [11]- F. Damiani, Tese de Doutorado-FEEC/UNICAMP (1982).
- [12]- N.G. Fontela, Tese de Mestrado- LME/USP (1978).
- [13]- E.H. Nicollian and J.R. Brews, "MOS (Metal Oxide Semiconductor) Technology", John Wiley & Sons, New York (1982).
- [14]- F.J. Feigl, "VLSI Electronics - Microelectronic Science", Ed. N.G. Einspruch e G.B. Larrabee, Academic Press, 6, 147 (1983).
- [15]- N.P. Bogoroditsky, V.V. Pasynkov and B.M. Tareev, "Electrical Engineering Materials", MIR Publishers Moscow, 79 (1979).

APÊNDICE B

IMPLANTAÇÃO IÔNICA.

B.1. INTRODUÇÃO.

A implantação iônica caracteriza-se por ser um processo de transferência de massa [1,2], em que um feixe de íons energéticos de uma determinada espécie química é extraído de uma fonte de íons, é purificado por um analisador (espectrômetro) de massa, é acelerado a uma determinada velocidade por um campo elétrico, é colimado por lentes eletrostáticas, e é incidido em um alvo (substrato), no qual deve penetrar. Dentro do alvo, os íons sofrem colisões múltiplas com os elétrons e com os núcleos dos átomos da estrutura do substrato. Essas colisões reduzem gradualmente a energia dos íons até freá-los totalmente. As reduções da energia dos íons incidentes devido às colisões com os elétrons e com os núcleos são denominadas, respectivamente, **freamentos eletrônico e nuclear**. No processo de implantação iônica, a energia do feixe estabelece a quantidade de movimento de cada íon incidente, que é transferida à estrutura do alvo. O freamento eletrônico é somente um mecanismo de transferência de energia do íon incidente para os elétrons dos átomos do alvo e não influe nas trajetórias dos íons dentro da rede cristalina do substrato. O freamento nuclear envolve a transferência de energia do íon incidente para os núcleos dos átomos da rede cristalina do substrato. Esta transferência resulta no deslocamento dos átomos da rede, podendo gerar danos na estrutura, na deflexão (ou espalhamento) dos íons incidentes. O mecanismo de freamento eletrônico é predominante para altas energias do íon incidente enquanto que o freamento nuclear predomina para baixas energias do íon. Como são eventos distintos, os dois tipos de freamentos são considerados independentes [2,6,8,9,14]. As trajetórias dos íons de mesma energia dentro do substrato não são idênticas, pois a perda de energia resultante das colisões é um processo aleatório, o que resulta em um espalhamento espacial. Os **alcances dos íons implantados** ("ion ranges"), isto é, as posições onde os íons alcançam o repouso dentro do substrato, obedecem uma distribuição espacial denominada de **distribuição de alcances**. Desta forma, estabelece-se um **perfil de distribuição dos íons implantados** dentro do substrato.

O processo de implantação iônica permite controlar os seguintes parâmetros:

- i) a energia fornecida (pelo campo elétrico) ao íons, que determina a profundidade média de penetração em uma determinada estrutura atômica;
- ii) a carga total implantada (dose), que é fornecida pela corrente do feixe;
- iii) a espécie química implantada, que é selecionada por um espectrômetro de massa;
- iv) a contaminação mínima do substrato, que é estabelecida pelo alto vácuo (10^{-8} Torr) exigido nas câmaras de implantação e pela execução do processamento em temperatura ambiente (processo frio);
- v) a uniformidade lateral e a definição espacial da região implantada, que são monitoradas pelo sistema automático de varredura do feixe iônico sobre o alvo (sistema x-y com lentes eletrostáticas).

Desta maneira, o processo forma camadas implantadas com controle preciso da uniformidade, da definição espacial, da contaminação e do perfil de distribuição dos íons que depende da dose implantada e da energia do feixe iônico. Uma vez que a seleção do íon é feita

por um espectrômetro de massa, não é necessária a utilização de fontes de materiais de alta pureza, para a geração de íons.

Na história da microeletrônica, a implantação de íons foi utilizada pela primeira vez quando Ohl, em 1952, obteve diodos de silício pelo bombardeamento do substrato com íons de hidrogênio, hélio, argônio e nitrogênio [3]. Em outubro de 1954, uma patente da fabricação de transistores bipolares de base estreita formada por implantação iônica foi obtida por Shockley [4]. Naquela época, Shockley sugeriu que os danos na estrutura cristalina do substrato, causados pelo bombardeamento de íons, poderiam ser reparados por um processo de recozimento térmico. Em 1955, Cussins foi o pioneiro na utilização da implantação de dopantes convencionais em semicondutores, pois implantou vários íons, entre eles o íon de boro, em substratos de germânio [5]. Em 1963, foi proposto o modelo LSS (Lindhard, Scharff e Schiott), que definiu conceitos e estimou parâmetros de uma implantação de íons em substratos amorfos [6]. No mesmo ano, McCaldin e Widmer utilizaram a implantação de césio para formar a camada n de junções $n-p$ e demonstraram que os recozimentos térmicos reestruturaram as camadas cristalinas implantadas [7]. Mas, na época, a difusão térmica, como técnica de dopagem de semicondutores na fabricação de dispositivos, obteve maior popularidade do que a implantação iônica, pois os fornos de difusão eram (e ainda são) mais baratos e menos complexos do que os implantadores iônicos. Apesar disso, as pesquisas acadêmicas indicaram que as junções $n-p$ produzidas por implantação tinham comportamento similar às junções formadas por processos de difusão térmica convencional [1,2].

Ao final da década de 60, o processo de implantação iônica tornou-se importante para a fabricação de dispositivos MOSFET [1,2]. O ajuste da tensão de limiar V_T de dispositivos MOSFET foi a primeira aplicação em grande escala da implantação de íons [8]. Desde então, o processo vem sendo utilizado na formação de regiões de fonte e dreno de transistores MOS; na obtenção de regiões de base, emissor e coletor de transistores bipolares; e, recentemente, na formação de camadas enterradas de isolantes (SiO_2 e Si_3N_4) pela implantação de oxigênio e nitrogênio (tecnologia SOI - "silicon-on-insulator") [8]. Para formação de junções rasas, obtidas por implantações com baixa energia, é necessário um processo de recozimento térmico rápido (RTA), que é executado em sistemas de RTP ("Rapid Thermal Processing"), para a reestruturação das camadas rasas implantadas, pois reduz a difusão de dopantes para dentro do substrato [8].

Atualmente, na fabricação de circuitos ULSI, a implantação iônica é exigida em pelo menos seis etapas de processos devido à excelente repetibilidade do processo e, principalmente, à baixa temperatura de processamento, à uniformidade e ao controle do perfil da camada implantada [8].

B.2- DISTRIBUIÇÃO DE ALCANCES ("RANGES") DOS ÍONS IMPLANTADOS; MODELO LSS; DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS DE FREAMENTO.

Quando um íon de massa M_1 penetra em um substrato com massa atômica M_2 , ele sofre colisões que provocam perda de energia. Com isso, o íon alcança o repouso a uma distância total R da superfície do substrato. As trajetórias de cada íon implantado não são idênticas, pois o processo de perda de energia é aleatório e as distâncias totais R obedecem uma distribuição espacial de alcances. Medindo-se a distância percorrida pelo íon dentro do alvo do ponto de incidência até a posição de repouso, obtém-se o alcance total R . A projeção

dessa distância R na direção do feixe iônico incidente no substrato é definida como alcance projetado R_p (Figura B.1). Os valores médios do alcance total e do alcance projetado, R e R_p , respectivamente, são determinados da distribuição de alcances. Da figura B.1, ΔR_p é o desvio padrão ou flutuação (“projected range straggle”) do alcance projetado e ΔR_{\perp} é o desvio lateral ou flutuação (“lateral straggle”) da posição (alcance) final do íon na direção perpendicular à do feixe incidente.

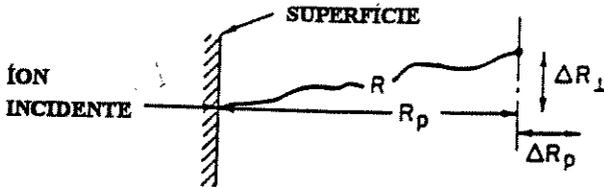


Figura B.1- Esquema do alcance total R , do alcance projetado R_p , do desvio padrão do alcance projetado ΔR_p e do desvio lateral ΔR_{\perp} [8].

Por causa do espalhamento iônico: $R > R_p$.

Segundo Lindhard e Scharff [11], para íons implantados à baixa energia:

$$R \approx \{1 + [M_2/(3M_1)]\} \cdot R_p \quad (\text{B.1}).$$

De acordo com o modelo LSS [1,6,11] proposto por Lindhard, Scharff e Schiott, para se estimar os alcances R considera-se:

i) o alcance R depende de $[dE/dx]_{\text{total}}$, que é a taxa de perda de energia dos íons implantados por unidade de comprimento ou poder de freamento (“stopping power”) total dos íons no alvo;

ii) os freamentos dos íons resultantes das colisões por elétrons (poder de freamento eletrônico) ou por núcleos (poder de freamento nuclear) são independentes;

iii) as colisões dos íons com os elétrons são somente uma fonte de perda de energia e não influem na trajetória do íon dentro do alvo; a energia transferida aos elétrons é muito pequena quando comparada com a transferida aos núcleos dos átomos do alvo que colidiram com os íons. O íon implantado é defletido pelas colisões nucleares, através da repulsão coulombiana, e perde continuamente energia para os elétrons. A taxa de perda de energia por unidade de comprimento é definida por:

$$[dE/dx]_{\text{total}} = [dE/dx]_{\text{eletrônico}} + [dE/dx]_{\text{nuclear}} \quad (\text{B.2});$$

onde:

$-(1/N)[dE/dx]_{\text{total}} = S(E)$: poder de freamento total dos íons;

$-(1/N)[dE/dx]_{\text{eletrônico}} = S_e(E)$: poder de freamento eletrônico dos íons;

$-(1/N)[dE/dx]_{\text{nuclear}} = S_n(E)$: poder de freamento nuclear dos íons;

$S(E)$, $S_e(E)$ e $S_n(E)$ são funções da energia;

N : é o número de átomos no alvo/cm³.

Assim, de (B.2) tem-se que:

$$-[dE/dx]_{total} = N.S(E) = N.[S_e(E) + S_n(E)] \quad (B.3);$$

O alcance R é dado por:

$$R(E) = \int_0^E \frac{dE}{[dE/dx]_{total}} \equiv \frac{1}{N} \int_0^E \frac{dE}{S(E)} \quad (B.4)$$

onde:

N : é o número de átomos no alvo/cm³;

$S(E)$: é o poder de freamento total;

E : é a energia inicial do íon implantado.

B.2.1. DETERMINAÇÃO DE $S_n(E)$ E $S_e(E)$.

B.2.1.1. PODER DE FREAMENTO NUCLEAR $S_n(E)$.

Quando um íon implantado de massa M_1 , energia E_1 e número atômico Z_1 colide com um átomo do alvo de massa M_2 e número atômico Z_2 , ocorre o processo de espalhamento (Figura B.2), que é descrito fisicamente pela mecânica clássica. A energia transferida T dessa colisão binária é dada por [1,8,9]:

$$T = \frac{E_1 \cdot 4 \cdot M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot \text{sen}^2 \frac{\theta_c}{2} \equiv \gamma E_1 \cdot \text{sen}^2 \frac{\theta_c}{2} \quad (B.5)$$

onde:

θ_c é o ângulo de espalhamento no sistema de coordenadas do centro-de-massa (Figura B.2), para $\theta_c = 180^\circ$, a colisão é frontal e T é máximo.

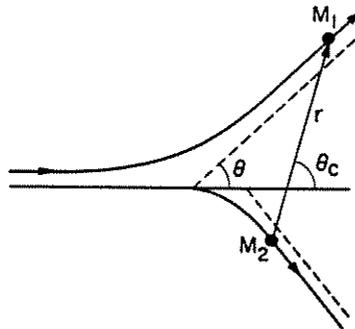


Figura B.2- Evento de espalhamento de dois corpos: coordenadas do Centro-de-Massa (CM) [1].

Antes da colisão, o íon e o átomo do alvo movimentam-se em relação à origem do do sistema de coordenadas CM. Após à colisão, as partículas separam-se com ângulos iguais e opostos em relação à origem do sistema CM. Empregando-se os princípios de conservação de energia e momento, obtém-se o ângulo de espalhamento no sistema de coordenadas CM [1,8]:

$$\theta_c = \pi - 2p \int_{R_{\min}}^{\infty} \left(1 - \frac{V(r)}{E_r} - \frac{p^2}{r^2} \right)^{-1/2} \frac{dr}{r^2} \quad (\text{B.6})$$

onde:

p : é o parâmetro de impacto;

R_{\min} : é a distância mínima de aproximação - satisfaz a equação;

$E_r = \frac{M_2 E}{(M_1 + M_2)}$, é a energia do sistema CM;

$V(r)$: é a função do potencial de interação.

Os parâmetros E_r , p e $V(r)$ devem ser específicos para determinar a integral de θ_c . Assim, a expressão do potencial coulombiano $V(r)$, utilizada nos cálculos dos alcances dos íons implantados, deve considerar o efeito de blindagem ("screening") dos elétrons sobre os dois núcleos do íon implantado e do átomo do alvo (como no caso da experiência clássica de Rutherford na qual ocorre uma colisão entre uma partícula α e um núcleo atômico). O potencial $V(r)$, que é o potencial de blindagem de Thomas-Fermi, é dado por [1,8,9, 10]:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 q^2}{4\pi\epsilon_0 r} f(r/a); \lim_{r \rightarrow 0} f(r/a) = 1 \quad (\text{B.7})$$

onde:

r : é a distância entre as duas partículas no sistema do CM;

ϵ_0 : permitividade no vácuo;

Z_1 e Z_2 : números atômicos do íon e do átomo do alvo, respectivamente;

$f(r/a)$: é a função de blindagem eletrônica (Figura B.3);

a : é o raio da blindagem eletrônica, dado pelo parâmetro de Thomas-Fermi [1,8,9,10],

$$a = 0.8853 a_0 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2}; \text{ sendo } a_0 \text{ o raio de Bohr.} \quad (\text{B.8})$$

O modelo de Thomas-Fermi [1,10] propõe que as condições de contorno da função $f(r/a)$ obedçam os seguintes parâmetros: $f(r/a)$ varia de $\rightarrow 0$, se (r/a) variar de $0 \rightarrow \infty$ e $f(r/a)$ deve depender do número de elétrons que circundam as partículas que estão interagindo. Esses elétrons formam uma coroa eletrônica, que é tratada como gás de elétrons livres. Seguindo essas condições, duas expressões para $f(r/a)$ podem ser usadas [1] (Figura B.3):

$$\text{I) } f(r/a) = \frac{1}{(r/a)} = \frac{a}{r} \quad (\text{B.9a})$$

neste caso, obtém-se uma aproximação para $V(r)$ que resultará em S_n constante. Essa escolha foi utilizada por Lindhard e Scharff [11], que obtiveram (B.1). Essa equação (B.1) relaciona o alcance total R com o alcance projetado R_p para íons implantados com baixa energia.

$$\text{II) } f(r/a) = \left\{ \frac{(r/a)}{[(r/a)^2 + C^2]^{1/2}} \right\} \quad (\text{B.9b})$$

neste caso, têm-se uma aproximação analítica da função $f(r/a)$ de Thomas-Fermi [10] (tabelada), que permite obter estimativas mais precisas nos cálculos do alcance. Segundo a

modelo LSS, C é ajustado conforme o valor de (r/a) . Segundo Gibbons [1], consegue-se um bom ajuste para $C = \sqrt{3}$.

A figura B.3 [1] mostra a função $f(r/a)$ de Thomas-Fermi [10] e as aproximações dadas pelas equações (B.9a) e (B.9b).

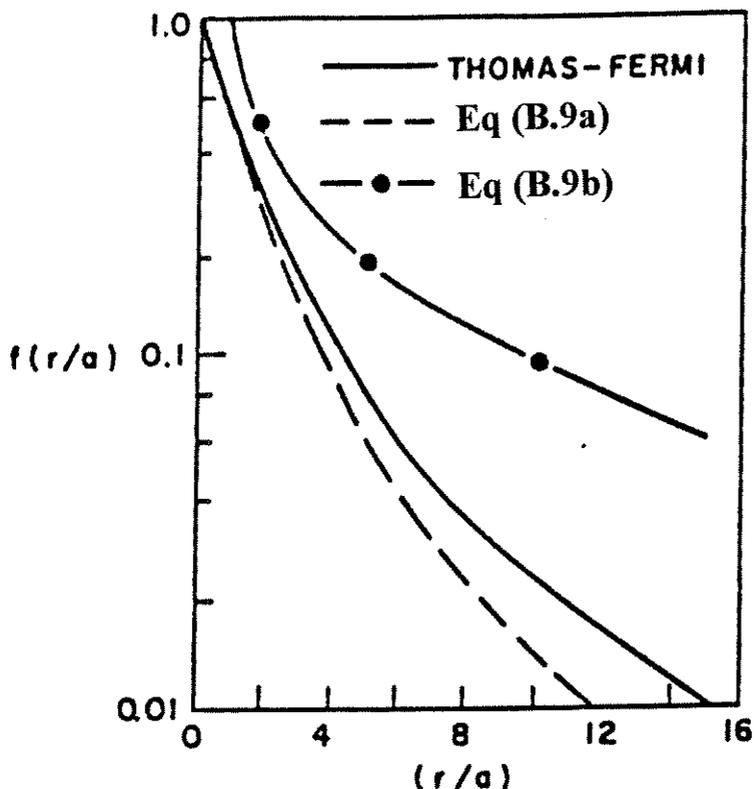


Figura B.3. Aspecto da função de blindagem de Thomas-Fermi com as aproximações analíticas dadas pelas Equações (B.9a) e (B.9b), respectivamente [1].

Além dessas duas funções de blindagem existem muitas outras adotadas. As principais, para $f(r/a) = \phi(x)$, são [16,17]:

$$\text{III) Sommerfield: } \phi(x) = \left[1 + \left(\frac{x}{12^{2/3}} \right)^\lambda \right]^{-3/\lambda}, \text{ onde: } \lambda = 0.8034 \quad (\text{B.9c});$$

$$\text{IV) Molière: } \phi(x) = 0.35 \exp(-0.3x) + 0.55 \exp(-1.2x) + 0.1 \exp(-6x) \quad (\text{B.9d});$$

$$\text{V) Lenz-Jensen: } \phi(x) = \exp(-t) \left[1 + t + 0.3344t^2 + 0.4485t^3 + 2.647 \cdot 10^{-3} t^4 \right], \quad (\text{B.9e});$$

onde: $t = 3.11126x^{1/2}$

$$\text{VI) Universal: } \phi(x) = 0.1818 \exp(-3.2x) + 0.5099 \exp(-0.9423x) + 0.2802 \exp(-0.4029x) + 0.02817 \exp(-0.2016x) \quad (\text{B.9f});$$

Para a função Universal, o raio de blindagem $a=a_U$ é dado por:

$$a_U = \frac{0.88534a_0}{(Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})}, \text{ onde: } a_0 \text{ é o raio de Bohr} \quad (\text{B.9g}).$$

Ziegler, Biersack e Littmark [17,18] sugerem que com um raio de proteção a_U e com o potencial Universal, que é uma função analítica simples, obtêm-se cálculos mais precisos para a distribuição de alcances, principalmente para baixas energias de implantação.

Para os cálculos de $S_n(E)$, a modelo LSS introduz parâmetros reduzidos de energia, distância e espalhamento, que são dados por [6,8,9,11]:

$$\varepsilon(\text{energia}) = \varepsilon_1 \cdot E = \left[\frac{M_2}{(M_1 + M_2)} \frac{4\pi\varepsilon_0 a}{Z_1 Z_2 q^2} \right] E \quad (\text{B.10})$$

$$\rho(\text{distância}) = \rho_1 R = N\pi a^2 \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} R \equiv N\pi a^2 \gamma R \quad (\text{B.11})$$

onde:

N: é a densidade atômica no alvo;

R: distância percorrida pelo íon no alvo;

a: é o raio de proteção, dado pela Eq.(B.8);

$$t(\text{parâmetro / espalhamento}) = \frac{\varepsilon^2 T}{\gamma E} \quad (\text{B.12})$$

Além disso, utiliza-se como variável de integração $t^{1/2}$. Assim, a expressão da perda de energia nuclear em função dos parâmetros reduzidos é dada por:

$$\frac{d\varepsilon}{d\rho} = -\frac{\varepsilon_1}{\rho_1} \frac{dE}{dx} = \frac{\varepsilon_1}{\rho_1} \int_0^T T \cdot d\sigma = -\frac{1}{\varepsilon} \int_0^{\varepsilon} f(t^{1/2}) \cdot dt^{1/2} \quad (\text{B.13})$$

onde:

$d\sigma = \pi a^2 f(t^{1/2}) dt^{1/2}$, que é o diferencial da secção transversal do espalhamento;

$$Nd\sigma = \frac{\rho_1}{\gamma} \frac{dt}{2t^{3/2}} f(t^{1/2});$$

$$t^{1/2} = \varepsilon \cdot \text{sen} \frac{\theta}{2} = \varepsilon \sqrt{\frac{T}{T_m}};$$

e

$$S_n(E) = \int_0^T T \cdot d\sigma \text{ é o poder de freamento nuclear (B.14)}$$

A Figura B.4 mostra a curva universal do freamento nuclear para a função de blindagem de Thomas-Fermi utilizada no modelo LSS. O freamento nuclear é o mecanismo principal de

Íons com velocidades baixas. Mas, a perda de energia nuclear é
 Íons com altas energias. No início da penetração no alvo, íons com
 menor tempo de interação com a secção de espalhamento $d\sigma$ e o
 perda de energia é o freamento eletrônico $S_e(E)$. Quando essas altas
 reduzidas pelo freamento eletrônico, ocorre um maior tempo de
 de espalhamento $d\sigma$. Portanto, o mecanismo de perda de energia por
 se dominante e os íons são totalmente freados.

FREAMENTO ELETRÔNICO $S_e(E)$.

Íons com velocidades baixa e média, o modelo LSS assume que os
 alvo pertencem a um gás de elétrons livres com densidade constante.
 energia igual a energia de Fermi E_F . Então, quando a velocidade do íon
 é a velocidade v' dos elétrons do gás de Fermi,

$$(B.15)$$

velocidade de Thomas-Fermi;

elétron;

constante de Planck;

$S_e(E)$ é proporcional a v_l [1,8,9,11]:

$S_e(E)$ é o poder de freamento eletrônico (B.16)

de freamento independente da velocidade do íon incidente dado por

$$\frac{Z_2}{M_1^{1/2}} eV^{1/2} \text{Å} \quad (B.17a)$$

de acordo com [1], para efeito de aproximação, o parâmetro k para alvos amorfos
 é dado por:

$$k \cdot v^{1/2} \cdot \text{cm}^2 \quad (B.17b)$$

o freamento eletrônico é proporcional à velocidade do íon incidente somente
 quando a energia do feixe iônico menor que 1 MeV [8]. Mudando (B.16)

tem-se que:

$$(B.18)$$

de acordo com a velocidade do íon incidente e função de M_1, M_2, Z_1 e Z_2 [8].

A Figura B.4 [2,6,8] mostra os aspectos das funções dos freamentos nuclear e eletrônico em relação ao parâmetro de energia reduzida ϵ em unidades do modelo LSS. Estabelecem-se dois regimes diferentes de estudos do bombardeamento iônico (Figura B.4):

i) para $\epsilon \leq 10; Z_1 \geq 4; v_{ion-incidente} \ll v_0 Z_1^{2/3}$; onde: $v_0 = q^2 / \hbar$, é o regime utilizado nos processos de implantação de íons que corresponde à região de baixas e médias energias ($E < 1MeV$), sendo que a velocidade de Thomas-Fermi é muito maior que as velocidades dos íons implantados. Ocorrem, significativamente, perdas de energia do íon incidente por freamento nuclear e eletrônico [8]. Esse regime também é utilizado para obtenção de análises SIMS (“Secondary Ion Mass Spectroscopy”)

ii) para $\epsilon \gg 10; Z_1 < 4; v_{ion-incidente} \approx v_0 Z_1^{2/3}$ (Eq.(3.15)), o regime corresponde à região de altas energias, sendo que as velocidades dos íons incidentes são praticamente iguais a velocidade de Thomas-Fermi e $S_n(E) \approx 10^{-3} S_e(E)$ [8]. É o regime utilizado nas técnicas de microanálises NRA - “Nuclear Resonance Analysis” e RBS - “Rutherford BackScattering”.

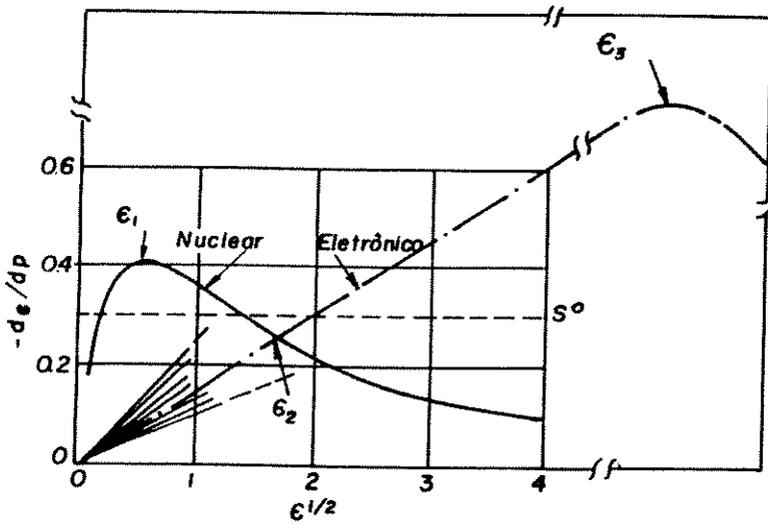


Figura B.4. Aspectos dos mecanismos de perda de energia por freamento nuclear e eletrônico em relação à energia reduzida ϵ (em unidades do modelo LSS) [2].

Define-se energia crítica E_c à energia em que $S_n(E) = S_e(E)$ [1]. Utilizando-se da expressão do poder de freamento nuclear constante (independente da energia) [11], tem-se:

$$S_n = 2.8 \cdot 10^{-15} \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \frac{M_1}{(M_1 + M_2)} eV \cdot cm^2 \quad (B.19),$$

para $S_n = S_e \Rightarrow E = E_c$. Substituindo-se na Eq.(B.16), têm-se:

$$S_n = k(E_c)^{1/2} \quad (B.20a),$$

e

$$(E_c)^{1/2} = S_n / k \quad (B.20b),$$

onde os valores de E_c são dados em eV . Para o caso do alvo (substrato) de silício ($Z_2=14$; $M_2=28$; k dado pela Eq.(B.17b)), tem-se que [1]:

$$(E_c)^{1/2} = 14 \frac{14Z_1}{[(14)^{2/3} + (Z_1)^{2/3}]^{1/2}} \frac{M_1}{M_1 + 28} \quad (\text{B.20c})$$

Portanto, para o íon de boro: $(M_1 = 10; Z_1 = 5) \Rightarrow E_c \cong 10keV$;
 para o íon de nitrogênio: $(M_1 = 14; Z_1 = 7) \Rightarrow E_c \cong 14keV$;
 para o íon de fósforo: $(M_1 = 30; Z_1 = 15) \Rightarrow E_c \cong 200keV$.

O mecanismo de perda de energia por freamento eletrônico irá superar o mecanismo de perda nuclear, quando a energia de implantação for maior que a energia crítica E_c . Na Figura B.4, E_c é representado pela energia reduzida ε_2 .

Pode-se estimar o alcance R baseados em valores aproximados de S_n (dado pela Eq.(B.19)), S_e (dado pela Eq.(B.16)) e k (dado pela Eq.(B.17b)). Para isso, estabelecem-se dois casos:

i) Quando a energia do íon implantado $E_0 \ll E_c$, o mecanismo dominante de perda de energia é o freamento nuclear S_n . Para uma primeira aproximação utiliza-se a Eq.(B.19). Então, a Eq.(B.3) torna-se:

$$\frac{dE}{dx} \cong NS_n(\text{constante}) \quad (\text{B.21})$$

onde:

$$N = 5 \cdot 10^{22} / \text{cm}^3, \text{ para o alvo de silício;}$$

Empregando-se as expressões (B.19) e (B.21) em (B.4), obtém-se o valor estimado do alcance R [1]:

$$R = (0.7\text{Å}) \cdot (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2} \cdot \frac{(M_1 + M_2)}{(Z_1 Z_2) M_1} E_0 \quad (\text{B.22})$$

onde:

E_0 : é a energia do íon implantado, expressa em eV .

Segundo Gibbons [1], considerando-se que o alvo é de silício, com a expressão (B.22) pode-se obter uma precisão no cálculo de R de aproximadamente 10% para íons incidentes mais pesados (como o germânio e a arsênio). Entretanto, para íons mais leves (como o boro, carbono e nitrogênio) a precisão é ruim, pois obtêm-se valores maiores de R , com um fator de aproximadamente dois.

Substituindo-se o valor de R da Eq.(B.22) na Eq.(B.1), pode-se obter uma primeira aproximação para o valor de R_p .

ii) Quando a energia do íon incidente $E_0 \gg E_c$, o mecanismo de perda de energia por freamento eletrônico $S_e(E)$ é dominante. Nesse caso, o alcance R estimado é dado por [1]:

$$R \cong 20(E_0)^{1/2} \text{Å} \quad (\text{B.23}),$$

onde:

E_0 : é expresso em eV .

Utiliza-se a Eq.(B.23) para cálculo de alcance máximo dos íons implantados com altas velocidades [1]. Com o alcance máximo estimado, pode-se evitar o efeito de canalização (“channeling”), que será estudado a seguir.

B.2.2 - PERFIL DA DISTRIBUIÇÃO DE ALCANCES.

Para calcular a distribuição de alcances dos íons implantados no substrato, a modelo LSS assume que:

i) o substrato é amorfo, sem a presença de canais. Esses canais permitem que os íons implantados obtenham taxa de perda de energia reduzida e alcances mais profundos (canalização);

ii) o feixe de íons é mono-energético e não contém uma mistura de isótopos.

O efeito de canalização ocorre em substratos monocristalinos. Com suas estruturas regulares, esses substratos têm direções paralelas aos planos cristalinos (canais), onde os íons implantados podem penetrar e avançar com freamento menor. Com a canalização, os íons alcançam profundidades maiores do que as normais e o perfil da distribuição de alcances é alterado. Para que esse efeito seja reduzido, a direção do feixe iônico durante a implantação tem que estar desalinhada em relação à direção dos planos principais (canais) do substrato. Isso é possível, com a variação do ângulo de implantação. Portanto, nos casos em que os alvos são substratos cristalinos, o ângulo de implantação é um parâmetro importante para os cálculos da distribuição de alcances com a modelo LSS [1,2]. Dependendo do ângulo, reduz-se o efeito de canalização e o substrato comporta-se como um alvo amorfo [1,2,8,9].

Seguindo a modelo LSS [6], a distribuição de alcances $N(x)$, que é o valor da concentração de íons em função da distância x para dentro do substrato, pode ser descrita por uma função gaussiana simétrica. Essa função tem como parâmetros: o alcance projetado médio R_p , o desvio padrão do alcance projetado ΔR_p e a densidade de átomos implantados d no substrato (dose de implantação). Os parâmetros fundamentais R_p e ΔR_p são definidas como momentos da aproximação gaussiana simétrica [8,9]. Então:

$$N(x) = N_{max}(R_p) \cdot \exp[-(x - R_p)^2 / (2 \cdot \Delta R_p^2)] \quad (B.24)$$

onde:

$N_{max}(R_p)$: a concentração máxima (pico da função gaussiana) obtida para $x=R_p$ (átomos/cm³);

$$e \quad N_{max}(R_p) = d / [(2\pi)^{1/2} \cdot \Delta R_p] \cong 0.4 \cdot d / \Delta R_p \quad (B.25)$$

onde:

d : a dose de implantação (unidade: átomos/cm²), que é dada por:

$$d = Q / (n \cdot q \cdot A) \quad (B.26)$$

onde:

$$Q \text{ (carga total, em coulombs)} = \int i \cdot dt \quad (B.27)$$

e I (Amps) é a corrente do feixe de íons, que é aplicada no tempo t (segundos);

nq : é a carga de um íon n -ionizado (normalmente $n=1$) e $q = 1,602 \times 10^{-19}$ C;

A : é a área de varredura do feixe iônico.

Comparada com resultados empíricos, a aproximação do perfil de distribuição de alcances gaussiana simétrica (Eq.(B.24)) é a solução mais simples e menos exata, satisfatória somente em torno de R_p [2,8,9]. Resultados mais precisos são obtidos a partir de aproximações com duas gaussianas [2,8,9,13] e com a distribuição Pearson-IV [2,8,9,12]. Essas aproximações apresentam três e quatro parâmetros fundamentais (momentos), respectivamente.

Gibbons [2,13] propôs a aproximação que emprega duas gaussianas, cada uma com o seu próprio desvio-padrão (ΔR_{p1} e ΔR_{p2} , respectivamente) e valor máximo comum R_M . Calcula-se R_M , ΔR_{p1} e ΔR_{p2} , de parâmetros fundamentais como os momentos R_p , ΔR_p e CM_{3p} [9]. Obtém-se o momento CM_{3p} de medidas de distribuição de íons implantados [2]. Então, determina-se o perfil de distribuição através de duas gaussianas:

$$n(x) = \frac{2d}{\sqrt{2\pi}(\Delta R_{p1} + \Delta R_{p2})} \exp\left[\frac{-(x - R_M)^2}{2\Delta R_{p1}^2}\right] \quad x \geq R_M \quad (\text{B.28a})$$

$$n(x) = \frac{2d}{\sqrt{2\pi}(\Delta R_{p1} + \Delta R_{p2})} \exp\left[\frac{-(x - R_M)^2}{2\Delta R_{p2}^2}\right] \quad x \leq R_M \quad (\text{B.28b})$$

onde:

d : é a dose de implantação, dada pela Eq.(B.26).

Com quatro momentos, a distribuição de Pearson tipo-IV permite uma descrição mais exata do perfil de distribuição de alcances [2,8,9,12]. Os quatro momentos são:

i) alcance médio projetado R_p ;

ii) desvio padrão do alcance projetado ΔR_p ;

iii) assimetria ("skewness") γ , que está relacionada com a assimetria do perfil de distribuição $N(x)$ dos íons implantados antes ou depois de $x=R_p$, onde a concentração é máxima ($N(R_p)=N_{max}$). Essa assimetria é provocada pela colisões frontais entre íons incidentes e átomos do alvo [2,8,9]. Íons leves (como o boro na Figura B.5), quando colidem com átomos do alvo mais pesados, têm maior probabilidade de se retroespalharem, causando uma concentração maior do que a prevista pelo modelo gaussiano antes do pico de concentração N_{max} . Portanto, ocorre *skewness* γ negativo (assimetria no perfil $N(x)$ antes de $x=R_p$). Com os íons pesados (como o arsênio), o espalhamento ocorre mais distante da superfície do substrato, estabelecendo-se uma concentração maior do que a prevista pelo modelo gaussiano depois do pico N_{max} . Portanto, o *skewness* γ é positivo (assimetria no perfil $N(x)$ depois de $x=R_p$) [8,9];

iv) o perfil de distribuição $N(x)$ apresenta, para $x \gg R_p$, uma concentração pequena de íons mais profundamente implantados. O perfil dessa concentração tem a forma de uma cauda. O quarto momento kurtosis β está relacionado com o caráter da cauda da distribuição $N(x)$ [8,9].

A combinação dos momentos de assimetria ("skewness") e de kurtosis caracteriza a distribuição Pearson IV [8], que basea-se em uma equação diferencial do tipo [9]:

$$\frac{dg(x)}{dx} = \frac{(x' - a)g(x')}{b_2x'^2 + b_1x' + b_0} \quad (\text{B.29}),$$

onde:

g : é a função de distribuição normalizada e $g(x)$ satisfaz $\int_{-\infty}^{+\infty} g(x)dx = 1$;

x' : é definido por $x' \equiv x - Rp$;

a, b_0, b_1, b_2 : constantes definidas em termos dos quatro momentos.

Os quatro momentos são definidos por [8,9]:

$$\mu_1(\text{alcance} - \text{projetado}) = Rp = \int_{-\infty}^{+\infty} xg(x)dx \quad (\text{B.30a});$$

$$\mu_2(\text{desvio} - \text{padrão}) = \Delta Rp = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - Rp)^2 g(x)dx \quad (\text{B.30b});$$

$$\gamma_1(\text{skewness} - \text{normalizado}) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (x - Rp)^3 g(x)dx}{\Delta Rp^3} \quad (\text{B.30c});$$

$$\beta(\text{kurtosis} - \text{normalizado}) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (x - Rp)^4 g(x)dx}{\Delta Rp^4} \quad (\text{B.30d});$$

e as quatro constantes são dada por [9]:

$$a = -\gamma_1 \mu_2 (\beta + 3) / A \quad (\text{B.31a});$$

$$b_0 = -\mu_2^2 (4\beta - 3\gamma_1^2) / A \quad (\text{B.31b});$$

$$b_1 = a \quad (\text{B.31c});$$

$$b_2 = -(2\beta - 3\gamma_1^2 - 6) / A \quad (\text{B.31d});$$

$$e \quad A = 10\beta - 12\gamma_1^2 - 18 \quad (\text{B.31e}).$$

Os perfis da distribuição de alcances são dados pelas soluções da Eq.(B.29). A solução é dada por [9]:

$$\ln \frac{N(x)}{N_0} = \frac{1}{2b_2} \ln [b_2x'^2 + b_1x' + b_0] - \frac{\frac{b_1}{b_2} + 2a}{(4b_2b_0 - b_1^2)^{1/2}} \arctan \frac{2b_2x' + b_1}{(4b_2b_0 - b_1^2)^{1/2}} \quad (\text{B.32a});$$

onde:

$$N_0 = d / \int_0^{\infty} g dx \quad (\text{B.32b}) \text{ e } d \text{ é a dose de implantação, dada pela Eq.(B.26).}$$

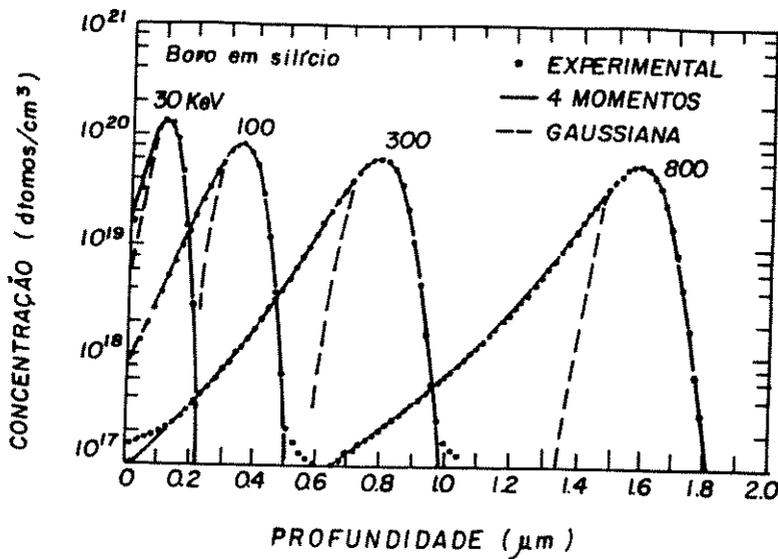


Figura B.5. Distribuições (determinadas: por medidas experimentais e por aproximações feitas por funções gaussianas e do tipo Pearson-IV (4 momentos)) de íons de boro implantados com energias de 30, 100, 300 e 800 keV em substratos de silício amorfo. Os recozimentos pós-implantação não foram executados [2,9].

B.2.3 - DESVIO PADRÃO LATERAL DO ALCANCE ΔR_{\perp} .

Estudou-se, até o momento, as distribuições na direção do feixe dos íons incidentes. Mas, como mostrado na Figura B.1, também ocorre uma distribuição de alcances na direção perpendicular à do feixe incidente, estabelecendo-se um perfil lateral que caracteriza-se por um desvio padrão lateral do alcance ΔR_{\perp} . Quando se executam implantações de dopantes para a formação de fontes/drenos auto-alinhados de transistores MOSFET, utilizam-se máscaras para proteção das áreas do substrato que não devem ser implantadas [9]. Nesse tipo de aplicação, é primordial ter o conhecimento do desvio padrão lateral dos íons implantados, pois na região entre a fonte e o dreno (região do canal), o dopante pode se difundir lateralmente sob a máscara e modificar a largura do canal elétrico [8,9]. Essa situação prejudica o funcionamento dos transistores MOSFET, principalmente os de canal curto [8]. O esquema do comportamento da implantação com máscara está ilustrado na Figura B.6, onde:

- i) a espessura da máscara $\gg R_p + \Delta R_p$;
- ii) na direção da coordenada y , a fenda na máscara tem comprimento $2a$;
- iii) a coordenada x representa a profundidade de implantação;
- iv) a coordenada z direciona-se para dentro do plano do papel.

A distribuição lateral é dada pela expressão [8,9]:

$$n(x, y) = \frac{n(x)}{2} \left[\operatorname{erfc} \left[\frac{y-a}{\sqrt{2\Delta R_L}} \right] - \operatorname{erfc} \left[\frac{y+a}{\sqrt{2\Delta R_L}} \right] \right] \quad (\text{B.33}),$$

onde:

$n(x)$: é o perfil de distribuição da profundidade de implantação ao longo da borda da máscara e para $a \gg \Delta R_L \Rightarrow n(x, a) \cong n(x)/2$.

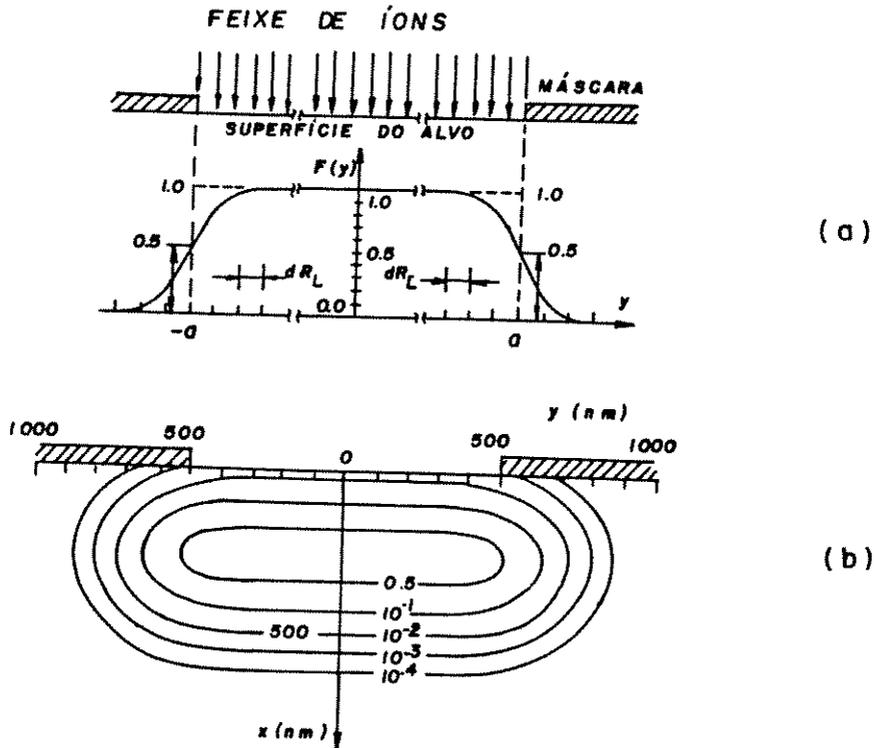


Figura B.6. Implantação iônica através de uma máscara, com largura de fenda igual a $2a$ (para $a \gg \Delta R_L$). Em (a), são esquematizados (ao longo da direção y) os perfis de distribuição lateral dos íons implantados. Em (b), para $2a = 1\mu\text{m}$, são representadas as curvas de nível de concentração para uma implantação de $^{11}\text{B}^+$ a 70 keV em substrato de silício (para $E=70\text{keV}$, obtém-se: $R_p = 271\text{ nm}$, $\Delta R_p = 82\text{ nm}$ e $\Delta R_L = 100\text{ nm}$) [2,8,9].

B.3. DANOS NA ESTRUTURA DO SUBSTRATO PROVOCADOS PELA IMPLANTAÇÃO.

Como estudado no item B.2, durante a implantação iônica ocorrem freamentos nuclear e eletrônico. Consequentemente, a quantidade de movimento de cada íon incidente é transferida à estrutura do alvo. O freamento eletrônico é somente uma fonte de transferência de energia do íon incidente para os elétrons dos átomos do alvo e não influe nas trajetórias dos íons dentro da rede cristalina do substrato. Mas, esses íons são defletidos (ou espalhados) através da transferência de energia por freamento nuclear, que pode gerar danos na estrutura do substrato pelo deslocamento dos átomos da rede do alvo [2,8,9,14].

Define-se como E_d [14], a energia necessária para se deslocar um núcleo do átomo do substrato. Para o substrato de silício, $E_d \approx 15\text{eV}$. Ocorre o deslocamento do átomo da rede,

gerando um defeito, quando no processo de freamento nuclear a energia transferida ΔE do íon incidente para o núcleo do átomo do alvo for maior que E_d . Se $\Delta E \gg E_d$ esse átomo deslocado na rede cristalina torna-se um projétil secundário, sendo também freado por elétrons e núcleos de outros átomos do substrato. Esses, por sua vez, podem se tornar projéteis secundários, sujeitos aos freamentos nuclear e eletrônico, podendo também gerar danos na rede cristalina. Com a continuidade desse processo, estabelece-se um efeito “cascata” de danos na estrutura, formando um aglomerado de defeitos em torno da trajetória do freamento nuclear do íon implantado (Figura B.7). Portanto, a geração desses aglomerados depende do freamento nuclear e do efeito “cascata” [2,8,9,14].

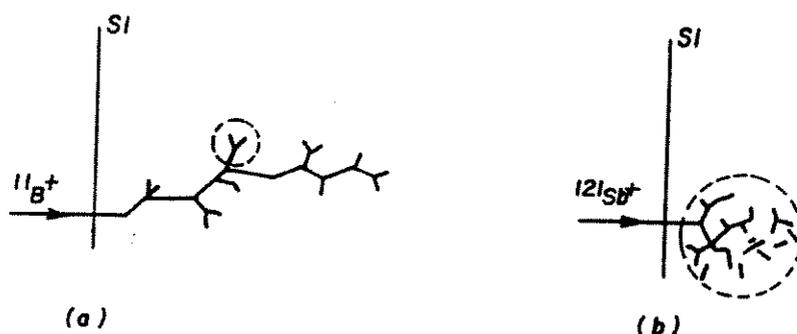


Figura B.7. Geração de aglomerados de defeitos: Em (a) - devida à implantação de íons leves (boro); Em (b) - devida à implantação de íons pesados (antimônio). *Observa-se que: em ambos os casos, as distribuições de defeitos dependem da relação entre as massas do íon incidente e do substrato [2,14].*

A Figura B.7 indica que [2,8,9,14]:

- i) quando um íon pesado é implantado, por quase todo o seu caminho percorrido dentro do substrato, cria-se defeitos na rede cristalina;
- ii) quando um íon leve é implantado, obtêm-se aglomerados de defeitos cristalinos, principalmente na parte final do seu caminho percorrido dentro do substrato.

Portanto, as distribuições de defeitos dependem da relação entre as massas do íon incidente e do substrato [2,8,9,14].

B.3.1. TIPOS DE DEFEITOS CRISTALINOS E RECOZIMENTO TÉRMICO.

Vacâncias, átomos intersticiais e átomos de impurezas são os tipos de defeitos mais importantes introduzidos pela implantação iônica [2, 14]:

i) *vacância* - ausência de um átomo em um determinado ponto da estrutura cristalina do substrato;

ii) *átomos em posições intersticiais* - átomos localizados fora das posições da rede cristalina do substrato;

iii) *átomos de impurezas* - átomos de outra espécie (diferente da espécie do substrato) em posições substitucionais ou intersticiais da rede cristalina. Define-se como posição substitucional, a posição na rede cristalina que é ocupada por um átomo de outra espécie (que não compõem o substrato). As impurezas (ou dopantes) são eletricamente ativas quando ocupam posições substitucionais. Portanto, após a implantação, para se obter a ativação das impurezas localizadas em posições intersticiais e a redução dos defeitos, é necessário um processo térmico para reestruturar a rede cristalina do substrato. Esse processo é denominado por recozimento [2,8,9,14], que também é utilizado após as etapas de processos de oxidação térmica e evaporação sempre com o um mesmo objetivo; através do aquecimento fornecer energia necessária para a reestruturação do substrato e aniquilação dos defeitos causados pelos processos. Normalmente, as técnicas de recozimento utilizam fornos convencionais, em ambientes de nitrogênio e/ou hidrogênio [8,9]. Existem também, recozimentos feitos em ambientes a vácuo [2] e em fornos de processamento térmico rápido (RTP) [8,9].

B.3.2. AMORFIZAÇÃO DAS CAMADAS IMPLANTADAS.

Define-se como dose crítica de amorfização [2,14], a dose máxima de implantação necessária para tornar a superfície de um substrato cristalino em região amorfa. Para doses maiores do que a crítica, não se obtém mais a amorfização da camada implantada. Essa amorfização ocorre quando os íons incidentes provocam uma superposição de danos na rede do alvo. Como no caso da distribuição de aglomerados de defeitos, a dose crítica também depende das massas dos íons implantados. A dose crítica para íons de átomos leves ($^{11}\text{B}^+$, $^{12}\text{C}^+$, $^{14}\text{N}^+$ e $^{16}\text{O}^+$) é de aproximadamente 10^{16} átomos/cm². Para íons de átomos pesados ($^{75}\text{As}^+$, $^{121}\text{Sb}^+$ e $^{209}\text{Bi}^+$) é de 10^{14} átomos/cm² [2].

A dose crítica também está relacionada com a temperatura do alvo durante a implantação. Existe uma teoria proposta por Morehead e Crowder [14], que estima o valor dessa dose em relação à temperatura. A Figura B.8 mostra os dados experimentais e as curvas teóricas da dose crítica versus as temperaturas dos substratos de silício implantados com boro, fósforo e antimônio. Verifica-se que [2,14] para cada íon existe uma temperatura do substrato acima da qual não se obtém mais a amorfização da camada implantada, mesmo aumentando-se a dose. Essa temperatura é maior para íons mais pesados. Esse efeito pode ser explicado supondo-se que a região de defeitos aglomerados é um cilindro amorfo de raio R_a , cercado por um material cristalino pouco danificado. Com o aumento da energia térmica, R_a pode diminuir devido à difusão de defeitos (vacâncias) das extremidades do cilindro amorfo para dentro do material cristalino [14]. Com a diminuição de R_a , reduz-se a camada amorfizada. Dependendo da temperatura do substrato, pode ocorrer a recombinação de pares de silício intersticial/vacâncias. O modelo de Morehead e Crowder [14] estima que no caso do boro, para temperaturas maiores que 306 K, não se consegue obter a amorfização da superfície do silício [8,9].

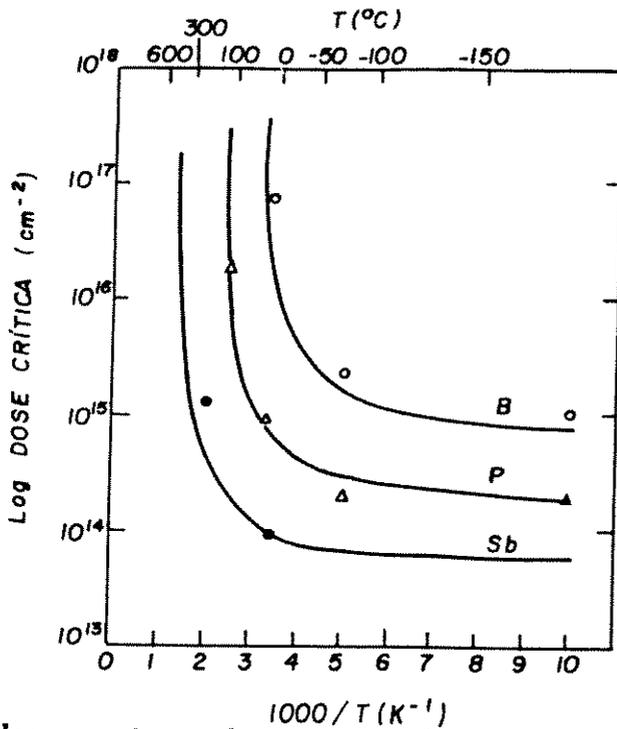


Figura B.8. Dados experimentais e curvas teóricas do modelo de Morehead e Crowder [14] da doses críticas de amorfização versus temperaturas dos substratos de silício implantados com boro, fósforo e antimônio [2,9,14].

B.4. SIMULAÇÃO TRIM (“Transport of Ions in Matter”) [12].

Ziegler, Biersack e Littmark [15-17] são os pesquisadores que projetaram a simulação TRIM, que é específica para o processo de implantação iônica. Esse programa simula a história das sucessivas colisões de um projétil com os átomos do alvo. A somatória dos eventos de espalhamentos provocados pelas colisões é feita para um número $N > 1000$ de projéteis. Da avaliação de N histórias obtêm-se as distribuições de alcances dos íons incidentes e de defeitos associados ao freamento nuclear. A energia, a posição e a direção são os parâmetros iniciais para o estudo de cada história. Assume-se que [12]:

- i) o freamento nuclear modifica a direção do íon incidente, mas, entre cada colisão, o projétil caminha livremente em trajetória retilínea;
- ii) a energia do íon é transferida ao alvo pelas perdas de energia nuclear e eletrônica;
- iii) estabelece-se o final de cada história quando essa energia inicial é reduzida a um valor pré-determinado ou quando o íon é refletido. Neste caso a sua posição final localiza-se do lado externo do alvo;
- iv) o alvo é um substrato amorfo;
- v) os canais do substrato cristalino são ignorados;
- vi) o intervalo de energia usado nos cálculos desse método é de aproximadamente de 0.1 keV a vários MeV;
- vii) os freamentos nuclear e eletrônico são independentes;
- viii) o íon incidente perde energia através do freamento nuclear, em quantidades discretas, e através do freamento eletrônico, continuamente;
- ix) os perfis das distribuições de alcances dos íons implantados são ajustados pela solução Pearson IV (apresentada no item B.2.2).

Na simulação TRIM [12,15,17], o tratamento utilizado para a determinação de $S_n(E)$ e $S_e(E)$ é o mesmo apresentado no item B.2.1 com uma diferença: para os cálculos do freamento nuclear o potencial interatômico de Molière, dado pela Eq.(B.9d), foi o primeiro potencial usado [12]. Atualmente, o potencial Universal (Eq.(B.9f)) vem sendo utilizado, pois permite uma maior precisão [15,16,17]. A Figura B.9 mostra o comportamento do potencial Universal comparado com os outros modelos clássicos de Bohr, Thomas-Fermi, Lenz-Jensen e Molière [18]. O tratamento utilizado para o freamento eletrônico é o mesmo da modelo LSS [6,11,12,17].

O programa de computador TRIM, que segue o formalismo de Monte Carlo, necessita de uma alta eficiência de computação, pois pode demandar muito tempo de simulação [12]. Mas, os cálculos da distribuição dos alcances são obtidos com grande precisão [8,12,17].

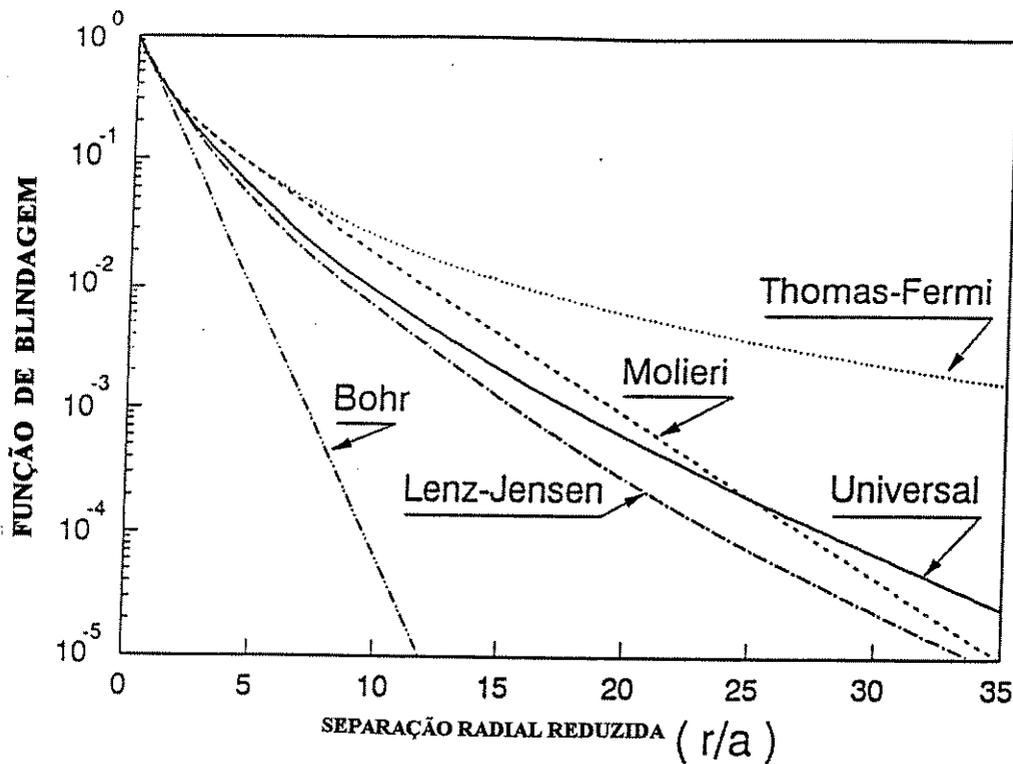


Figura B.9. Funções de blindagem Universal, Molière, Lenz-Jensen, Thomas-Fermi e Bohr) versus separação radial reduzida (r/a) [18]. A Função Universal utiliza o raio de proteção a_U dado pela Eq.(B.9g) e as Funções de Molière e Lenz-Jensen utilizam o raio de proteção a dado pela Eq.(B.6).

B.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1]- J.F. Gibbons, Proceedings of the IEEE, 56 (3), p.295,1968.
- [2]- F. Damiani e N. Marranghello, "Implantação de Íons", Processos de Microeletrônica, p.4-1, Editado por V. Baranauskas/UNICAMP, 1990.
- [3]- R.S. Ohl, Bell Sys. Tech. J., 31, p.104, 1952.
- [4]- W. Shockley, US Patent 2.787.546 - Pedida em 1954.
- [5]- W.D. Cussins, Proceedings of the Physical Society (Londres), 68, p.213,1955.

- [6]- J.Lindhard, M.Scharff e H.Schiott, *Matematisk-Fysiske Meddelelser Danske Videnskabernes Selskab*, **33**, p.1,1963.
- [7]- J.O. McCaldin and A.E. Widmer, *J.Phys. Chem. Solids*, **24**,p.1073, 1963.
- [8]- E. Rimini, "Ion Implantation", *Microeletronic Materials and Processes*, Editado por R.A. Levy, AT&T Bell Laboratories, Kluwer Academic Publishers, Capítulo 11, p.521, 1989.
- [9]- T.E. Seidel, "Ion Implantation", *VLSI Technology*, Editado por S.M. Sze, Bell Laboratories, McGraw-Hill Book Company, Capítulo 6, p.219, 1983.
- [10]- I.M. Torrens, "Interatomic Potentials", *Academic Press Inc.*, p.58 e apêndice 1, 1972.
- [11]- J. Lindhard and M. Scharff, *Phys. Rev.*, **124**, p.128, 1961.
- [12]- J.P. Biersack and L.G. Haggmark, *Nuclear Inst. & Methods*, **174**, p.257, 1980.
- [13]- J.F. Gibbons, W.S. Johnson and S.W. Mylroie, *Academic Press*, **2**, 1975.
- [14]- J.F. Gibbons, *Proceedings of the IEEE*, **60 (9)**, p.1062, 1972.
- [15]- J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, *TRIM-1995, Version 95.XX*.
- [16]- D.J.O'Connor and J.P.Biersack, *Nuclear Inst. & Meth.*, **B15**, p.14, 1986.
- [17]- J.F. Ziegler, "Ion Implantation - Science and Technology", 2ª. Edição, Editado por J.F. Ziegler, *Academic Press Inc.*, Capítulo 1, p.3, 1988.
- [18]- J.P. de Souza, "Implantação Iônica", *Notas de Aula-1, V Oficina de Microeletrônica - UNICAMP*, p.30 (1996).

APÊNDICE C

ELIPSOMETRIA

C.1- INTRODUÇÃO

A elipsometria é uma técnica utilizada para determinar o índice de refração, o coeficiente de absorção e a espessura de um filme transparente de uma ou mais camadas e de um ou mais materiais sobre um substrato a partir da mudança das características de polarização da luz refletida por sua superfície [1-2].

A mudança de estado da polarização da luz depois da reflexão pode ser expressa em função da razão ρ entre os coeficientes de reflexão R^p e R^s para a luz paralela e perpendicular ao plano de incidência, respectivamente [2]. A expressão complexa:

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

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

C.2- FORMULAÇÃO MATEMÁTICA [1].

C.2.1- PRINCÍPIOS FÍSICOS [1].

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

C.2.2- TEORIA MACROSCÓPICA (EQUAÇÕES GERAIS) [1].

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

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

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

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

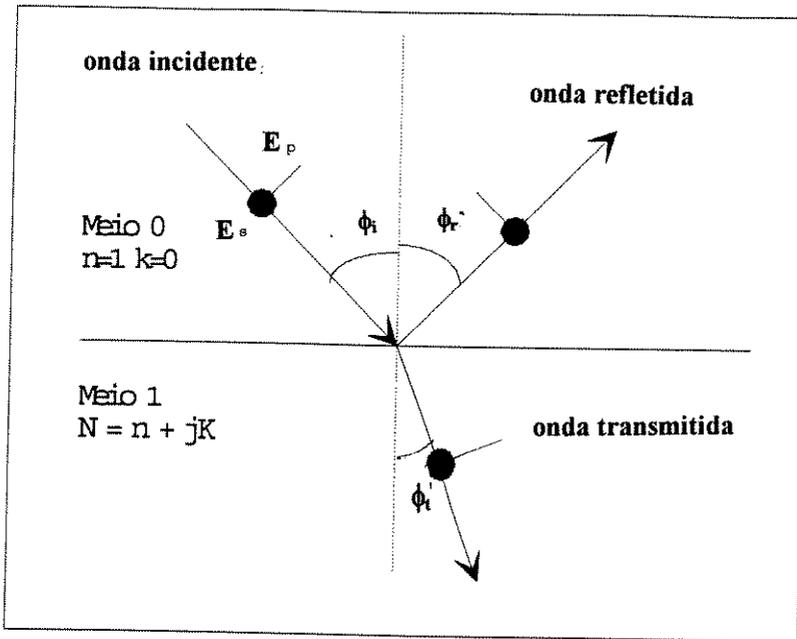


Figura C.1- Ondas eletromagnéticas incidente, refletida e transmitida na superfície do material. A onda s está polarizada perpendicularmente ao plano da página [1].

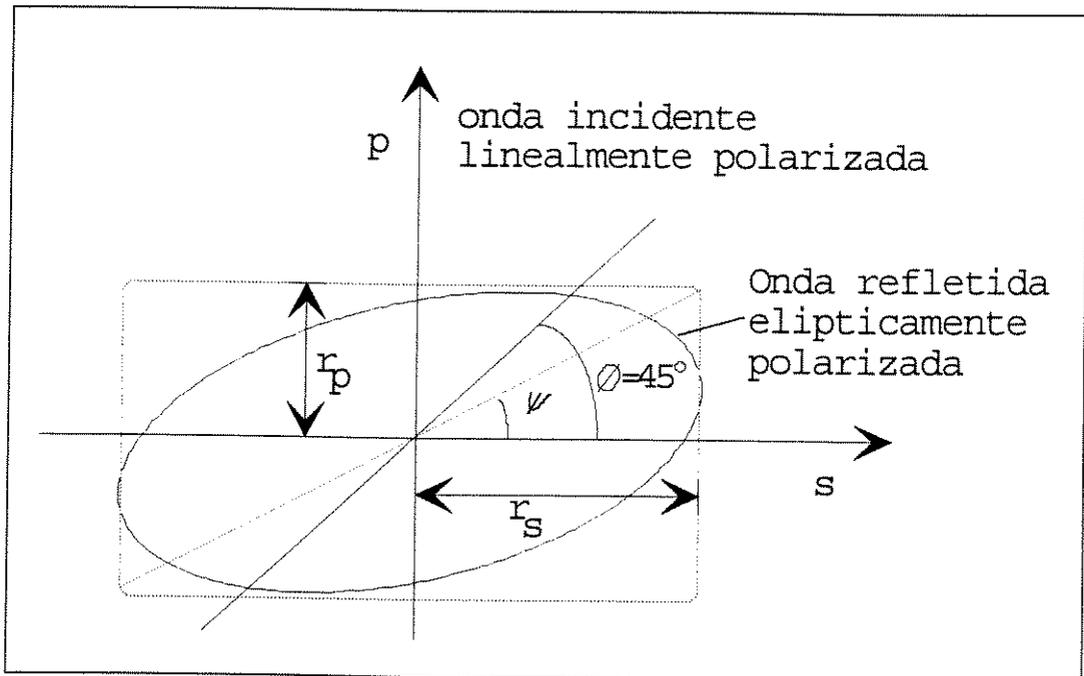


Figura C.2. Onda incidente linearmente polarizada e onda refletida elipticamente polarizada [1].

A elipsometria é a espectrometria de polarização, pois mede a mudança na polarização da luz refletida de uma superfície. Geralmente, define-se o ângulo $\phi_i = 45^\circ$ entre s e p para a luz incidente linearmente polarizada, assim as amplitudes de s e p do campo incidente são iguais e estão em fase. O vetor campo elétrico da luz refletida em geral traça uma elipse (Figura C.2), onde a orientação e as dimensões do eixo maior e menor dependem da razão ρ entre os valores de r_p e r_s , e da diferença de fase relativa Δ entre as duas ondas. Assim ρ , é dado por:

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

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

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

C.2.3- SISTEMA DE TRÊS FASES (substrato coberto por um filme)

Para o caso de uma amostra com uma estrutura ar (meio 0)/filme (meio 1)/substrato (meio 2), os coeficientes complexos de Fresnel são definidos considerando-se a contribuição das reflexões da camada inferior (substrato) e a mudança de fase múltipla que ocorre (Figura C.3), assim [1]:

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

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

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

$$\beta = 2\pi(d/\lambda)\{N_1^2 - N_0^2 \text{Sin}^2(\phi_1)\} \quad (\text{C.7})$$

sendo N_0 , N_1 , e N_2 os índices de refração complexos do meio, do filme e do substrato respectivamente. ϕ_0 é o ângulo de incidência na superfície e ϕ_1 e ϕ_2 são os ângulos de refração do meio 0 para o meio 1 e do meio 1 para o meio 2, respectivamente. β representa a diferença de fase gerada pelas diversas reflexões nas interfaces do filme, sendo função do ângulo de

incidência ϕ_0 , da espessura d do filme, do índice de refração N_1 do filme e do comprimento de onda no vácuo da luz incidente λ . Para o caso do sistema ar-filme (não absorvente) considera-se o coeficiente de extinção do ar e do filme igual a zero. Isto facilita o tratamento das equações acima, o que permite obter uma solução analítica das equações elipsométricas com as constantes ópticas em função de r .

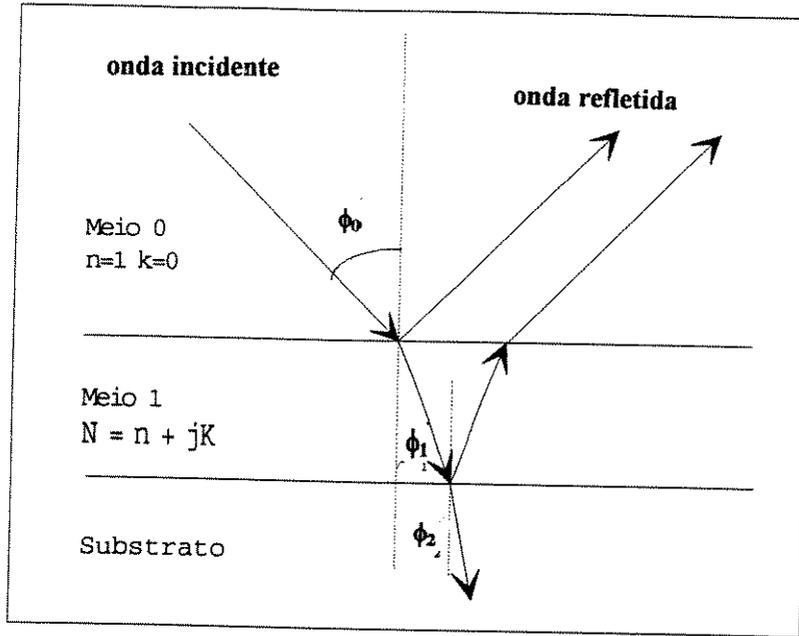


Figura C.3. Substrato coberto por um filme [1].

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

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

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

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

C.3- O ELIPSÔMETRO

Um arranjo tradicional de um elipsômetro está representado na Figura C.4 [1-2]. Um feixe de luz monocromático (L) incide em um polarizador (P), que produz luz de polarização conhecida e controlada. O feixe interage com o sistema óptico (S) e tem o seu estado de polarização alterado. O feixe resultante é então medido por um segundo polarizador (A) e pelo fotodetector (D).

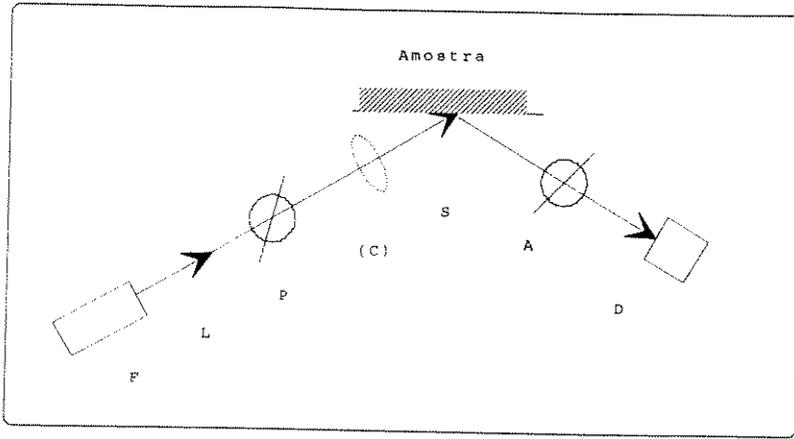


Figura C.4- Elipsômetro [1].

Tabela C.1 - Relação entre A, P, a_p , a_s e p [2].

| Zona | compensador | p | a_p | a_s | P | A |
|------|-------------|--|--|--|--|--|
| I | -45° | P P - 180° P P - 180° | A A A - 180° A - 180° | | p $p - 180^\circ$ p $p - 180^\circ$ | a_p a_p $a_p + 180^\circ$ $a_p + 180^\circ$ |
| III | -45° | P - 90° P - 270° P - 90° P - 270° | | $180^\circ - A$ $180^\circ - A$ $360^\circ - A$ $360^\circ - A$ | $p + 90^\circ$ $p + 270^\circ$ $p + 90^\circ$ $p + 270^\circ$ | $180^\circ - a_s$ $180^\circ - a_s$ $360^\circ - a_s$ $360^\circ - a_s$ |
| II | $+45^\circ$ | $90^\circ - P$ $270^\circ - P$ $90^\circ - P$ $270^\circ - P$ | | A A A - 180° A - 180° | $90^\circ - p$ $270^\circ - p$ $90^\circ - p$ $270^\circ - p$ | a_s a_s $a_s + 180^\circ$ $a_s + 180^\circ$ |
| IV | $+45^\circ$ | $180^\circ - P$ $360^\circ - P$ $180^\circ - P$ $360^\circ - P$ | $180^\circ - A$ $180^\circ - A$ $360^\circ - A$ $360^\circ - A$ | | $180^\circ - p$ $360^\circ - p$ $180^\circ - p$ $360^\circ - p$ | $180^\circ - a_s$ $180^\circ - a_s$ $360^\circ - a_p$ $360^\circ - a_p$ |

Em elipsometria de extinção os parâmetros ópticos do sistema em estudo são calculados a partir dos azimutes dos elementos do sistema óptico (P-C-A) quando o feixe se extingue na saída do analisador; o feixe linearmente polarizado passa pelo compensador (ou retardador) de um quarto de onda (C), que estabelece uma defasagem de $\pm 45^\circ$ na polarização, obtendo-se um feixe elípticamente polarizado. O polarizador é ajustado de tal forma que o feixe refletido seja linearmente polarizado, e ao ser analisado em (A) o feixe se extingue totalmente. Se o retardador (C) estabelecer uma defasagem de $\pm 45^\circ$ na polarização (um quarto de onda), obtêm-se quatro zonas de medida para β (expressão C.7) defasadas de aproximadamente 90° e os valores de Ψ e Δ serão [1-2]:

$$\Psi = a_p = a_s \quad (C.10)$$

$$\Delta = 2p + 90^\circ \quad (\text{C.11})$$

onde: a_p , a_s e p são definidos na Tabela C.1.

A tabela C.1 mostra um grande número de possibilidades para determinar os valores de Ψ e Δ . O elipsômetro mede através do analisador (A) os valores de A_I , A_{II} , A_{III} e A_{IV} , e através do polarizador (P) os valores de P_I , P_{II} , P_{III} e P_{IV} para cada zona determinada pela defasagem de $\pm 45^\circ$ estabelecida pelo retardador (C). Para cada valor de A e P são obtidos valores correspondentes de Ψ e Δ e, conseqüentemente, valores de espessura e índice de refração. Exigem-se rotinas de cálculos para minimizar os erros na determinação da espessura e do índice de refração. Como os cálculos são trabalhosos para se executar manualmente, utiliza-se um programa de computador [2].

C.3.1- O ELIPSÔMETRO RUDOLPH -Auto-EL NIR-3.

O elipsômetro Rudolph -Auto-EL NIR-3 [3] é um equipamento de medida automática acoplado a um computador. Permite executar até 60 pontos de medidas por amostra, determinar os ângulos Ψ e Δ , e calcular a espessura (de até 5 nm) e o índice de refração de filmes sobre substratos opacos. As medidas elipsométricas das espessuras e dos índices de refração podem ser executadas com comprimentos de onda λ de 546 nm, de 632 nm ou de 803 nm e com o ângulo de incidência de 70° . Para medidas com substratos de silício, utiliza-se como parâmetro de entrada o índice de refração do substrato de silício = 3.858-i.0.018. As rotinas para os cálculos elipsométricos disponíveis no equipamento permitem utilizar vários parâmetros de entrada como a espessura e o índice de refração do filme, o comprimento de onda do feixe de luz incidente e o índice de refração do substrato. A rotina 10, por exemplo, determina a espessura e índice de refração do filme, utilizando-se como parâmetro de entrada a espessura do filme pré-determinada por outras técnicas como a medida de capacitância versus tensão (C-V).

Para inicialização do processo de medidas, é necessário o alinhamento do sistema óptico polarizador - analisador do elipsômetro com a amostra. Para verificar a calibração do equipamento, mede-se uma lâmina padrão com estrutura SiO_2/Si , em que o óxido de silício tem espessura e índice de refração determinados pelo fabricante.

C.4- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1]- William C. Mariano, "Elipsometria", Relatório da Disciplina: Medidas de Caracterização para Microeletrônica, FEEC/UNICAMP, 1994.
- [2]- W. R. Runyan, "Semiconductor Measurements and Instrumentation", Texas Instruments Electronics Series, Mcgraw-Hill Company, p.158, 1975.
- [3]- Manual do ELIPSÔMETRO RUDOLPH-Auto-EL NIR-3 - Laboratório de Sistema Integráveis - LSI/EPUSP.

APÊNDICE D

MEDIDAS FTIR

D.1. INTRODUÇÃO.

A espectrometria FTIR é uma técnica que permite analisar as ligações químicas existentes em uma amostra. As ligações dos átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração, que variam de acordo com a estrutura, a composição e o modo de vibração [6].

No espectrômetro FTIR (“Fourier Transform Infra-Red”), que utiliza um interferômetro de Michelson (Figura D.1), um feixe de radiação monocromática infravermelha passa por um divisor de feixe, sendo uma parte da luz refletida e a outra transmitida através dele. Estes feixes incidem e refletem em dois espelhos, sendo um fixo e outro móvel, e retornam para o divisor, atravessando-o, na direção da amostra. A recombinção da radiação realizada pela reflexão dos dois espelhos e pelo posicionamento do espelho móvel (transladado com uma velocidade constante) produz um padrão de interferência, com sucessivas interferências construtivas e destrutivas. Parte da radiação passa pela amostra em análise antes de chegar em um detector [8].

A modulação do comprimento de onda da radiação de infra-vermelho com a frequência característica senoidal correspondente às sucessivas interferências construtivas e destrutivas é analisada pelo detector, que utilizando-se de um programa do computador acoplado ao equipamento, estabelece automaticamente a transformada de Fourier do espectro. Por isso, a técnica é denominada espectrometria FTIR (“Fourier Transform Infra-Red”) [8].

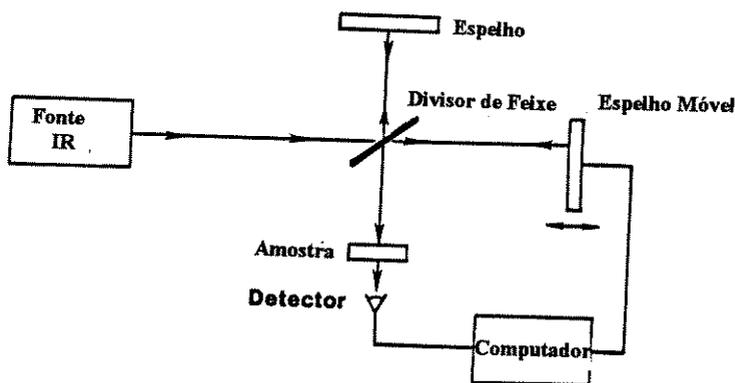


Figura D.1- Esquema do Interferômetro de Michelson [8].

D.2. ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO IR [1-10].

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

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

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

D.3. MODOS DE VIBRAÇÃO *STRETCHING*, *BENDING* E *ROCKING* [9-10].

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



Figura D.2- (a) estiramento simétrico; (b)- estiramento assimétrico.

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

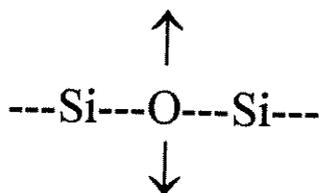


Figura D.3. Vibração de deformação no eixo.

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

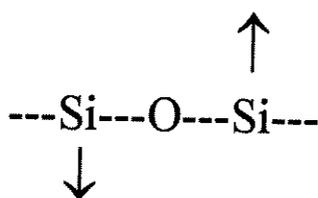


Figura.D.4. Vibração da flexão no plano.

D.4- APLICAÇÃO DA TÉCNICA EM FILMES ISOLANTES DE ÓXIDO DE SILÍCIO.

A Figura D.5 mostra um exemplo de um típico espectro FTIR do óxido de silício. Este espectro foi obtido por um espectrômetro automático modelo BIO-RAD FTS-40, com fonte de laser de He-Ne. Esse equipamento permite que as medidas sejam executadas em uma câmara com ambiente inerte (nitrogênio), minimizando-se a detecção de ligações das moléculas de H₂O e de CO₂ presentes no meio ambiente (ar) [7].

O procedimento para obtenção das medidas de absorção do filme de SiO₂ é o seguinte: primeiro executa-se uma medida de uma lâmina de silício, com características idênticas (de orientação, de resistividade e de dopagem) dos substratos nos quais foram crescidos os filmes de óxido. Essa medida do corpo do substrato de silício é definida como a medida de referência ("background"). Após, executa-se uma medida da lâmina com estrutura isolante/semicondutor. O equipamento subtrai automaticamente dessa medida a medida de referência. Essa subtração permite obter um espectro puro de absorção das ligações Si-O do filme sobre o substrato de silício [7].

Os espectros FTIR (Figura D.5) de óxidos térmicos de silício (SiO₂) apresentam três picos principais de absorção em torno de 1075 cm⁻¹, 810 cm⁻¹ e 450 cm⁻¹, que correspondem aos modos de vibração *stretching*, *bending* e *rocking* [10].

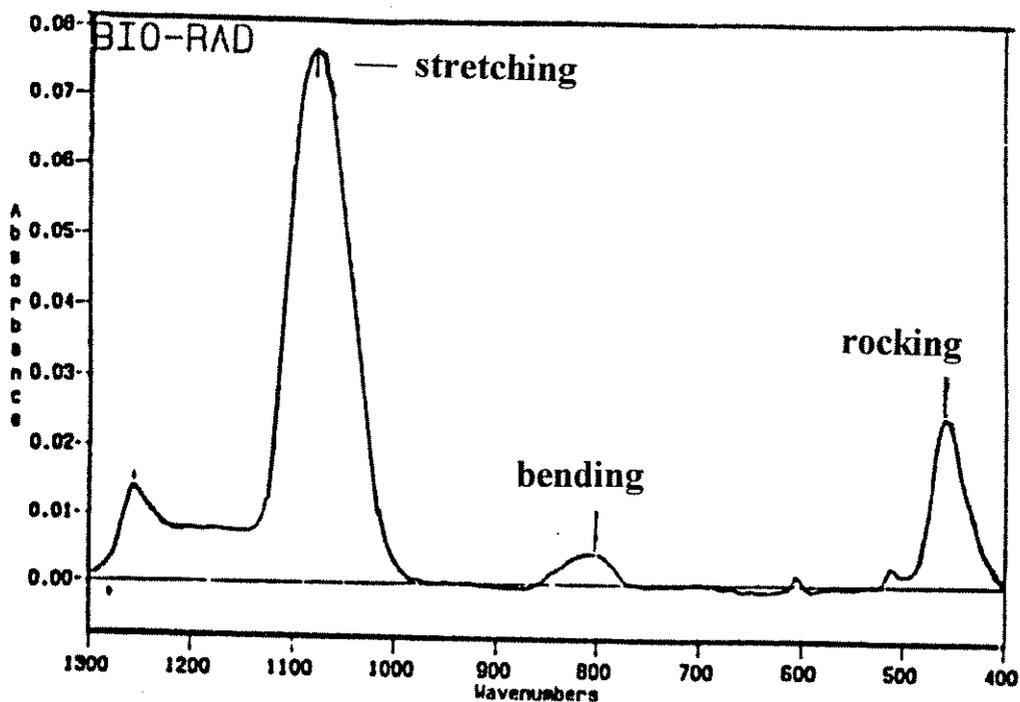


Figura D.5- Espectro FTIR do SiO₂.

D.5- CARACTERÍSTICAS DO ESPECTRÔMETRO BIO-RAD FTS-40 [7].

As principais características do espectrômetro BIO-RAD FTS-40 quanto ao método, ao tempo de medidas, à precisão e à resolução, são:

Método:

- direto;
- não destrutivo;
- automatizado;

Tempo de medida:

- padrão (2cm^{-1})- 8s;
- opção lenta ($0,2\text{cm}^{-1}$)- 20s;
- opção rápida- 0,1s;

Precisão:

- $0,01\text{cm}^{-1}$ usando como fonte o laser HeNe e um substrato padrão como referência;

Resolução:

- modelo standard- 2cm^{-1} ;
- alta precisão- $0,2\text{cm}^{-1}$.

D.6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1]-J.R. Anderson, K.C.Pratt. "Introduction to Characterization and testing of catalysis", p.407 (1985).
- [2]-V. Baranauskas, "Técnicas Instrumentais de Caracterização de Semicondutores", Editora UNICAMP (1989).
- [3]-M.W. Hobart, L.M. Lynn J. A. DeanJr. "Instrumental Methods of Analysis"; Wadsworth P.Company, Cap 11 (1988).
- [4]-J. W. Robinson., "Undergraduate Instrumental Analysis",.Marcel Dekker. INC., Cap5. (1987).
- [5]-J. R. Ferraro, L. J.Basile., "Fouirier Transform Infrared Spectroscopy" (1978)
- [6]-S. R. Chia, , "Basic techniques and Experiments in Infrared an FTIR Spectroscopy", (1984)
- [7]-Manual do Espectrômetro BIO-RAD FTS-40 (1990).
- [8]- G.A. Mcguire, "Semiconductor Materials and Process Technology Handbook", Noyes Publications, Cap. 10, p.654, (1988).
- [9]- G. M. Alves, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR", Relatório da Disciplina: Medidas de Caracterização para Microeletrônica - FEEC/UNICAMP (1990).
- [10]- G. Lucovisky, J. Vac. Sci. and Technol., A4(3), 681 (1986).

APÊNDICE E

ESPECTROMETRIA DE MASSA DO ÍON SECUNDÁRIO (SIMS)

E.1- INTRODUÇÃO.

Na espectrometria de massa do íon secundário (SIMS) um feixe de íons primários energéticos (de 1 keV a 20 keV), formado em um ambiente de ultra-alto vácuo, incide em um material (amostra a ser analisada) removendo da superfície átomos e complexos moleculares em estado neutro, excitado ou ionizado. Os íons removidos, denominados íons secundários, são detectados e separados em espectrômetro de massa (Figura E.1).

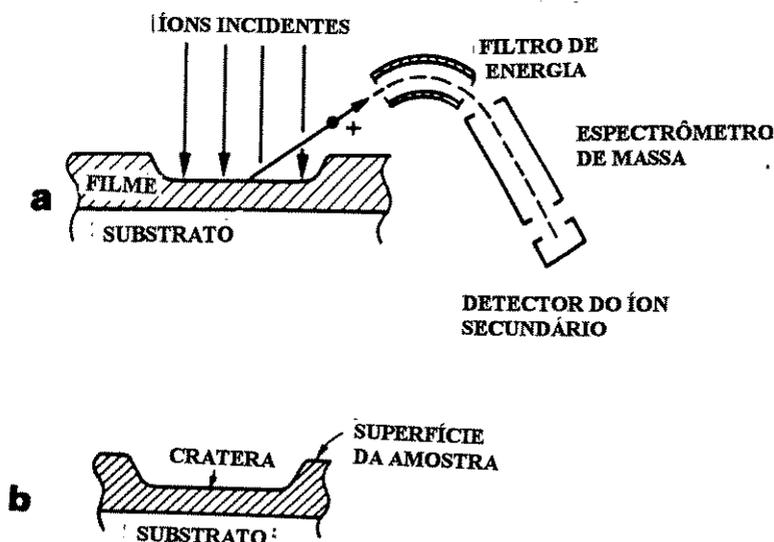


Figura E.1- (a) Esquema de um sistema SIMS; (b) cratera formada pela remoção ("sputtering") dos átomos e complexos moleculares da superfície da amostra [17].

O fenômeno da remoção dos átomos e complexos moleculares da superfície, entre eles os íons secundários, pelo feixe energético de íons primários incidentes no material é denominado de "sputtering". O *sputtering* ocorrerá se os átomos e complexos moleculares tiverem energia suficiente para escaparem da superfície da amostra. Os átomos arrancados da superfície em estado neutro, excitado ou ionizado, que formam um feixe secundário, são das camadas mais externas do sólido em análise. A separação das espécies do feixe secundário se dá de acordo com a razão massa e carga de cada íon e permite uma análise qualitativa e quantitativa das camadas mais externas do sólido em análise [1-17].

O processo de remoção é contínuo e aprofunda-se cada vez mais no sólido com o tempo. A composição do sólido poderá ser obtida com o monitoramento dos sinais dos íons removidos (secundários) ao longo do tempo [16].

Uma grande vantagem da técnica SIMS é que ela possui limites de detecção bem menores que outras técnicas tais como a Auger. Dependendo das espécies, sensibilidades da ordem de 1 parte em 1 milhão podem ser obtidas. Essa sensibilidade é aplicada a maioria dos elementos químicos [16].

E.2- FATORES COMPLICADORES DA MEDIDA SIMS.

Provavelmente o problema mais comum em uma medida SIMS é o da interferência espectral, que ocorre quando a espécie em análise é isóbara de um outro elemento que não aquele de interesse ou isóbara de um íon molecular (íons de mais de um átomo). Essas interferências implicam em [16]:

- análise qualitativa incorreta pela interpretação errada da interferência;
- redução dos limites de detecção do íon de interesse, mesmo no caso da interferência ser interpretada corretamente.

A formação do íon secundário é um processo de troca de elétrons entre os átomos que deixam a superfície e a superfície que o emitiu. A emissão de íons positivos é determinada pela probabilidade do átomo que parte da amostra deixar na superfície um elétron (potencial de ionização do átomo) e a facilidade da superfície em aceitar tal elétron, inibindo por consequência a recombinação. A emissão de íons negativos exige que um elétron se junte a um átomo que deixa a superfície. A superfície deve fornecer tal elétron e o átomo deverá ser capaz de aceitar o elétron (afinidade eletrônica) [7].

A condutividade da amostra pode influenciar na taxa de extração dos íons. Quando uma amostra é bombardeada por um feixe iônico, ela se carrega eletricamente. Esta carga elétrica tende a ser compensada pela carga proveniente do porta amostra do equipamento SIMS. Se a amostra é condutora, a compensação das cargas é mais eficiente e o efeito de carregamento da superfície é reduzido. Se a amostra é altamente resistiva, a compensação das cargas é menos efetiva, provocando o surgimento de um potencial na superfície, que altera a extração de íons secundários [9].

E.3- SISTEMA DE DETECÇÃO/SENSIBILIDADE.

O nível mínimo de detecção de uma espécie de uma certa amostra está associado às características do elemento, à composição do material do qual faz parte, ao feixe iônico primário, ao ângulo sólido de aceitação, à eficiência da transmissão dos íons secundários do analisador e à eficiência do detector. Todos os itens acima, a menos dos dois primeiros, dependem diretamente do equipamento e devem ser otimizados para uma maior sensibilidade. Uma forma de se verificar a sensibilidade de um SIMS é medir o número de íons detectados pela quantidade de íons primários incidentes. Um equipamento SIMS que detecta 10^6 ions/seg de um certo elemento com uso de um feixe iônico de 10^{-9} A é considerado apto para analisar micro áreas [16].

E.4- FEIXE IÔNICO PRIMÁRIO.

O feixe iônico primário é um dos elementos vitais de um sistema SIMS. O sistema deve ser capaz de [16]:

1- produzir feixes estáveis de gases inertes como o Argônio, bem como de gases reativos, positivos e negativos, como o Cs^+ , O_2^+ e O^- . Os gases reativos são importantes em análise de sólidos e os íons negativos reduzem os efeitos de "carregar" a superfície. O grau de "carregar" a superfície é função do feixe iônico (gás utilizado como fonte de íons), da carga, da densidade de corrente, das dimensões da superfície em análise e da espessura do material isolante utilizado. Uma alteração no potencial de superfície resultará em vários efeitos como [12]:

- a- Deslocamento do feixe iônico;
- b- Migração do elemento na região implantada;
- c- Mudança da energia dos íons secundários resultando numa redução da eficiência na detecção dos íons secundários.

2- obter feixes com alto grau de pureza.

3- obter uma densidade de corrente do feixe uniforme na área em análise.

4- permitir a visualização (através do sistema óptico do equipamento) do ponto de impacto do feixe com a superfície com grande resolução para análises de microáreas.

E.5- PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS.

O procedimento geralmente utilizado para produzir um perfil de distribuição de uma espécie consiste em monitorar o sinal do íon secundário da espécie em função do tempo. Quando o material é uniforme, pode-se usar, ao invés do tempo, a profundidade da cratera formada pela remoção (Figura E.1(b)) desde que se conheça alguns parâmetros da análise tais como [16]:

- a- espessura do filme;

- b- taxa de remoção de material.

E.6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

[1]-V.I. Veksler and M.B. B, Soviet Phys. Tech. Phys, 1, 1626 (1957).

[2]-R.E. Honig, J.Appl.Phys., 29, 549 (1958).

[3]-R.C. Bradley, J.Appl. Phys.,30, 1, (1959).

[4]-V.Krohn, J. Appl.Phys, 33, 3523 (1962)

[5]-J.J. Cuomo, R.J.Gambino, J.M.E. Harper and J.D. Kuptsis, J. Vac. Sci. Technol., 15, 281 (1978)

[6]-V.R. Deline, W. Katz, Appl. Phys. Lett., 33, 832 (1978).

[7]-J.E. Chelgren, W.Katz, V.R.Deline, C.A.Evans, R.J.Blattner, J.Vac.Sci. Technol., 16, 324 (1979)

[8]-N. Winograd, B.J.Garrison and D.E. Harrison, Phys. Review Lett., 41, 1120 (1978).

[9]-H.W. Werner and A.E. Morgan, J.Appl.Phys., 47, 1232 (1976).

[10]- H.Liebl, Int.J.Mass Spectrom.Ion Phys., 6, 401 (1971).

- [11]- G.Slodzian, Rev.Phys. Appll.,3, 360 (1968).
- [12]- C.A. Andersen, H.J.Roden and C.F. Robinson, J. Appl.Phys.,40, 3419 (1969)
- [13]- J.W. Coburn, E.Taglauer and E. Kay,J.Appl.Phys., 45, 1779 (1974).
- [14]- M.L. Tang and G.K. Wehner, J.Appl. Phys.,42, 2449 (1971).
- [15]- S.D. Dahlgren and E.D. McClanahan, J.Appl. Phys., 431514 (1972).
- [16]- G.L. Raeder, "SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy)", Relatório da Disciplina : Medidas de Caracterização para Microeletrônica-FEEC/UNICAMP (1990).
- [17]- L.C. Feldman and J.W. Mayer,"Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis", Elsevier Science Publishing Co., Inc., Cap.4, p.81 (1986).