

Guilherme Sansigolo Lujan

FILMES FINOS DE WN E ALN E SUAS APLICAÇÕES NA FABRICAÇÃO DE TRANSISTORES MESFET

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Dissertação apresentada ao Departamento de Semicondutores, Instrumentação e Fotônica da Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação da Unicamp como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Orientador: Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch – FEEC/Unicamp

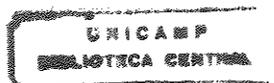
Prof. Dr. Jacobus W. Swart – FEEC/Unicamp

Prof. Dr. Mauro M. G. de Carvalho – IFGW/Unicamp

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por <u>Guilherme Sansigolo Lujan</u> e aprovada pela Comissão Julgada em: <u>18/02/00</u> <u>Peter J. Tatsch</u> Orientador

Universidade Estadual de Campinas

Fevereiro de 2000



2000-10-30

UNIDADE	BC		
N.º CHAMADA:	TIUNICAMP		
	L968f		
V.	Ex.		
TOMBO BC/	42566		
PROC.	161278/00		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREC.º	R\$ 11,00		
DATA	20/20/00		
N.º CPD			

CM-00145903-1

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

L968f Lujan, Guilherme Sansigolo
Filmes finos de WN e AIN e suas aplicações na fabricação de transistores MESFET / Guilherme Sansigolo Lujan. --Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientador: Peter Jürgen Tatsch.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Filmes finos. 2. Schottky, Diodos de barreira de.
3. Transistores de efeito de campo de semicondutor de metal. 4. Nitretos. I. Tatsch, Peter Jürgen. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Agradecimentos

Aos meus pais, Nelson e Maria Lúcia, pela confiança em mim depositada;

Ao Professor Peter pela sua orientação e amizade durante a realização deste trabalho;

Ao meu Irmão, Alexandre, por sua incessável ajuda;

Ao Professor Jacobus, o Iouri e o Diniz pela ajuda e discussões durante o trabalho;

Aos amigos do laboratório 38, o Celso, o Ricardo, o Luiz, a Anna, o Jurandir e o Éfeso pelo companheirismo e ajuda;

Ao Professor Sebastião do LSI/USP pelos recozimentos de RTP e análises de RBS;

A Maria Raquel, secretária do DSIF/FEEC/Unicamp pelo apoio durante o trabalho;

A todos as pessoas do LPD e do CCS que tornaram possível este trabalho;

A CAPES e FAPESP pelo suporte financeiro;

A todos que anonimamente participaram ou deixaram um pouco de si, muito obrigado.

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Circuitos de Compostos III-V do LPD/IFGW/Unicamp e CCS/Unicamp.

Resumo

Neste trabalho são caracterizados filmes finos de WN e AlN obtidos por sputtering DC em ambiente de Nitrogênio. Diodos Schottky sobre GaAs são utilizados para caracterizar os filmes de WN. Os diodos são submetidos a tratamentos térmicos visando o estudo da estabilidade térmica dos contatos, ensaiando a fabricação dos transistores MESFET. A caracterização dos diodos é baseada em medidas I-V para a obtenção do fator de idealidade e da altura de barreira Schottky. Os dispositivos estáveis termicamente apresentaram valores de 1,3 e 0,55 eV respectivamente. Os diodos ainda foram submetidos a passivação por plasma. Os filmes de AlN foram caracterizados a partir de capacitores MIS, obtendo-se a constante dielétrica e a densidade de cargas do filme, de 8,7 e $0,9 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ respectivamente. Os Filmes de AlN também foram usados satisfatoriamente como capa para implantação iônica e recozimento, que também é uma etapa de processamento de transistores MESFET.

Abstract

Tungsten Nitride (WN) and Aluminum Nitride (AlN) thin films were deposited by DC sputtering in Nitrogen ambient and characterized in this work. Gallium Arsenide Schottky diodes were used in the characterization of WN films. The diodes were subject to thermal treatments to study the thermal stability of the contacts, as in the fabrication process of MESFET transistors. The diodes characterizations were based in I-V measurements to obtain the ideality factor(n) and the Schottky barrier height(ϕ_b). The thermally stable devices show $n=1.3$ and $\phi_b=0.55\text{eV}$ respectively. The diodes were also submitted to a plasma passivation process. The AlN thin films were characterized using MIS capacitors and the dielectric constant and effective charge density obtained were 8.7 and $0.9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ respectively. The AlN films were used satisfactory as a cap layer to ion implantation and annealing, which is a process step of MESFET transistors.

Índice:

Apresentação e Introdução	7
1 - <i>Introdução e Objetivos</i>	7
2 - <i>Sumário do Trabalho</i>	9
Capítulo 1 - Deposição de Filmes Finos por Sputtering	10
1.1 - <i>Introdução</i>	10
1.2 - <i>O Processo de Sputtering</i>	10
1.3 - <i>Vantagens e Desvantagens do Processo de Sputtering</i>	11
1.4 - <i>Tipos de Equipamento de Sputtering</i>	13
1.5 - <i>Características de Corrente Versus Tensão</i>	15
Capítulo 2 - Tecnologia de Filmes de WN	17
2.1 - <i>Introdução</i>	17
2.2 - <i>Problemas na Interface Metal Semicondutor</i>	20
2.3 - <i>Processo de Deposição de Filmes de W e WN</i>	21
2.4 - <i>Planejamento de Experimentos</i>	22
2.4.1 - <i>Definições</i>	22
2.4.2 - <i>Selecionando Valores dos Fatores</i>	24
2.4.3 - <i>Construção de Modelos Empíricos e Análise das Superfícies de Resposta</i>	26
2.4.4 - <i>Modelo de Regressão Linear</i>	29
2.5 - <i>Caracterização dos Filmes de WN</i>	31
2.6 - <i>Processo de Fabricação de Diodos Schottky</i>	34
2.7 - <i>Caracterização de Diodos Schottky de WN/GaAs e Análise dos Resultados - Primeira Série</i>	38
2.7.1 - <i>Resultados de Altura de Barreira e Fator de Idealidade</i>	39
2.7.2 - <i>Resultados para os Diodos com Capa de SiN</i>	43
2.7.3 - <i>Análise dos Efeitos e Superfícies de Resposta</i>	48
2.7.4 - <i>Conclusões</i>	55
2.8 - <i>Passivação da Superfície do GaAs</i>	55
2.8.1 - <i>Resultados</i>	56
2.8.2 - <i>Conclusões</i>	58
2.9 - <i>Caracterização de Diodos Schottky de WN/GaAs e Análise dos Resultados - Segunda Série</i>	58
2.9.1 - <i>Resultados</i>	59
2.9.2 - <i>Conclusões</i>	61
2.10 - <i>Uso do AlN como Capa para Recozimento do Diodos Schottky</i>	61
2.10.1 - <i>Resultados</i>	62
2.11 - <i>Conclusões</i>	64
Capítulo 3 - Tecnologia de Filmes de AlN	65
3.1 - <i>Introdução</i>	65
3.1.1 - <i>Resenha Bibliográfica</i>	66
3.1.2 - <i>Objetivos</i>	71

<i>3.2 - Caracterização de Filmes Finos de AlN</i>	71
3.2.1 - <i>Resultados para o Índice de Refração e Espessura</i>	72
3.2.2 - <i>Fabricação e Caracterização de Capacitores MIS</i>	75
3.2.3 - <i>Análise por RBS dos Filmes de AlN</i>	78
3.2.4 - <i>Conclusões e Sugestões</i>	82
<i>3.3 - Aplicação do AlN como Capa para Implantação Iônica</i>	82
3.3.1 - <i>Resultados</i>	85
3.3.2 - <i>Conclusões e Sugestões</i>	87
<i>3.4 - Conclusões</i>	88
<i>Conclusões Gerais</i>	90
Anexo 1 - <i>Resumo dos Cálculos para os efeitos dos fatores(N=3)</i>	92
Anexo 2 - <i>Obtenção do fator de idealidade e altura de barreira para a junção Schottky(Curvas I-V)</i>	93
Anexo 3 - <i>Obtenção da Densidade de Cargas em Dispositivos MIS(Curvas C-V)</i>	94
Referências	97

Apresentação e Introdução

1 - Introdução e Objetivos

O objetivo deste trabalho é desenvolver etapas de fabricação de transistores MESFET (*Metal Semiconductor Field Effect Transistor*) auto alinhados sobre substratos de Arseneto de Gálio (GaAs). Este tipo de transistor tem diversas aplicações em altas frequências como amplificadores de baixo ruído para telefonia móvel, na área de opto-eletrônica como estimuladores (*drivers*) para lasers integrados no substrato, filtros de alta frequência, osciladores controlados a voltagem e portas lógicas de alta velocidade para processadores entre outros.

O transistor tipo MESFET, apresentado esquematicamente na figura 1, é um dispositivo relativamente simples. Ele possui um contato de porta retificador que é responsável pela modulação do canal e dois outros contatos que conduzem a corrente pelo dispositivo, o dreno e a fonte. A parte mais importante do transistor é o contato de porta, que deve ser do tipo Schottky de boa qualidade e termicamente estável.

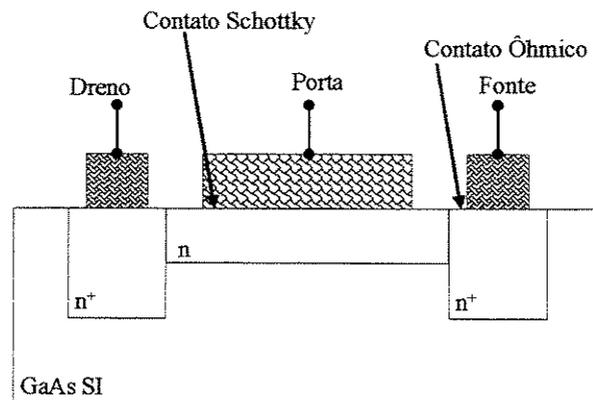


Figura 1 - Diagrama esquemático do transistor MESFET (modo depleção)

A fabricação deste tipo de transistores precisa de diversas etapas de processo diferentes que vão desde a obtenção dos substratos até o encapsulamento final do produto comercial. Podemos citar algumas das etapas:

- Obtenção de substratos de GaAs;
- Etapas de limpeza(RCA^[1], solventes orgânicos);
- Decapagens por plasma ou solução química;
- Fotolitografia;
- Deposição de metais para contatos;
- Deposição de óxidos e isolantes, para isolamento de níveis e regiões do substrato;
- Implantação de íons para criação de regiões de diferentes dopagens;
- Crescimento de camadas epitaxiais;

Todas estas etapas acima devem ser cuidadosamente estudadas e caracterizadas. A falha de uma etapa resulta no fracasso do transistor.

Este trabalho se concentra nas etapas de deposição de filmes metálicos e de isolantes:

- Metálicos: Tungstênio(W e WN) usados como material de porta, produz contatos Schottky de boa estabilidade térmica sobre GaAs.
- Isolantes: AlN usado como capa nas etapas de implantação iônica e pode ser usado também como isolante de porta em dispositivos MISFET(*Metal Insulator Semiconductor Field Effect Transistor*).

Os filmes são depositados pela técnica de *sputtering*. O equipamento utilizado pode depositar dois tipos de materiais, Tungstênio(W) e Alumínio(Al) e seus compostos com Nitrogênio(WN e AlN).

Como objetivos principais temos:

- Obter filmes de WN que produzam bons contatos Schottky com GaAs, e estáveis após tratamentos térmicos que simulam o recozimento de transistores MESFET após a implantação de fonte/dreno. Analisar o comportamento da estabilidade térmica destes contatos.
- Observar o efeito do uso de capas protetoras de SiN e AlN na estabilidade térmica de diodos de W e WN sobre GaAs.
- Estudar os contatos WN/GaAs após o tratamento de passivação da superfície por plasma ECR e sua estabilidade térmica.

- Fabricação de capacitores MIS com AlN/Si e a obtenção da constante dielétrica e densidade de cargas efetivas por medidas C-V e tensão de ruptura por I-V, medidas do índice de refração e espessura por elipsometria. Análise de RBS para obtenção da composição dos filmes. FTIR para verificar ligações químicas.
- Uso do AlN como capa para implantação iônica de Si em GaAs. Caracterização através de medidas de efeito Hall.

Os filmes de Nitreto de Alumínio foram testados quanto a viabilidade de seu uso como capa para implantação iônica e para recozimento (como barreira para a perda de As). O filme de AlN também foi usado como capa para recozimento de diodos Schottky (para comparação com o processo normal^[2] que utiliza o SiN).

No caso dos diodos Schottky foram estudadas com maior detalhe as características do contato em relação aos parâmetros de deposição. Foram também caracterizados capacitores MIS de AlN/Si para testar a viabilidade deste material como isolante de porta em dispositivos MISFET.

2 - Sumário do Trabalho

Este trabalho foi dividido em três partes:

- A primeira parte, Capítulo 1, trata da técnica de *sputtering*, tipos de equipamentos e aplicações, e as características de corrente versus tensão do equipamento usado no desenvolvimento dos experimentos.

- A segunda parte, Capítulo 2, discorre a respeito da tecnologia de filmes finos de Tungstênio e Nitreto de Tungstênio. São discutidos todos os experimentos feitos, a caracterização elétrica e dos filmes obtidos e o estudo da estabilidade térmica dos diodos Schottky fabricados.

- A terceira parte, Capítulo 3, se concentra na caracterização dos filmes de Nitreto de Alumínio e suas aplicações nas etapas de processo de fabricação de transistores MESFET.

Todos os modelos matemáticos dos dispositivos e cálculos relativos a eles e também os cálculos estatísticos usados se encontram em anexos no final do texto. Isto tem como objetivo tornar a leitura mais rápida para aqueles leitores que já conhecem o assunto e de deixar concentrado e fácil de encontrar, para aqueles que desconhecem este assunto.

1 - Deposição de Filmes Finos por Sputtering

1.1 - Introdução

Na fabricação e integração de circuitos integrados são necessárias etapas de interconexão e contatos metálicos. Os condutores metálicos são depositados sobre camadas isolantes e fazem as conexões entre os dispositivos. As etapas de interconexão e contatos representam cerca da metade do tempo de fabricação e por volta de 70% dos processos de confecção dos circuitos atuais.

Os metais de interconexão podem ser depositados por diversos métodos dependendo da aplicação desejada. Os processos mais simples, de evaporação térmica, evaporam o metal a partir de filamentos ou cadinhos aquecidos. Estes processos são simples mas os filmes depositados não possuem boa uniformidade na espessura.

Processos tipo CVD seletivo (*Chemical Vapor Deposition*) são usados para se obter metal apenas em regiões onde o isolante não está presente. Este processo é usado na fabricação de tampões (*plugs*) que dão acesso ao primeiro nível de interconexão.

A técnica de *sputtering* é bastante usada para contatos, por exemplo, o contato de AlSi é facilmente obtido a partir de alvos deste composto, depositados sobre óxido de Silício, possuindo melhores características que o Al quanto à formação de *pin-holes*^[31], que podem curto-circuitar o contato com a região ativa do dispositivo, devido ao AlSi não deixar o Al difundir pelo óxido.

1.2 - O Processo de *Sputtering*

A palavra *sputtering* vem da língua inglesa e tem como tradução nos dicionários o termo **pulverização catódica**. Devido ao uso comum desta palavra nos meios técnicos, vamos usar, a partir de agora, o termo em inglês em caracteres normais (todos os outros termos em inglês serão grafados em *itálico*).

O nome sputtering é dado ao processo em que um material é retirado de uma superfície, o alvo, pela colisão de partículas de relativa alta energia (>10 eV). Normalmente as partículas que colidem no alvo são geradas através de plasma de um gás nobre, sendo o mais comum o Argônio. As partículas ionizadas chocam-se contra o alvo transferindo energia. Como resultado, alguns átomos do alvo são removidos ficando livres para se depositar em todo o interior da câmara, inclusive sobre a amostra em processo. A técnica de sputtering propicia a obtenção de filmes com propriedades diferenciadas das outras técnicas e ainda nos possibilita a deposição de filmes que seriam impossíveis de se obter por outros métodos.

1.3 - Vantagens e Desvantagens do Processo de Sputtering

Comparados a outros tipos de processo de deposição, uma das principais características a favor do sputtering é a relativa alta energia das partículas removidas do alvo que irão formar o filme. Tem-se partículas com 10 a 20 eV de energia tipicamente, comparado com energias da ordem de alguns meV para filmes evaporados termicamente. É atribuída à alta energia das partículas a melhor adesão dos filmes ao substrato.

Outra vantagem da técnica de sputtering é a possibilidade da obtenção de filmes de materiais refratários, que seria inviável por evaporação térmica. Podem-se também depositar materiais isolantes como SiO_2 ^[4], SiN ^[5] por meio de sputtering.

Podemos citar ainda como vantagens:

- O rendimento de sputtering (*sputtering yield*) e as correspondentes taxas de deposição não são muito diferentes para metais, isolantes e compostos. Isto torna o processo interessante para deposições de compostos em multicamadas;
- Pode-se depositar filmes de materiais complicados como aço, Pyrex ou cerâmicas pois a composição dos filmes depositados difere pouco da do alvo;
- A espessura dos filmes é facilmente controlada, as taxas de deposição são extremamente repetitivas e apenas é preciso ajustar o tempo de deposição;

- Podemos usar alvos de grande área para conseguirmos alta uniformidade na espessura e também para a redução de *pinholes* causados por sombras criadas por partículas de poeira sobre o alvo;
- Em deposições tipo sputtering não existe ejeção de aglomerados como acontece na evaporação térmica, responsáveis, por exemplo, por desuniformidades da espessura dos filmes;
- Os substratos podem ser limpos antes da deposição por sputtering reverso ou até mesmo sofrer tratamentos de passivação por plasma. Obturadores podem cobrir os alvos para processos de limpeza(pre-sputtering) que visam remover impurezas da superfície do alvo e também conseguir condições de equilíbrio do plasma e temperatura;
- Os alvos, mesmo com espessuras da ordem de milímetros, são usados para um grande número de deposições;
- O plasma pode ser manipulado com campos magnéticos para aumentar a taxa de deposição, melhorar a uniformidade e manter elétrons rápidos longe do substrato evitando aquecimento;
- Com o plasma pode-se conseguir filmes com propriedades diferenciadas. A polarização negativa do substrato antes da deposição pode ser usada para remover óxido nativo da superfície e melhorar a aderência do filme ao substrato;
- A deposição por sputtering é um processo átomo por átomo. Como consequência, filmes não porosos podem ser obtidos com superfícies finais que reproduzem a do substrato;

Entretanto, podemos citar como desvantagens que as taxas de deposição são relativamente baixas, de 5 a 300 nm/min, e para altas taxas de sputtering é preciso refrigerar os alvos. O processo não é feito em pressões muito baixas, por volta de alguns mTorr, o que permite que contaminantes presentes durante o processo, originados de impurezas presentes no gás ou alvo, sejam incorporadas ao filme.

1.4 - Tipos de Equipamento de Sputtering

Existem vários tipos de equipamentos de sputtering que diferem basicamente na forma como se obtêm o plasma. Outros tipos usam feixes de partículas para remover o material do alvo; normalmente os feixes são separados por analisadores de massa para conseguir uma espécie apenas. Este tipo de sputtering, *Ion-beam sputtering*, tem mais interesse na análise de superfícies bombardeadas por íons de alta energia do que propriamente na deposição de filmes finos.

Entre os equipamentos de sputtering que utilizam plasma podemos citar como mais comuns: sputtering DC, RF e tipo ECR(*Electron Cyclotron Resonance*) ou ICP(*Inducted Coupled Plasma*).

O sputtering DC cria o plasma através de uma descarga de corrente constante em algum gás nobre, comumente Argônio. É o mais simples possível mas as taxas de deposição são muito baixas, no máximo 10 nm/min, e também não pode ser usado com alvos dielétricos.

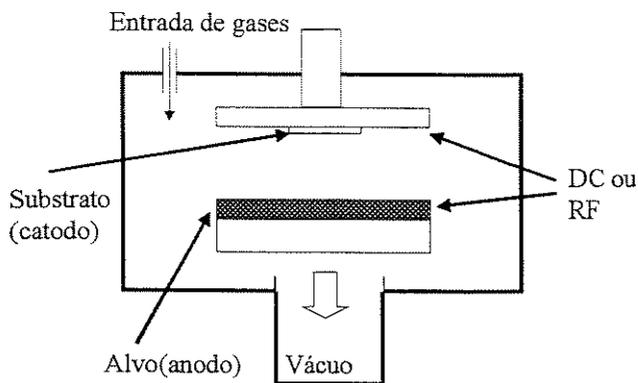


Figura 1.4.1 - Diagrama esquemático para os equipamentos de sputtering DC e RF.

Os sputtering tipo RF se utilizam de uma descarga em Rádio Frequência para gerar o plasma. Este tipo de descarga cria uma densidade de plasma maior que a dos plasmas DC gerando taxas de deposição maiores. Neste caso podemos usar alvos dielétricos também. Outra vantagem é

a auto polarização negativa do substrato que acelera os íons ao substrato, promovendo melhor aderência, e mantém os elétrons secundários longe evitando o aquecimento. A figura 1.4.1 é um diagrama esquemático de um sputtering DC ou RF.

Os do tipo ECR ou ICP foram introduzidos no mercado nos últimos 10 anos e têm a grande vantagem de produzir filmes com melhor uniformidade em substratos grandes, acima de 6 polegadas de diâmetro, e também uma maior densidade de plasma que no caso RF. O sputtering tipo ECR tem uma fonte de microondas para criação do plasma em campo magnético, fora da região do substrato. Os alvos são normalmente cilíndricos e ficam colocados entre a fonte ECR e o substrato, normalmente polarizados com uma pequena tensão RF. A figura 1.4.2 é um diagrama que ilustra o que foi explicado acima

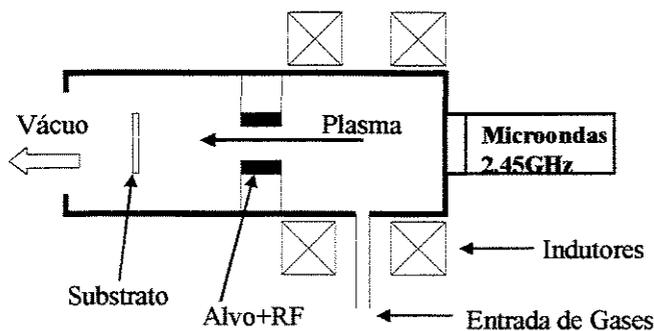


Figura 1.4.2 - Diagrama esquemático para um sputtering ECR.

O sputtering tipo ICP é bem semelhante ao ECR quanto a ionização do plasma. Neste caso, um indutor é colocado dentro ou fora da câmara com uma tensão RF aplicada para a criação de um campo magnético que tem a finalidade de aumentar a densidade de plasma.

No caso dos sputtering DC e RF podem-se utilizar magnetos permanentes sob os alvos para aumentar a densidade do plasma, o que é denominado *Magnetron*. No sputtering DC Magnetron existe um aumento na taxa de deposição de pelo menos 5 vezes comparado com o DC

simples. Os ímãs podem variar quanto à sua disposição e posição em baixo dos alvos. Existem equipamentos que possuem sistemas mecânicos para manter os ímãs se movimentando sob o alvo.

1.5 - Característica de Corrente Versus Tensão

O equipamento que usamos no desenvolvimento deste trabalho é um sputtering DC Magnetron que será descrito com maiores detalhes na seção 2.3. Este tipo de equipamento também é chamado de diodo DC devido às suas características de corrente-tensão se assemelharem com as de um diodo.

A corrente que passa pelo plasma no nosso caso depende diretamente da pressão da câmara. Para uma dada potência a corrente aumenta com a pressão. Com pressões maiores também temos uma menor tensão de ruptura, a tensão para termos o início da descarga luminosa.

A corrente do plasma ainda depende do tipo de gás usado. Dos gases nobres mais usados, o Argônio é o mais fácil de ser ionizado. Se misturarmos outros gases mais fáceis de ionizar ao Argônio temos um aumento da corrente de plasma. Este tipo de situação ocorre em sistemas de decapagem por plasma quando vários gases são misturados fazendo com que a tensão para gerar o plasma seja reduzida.

No nosso equipamento de sputtering usamos uma mistura com Nitrogênio que pode variar de 3% até 13.5% em relação ao Argônio. Medimos as características de corrente versus tensão para saber se existe algum regime de saturação no plasma, ou seja, esperamos que em alguma condição o aumento da porcentagem de N_2 não aumente mais a corrente do plasma. Isto indica uma saturação da quantidade de Nitrogênio ionizado e o N_2 restante pode reduzir a taxa de deposição sendo benéfico para os filmes de Nitreto de Alumínio, ajudando a incorporar o Nitrogênio.

A figura 1.5.1 mostra o comportamento da corrente versus tensão do equipamento de sputtering com diferentes misturas de Nitrogênio. As curvas têm comportamento não linear e com a adição de Nitrogênio temos um aumento na corrente. Notamos que a tensão de ruptura para gerar o plasma é por volta de 200 Volts para todas as condições.

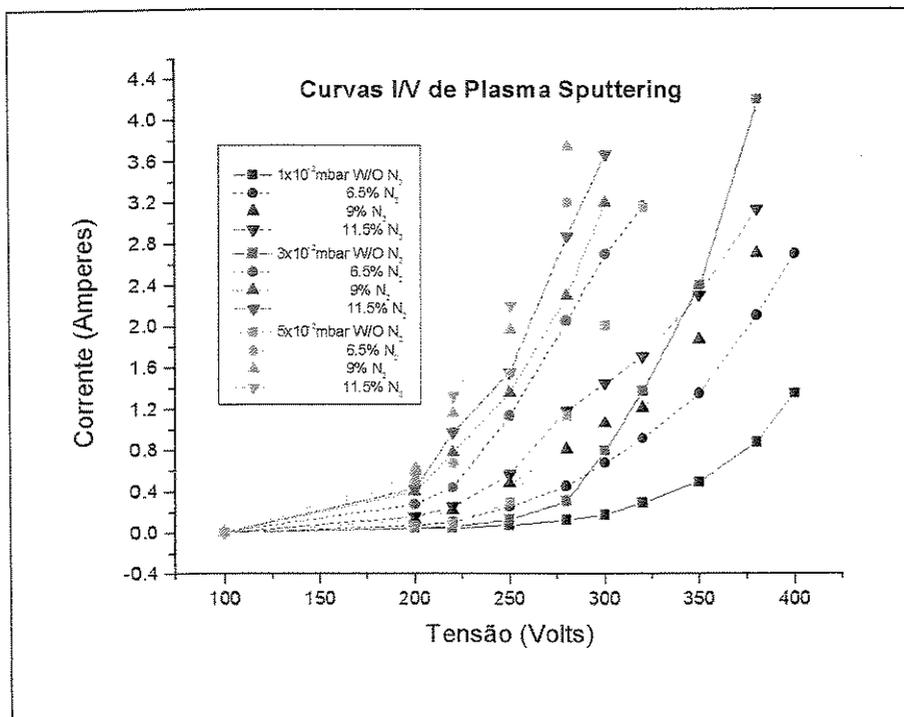


Figura 1.5.1 – Características de corrente tensão para o sputtering usado no trabalho.

A adição de Nitrogênio aumenta a corrente de um modo diferente para cada faixa de pressão mas não notamos o efeito da saturação do N₂.

Os processos de deposição de filmes finos de WN e AlN são feitos nas condições englobadas pelo experimento acima.

2 - Tecnologia de Filmes Finos de WN

2.1 - Introdução

A tecnologia de fabricação de circuitos e transistores MESFET (*Metal Semiconductor Field Effect Transistors*) de GaAs auto alinhados, ou SAG FETs (*Self Aligned Gate Field Effect Transistors*), necessita de metais refratários como porta (*gate*) dos transistores. Esta necessidade advém do processo de fabricação destes transistores; após a implantação para a definição das regiões de fonte, de dreno e de canal^[6] as amostras devem ser submetidas à um recozimento térmico em temperaturas relativamente altas, para a ativação e difusão dos dopantes. Esta temperatura pode degradar materiais não compatíveis.

A técnica de fabricação de transistores auto alinhados mais simples precisa de duas implantações iônicas. A primeira define o canal. Após, a amostra é coberta pelo metal de porta cuja estrutura é definida pelo processo litográfico e por decapagem por plasma (*etching*). A segunda implantação iônica usa a própria porta como proteção para definir as regiões de fonte e dreno, processo denominado de auto-alinhado. Após esta etapa a amostra é submetida à um recozimento térmico em que a porta, já formada, deve manter suas características elétricas. A figura 2.1.1 é um diagrama esquemático que ilustra a fabricação dos transistores auto-alinhados tipo MESFET.

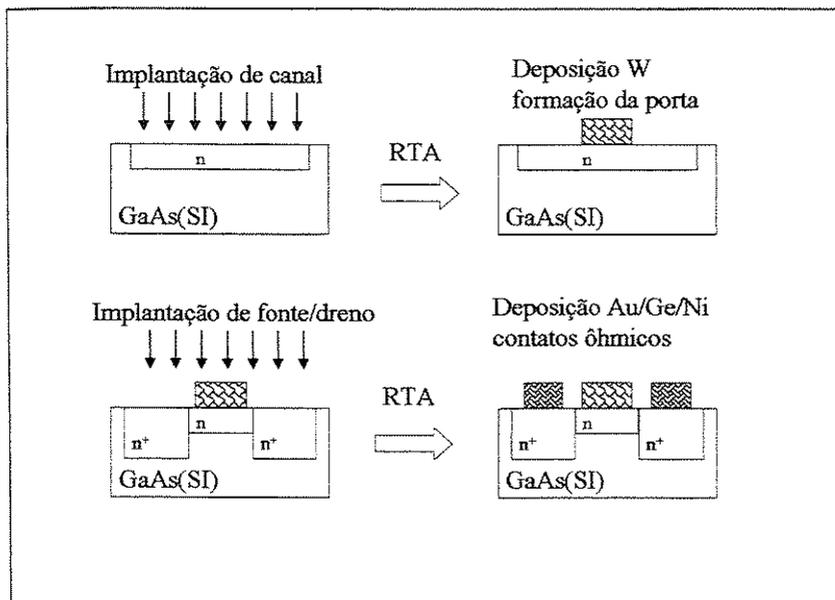


Figura 2.1.1 - Diagrama esquemático da fabricação de transistores MESFET

Devido a suas altas temperaturas de fusão, os metais refratários como o W(Tungstênio) são termicamente estáveis nestas aplicações e portanto adequados para uso em portas de transistores MESFET. Compostos de metais refratários como WN, WSi, também possuem as propriedades descritas. Estes materiais também podem agir como barreira contra difusão^[7] de dopantes ou Arsênio do GaAs.

Vários metais refratários e seus compostos como W, WN, WSi, WSiN, TiW, TiN, TiWSi, WAl, ZrN e LaB₆ vêm sendo usados e estudados como materiais de porta.

O W é o metal refratário de porta mais utilizado atualmente por possuir baixa resistividade e boa aderência aos substratos de GaAs. Pode ser depositado por processos simples como sputtering ou processos tipo CVD(*Chemical Vapor Deposition*), mais complicados. Diodos Schottky com porta de W obtidos por PECVD^[8](*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) e por sputtering^[9] apresentaram estabilidade quando submetidos a recozimentos acima de 800°C.

Entre os compostos de metais refratários podemos destacar a utilização dos silicetos. O siliceto de Titânio, TiSi, é um material compatível com a tecnologia empregada em compostos III-V, tendo sido utilizado na fabricação de transistores MESFET de pequena largura de porta^[10]. O siliceto de Tungstênio, WSi, tem sido usado com frequência como material de porta. O WSi é termicamente mais estável que o W embora apresente maior resistividade^[11].

Os metais refratários compostos com Nitrogênio também possuem características que os tornam interessantes como material de porta. Compostos como WSiN, WN ou TiN depositados por CVD ou sputtering reativo são compatíveis com a tecnologia e produzem bons resultados^[12-15]. Normalmente os compostos contendo Silício apresentam maior resistividade que os com Nitrogênio apenas.

Entre outros materiais que podemos citar, o TiW apresenta bons resultados^[16-18]. Este composto é usado na tecnologia de Silício como barreira de difusão de dopantes. Normalmente se utiliza o processo de sputtering para obtenção deste filme, tornando-o compatível com a tecnologia de GaAs. Diodos Schottky com ótima estabilidade térmica foram conseguidos^[16]. Transistores de efeito de campo com uma estrutura tipo HEMT(High Electron Mobility Transistor) de AlN/n-GaN/AlGaIn com gate de TiW fabricados sobre substrato de Safira mostraram transcondutância de 28mS/mm a temperatura ambiente^[17]. Estes transistores tinham porta de 4µm de largura e separação entre dreno e fonte de 10µm. Entretanto, não foi testada a estabilidade térmica destes dispositivos provavelmente por não utilizar uma tecnologia tipo SAG

e as camadas serem depositadas por MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*) não sendo dopadas por implantação iônica.

Outro fator importante na tecnologia de fabricação de transistores SAG MESFET é o ambiente no qual ocorrerá o tratamento térmico após a implantação. Estudos feitos sobre transistores MESFET^[19-20] com porta de WN e diodos Schottky com W e WN, mostraram que um ambiente de recozimento contendo Arsina é significativamente melhor que ambientes contendo apenas Argônio para a estabilidade térmica dos dispositivos. A sobre pressão do Arsênio evita a perda deste do substrato de GaAs.

Medidas elétricas e estruturais mostram que os filmes de WN^[21] obtidos por sputtering reativo são compostos por uma mistura da fase estequiométrica, W₂N, com W. Estes filmes apresentaram resistividade por volta de 200μΩcm e estrutura policristalina com grãos em forma de colunas. Filmes de WN obtidos por PECVD^[22] usando gases como WF₆, NH₃, Ar e H₂ apresentam a incorporação de cerca de 16% de Hidrogênio, e uma fase policristalina. Concentrações grandes de Hidrogênio em filmes de W ou WN não são desejáveis pois podem gerar filmes termicamente instáveis, e de resistividade maior.

Trabalhos mais direcionados para o estudo da estrutura de filmes finos de W obtidos por sputtering^[23] mostram que sua estrutura é do tipo A-15; uma fase meta-estável do β-W(W₂O com estrutura *bcc*), que se transforma para uma fase cristalina *bcc* após RTA (*Rapid Thermal Annealing*) acima de 650°C. A resistividade destes filmes foi reduzida em 80% na transformação de fase, ou seja, os filmes depositados possuem alta resistividade, por volta de 200μΩcm devido a sua estrutura com menor grau de organização. Resistividades da ordem de 43μΩcm foram obtidas para as amostras tratadas termicamente acima de 650°C.

Nosso estudo é focado no Tungstênio e no nitreto de tungstênio. Os filmes são depositados por sputtering a partir de um alvo de Tungstênio. Para se obter o WN_x o processo, denominado sputtering reativo, é feito em um ambiente com uma mistura de Argônio e Nitrogênio. Esta técnica permite o controle da quantidade de Nitrogênio incorporado ao filme pela sua porcentagem na mistura com o Argônio.

A primeira parte do trabalho se concentra no estudo da estabilidade térmica de diodos Schottky, simulando a fabricação da porta de um transistor MESFET. Os diodos Schottky com eletrodo de W ou WN são submetidos a tratamentos tipo RTA em diferentes temperaturas simulando o recozimento após a implantação iônica. A caracterização elétrica dos diodos é obtida

a partir de medidas I-V (fator de idealidade n e a altura da barreira Schottky ϕ_b).

Na segunda parte do trabalho é estudada a passivação da superfície do GaAs para tornar os diodos mais estáveis termicamente. O tratamento de passivação é feito em plasmas de alta densidade de Nitrogênio e/ou Hidrogênio, tipo ECR(*Electron Cyclotron Resonance*).

Por último testa-se a viabilidade do uso do WN como eletrodo de estruturas MIS de Nitreto de Silício sobre Si e GaAs e sua estabilidade térmica, tendo como objetivo a fabricação de transistores MISFET(*Metal Insulator Semiconductor Field Effect Transistor*) auto-alinhados.

Podemos aplicar ainda a tecnologia de fabricação de transistores MESFET à transistores com hétero estruturas^[24] tipo HEMT ou HBT que tem barreiras Schottky maiores para obter dispositivos de melhor rendimento. Outro passo na tecnologia é a integração HBT-MESFET ou HBiFET(*Hetero-Bipolar Field Effect Transistor*)^[25].

2.2 - Problemas na Interface Metal Semicondutor

A formação da barreira Schottky em semicondutores é um mecanismo complexo. A altura de barreira Schottky, ϕ_{bn} , não depende apenas da função trabalho do metal, ϕ_M e da afinidade eletrônica do semicondutor, κ , como é classicamente descrito e proposto por Schottky em 1942^[26]. Os modelos^[27-28] que descrevem melhor este comportamento levam em consideração a microestrutura, o comportamento do metal na interface e sua interação com o semicondutor. No anexo 1 são apresentados os modelos utilizados neste trabalho e o modo de se calcular a altura da barreira Schottky por dois métodos diferentes.

No caso do Arseneto de Gálio, GaAs, a concentração de Arsênio na interface tem influência efetiva na formação e na altura da barreira. Para interfaces com excesso de As teremos uma redução da barreira^[27]. Portanto, o composto e a estrutura da interface são responsáveis pelo funcionamento do dispositivo.

A degradação dos diodos Schottky esta associada às mudanças na interface metal semicondutor induzidas por agentes externos como tratamentos térmicos e/ou altas correntes na junção. Dois mecanismos que explicam esta degradação são os mais aceitos. O primeiro assume a *out-diffusion* dos átomos de As do substrato pelo filme metálico e/ou a acumulação na interface, reduzindo a barreira e auxiliando o tunelamento dos elétrons pelo contato. O segundo leva em

conta a inter difusão do W e a formação de uma camada de transição no GaAs de alta resistividade acabando com a barreira Schottky^[9]. A degradação do dispositivo começa acima de 600°C quando tem início a difusão do W para o GaAs. Ocorre então a formação de W₂As₃ no GaAs, criando centros de recombinação aceitadores que compensam os doadores no GaAs tipo n. Dessa forma é criada uma região de transição não abrupta na interface de alta resistividade modificando o contato Schottky.

Existem três possíveis soluções para tornar o contato Schottky termicamente estável. Podemos usar um material composto, como WN, WSi ou TiW, que atuará como barreira contra difusão do As ou W. Outra solução consiste em passivar a superfície com tratamento por plasma para reduzir a densidade de estados não ligados do GaAs, ligações químicas insaturadas, ou para a criação de um composto como GaN que tem a função de atuar como barreira contra difusão. Por último, o encapsulamento com SiO₂, SiON, SiN ou mesmo AlN pode reduzir a perda de Arsênio do substrato de GaAs.

A estrutura da interface metal semiconductor refletirá no comportamento elétrico da junção. Podemos assim, através de medidas elétricas macroscópicas analisar a qualidade microscópica da interface.

2.3 - Processo de Deposição de filmes de W e WN

Os filmes finos de W e WN são obtidos por sputtering, depositados sobre substratos de Si ou GaAs.

O equipamento de sputtering usado é do tipo DC magnetron, da marca Edwards modelo E306a. Ele possui dois alvos de 4 polegadas de diâmetro, um de Tungstênio, pureza 99,999%, e outro de Alumínio com pureza 99,995%. Opera com uma fonte DC de 5000 Watts de potência e possui um Magnetrom, ímãs permanentes colocados sob os alvos para aumentar a densidade dos íons no plasma sobre o alvo.

O sistema de vácuo consiste de duas bombas, uma primária mecânica de 8 metros cúbicos por hora de vazão e uma bomba secundária de alto vácuo tipo difusora com 800 litros por segundo de vazão. A câmara possui um volume de aproximadamente 150 dm³ e pressão final de 1x10⁻⁶ mbar (7.5x10⁻⁴mTorr). A bomba difusora tem uma armadilha de Nitrogênio líquido para

evitar a subida de óleo para a câmara. O sistema não possui uma ante câmara, portanto a câmara é exposta para a atmosfera ao carregarmos as amostras.

O sistema de controle de pressão é do tipo *up-stream*, ou seja, controlamos a entrada do Argônio na câmara por meio de uma válvula agulha que recebe informação do leitor de pressão. Reduzimos também a vazão da bomba difusora com uma válvula mecânica controlada manualmente para podermos ter a descarga luminosa (*glow discharge*, plasma). A mistura com o Nitrogênio é feita com um controlador de fluxo de massa. Existe também um medidor de fluxo de massa na linha do Argônio que manda esta informação em forma de tensão para um módulo, este passa uma porcentagem desta tensão para o controlador da linha do Nitrogênio. Os limites máximos de controle do Nitrogênio na mistura vão de 3% até 15%.

Os processos de deposição são feitos a pressões tipicamente de 1 a 5×10^{-2} mbar com potências que não excedem 500 Watts. Temos por volta de 300 volts de polarização e 1.5 amperes de corrente tipicamente.

2.4 - Planejamento de Experimentos^[29]

2.4.1 - Definições

Neste trabalho foi usada a técnica de planejamento de experimentos e análise de superfícies de resposta. Esta técnica tem como objetivo obter a melhor condição de um processo de modo rápido, fazendo o menor número possível de experimentos. Este tipo de técnica é muito empregada na engenharia química em processos industriais onde se precisa obter o melhor rendimento num menor tempo.

Vamos utilizar exemplos para explicar e ilustrar melhor esta. A figura 2.4.1 é um diagrama de blocos que mostra como devemos montar um experimento. O primeiro passo (1) é propor o problema, que pode ser a fabricação de transistores, um processo de estudo de plasma ou como exemplo a produção de um determinado produto químico que é obtido a partir de dois reagentes A e B.

O segundo passo(2) consiste em realizamos um experimento, misturando os dois reagentes A e B para obter uma certa quantidade de produto. Queremos saber qual a quantidade

de cada um dos reagentes que deve ser misturada para obtermos o máximo rendimento na reação, ou seja, máxima quantidade de produto ao menor custo. Definiremos o, ou os resultados(3) do experimento com o nome de respostas. Não temos influência direta sobre as respostas, elas são funções dos parâmetros do experimento. Neste caso as respostas são a quantidade de produto e o custo.

Definiremos também as variáveis sobre as quais temos controle direto, ou seja, aquelas que podemos modificar independentemente entre si e de uma forma escolhida por nós, com o nome de fatores(4). No nosso exemplo, os fatores representam as quantidades de cada reagente A e B.

As outras variáveis(5), sobre as quais não temos controle direto serão chamadas de variáveis arbitrárias; elas representam as fontes de variação do experimento. No nosso exemplo químico fictício elas podem ser a temperatura, a presença de resíduos dos reagentes nos frascos de misturas, o erro da balança e assim por diante.

A técnica de planejamento de experimentos consiste em a partir destes fatores definidos, buscar a melhor resposta, máxima ou mínima, do experimento da forma mais rápida possível.

No nosso exemplo queremos maximizar a quantidade de produto e minimizar o custo. Exemplos de respostas nos nossos experimentos em microeletrônica podem ser fator de idealidade, altura da barreira Schottky, densidade de cargas na interface de dispositivos MIS, porcentagem de íons ativados de uma implantação iônica e assim por diante.

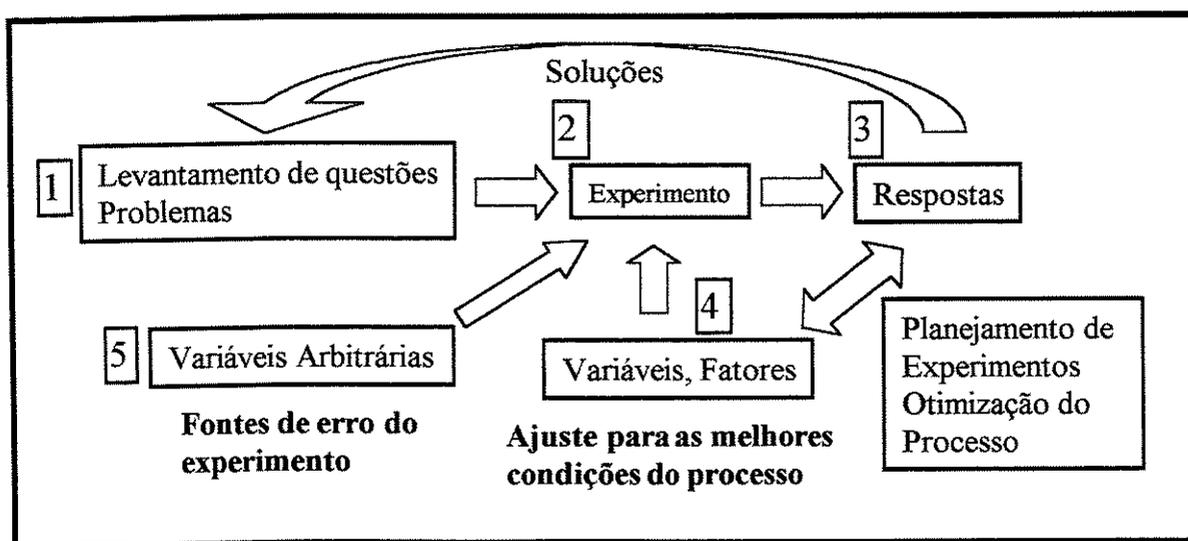


Figura 2.4.1 – Diagrama de blocos ilustrando o processo de otimização

2.4.2 - Selecionando os Valores dos Fatores

A técnica de planejamento de experimentos consiste em escolher dois valores para cada fator, que são chamados nível alto e baixo respectivamente. Estes valores de partida devem ser escolhidos com bom senso, devem ser compatíveis com os equipamentos utilizados e proporcionar experimentos fisicamente possíveis. Por exemplo, podemos partir de 50% de reagente A e 50% de B e teremos uma resposta, mas não é possível partimos de 100% de A pois logicamente não teremos uma resposta. No caso de plasma *etching*, existe uma tensão mínima para termos o plasma, portanto teríamos de escolher o valor do fator acima desta tensão.

Nosso exemplo químico escolheremos 10 e 20 gramas para o fator A e 45 e 65 gramas para o fator B.

Os fatores e seus efeitos são definidos por letras maiúsculas. O nível alto é designado por +1 e o baixo por -1 em tabelas e gráficos (no apêndice A é mostrada a razão de se usar +1 e -1 nas representações). As corridas experimentais são representadas por letras minúsculas e a letra que aparece na corrida indica o fator no seu nível alto, ou seja, por exemplo, a corrida *ab* tem os fatores A e B no nível alto, a corrida *a* tem o fator A em +1 e B em -1. Quando todos os fatores estiverem no seu nível baixo, como mostrado na segunda linha da tabela 2.4.1, definimos esta corrida por (1).

Escolhidos os níveis e representações, faremos os experimentos para todos o conjunto de níveis baixos e altos. A tabela 2.4.1 mostra os experimentos, a representação de cada fator e as respostas para a quantidade de produto e custo. A tabela 2.4.2 mostra os fatores nas suas quantidades físicas.

O número de experimentos resultantes de um planejamento de experimentos depende da quantidade de fatores. É igual a 2^N onde N é o número de fatores. Por exemplo, se temos 5 fatores, teremos 32 experimentos no total, e portanto se cada experimento consumir uma grande quantidade de tempo, o processo ficará demorado. No nosso exemplo o planejamento de experimentos está representado na figura 2.4.2 abaixo. Nesta figura podemos ver um quadrado formado pelos pontos dos níveis dos experimentos. Por este motivo, este planejamento também é conhecido como quadrado ou cubo (representação espacial) no caso de termos 2 fatores. Com o aumento dos fatores a representação gráfica fica difícil (cubo N dimensional). Neste caso os

gráficos são divididos assumindo um fator constante para que se possa observar o comportamento das respostas em relação aos outros fatores.

Tabela 2.4.1 - Representação do planejamento de experimentos.

Def.	Fator A	Fator B	Quantidade de produto	Custo
(1)	-1	-1	28.2	200,00
a	+1	-1	34.3	220,00
b	-1	+1	21.5	280,00
ab	+1	+1	32.0	300,00

Tabela 2.4.2 - Representação real dos fatores da tabela 2.4.1

Def.	Fator A(g)	Fator B(g)	Quantidade de produto(g)	Custo(R\$)
(1)	10	45	28.2	200,00
a	20	45	34.3	220,00
b	10	65	21.5	280,00
ab	20	65	32.0	300,00

O planejamento de experimentos pode ser melhorado acrescentando-se pontos centrais ao cubo. Estes pontos centrais são representados por (0) e têm os valores dos fatores na metade entre o nível +1 e -1. Estes pontos centrais podem nos mostrar com maiores detalhes superfícies de resposta, ou seja, nos mostrar se existe uma curvatura aparente, ou dar uma idéia do erro experimental.

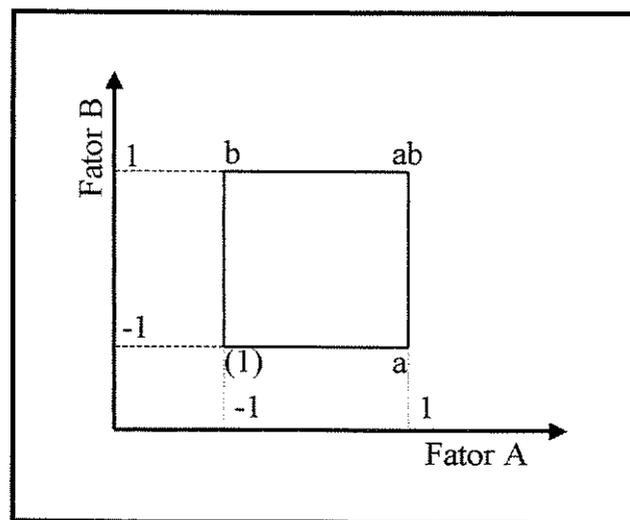


Figura 2.4.2 – Visualização gráfica de um planejamento de experimentos

2.4.3 - Construção de Modelos Empíricos e Análise das Superfícies de Resposta

A superfície formada pelas respostas pode ser descrita por uma função matemática. A determinação dos coeficientes dessa função que tem como resultado a nossa resposta, consiste na construção de um modelo empírico. A determinação dos coeficientes ou ajuste é feito de acordo com o método dos mínimos quadrados e é mostrado no anexo 2. A função típica que queremos determinar é como a equação 2.1 abaixo, onde y representa a resposta, x_n o fator n , ε o erro e β_{nm} o coeficiente a ser ajustado.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \dots + \beta_{nm} x_n x_m + \dots + \varepsilon \quad (2.1)$$

No caso de $n=2$, esta função gera uma superfície de resposta em um sistema de três eixos formado por x_1 , x_2 e y . No caso de 3 ou mais fatores não existe representação gráfica única, tem-se um gráfico N dimensional. Antes de aplicarmos o método dos mínimos quadrados para obter os coeficientes β_n precisamos saber qual deles têm maior relevância na regressão. Para isso calculamos o que definimos de *média dos efeitos do fator* como a mudança produzida na resposta pela variação do nível baixo ao alto. Este valor é representado pela letra maiúscula do fator e é calculado como a soma das respostas no nível alto menos a soma das respostas no nível baixo dividido por 2 vezes n , onde n é o número de repetições feitas do experimento, como mostra a equação (2.2) abaixo para o fator A no nosso planejamento de 2 fatores como exemplo.

$$A = \frac{ab + a}{2} - \frac{b + (1)}{2} \quad , \text{ou} \quad (2.2)$$

$$A = \frac{1}{2} [ab + a - b - (1)] \quad (2.3)$$

E para o fator B teremos:

$$B = \frac{1}{2} [ab + b - a - (1)] \quad (2.4)$$

Para o caso da interação dos fatores AB a média do efeito do fator, ou interação AB será a soma:

$$AB = \frac{ab + (1) - a - b}{2} = \frac{1}{2} [ab + (1) - a - b] \quad (2.5)$$

A quantidade definida nos colchetes das equações (2.3), (2.4) e (2.5) é chamada também de contraste do fator ou interação. Vamos calcular as médias dos efeitos dos fatores do nosso exemplo químico:

$$A = \frac{1}{2} (32.0 + 34.3 - 21.5 - 28.2) = 8.3 \quad (2.6a)$$

$$B = \frac{1}{2} (32.0 + 21.5 - 34.3 - 28.2) = -4.5 \quad (2.6b)$$

$$AB = \frac{1}{2} (32.0 + 28.2 - 34.3 - 21.5) = 2.2 \quad (2.6c)$$

Dos resultados acima, vemos que o fator de maior relevância no nosso exemplo é A e que a interação AB tem pequena influência sobre a resposta. O fator B tem sinal negativo, o que sugere que com o crescimento do fator B do nível baixo para o alto a resposta decresça. No caso do fator A, sua influência na resposta é diretamente proporcional. Este comportamento decrescente causado pela influência do fator B pode ser observado na figura 2.4.3A se seguirmos a linha que liga (1) a b e a até ab.

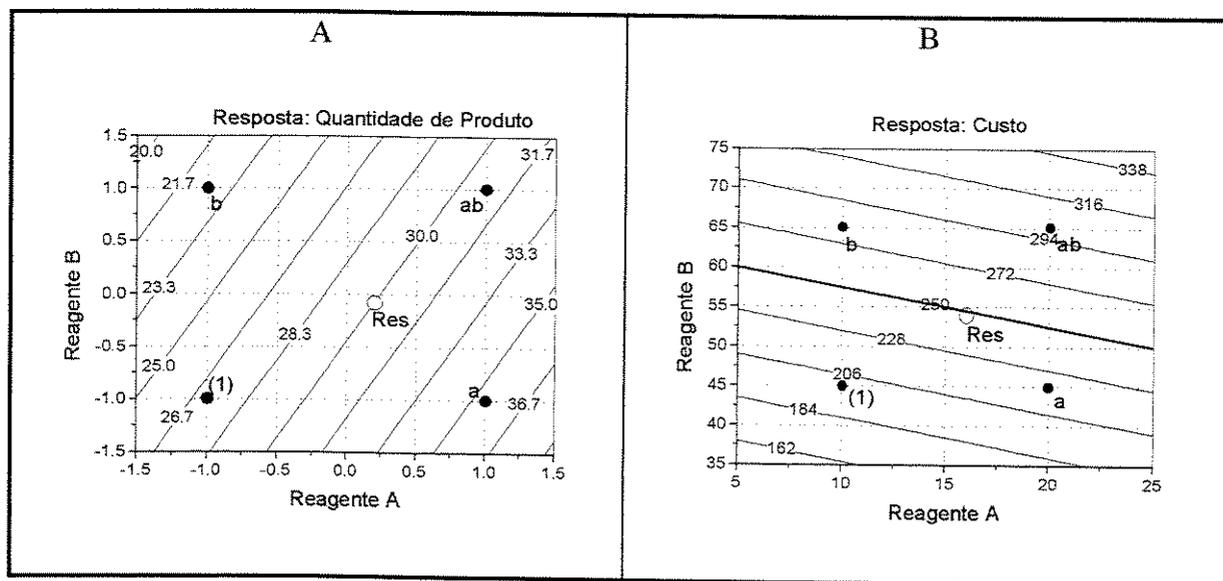


Figura 2.4.3 - Superfícies de resposta para o exemplo; A - quantidade de produto, B - custo. As unidades dos eixos estão na notação codificada para o gráfico A e em valores reais para B

Se a média dos efeitos dos fatores apenas não é suficiente para nos mostrar com clareza a relevância dos fatores, precisamos de outro termo que definiremos como a *soma dos quadrados*

do fator, representado por SS_X , onde X é o fator em questão. Esta soma é obtida pelo *contraste* elevado ao quadrado dividido por 4 vezes n. A soma dos quadrados nos mostra mais claramente quais fatores têm maior relevância na resposta.

A soma dos quadrados total é dada da forma usual abaixo onde n é o número de repetições do experimento e y_{soma} é a soma de todos os experimentos realizados.

$$SS_T = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^n y_{ijk}^2 - \frac{y_{soma}^2}{4n} \quad (2.7)$$

Temos então a soma dos quadrados dos erros como a subtração da soma dos quadrados total das outras somas que vamos usar no nosso modelo. No caso de um efeito de algum fator ter pouca relevância, este pode ser deixado de lado e não participa na subtração abaixo:

$$SS_E = SS_T - SS_A - SS_B - SS_{AB} - SS_{...} \quad (2.8)$$

Vamos calcular a soma dos quadrados para o nosso exemplo:

$$\begin{aligned} SS_A &= \frac{(16.6)^2}{4} = 68.89 & SS_B &= \frac{(-9)^2}{4} = 20.25 \\ SS_{AB} &= \frac{(4.4)^2}{4} = 4.84 \\ SS_T &= 3457.98 - 3364 = 93.98 \\ SS_E &= 93.98 - 68.89 - 20.25 = 4.84 \end{aligned}$$

A tabela 2.4.3 é um resumo dos dados estatísticos deste processo para nosso exemplo. Nela identificamos quais são os fatores relevantes e qual a influência do erro experimental. No caso deste exemplo, não incluímos a influência de AB na soma dos quadrados dos erros pois estes dois efeitos têm a mesma relevância. Se incluíssemos AB teríamos SS_E igual a zero. Isto significa duas coisas: Primeiro, o erro tem a mesma influência que AB, e segundo se usarmos a interação AB teremos um função que se ajusta perfeitamente aos dados experimentais. Temos de escolher os fatores de maior relevância para calcular os coeficientes β da equação (2.1).

Tabela 2.4.3 - Resumo da análise estatística do nosso exemplo

Resposta: quantidade de produto			
Efeitos		Soma dos Quadrados	
A	8.3	SS _A	68.89
B	-4.5	SS _B	20.25
AB	2.2	SS _{AB}	4.84
Total		SS _{Total}	93.98
Erro		SS _E	4.84

2.4.4 - Modelo de Regressão Linear

Após a análise de relevância dos fatores, escolhemos aqueles de maior influência sobre a resposta para montarmos a função de ajuste (equação 2.1). Este ajuste pode ser feito de duas maneiras, usando os coeficientes das médias dos efeitos dos fatores e as somas dos quadrados ou o mais normalmente usado pelo método dos mínimos quadrados, que para simplificação será representado em forma matricial. Matematicamente estes dois modos são os mesmos, apenas as contas são feitas em ordem diferente e em formas diferentes, usando matrizes ou contas lineares.

Para facilitar a notação durante as contas, vamos usar as variáveis codificadas -1 e 1 e as relações com os valores reais são mostrados abaixo, onde x_i representa a variável codificada e ζ_i os valores reais.

$$x_i = \frac{\zeta_i - [\max(\zeta_i) + \min(\zeta_i)] / 2}{[\max(\zeta_i) - \min(\zeta_i)] / 2} \quad (2.9)$$

A primeira maneira de se encontrar os coeficientes β da equação (2.1) é igualar cada coeficiente β_i ao valor correspondente da média da soma do fator i dividido por 2. Isto quer dizer, o coeficiente β_a que multiplica a variável de x_a será $A/2$. O coeficiente β_0 é simplesmente a média de todos os valores das respostas do experimento.

Para o nosso exemplo, a função de ajuste fica:

$$y = 29 + \left(\frac{8.3}{2}\right)x_1 + \left(\frac{-4.5}{2}\right)x_2 = 29 + 4.15x_1 - 2.25x_2 \quad (2.10)$$

A outra maneira de calcular a função de ajuste (2.1) é pelo método dos mínimos quadrados que fica simples quando representado em forma matricial. A equação (2.1) representado em forma matricial fica:

$$Y = BX \quad (2.11)$$

Queremos obter a matriz B que é a matriz dos coeficientes da regressão linear. Isto é feito da seguinte forma:

$$B = (X'X)^{-1}X'Y \quad (2.12)$$

Onde o índice linha significa matriz transposta. Temos portanto para nosso exemplo:

$$B = \begin{matrix} 29 \\ 4.15 \\ 2.25 \end{matrix}$$

Que esta de acordo com as previsões das médias dos efeitos dos fatores e também de acordo com o outro modo de se obter os coeficientes.

Ainda nos falta avaliar quão bom este modelo é. O SS_E nos dá uma idéia da influência do erro no nosso experimento, mas não nos diz nada a respeito da função ajustada. Para isso precisamos calcular um coeficiente do tipo R^2 , coeficiente de dispersão. Ele pode ser calculado de diversas formas, no nosso caso:

$$R^2 = \frac{SS_R}{S_{yy}} \quad (2.14)$$

Onde o S_{yy} e SS_R são a soma dos quadrados total e da regressão. Estes coeficientes são expressos por:

$$SS_R = B'X'Y - \frac{\left(\sum_{i=1}^n y_i\right)^2}{n} \quad (2.15)$$

$$S_{yy} = Y'Y - \frac{\left(\sum_{i=1}^n y_i\right)^2}{n} \quad (2.16)$$

Este coeficiente, R^2 , explica quanto da variação encontrada nas respostas é explicada pela função ajustada. Normalmente, com o acréscimo de fatores ou interações estatisticamente relevantes, este coeficiente tem a tendência de aumentar, o que não é necessariamente interessante, pois queremos prever um comportamento de um experimento e não propor um modelo físico para ele.

Para o nosso exemplo temos:

$$R^2=0.94$$

Para o nosso exemplo, a função ajustada explica 94% da variação encontrada no experimento.

Neste ponto do processo temos todo o experimento analisado estatisticamente, nos falta agora tomar a decisão a respeito de que processo escolher. Para isso, vamos observar a figura 3.4.3 onde temos a superfície de resposta para a quantidade de produto e o custo do processo. O custo do processo é dado por: $y=2\xi_1+4\xi_2$. Suponhamos que o fabricante deseja produzir no máximo 30 gramas por rodada devido à limitações causadas por embalagens ou outro motivo qualquer à um custo de no máximo R\$250,00. Estas limitações podem ser determinadas pelos processos ou pelos usuários. Neste caso vemos que para um custo inferior a R\$250,00 com produtividade de 30 gramas por processo devemos escolher um ponto próximo ao centro dos gráficos. Este ponto é exatamente, em notação codificada, 0.212 para A e -0.053 para B, resultando em 16.06 gramas para o reagente A e 55.53 gramas para B. Estes pontos estão representados nos gráficos assinalados com a legenda **Res**.

Este tipo de planejamento de experimentos será usado nos processos de otimização da obtenção dos filmes de WN e AIN. Existe alguma dificuldade em fazer gráficos quando trabalhamos com mais de 2 fatores, portanto as funções matemáticas serão sempre apresentadas, e onde for possível em forma de gráfico.

2.5 – Caracterização dos Filmes de WN

No estudo dos filmes de WN_x , usamos a técnica de planejamento de experimentos e análises de superfícies de resposta.

No estudo inicial para medidas de resistividade, difração de raios-X e análises de

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

estequiometria, depositamos os filmes sobre lâminas de Si oxidadas termicamente. A resistividade foi calculada através de medidas de quatro pontas. As amostras foram então clivadas e uma parte foi fotografada e atacada quimicamente para a obtenção de degraus para a medida de espessura por perfilometria. Os filmes restantes foram recozidos por RTP, em ambiente de N₂ a 500°C e 600°C por 10 segundos em seqüência. A tabela 2.5.1 traz as condições de deposição, e os valores da taxa de deposição e da resistividade obtidos.

As deposições foram feitas nas seguintes condições:

- Pressão base - $\approx 4 \times 10^{-6}$ mbar;
- Pré-sputtering - 2min, Ar, 200W;
- Potência de plasma - 200, 300 e 400 Watts;
- Pressão de processo: 1.0, 2.0 e 3.0 $\times 10^{-2}$ mbar;
- Ambiente de processo: Ar e N₂ com 6.5, 9.0 e 11.5 % de N₂;
- Tempos de deposição de 4 a 7 min, resultando em filmes de aproximadamente 250 nm de espessura.

Tabela 2.5.1 Condições de deposição e valores de taxa de deposição e de resistividade obtidos.

Amostra	Pot[W]	Pr.[mBar]	%N2	Taxa dep [nm/min]	resistividade [$\mu\Omega$.cm]		
					sem RTA	500°C	600°C
(1)	200	0.01	6.5	45.3	148	137	202
a	400	0.01	6.5	117.9	125	84	109
b	200	0.03	6.5	50.0	780	439	1533
ab	400	0.03	6.5	92.3	189	168	218
c	200	0.01	11.5	42.1	152	166	365
ac	400	0.01	11.5	87.3	128	96	137
bc	200	0.03	11.5	48.8	703	443	1254
abc	400	0.03	11.5	74.1	155	155	211
(0)	300	0.02	9	68.5	154	141	173
(0)	300	0.02	9	67.3	158	165	280
(0)	300	0.02	9	74.0	159	165	250

Observa-se uma grande variação da resistividade com as condições de deposição. A resistividade das amostras depositadas a potência maior, 400 Watts, tem uma pequena redução depois do recozimento a 500°C. A resistividade da maioria das amostras aumentou após o recozimento de 600°C. Os menores valores para a resistividade são para baixa pressão (0.01 mBar) e alta potência (400W). A porcentagem de N₂ não apresenta grande influência na resposta

nestas condições. A única afirmação possível é que a introdução do N_2 faz com que a resistividade dos filmes de W puros, que é por volta de $12\mu\Omega\text{cm}$, aumente uma ordem de grandeza. A pequena dispersão mostrada nas amostras (0) demonstra que o processo é bastante repetitivo. Os valores obtidos para a amostra *c*, em torno de $100\mu\Omega\text{cm}$, estão entre os valores comumente reportados^[21,23] para filmes de compostos de W para porta MESFET.

Os filmes foram caracterizados por Difração de Raios-X e submetidos à análise de RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*). Foram realizados difratogramas com goniômetro de raios-X nas seguintes condições: filtro de Cu, 18 mA e 35 kV. Analisamos as amostras *c* e *a*, após a deposição e após o recozimento à $600\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente. Na amostra após a deposição observamos apenas picos da fase cristalina de W. Na amostra após recozimento observamos apenas o aparecimento de bandas nos picos correspondendo à fase δ do WN. Podemos concluir que na amostra *a* recozida temos a formação das ligações WN, enquanto que na amostra *c* não recozida temos nitrogênio incorporado numa estrutura policristalina de W. Estes resultados podem explicar a redução da resistividade após o recozimento à 500°C , os filmes mudam a sua estrutura, indo para uma forma mais ordenada e menos resistiva^[23].

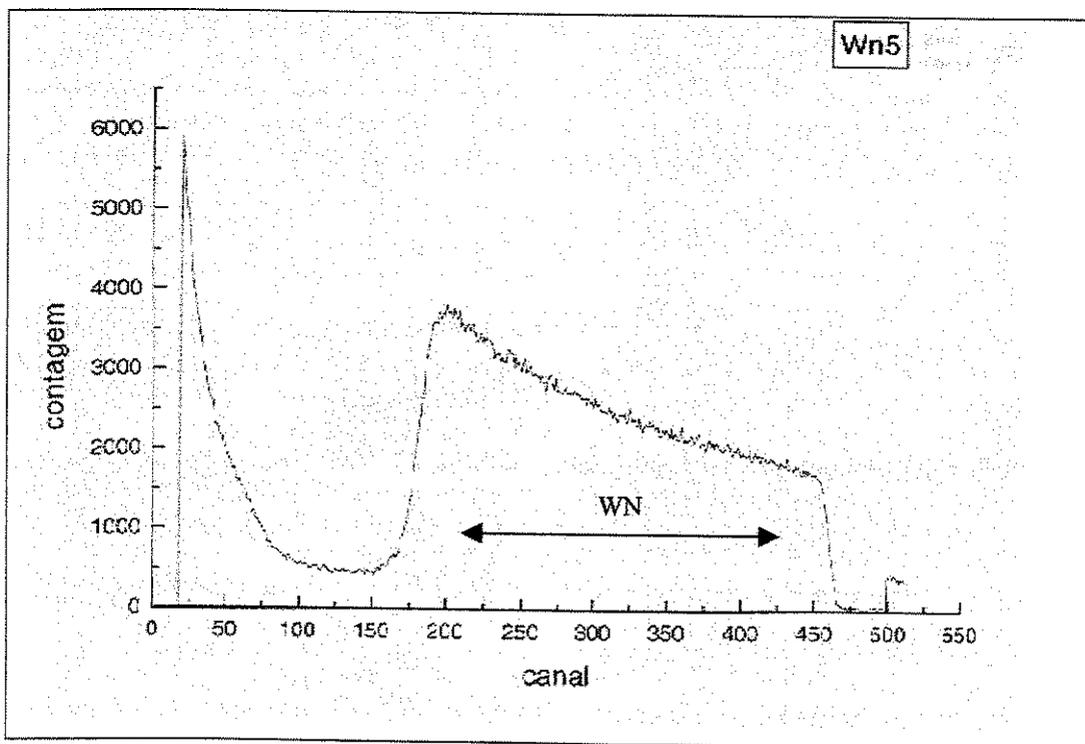


Fig. 2.7.1A - Espectros de RBS da amostra bc após deposição.

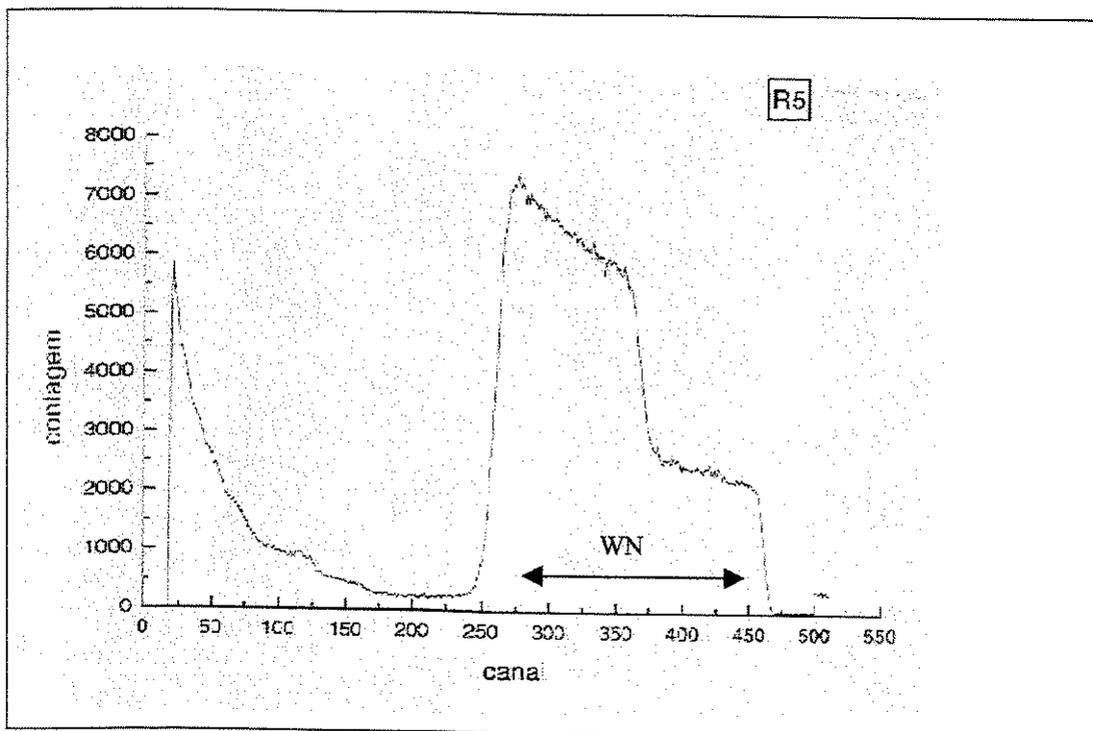


Fig. 2.7.1B - Espectros de RBS da amostra bc após recozimento a 600 °C por 10s.

As análises de RBS foram feitas na UFRGS usando energia do feixe de He^{2+} de 2.4 Mev. Um dos espectros de RBS é mostrado na figura 2.7.1 acima para a amostra *bc*, A-) após deposição e B-) após recozimento a 600°C. Destes dois espectros podemos concluir novamente que originalmente todo filme contém uma diluição uniforme de Nitrogênio no seu meio e que o recozimento faz o Nitrogênio migrar para a parte superior do filme para formar a liga WN.

Para este tipo de análise a técnica de RBS não é muito recomendada devido à grande diferença de massas dos compostos que queremos analisar(W e N). O Tungstênio terá um pico de espalhamento muito maior que o do Nitrogênio, ficando difícil compará-los na mesma escala, tornando a análise de estequiometria inviável.

2.6 - Processo de Fabricação de Diodos Schottky

Nesta etapa foi estudada a estabilidade térmica de diodos Schottky de W ou WN sobre GaAs. Os diodos foram fabricados a partir de técnicas convencionais de microeletrônica. Sua caracterização foi feita a partir de medidas I-V de onde foi calculado o fator de idealidade e a

altura da barreira Schottky.

Nosso interesse foi obter diodos estáveis e tratamentos térmicos por RTA, ou seja, diodos que não tenham suas propriedades elétricas degradadas após o tratamento, devido à evaporação do Arsênio da superfície ou outros processos de difusão. É uma etapa de ensaio para o processo de fabricação de transistores SAG MESFET.

A seqüência de etapas de fabricação de diodos Schottky é semelhante à de transistores MESFET. Os diodos Schottky são feitos a partir de substratos dopados tipo n e o contato ôhmico é feito na face de trás do substrato enquanto que os transistores MESFET partem de um substrato semi isolante e as regiões ativas são formadas por implantações iônicas sendo o dispositivo planar.

Os diodos Schottky foram fabricados de acordo com a seguinte seqüência geral de processos:

1 - Os substratos de GaAs tipo n^+ ($N=1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (100)) são clivados e limpos com solventes orgânicos com o uso de um destilador de Sox-Let. Usamos 3 solventes na seguinte ordem, Tricloroetileno, Acetona e Metanol, cada um por 10 minutos de destilação seguida de lavagem em água DI (Deionizada) e secagem em jato de N_2 . Este tipo de limpeza garante que a amostra não seque de um solvente para outro, deixando resíduos, e tem um efeito de arraste na superfície devido ao fluxo de produto destilado que cai sobre a amostra;

2 - O filme de W ou WN é depositado sobre toda a amostra por Sputtering nas condições escolhidas dos fatores. Antes de carregarmos a amostra na câmara de vácuo, realizamos uma imersão da amostra em uma solução de HCl e água DI (1:10) e secamos em N_2 . Esta imersão tem a finalidade de remover a camada de óxido nativo criada sobre a superfície do GaAs.

3 - Com o filme já depositado, fotografamos a amostra por técnicas convencionais de fotolitografia para definir as geometrias dos diodos. A máscara usada é de campo escuro, portanto temos que fazer um processo de inversão de imagem para a foto gravação dos diodos Schottky e para processos de *lift-off* imagem direta. O foto resiste usado é o AZ5214 da Shipley que permite os dois tipos de processo, imagem direta e reversa.

4 - Nos locais não protegidos pelo foto resiste, removemos o filme de W ou WN por plasma tipo RIE de SF_6 nas condições: 50mTorr de pressão, 25 Watts de RF e 20sccm de SF_6 . Nestas condições, a taxa de remoção é de aproximadamente 90 nm por minuto.

5 - A amostra é limpa do foto resiste e uma parte é clivada para receber uma capa de SiN

ou AlN que tem o objetivo de reduzir a difusão do As para fora do GaAs. A capa de SiN é depositada por CVD-ECR^[30] nas condições: 1 mTorr, 250 W de potência de micro-ondas, 1 W de RF, 5 sccm de Ar, 125 sccm de SiH₄(2% em Ar) e 2.5 sccm de N₂ a temperatura ambiente por 10 minutos de deposição, resultando em um filme de aproximadamente 100 nm de espessura. Os filmes de AlN foram depositados por sputtering nas condições: 300W de potência de plasma, 5x10⁻²mbar de pressão e 6.5% de N₂ por 5 minutos e meio de deposição resultando em um filme de também 100 nm.

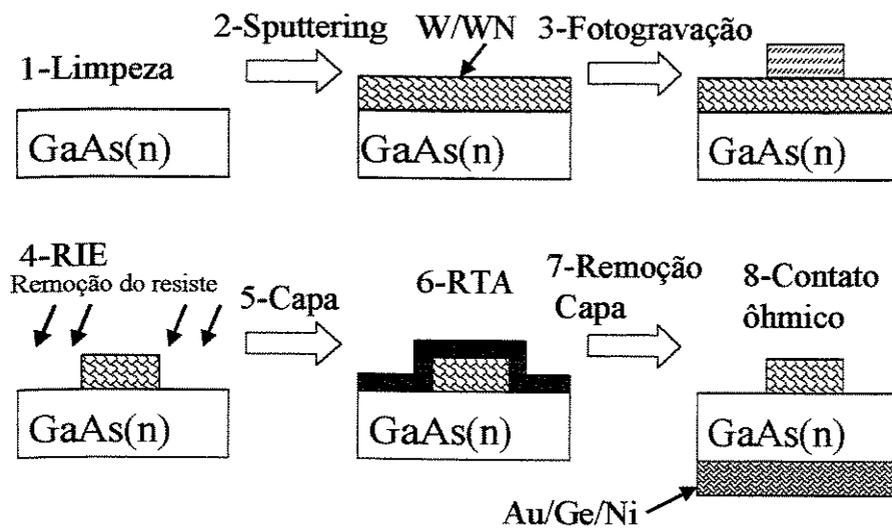


Figura 2.6.1 - Fabricação dos diodos Schottky

6 - As amostras são submetidas ao RTA em atmosfera de Argônio. As amostras sem capa são recozidas nas temperaturas de 750, 810, 825, 840 e 855^oC por 10 segundos. As amostras com capa são recozidas em 825, 840 e 855^oC por 10 segundos também. O forno RTA usado é o Heat-Pulse da AG Associates do LSI-EPUSP. A temperatura de pré-aquecimento do forno é de 450^oC por 30 segundos. Após a amostra ser colocada no forno aguarda-se por 10 minutos para purgar todo Oxigênio da câmara. As amostras de GaAs são recozidas com a face de processo voltada para a face do porta substrato de Silício. Isto é feito para se criar uma sobrepressão de Arsênio,

evitando sua saída do substrato.

7 - A capa é removida das amostras, por plasma ECR de SF_6 para as capas de SiN e por uma solução de AZ400 para as capas de AlN.

8 - Depositam-se os metais para o contato ôhmico na face de trás das amostras. Os metais são evaporados por feixe de elétrons na seguinte ordem, Ni/Ge/Au/Ni/Au - 10/5/100/50/100 nm de espessura cada camada. Esta metalização cria um contato ôhmico para o GaAs tipo n. Para que o contato seja formado é feito um tratamento térmico em forno convencional, ambiente de N_2 , por 3 minutos a $460^\circ C$.

A máscara litográfica usada na definição das geometrias dos diodos Schottky foi feita no CCS - Unicamp e projetada usando o software de domínio público LASI. A figura 2.6.2 mostra o desenho da máscara gerado pelo software. Cada quadrado cheio será um diodo. Nesta máscara temos diferentes tamanhos de diodos, $50 \times 50 \mu m$, $80 \times 80 \mu m$, $100 \times 100 \mu m$ e $150 \times 150 \mu m$ permitindo assim caracterizarmos as amostras em diferentes densidades de corrente.

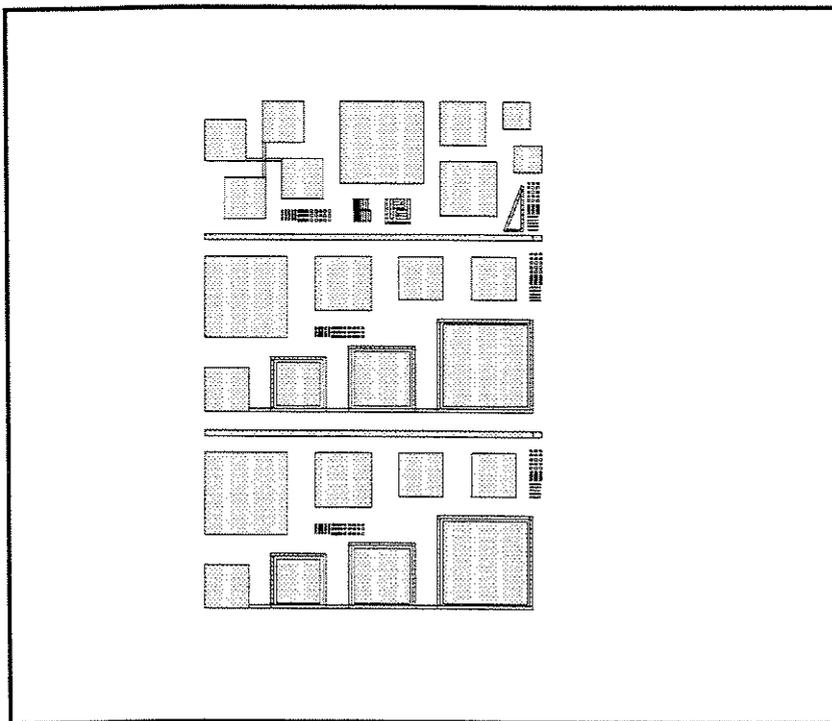


figura 2.6.2 - Desenho da máscara litográfica

Para que esta máscara possa também ser usada na fabricação de capacitores MIS, incluímos anéis de guarda em algumas estruturas. Estes anéis se comunicam com um terminal que é usado para aterrá-los. As menores linhas tem $5 \mu m$ de largura e ainda existem outras

geometrias menores para teste da qualidade do processo litográfico.

Algumas etapas de processo adicionais foram inseridas durante a fabricação dos diodos para podermos estudar a influência da passivação da superfície e o uso do AlN como capa.

2.7 Caracterização de Diodos Schottky WN/GaAs e Análise dos Resultados - Primeira Série

Para a primeira série de fabricação de diodos Schottky vamos usar a técnica de projeto de experimentos e análise de superfícies de resposta descrita na seção 2.4. Escolhemos como fatores do nosso processo a potência de plasma, fator A, a pressão na câmara durante o processo, fator B, e a porcentagem de Nitrogênio misturado ao Argônio, fator C.

Para os níveis altos e baixos (+1 e -1) escolhemos para a potência 200 e 400 Watts, para a pressão 1×10^{-2} e 5×10^{-2} mbar e para a porcentagem de Nitrogênio 6.5% e 11.5% respectivamente. A tabela 2.7.1 abaixo mostra estes níveis escolhidos. Estes parâmetros de deposição nos garantem filmes estáveis mecanicamente como observado nas medidas de resistividade.

Tabela 2.7.1 - Valores escolhidos para os fatores

Fatores Estudados			
	Potência - Fator A	Pressão - Fator B	%N ₂ - Fator C
Nível baixo (-1)	200 W	2×10^{-2} mbar	6.5
Nível alto (+1)	400 W	5×10^{-2} mbar	11.5

Usando a teoria do planejamento de experimentos, obtemos 8 condições para todas as permutações possíveis entre os níveis, que são representados com seus designadores na tabela 2.7.2 abaixo.

Os filmes foram depositados sobre os substratos de GaAs e os diodos Schottky fabricados conforme o explicado na seção 2.6. Estes diodos são então caracterizados quanto ao fator de idealidade e altura de barreira Schottky por cálculos a partir de medidas I-V feitas no equipamento HP4145. Os modelos que representam nossa junção se encontram no anexo 1 junto com as fórmulas para se obter a altura da barreira Schottky e o fator de idealidade.

Tabela 2.7.2 - Planejamento de experimentos

designação	Fator A	Fator B	Fator C
(1)	200 W	1×10^{-2} mbar	6.5%
a	400 W	1×10^{-2} mbar	6.5%
b	200 W	3×10^{-2} mbar	6.5%
ab	400 W	3×10^{-2} mbar	6.5%
c	200 W	1×10^{-2} mbar	11.5%
ac	400 W	1×10^{-2} mbar	11.5%
bc	200 W	3×10^{-2} mbar	11.5%
abc	400 W	3×10^{-2} mbar	11.5%

Os diodos feitos com os filmes das condições acima são recozidos para se verificar sua estabilidade térmica. As temperatura escolhidas para os recozimentos foram de 750, 810, 825, 840 e 855°C para as amostras sem capa e 825, 840 e 855°C para as com capa. Os diodos de WN/GaAs são feitos junto com uma amostra de referência, um diodo de W/GaAs, para a comparação da estabilidade térmica entre eles. Estes diodos de W/GaAs já foram otimizados quanto à estabilidade térmica em um estudo prévio à tese. Ainda é observado como a capa de SiN melhora a estabilidade térmica destes diodos. É também comparada a estabilidade térmica dos diodos com capa de AlN e SiN.

2.7.1 Resultados de Altura de Barreira e Fator de Idealidade

As curvas I-V obtidas dos diodos são tipicamente as mostradas na figura 2.7.1a, para escala linear com diferentes substratos e 2.7.1b, para escala logarítmica para os cálculos do fator de idealidade e altura de barreira Schottky. No anexo 2 é mostrado como se faz o cálculo para a obtenção destes parâmetros a partir das curvas.

Os valores obtidos para o fator de idealidade e altura de barreira estão representados nas figuras 2.7.2 e 2.7.3 para as temperaturas de recozimentos. Para o caso do fator de idealidade observamos que os diodos de WN/GaAs são em sua maioria mais estáveis que os diodos de W/GaAs que estão representados pela curva cheia com quadrados. Os diodos de WN/GaAs se

mantêm com fator de idealidade menor que 1.6 para todas as temperaturas de recozimento e os filmes mais estáveis por volta de 1.3 a 1.4 para 825°C. Os diodos de W/GaAs não apresentaram estabilidade térmica, o fator de idealidade cresce com proporcional à temperatura de recozimento e em 810°C este valor já é de 1.6. Na temperatura de 855°C o fator de idealidade é igual a 2, representando um mecanismo de condução por tunelamento.

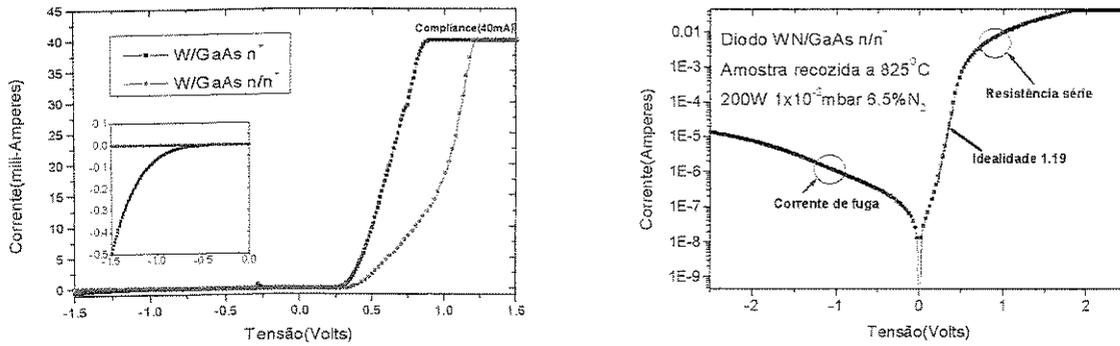


Figura 2.7.1 - Curvas I-V dos diodos Schottky

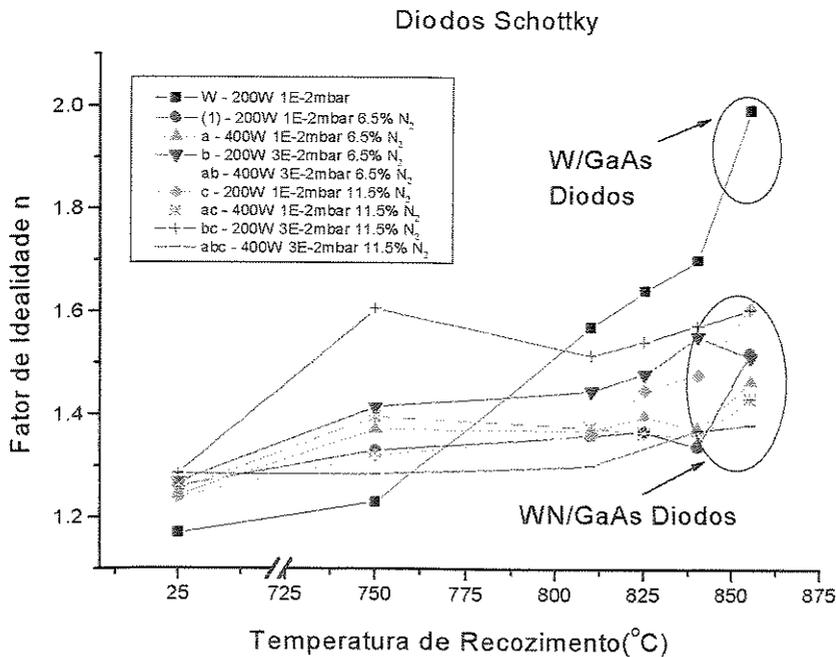


Figura 2.7.2 - Valores do fator de idealidade para os diodos Schottky fabricados com materiais de porta diferentes

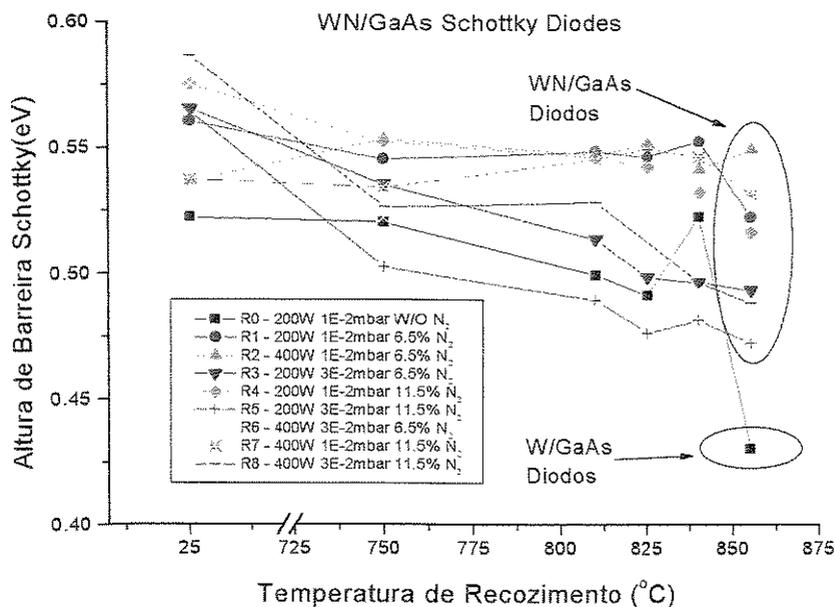


Figura 2.7.3 - Altura de barreira Schottky para os diodos comparando diferentes materiais de porta

Para os resultados da altura de barreira Schottky os diodos de WN/GaAs, figura 2.7.3, apresentaram barreiras maiores que os diodos de W/GaAs em sua maioria exceto a corrida *bc*(200W, 3×10^{-2} mbar, 11.5%N₂). Os diodos de WN/GaAs ainda foram mais estáveis que os da amostra de referência W/GaAs, mantendo a barreira em maiores temperaturas de recozimento. Os diodos de W/GaAs conseguem manter a barreira Schottky até 840°C e depois disso degradam muito para a próxima temperatura, 855°C.

No caso da corrida *bc*, obtemos um valor baixo para a barreira Schottky. Este efeito pode ser gerado pela alta concentração de N₂ no filme. Um indício disto é a alta resistividade deste filme.

Os substratos com dopagem $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} (n^+)$ estão quase degenerados, isto é, o nível de Fermi está quase dentro da banda de condução. Nesta dopagem os contatos devem apresentar uma altura de barreira baixa e alta corrente de fuga reversa. Com dopagens altas os contatos deixam de ser retificadores e passam a ôhmicos. Entretanto os diodos fabricados sobre os substratos n^+ se comportaram como contatos retificadores.

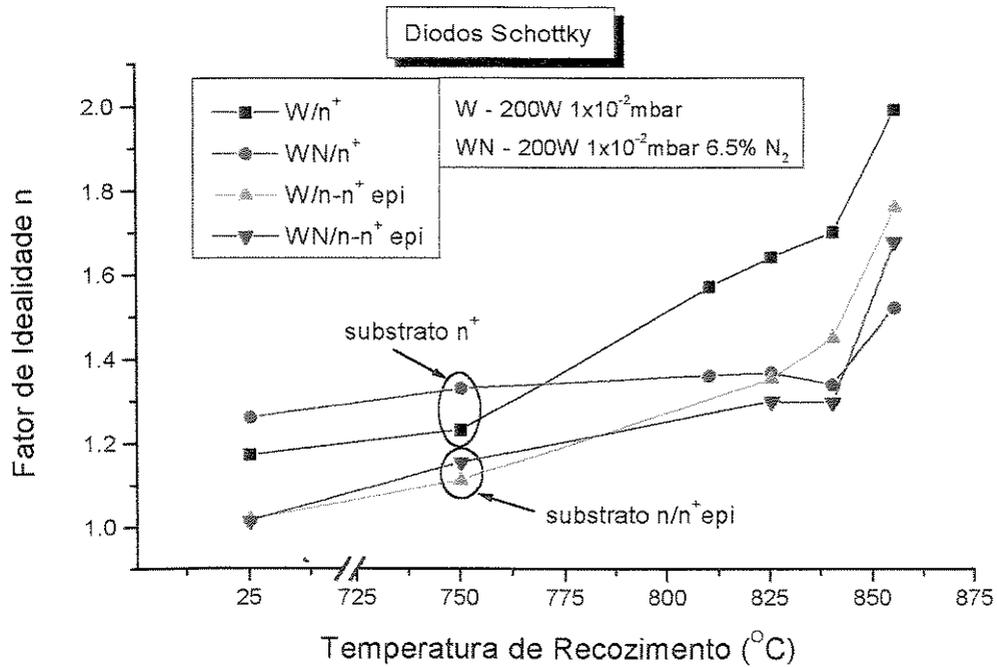


Figura 2.7.4 - Fator de idealidade para diodos fabricados em diferentes substratos

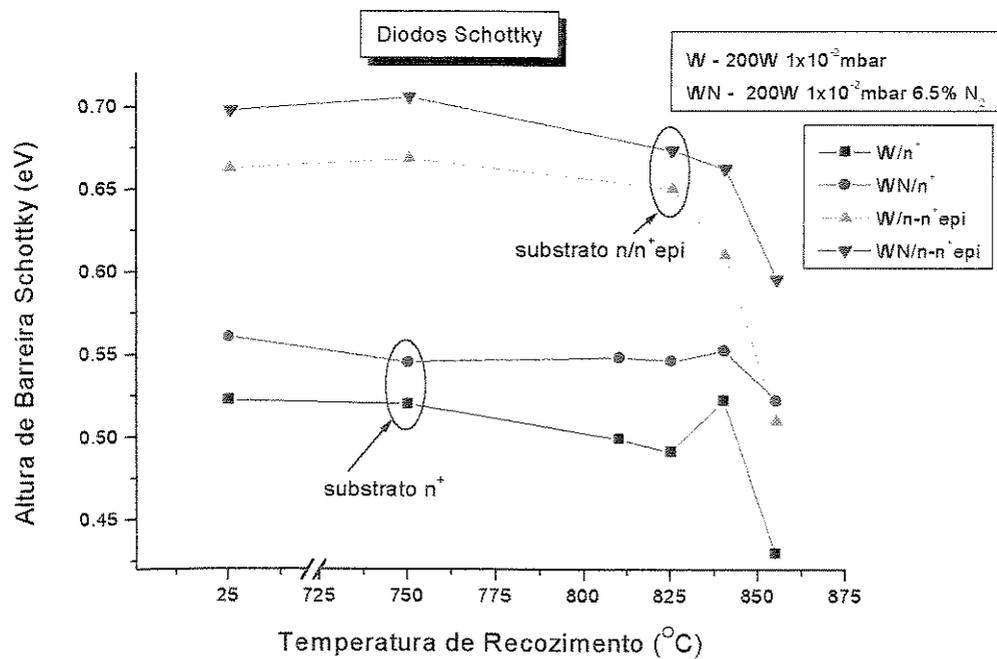


Figura 2.7.5 - Altura de barreira Schottky para os diodos em substratos de diferentes dopagens

Para analisar melhor as características de nossos filmes quanto às questões de barreira e dopagem, fabricamos diodos Schottky com substratos crescidos epitaxialmente com uma estrutura tipo n/n^+ ($5 \times 10^{16} / 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Para estes diodos usamos apenas dois filmes, uma amostra de referência com filme de W e outra com filme de WN nas condições de deposição da corrida (1), isto é, 200W, 1×10^{-2} mbar e 6.5% de N_2 . Testamos também a estabilidade térmica destes diodos, comparando-os com os de substrato mais dopado.

A figura 2.7.4 mostra as curvas obtidas para o fator de idealidade destas amostras junto com as curvas para os substratos mais dopados. Podemos ver que a estabilidade térmica nestas condições é parecida, os diodos de WN/GaAs são em sua maioria mais estáveis que os de W/GaAs.

A figura 2.7.5 mostra as curvas obtidas para a altura de barreira Schottky para estes mesmos diodos. Vemos que os diodos feitos sobre o substrato n/n^+ têm barreira maior e são mais estáveis termicamente que os diodos de substrato n^+ . Novamente os diodos de WN/GaAs são mais estáveis que as amostras de referência W/GaAs.

A barreira Schottky continua sendo elevada com a adição de N_2 ao filmes de W. Um modelo que explica esta mudança não é claro. Podemos supor que o N_2 associado ao filme de W altera suas propriedades físicas e a interação com a interface.

Outro fator importante para a elevação da barreira pode ser a interação do N_2 do filme com a superfície do GaAs. Pode estar sendo criado um composto ternário GaAsN ou GaN que possui maior barreira como foi demonstrado por Yu et al.^[30] para diodos Schottky em estruturas de GaN/AlGaIn. Neste trabalho, os autores observaram um aumento da barreira com a adição de uma camada de GaN ao AlGaIn.

2.7.2 Resultados para os diodos com capa de SiN

Os diodos Schottky fabricados com os substratos n^+ e com capa de SiN depositada por ECR foram recozidos em 825, 840 e 855°C. Novamente vamos comparar os diodos de WN/GaAs e W/GaAs. Esta etapa tem duas motivações: avaliar como as portas resistirão ao recozimento com o uso da capa, que é uma possível solução para os processos de SAG FET, e conseguir a estabilidade térmica para as estruturas W/GaAs.

Vamos primeiro comparar a estabilidade térmica dos diodos de W/GaAs com e sem capa.

A figura 2.7.6 mostra o comportamento do fator de idealidade destes filmes. Podemos ver na figura que os diodos encapsulados com o filmes de SiN possuem melhor estabilidade térmica que os sem capa. A partir destes resultados podemos afirmar que o W apenas não é uma barreira para a perda de Arsênico em altas temperaturas, degradando os dispositivos. Os filmes de W quando submetidos aos tratamentos térmicos foram transparentes à evaporação do As, deixando uma interface degradada.

Para a altura de barreira Schottky, a figura 2.7.7 mostra os resultados dos diodos de W/GaAs. Podemos ver que neste caso, os dispositivos têm comportamento mais estável com a temperatura mas não houve um aumento expressivo na altura da barreira. A princípio isto mostra que o tratamento térmico coberto pela capa não alterou a estrutura do filme e novamente a estabilidade foi atingida devido a redução da perda do As da superfície.

Vamos analisar agora o efeito da capa de SiN sobre a estabilidade térmica dos diodos de WN/GaAs. As figuras 2.7.8 e 2.7.9 mostram os valores do fator de idealidade e altura de barreira Schottky para alguns destes diodos. Podemos ver dos gráficos que a presença da capa de SiN melhorou um pouco os valores (reduziu o fator de idealidade e aumentou a barreira Schottky) e a estabilidade térmica dos dispositivos. Este resultado pode ser um indício de que o WN é uma barreira contra a evaporação do As da interface. Em alguns casos existiu melhora nas características elétricas, que podem estar associadas às propriedades macroscópicas como rugosidade e resistividade.

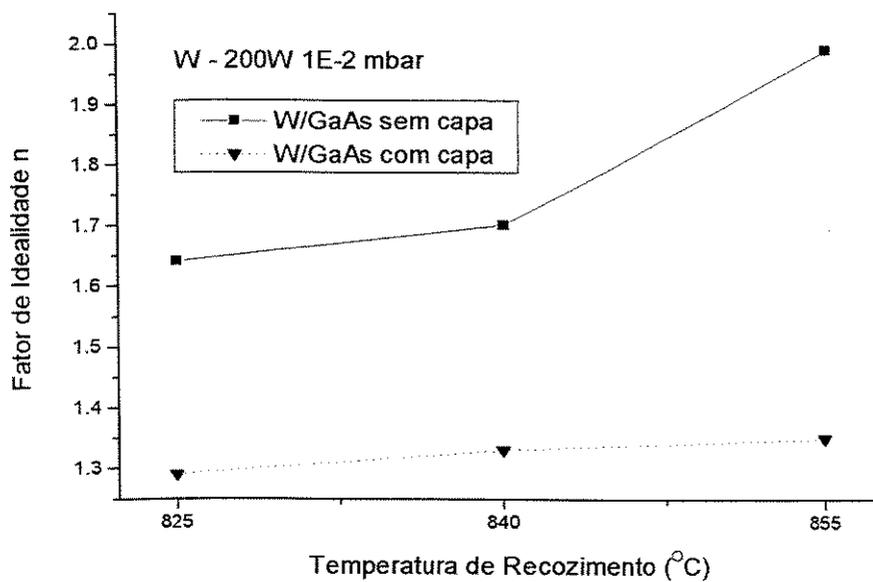


Figura 2.7.6 - Influência da capa de SiN melhorando o fator de idealidade dos diodos Schottky

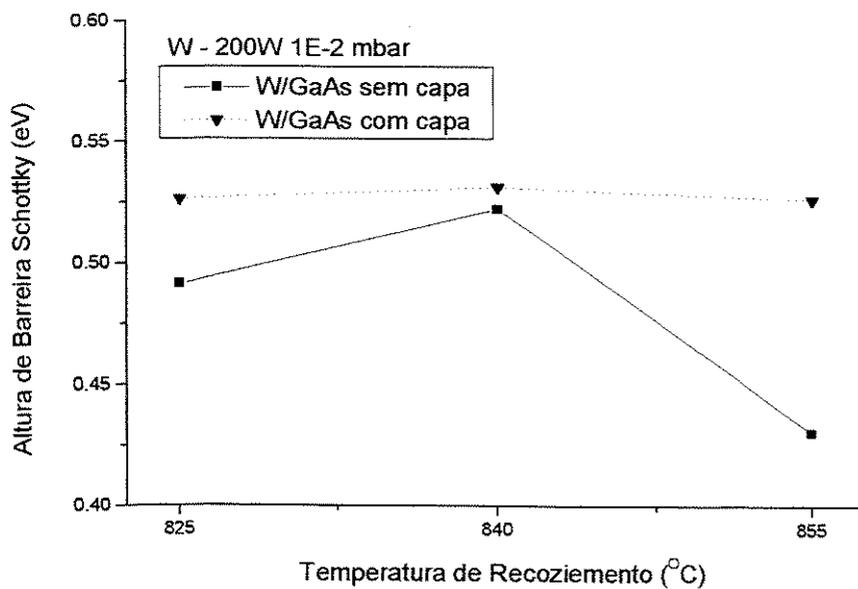


Figura 2.7.7 - Comparação da altura de barreira Schottky para as amostras com e sem capa de SiN

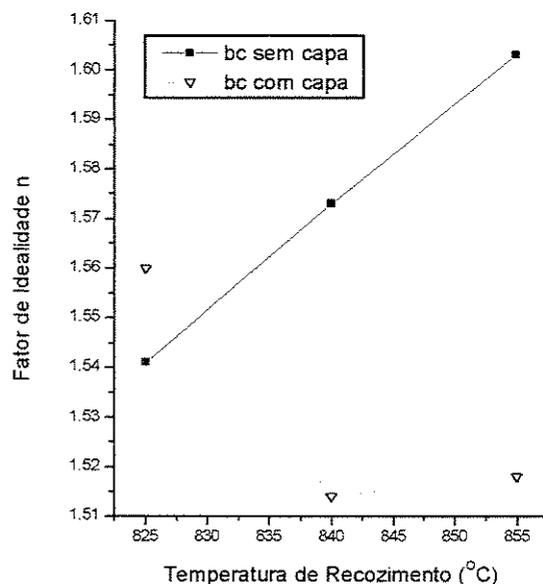
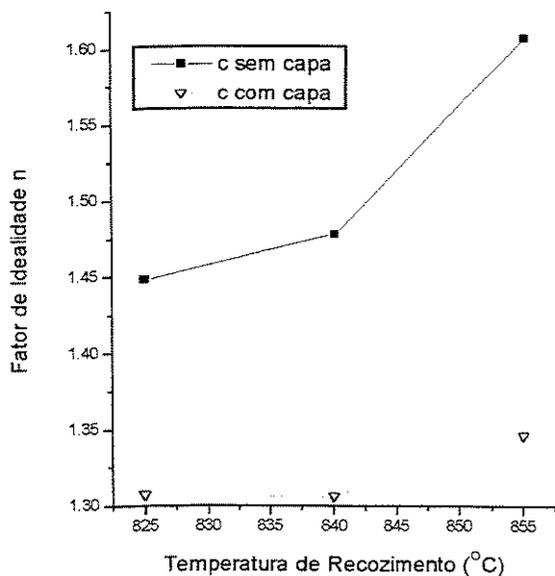
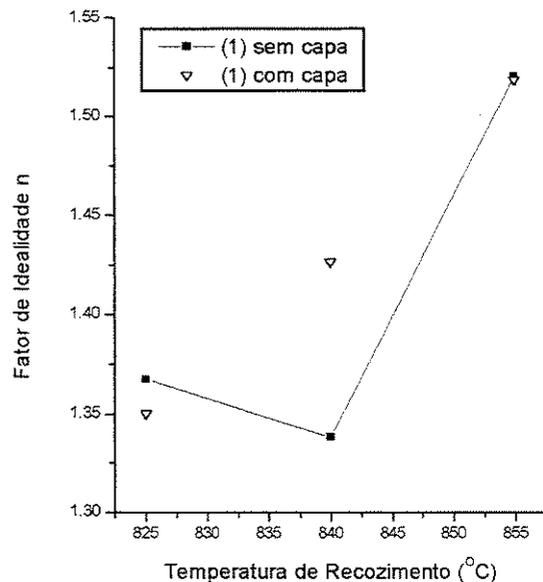
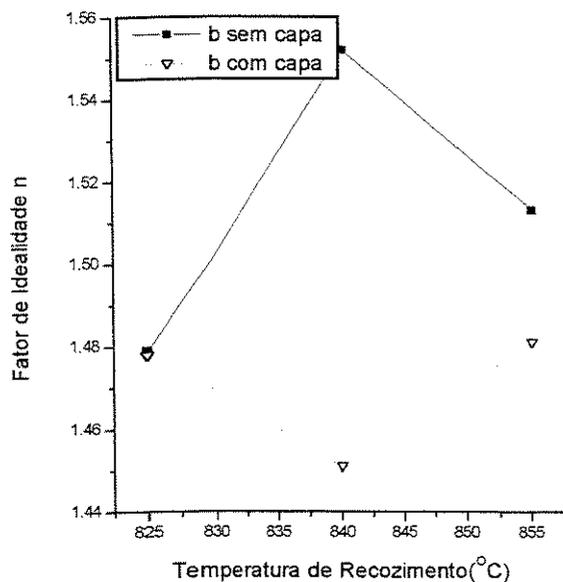


Figura 2.7.8 - Comparação do fator de idealidade dos diodos WN/GaAs com e sem capa de SiN. Todos os filmes desta figura foram depositados em 200 Watts de potência.

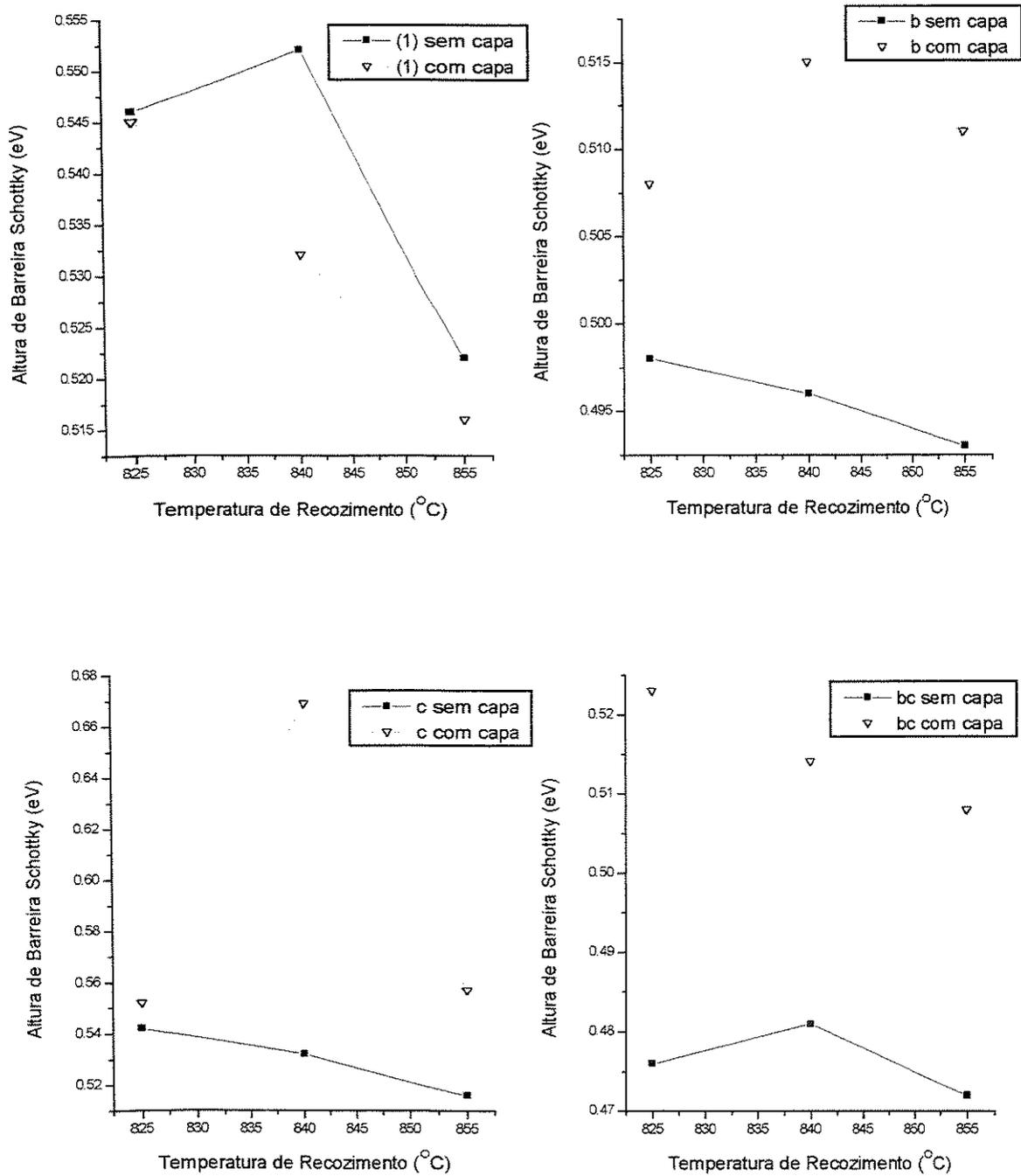


Figura 2.7.9 - Altura de barreira Schottky dos diodos WN/GaAs com e sem capa de SiN. Os filmes foram depositados em 200 Watts apenas.

2.7.3 Análise dos efeitos e superfícies de resposta

Vamos analisar agora os efeitos dos fatores sobre as respostas do fator de idealidade e altura de barreira para os diodos de WN/GaAs. Os processos de deposição foram feitos segundo um planejamento de experimentos como mostrado na seção 2.4. Vamos analisar as amostras não recozidas e as recozidas a 825°C com e sem capa. As outras temperaturas devem ter um comportamento parecido pelo fato dos diodos de WN/GaAs terem se mantido estáveis termicamente. As amostras sem tratamento térmico nos indicam que propriedades do plasma influem nas características dos diodos e não carregam erros ou tendências criadas pelo tratamento térmico. A escolha da temperatura de 825°C para análise é devido ao seu uso no tratamento de ativação de dreno e fonte, ou seja, com a porta do transistor já presente.

Para os diodos Schottky fabricados segundo a tabela 2.7.2 sobre substratos n⁺ sem capa, não submetidos a tratamento térmico, o resumo da análise dos fatores sobre as respostas para fator de idealidade e altura de barreira se encontra na tabela 2.7.3.

Para a resposta do fator de idealidade sem o tratamento térmico, os fatores de maior relevância são: C(%N₂), ABC, AC, AB e A(A-potência, B-pressão). O efeito do Nitrogênio adicionado no filme é de aumentar o fator de idealidade. Este efeito pode ser explicado pela introdução de uma impureza ao filme que está alterando suas propriedades elétricas, o que era esperado.

Tabela 2.7.3 - Resumo da análise estatística para as amostras sem recozimento

Resposta: Fator de idealidade				Resposta: Altura de Barreira			
Efeitos		Soma dos quadrados		Efeitos		Soma dos quadrados	
A	-0.825x10 ⁻²	SS _A	0.681x10 ⁻⁴	A	1.100x10 ⁻²	SS _A	1.210x10 ⁻⁴
B	-0.225x10 ⁻²	SS _B	0.051x10 ⁻⁴	B	0.700x10 ⁻²	SS _B	0.490x10 ⁻⁴
C	1.775x10 ⁻²	SS _C	3.151x10 ⁻⁴	C	0.650x10 ⁻²	SS _C	0.422x10 ⁻⁴
AB	1.025x10 ⁻²	SS _{AB}	1.051x10 ⁻⁴	AB	1.800x10 ⁻²	SS _{AB}	3.240x10 ⁻⁴
AC	1.325x10 ⁻²	SS _{AC}	1.755x10 ⁻⁴	AC	1.850x10 ⁻²	SS _{AC}	3.422x10 ⁻⁴
BC	-0.375x10 ⁻²	SS _{BC}	0.141x10 ⁻⁴	BC	-1.500x10 ⁻²	SS _{BC}	2.250x10 ⁻⁴
ABC	1.675x10 ⁻²	SS _{ABC}	2.805x10 ⁻⁴	ABC	-0.027x10 ⁻²	SS _{ABC}	0.075x10 ⁻⁴
Total		SS _T	19.268x10 ⁻⁴	Total		SS _T	22.315x10 ⁻⁴
Erro		SS _E	9.634x10 ⁻⁴	Erro		SS _E	11.204x10 ⁻⁴

Os outros fatores de segunda e terceira ordem, AC, AB e ABC, expressam a dependência maior da potência.

Para a resposta da altura de barreira temos as interações de maior relevância: AC, AB, BC e A.

Com base na análise de relevância da tabela 2.7.3 construímos um modelo empírico que representa a superfície de resposta para o experimento, representado matematicamente para o fator de idealidade:

$$n = 1.2621 + 0.0088C + 0.0066AC + 0.0051AB + 0.0083ABC$$

e para a altura de barreira Schottky:

$$\phi_B = 0.5662 + 0.0057A + 0.0092AC + 0.009AB - 0.0075BC$$

Estes modelos empíricos nos levam ao valor de R^2 de 0.90 e 0.91 para as respostas do fator de idealidade e altura de barreira. A figura 2.7.10 mostra as superfícies de resposta obtidas a partir das funções acima representadas por curvas de nível. Para todos os gráficos de superfícies de resposta vamos usar a porcentagem de Nitrogênio como fator separado para o fator de idealidade e a pressão para a altura de barreira Schottky.

Tabela 2.7.4 - Resumo da análise estatística para as amostras recozidas a 825^oC.

Resposta: Fator de idealidade				Resposta: Altura de Barreira			
Efeitos		Soma dos quadrados		Efeitos		Soma dos quadrados	
A	-8.00x10 ⁻²	SS _A	1.2800x10 ⁻²	A	0.65x10 ⁻²	SS _A	0.0845x10 ⁻³
B	4.90x10 ⁻²	SS _B	0.4802x10 ⁻²	B	0.15x10 ⁻²	SS _B	0.0045x10 ⁻³
C	2.45x10 ⁻²	SS _C	0.1200x10 ⁻²	C	-2.75x10 ⁻²	SS _C	1.5125x10 ⁻³
AB	-5.35x10 ⁻²	SS _{AB}	0.5724x10 ⁻²	AB	-1.10x10 ⁻²	SS _{AB}	0.2420x10 ⁻³
AC	-4.70x10 ⁻²	SS _{AC}	0.4418x10 ⁻²	AC	-1.80x10 ⁻²	SS _{AC}	0.6480x10 ⁻³
BC	0	SS _{BC}	0	BC	3.00x10 ⁻²	SS _{BC}	1.8000x10 ⁻³
ABC	0.95x10 ⁻²	SS _{ABC}	0.0181x10 ⁻²	ABC	-3.05x10 ⁻²	SS _{ABC}	1.8600x10 ⁻³
Total		SS _T	2.9125x10 ⁻²	Total		SS _T	6.1520x10 ⁻³
Erro		SS _E	1x10 ⁻⁶	Erro		SS _E	5x10 ⁻⁷

Para as amostras recozidas em 825^oC o resumo da análise dos fatores se encontra na tabela 2.7.4. O fator de maior relevância para a resposta de fator de idealidade é a potência(fator

A). Este fator tem influência negativa; com o aumento do fator existe uma redução no fator de idealidade(média do efeito do fator negativa) que pode estar associado com filmes de menor conteúdo de N₂. Com potências maiores temos mais sputtering do alvo, e menor incorporação de N₂.

A porcentagem de N₂ tem pouca influência sobre o fator de idealidade e possui sinal positivo, colaborando com a hipótese anterior; filmes com maior quantidade de N₂ possuem maior fator de idealidade. A influência das interações dos fatores cruzados AB e AC têm magnitude expressiva nesta resposta, ambos com efeitos negativos. Novamente estas tendências colaboram com a hipótese da incorporação do N₂. O único problema é que o N₂ é necessário para formar os filmes de WN que são termicamente estáveis.

Para a altura de barreira entretanto, o fator C (%N₂) tem grande importância(é o terceiro em relevância bem próximo dos primeiros). O seu efeito negativo não era esperado, mas se comparado com os filmes de W puros, as barreiras são maiores. Poderíamos propor modelos para as outras interações relevantes, mas o mais importante é o sinal do efeito do fator A, positivo, indicando que a hipótese da potência ter o efeito de aumentar a barreira é sustentada.

A partir desta análise de relevância, escolhemos os 4 fatores mais importantes para as duas respostas que iremos usar para ajustar uma função como a equação (1) para construir a superfície de resposta. Para o fator de idealidade a função ajustada fica:

$$n = 1.4187 - 0.04A - 0.0267AB + 0.0245B - 0.0235AC$$

e para a altura de barreira temos:

$$\phi_b = 0.5205 - 0.0152ABC + 0.015BC - 0.0137C - 0.009AC$$

que concorda perfeitamente com a análise anterior(influências dos fatores representadas pelos coeficientes). Obtemos para estas funções os R² de 0.95 e 0.94 para o fator de idealidade e altura de barreira. A figura 2.7.11 mostra as curvas de nível para estas respostas.

O resumo da análise dos efeitos dos fatores para os diodos recozidos com capa se encontra na tabela 2.7.5.

Tabela 2.7.5 - Resumo da análise estatística para as amostras recozidas a 825°C com capa.

Resposta: Fator de idealidade				Resposta: Altura de Barreira			
Efeitos		Soma dos quadrados		Efeitos		Soma dos quadrados	
A	8.50×10^{-2}	SS _A	1.4000×10^{-2}	A	-2.40×10^{-2}	SS _A	1.1520×10^{-3}
B	22.75×10^{-2}	SS _B	10.3510×10^{-2}	B	-6.45×10^{-2}	SS _B	8.3205×10^{-3}
C	6.20×10^{-2}	SS _C	0.7680×10^{-2}	C	-0.80×10^{-2}	SS _C	0.1280×10^{-3}
AB	3.70×10^{-2}	SS _{AB}	0.2730×10^{-2}	AB	-3.15×10^{-2}	SS _{AB}	1.9845×10^{-3}
AC	4.20×10^{-2}	SS _{AC}	0.3610×10^{-2}	AC	-1.90×10^{-2}	SS _{AC}	0.7220×10^{-3}
BC	9.75×10^{-2}	SS _{BC}	1.9010×10^{-2}	BC	0.05×10^{-2}	SS _{BC}	0.0005×10^{-3}
ABC	3.65×10^{-2}	SS _{ABC}	0.2660×10^{-2}	ABC	-0.35×10^{-2}	SS _{ABC}	0.0245×10^{-3}
Total		SS _T	15.4267×10^{-2}	Total		SS _T	12.3320×10^{-3}
Erro		SS _E	6.175×10^{-4}	Erro		SS _E	0

A tendência do efeitos para as amostras recozidas com capa mostra que a resposta do fator de idealidade tem um comportamento positivo para todos os fatores e interações. Para a altura de barreira Schottky o comportamento é negativo exceto para a interação BC, pouco relevante. A capa de SiN não tornou os dispositivos muito mais estáveis. A figura 2.7.12 mostra as curvas de nível para estas respostas. As funções de ajuste são mostradas abaixo:

$$n = 1.466 + 0.113B + 0.049BC + 0.042A + 0.031C$$

$$\phi_B = 0.520 - 0.032B - 0.012A - 0.015AB - 0.004C$$

Sem recozimento

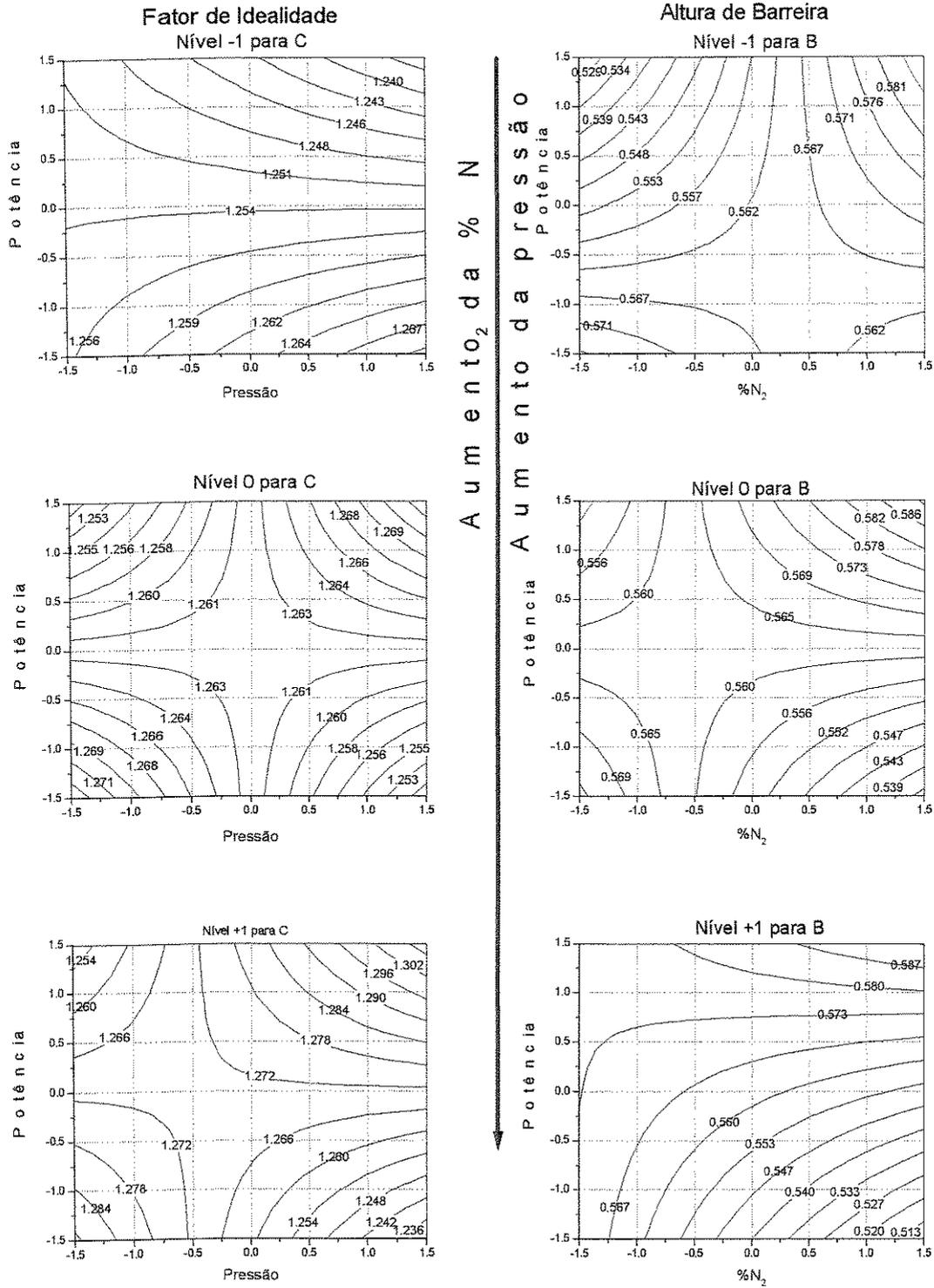
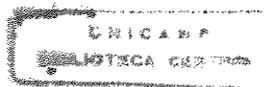


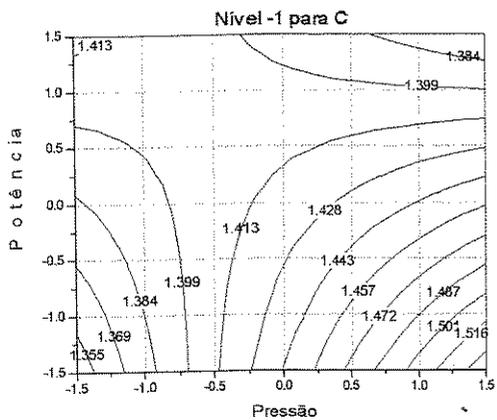
Figura 2.7.10 - Superfícies de resposta para as amostras não recozidas



Recozimento a 825°C

Fator de idealidade

Altura de Barreira (eV)



Aumento da % N₂

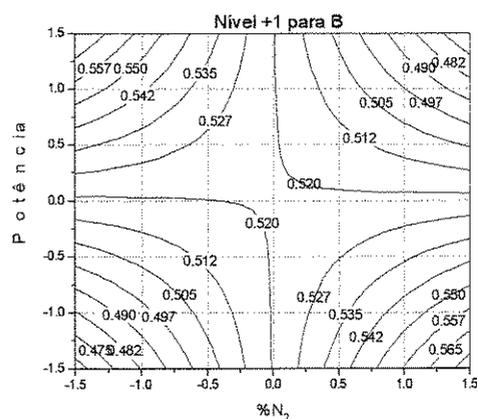
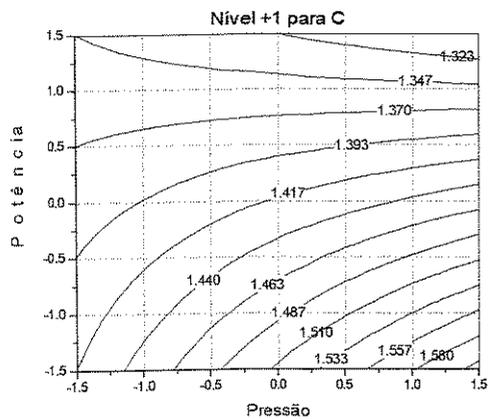
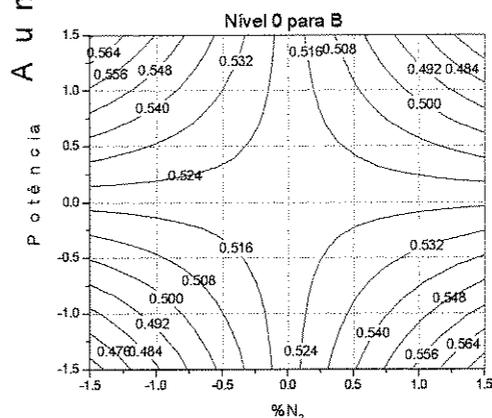
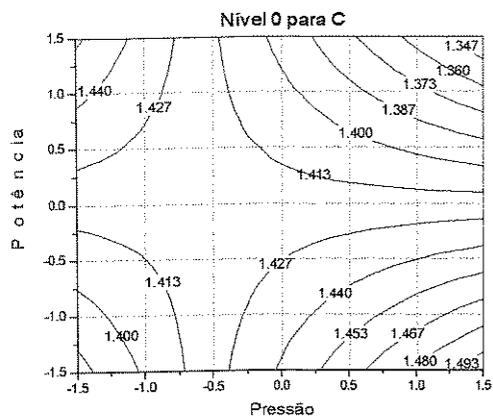
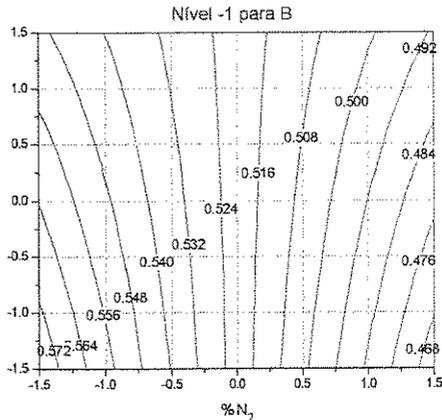
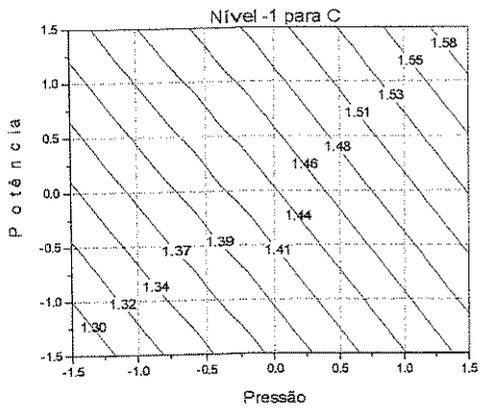


Figura 2.7.11 - Superfícies de resposta para as amostras recozidas a 825°C

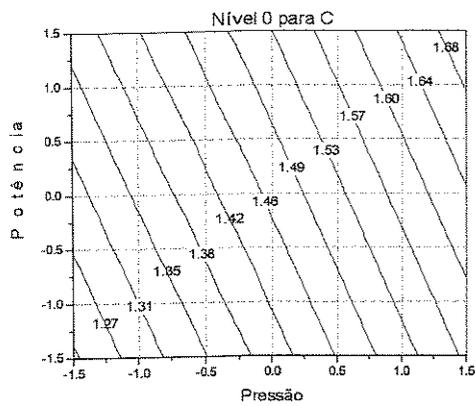
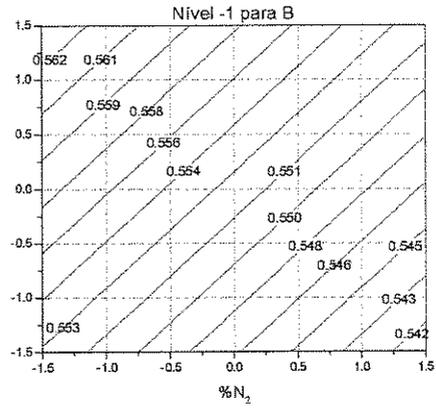
Recozimento a 825°C com capa

Fator de Idealidade

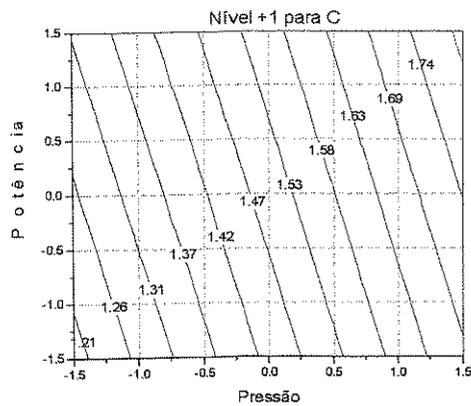
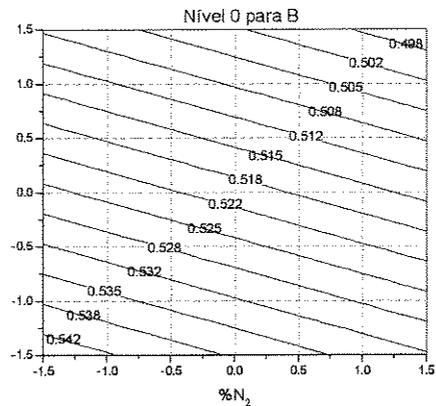
Altura de Barreira (eV)



Aumento da % N₂



Aumento da % N₂



Aumento da % N₂

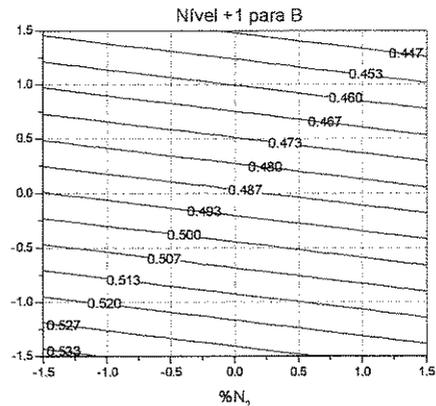


Figura 2.7.11 - Superfícies de resposta para as amostras recozidas a 825°C com capa

2.7.4 – Conclusões

Os diodos Schottky feitos com filmes de WN mostraram-se estáveis aos recozimentos comparados com os diodos feitos com filmes de W. As análises dos efeitos dos fatores mostraram que as interações de maior ordem são mais relevantes. Este comportamento reflete a não linearidade das propriedades dos filmes obtidos por sputtering. Os modelos de baixa ordem se ajustam bem aos dados experimentais.

2.8 - Passivação da superfície do GaAs

Os diodos que foram submetidos ao tratamento de passivação, após a limpeza orgânica, recebem o tratamento de plasma ECR de H₂ e/ou N₂. A tabela 2.8.1 abaixo mostra como é feita a sequência de tratamentos e os respectivos tempos de duração. Após o tratamento de passivação, as amostras são introduzidas na câmara de sputtering sem a imersão em HCl, em nenhum momento, antes ou depois do tratamento.

Tabela 2.8.1 – Sequência de tratamentos por plasma.

Des.	Tratamento	
H	H ₂ /1min.	
N		N ₂ /5min.
HN	H ₂ /1min.	N ₂ /5min.

O estudo de passivação de superfícies é baseado nos seguintes objetivos e hipóteses:

a - A estabilidade térmica dos diodos Schottky será melhorada se a superfície do GaAs apresentar ligações químicas estáveis que podem reduzir a evaporação do As do substrato. Este tipo de superfície pode ser obtida por processos de passivação por plasma^[18]. Neste trabalho utilizamos plasma tipo ECR de Nitrogênio e/ou Hidrogênio para reduzir as cargas de superfície geradas pelo óxido nativo ou pelas ligações insaturadas (*dangling bonds*). O tratamento por plasma de Hidrogênio é capaz de remover o óxido nativo da superfície. A nitreção da superfície por plasma de Nitrogênio forma um composto ultra fino que pode reduzir a perda incongruente

de As da superfície e minimizar as ligações insaturadas presentes. Plasmas tipo ECR tem sido utilizados para deposição tipo CVD à baixa pressão, baixa temperatura e pouca danificação da superfície, promovendo boa passivação^[32]. Estes tipos de plasma possuem alto grau de ionização das moléculas do gás. A influência do tratamento por plasma é o assunto desta parte do trabalho.

b - Após a obtenção de uma superfície passivada, os filmes de WN são depositados. Estes filmes possuem uma quantidade de Nitrogênio dissolvida que ocupa lugar entre os contornos de grão, reduzindo a evaporação do As quando submetido ao tratamento térmico.

c - Para reduzir ainda mais a perda de As da superfície, depositamos uma capa de SiN por ECR-CVD nas condições descritas em 2.5. Estes filmes têm apresentado baixa tensão (*stress*), baixa incorporação de Hidrogênio e boa uniformidade^[30]. Estes filmes de alta qualidade contribuem para a minimização da densidade de estados na superfície do GaAs.

Os diodos Schottky foram preparados de acordo com a seção 2.6 com os substratos n^+ com as pequenas modificações já apresentadas. Após o tratamento por ECR os substratos são imediatamente carregados na câmara de sputtering sem a imersão em HCl. As condições do plasma ECR são: pressão de 1 mTorr (3 mTorr), potência de micro-ondas de 500 W, potência de RF de 1 W (20 W), fluxo de 10 sccm (20 sccm), temperatura ambiente e tempos de plasma de 1 min. (5 min.) para os tratamentos de Hidrogênio e (Nitrogênio).

Os filmes de WN foram depositados sobre substratos n^+ nas condições da amostra (1): 200W, 1×10^{-2} mbar e 6,5% de N_2 .

2.8.1 - Resultados

A figura 2.8.1 mostra os resultados para o fator de idealidade dos diodos de W e WN com e sem o tratamento de passivação. Podemos ver que os diodos de WN/GaAs submetidos ao tratamento são mais estáveis termicamente que os de W/GaAs. O plasma de H_2 pode remover o óxido nativo da superfície e o plasma de N_2 promove a passivação. As amostras tratadas com plasma de N_2 somente, resultaram em diodos ruins com comportamentos ôhmicos. Isto é uma evidência da necessidade de se remover o óxido nativo da superfície.

Os diodos com melhor estabilidade térmica foram conseguidos com os tratamentos em H_2 por 1 minuto e em H_2 , 1 minuto, seguido por N_2 , 5 minutos. O uso da capa de SiN ajudou na estabilidade térmica dos dispositivos.

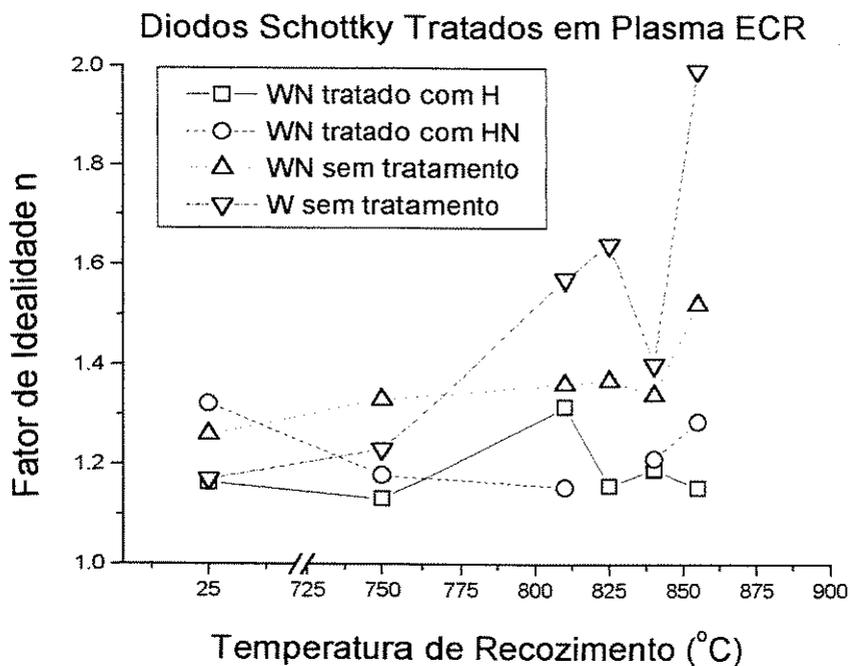


Figura 2.8.1 - Fator de idealidade para os diodos tratados por plasma ECR

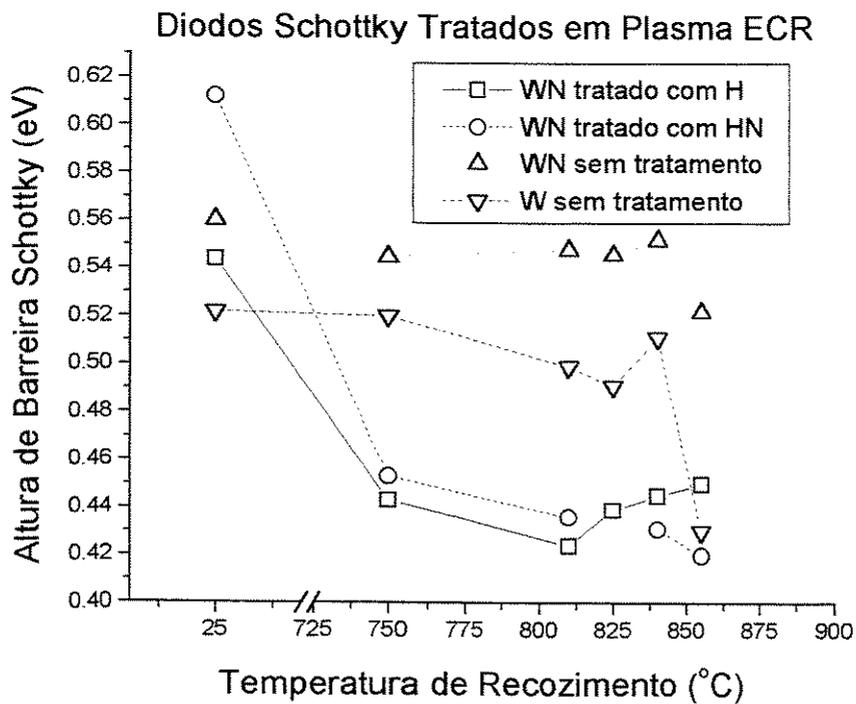


Figura 2.8.2 - Altura de barreira Schottky para os diodos tratados por plasma ECR

Os resultados para altura de barreira Schottky destes diodos se encontram na figura 2.8.2. Podemos ver que a barreira foi reduzida para as amostras tratadas por plasma. Isto mostra que a superfície do semicondutor foi alterada devido ao tratamento.

O tratamento de plasma colocou Hidrogênio e/ou Nitrogênio na superfície e após a etapa de sinterização em 750°C um novo composto da superfície foi formado, reduzindo a barreira Schottky.

Infelizmente, o tratamento de passivação melhora o fator de idealidade mas reduz a barreira Schottky.

2.8.2 - Conclusões

O tratamento de passivação da superfície com plasma se mostrou eficaz na melhora da estabilidade térmica dos diodos Schottky. O tratamento da interface é uma etapa importante na fabricação de dispositivos MESFET. A etapa de deposição de metal é crucial para o bom desempenho dos dispositivos.

Como sugestão para a continuação deste estudo de passivação de superfícies propomos:

- Estudar diferentes potências de plasma ECR em tempos diferentes de processo. Encontrar um processo ótimo que nos dê o melhor comprometimento entre os resultados do fator de idealidade e da altura de barreira(maior barreira e menor fator de idealidade).
- Estudar a influência do tratamento de passivação com substratos de diferentes dopagens;
- Estudar o processo de passivação em dispositivos implantados, pois a implantação pode gerar defeitos na superfície e degradar ainda mais os contatos, e;
- Uso de medidas C-V para determinar se a densidade de portadores na interface metal semicondutor esta sendo afetada pelo tratamento por plasma.

2.9 - Caracterização de Diodos Schottky WN/GaAs e Análise dos Resultados - Segunda Série

Após a caracterização da primeira série de experimentos vamos planejar uma segunda

série para checar os limites do modelo ajustado. Vamos escolher pontos limites do nosso modelo para a porcentagem de N₂, com concentrações de 13.5% na mistura com Argônio. Para esta série escolhemos duas condições com potências diferentes e uma de pressão, 3.5x10⁻² mbar. Estas condições são mostradas na tabela 2.9.1

Tabela 2.9.1 – Condições de deposição da segunda série de experimentos.

Cod.	Potência/Fator	Pressão/Fator	%N ₂ /Fator
abc+	450/1.5	3.5x10 ⁻² mbar/1.5	13.5/1.5
bc+	200/-1	3.5x10 ⁻² mbar/1.5	13.5/1.5

A escolha destes valores para os fatores tem como objetivo testar a validade do modelo ajustado para valores maiores que os usados na primeira série e observar se existe algum comportamento anômalo nestas condições de deposição dos filmes.

As respostas previstas para o fator de idealidade e altura de barreira Schottky segundo os modelos ajustados para as amostras sem recozimento e com recozimento a 825^oC de temperatura são mostrados na tabela 2.9.2 que também têm os valores experimentais para as respostas. Podemos ver que a amostra abc+ deve ter fator de idealidade baixo e a amostra bc+ altura de barreira alta.

Tabela 2.9.2 - Previsão segundo o modelo ajustado para a segunda série

Cod.	Sem recozimento				Recozimento 825 ^o C			
	n		φ _b		n		φ _b	
	modelo	medido	modelo	medido	modelo	medido	Modelo	medido
abc+	1.238	1.322	0.594	0.571	1.282	1.399	0.462	0.521
bc+	1.330	1.286	0.512	0.557	1.470	1.692	0.581	0.458

2.9.1 - Resultados

As figuras 2.9.1 e 2.9.2 mostram o comportamento das respostas para o fator de idealidade e altura de barreira respectivamente. Neste gráfico ainda são mostrados, para efeitos de comparação, o diodo de referência de W/GaAs e duas outras condições, (1) e ac.

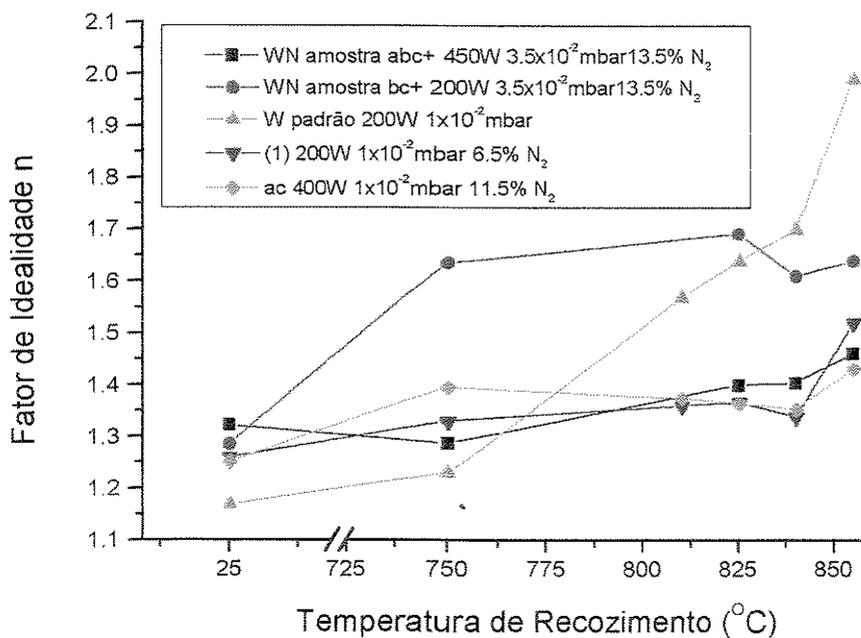


Figura 2.9.1 - Fator de idealidade para as amostras da segunda série.

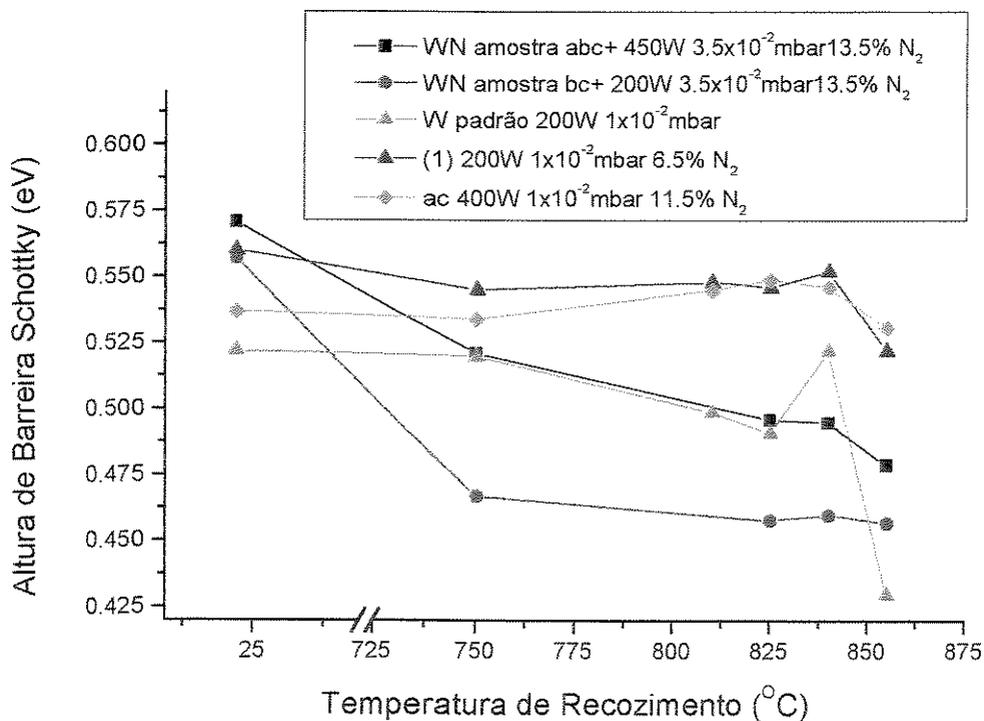


Figura 2.9.2 - Resposta para altura da barreira para segunda série.

Para as amostras sem tratamento térmico observamos uma boa aproximação dos modelos ajustado para ambas as repostas. Para as amostras recozidas à 825°C as predições dos modelos estão completamente fora. A altura de Barreira Schottky para a amostra bc+ está muito abaixo do esperado. Estes resultados mostram que o modelo ajustado para a temperatura de 825°C não é válido para maiores porcentagens de N₂.

Em geral, a amostra abc+ teve comportamento semelhante às outras amostras de WN que são mostradas no mesmo gráfico.

2.9.2 - Conclusões

A porcentagem de Nitrogênio é importante nos processos de deposição de filmes de WN sendo responsável pela estabilidade térmica dos diodos.

Em geral o efeito dos fatores sobre o comportamento das repostas é previsível dentro dos limites dos experimentos(-1 e +1). Para os valores dos fatores em intervalos fora do planejamento de experimentos as repostas não correspondem mais.

2.10 - Uso do AlN como Capa para Recozimento dos Diodos Schottky

Os filmes de AlN também foram testados como capa para recozimento de diodos Schottky. O processo normal usa filmes de SiN depositados por ECR/CVD e tem pequena incorporação de Hidrogênio e baixa tensão (*stress*). Os filmes de AlN por outro lado são livres completamente de Hidrogênio e podem ser menos permeáveis para a perda do As que os de SiN. Outra vantagem é o coeficiente de expansão térmica do AlN muito mais próximo do GaAs que o SiN.

O filme usado como capa para nos diodos Schottky é depositado por sputtering nas condições: 300W, 5×10^{-2} mbar e 6.5% de N₂. Este filme foi escolhido por resultar em capacitores MIS com baixa densidade de cargas e índice de refração próximo ao do AlN estequiométrico. No capítulo 4 caracterizamos os filmes de AlN com diferentes técnicas e a análise de RBS mostrou que a composição deste filme é 1:0.8(Al:N).

Fabricamos duas séries de diodos diferentes, uma com filme de W e outra com filme de WN nas condições da amostra (1), 200W, 1×10^{-2} mbar e 6,5% de N₂. Estes diodos são recozidos nas temperaturas de 825, 840 e 855°C por RTA.

2.10.1 – Resultados

Os resultados para os diodos Schottky caracterizados quanto ao fator de idealidade e altura de barreira são mostrados na figura 2.10.1 e 2.10.2 pela temperatura de recozimento respectivamente. São mostrados junto nesta figura os diodos fabricados com os mesmos filmes de W e WN sem capa e os que foram encapsulados com SiN.

A capa de AlN melhorou as características dos diodos de W/GaAs, tornando-os estáveis termicamente. Os resultados do fator de idealidade para os diodos com capa de AlN comparados com os com capa de SiN são um pouco piores. Já para a altura de barreira, os resultados são semelhantes para ambas as capas. Para os filmes de WN, a capa de AlN melhorou a estabilidade térmica dos dispositivos comparável com os diodos encapsulados com SiN.

Dos resultados de estabilidade térmica dos diodos encapsulados com Nitreto de Alumínio podemos concluir que estes filmes podem substituir o Nitreto de Silício para aplicações de capa para diodos Schottky. Como possível continuação e complementação deste trabalho podemos sugerir o uso de diferentes filmes de AlN com composições de índices de refração diferentes. Podemos também usar filmes de capa com multicamadas de SiN e AlN para termos o melhor de cada um dos filmes. Outras questões interessantes que podemos analisar é o coeficiente de difusão do Arsênico pelos filmes de AlN e SiN.

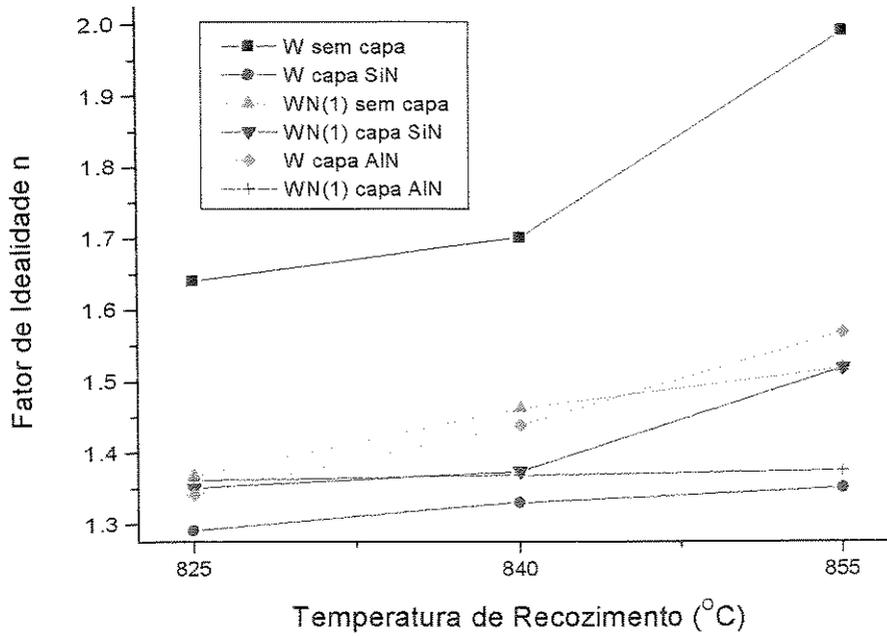


Figura 2.10.1 – Resposta do fator de idealidade para diferentes capas.

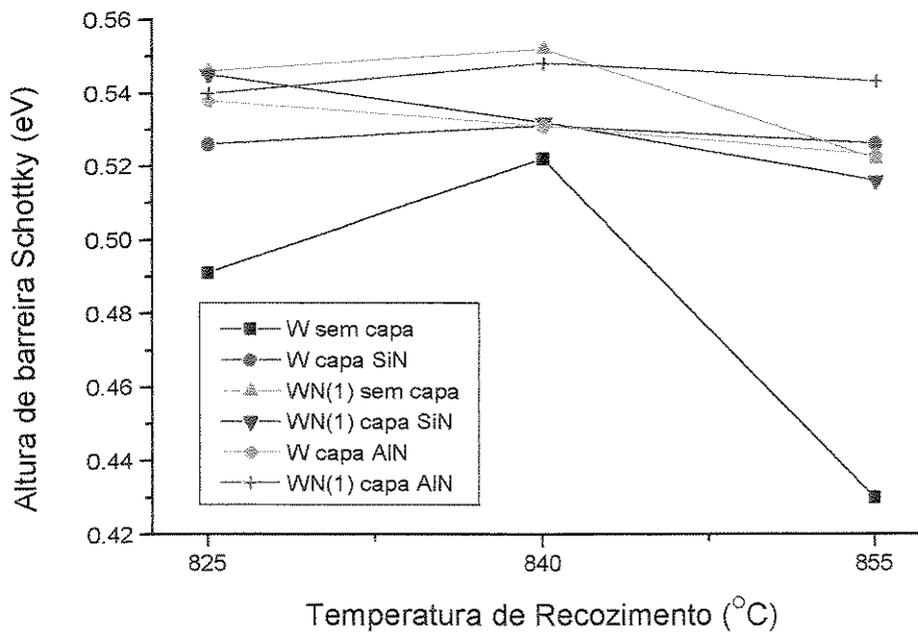


Figura 2.10.2 - Altura de barreira para diodos encapsulados com diferentes materiais.

2.11 – Conclusões

A partir de diferentes filmes de Nitreto de Tungstênio fabricamos diodos Schottky que apresentaram boa estabilidade térmica. Estes filmes são adequados para a fabricação de transistores MESFET auto alinhados. Através do planejamento de experimentos e análise dos efeitos dos fatores criamos modelos matemáticos que explicam o comportamento das respostas para o fator de idealidade e altura de barreira Schottky. Nestes modelos vemos que a porcentagem de Nitrogênio usada influencia de um modo geral em aumentar a altura de barreira e o fator de idealidade.

O encapsulamento dos diodos por filmes de AlN ou SiN melhorou a estabilidade térmica dos diodos de W/GaAs. Para os diodos de WN/GaAs as mudanças não foram tão grandes, podendo os filmes de WN serem usados sem capa para a fabricação de transistores.

Os próximos passos deste trabalho são a fabricação de transistores MESFET auto alinhados com porta de WN.

3 - Tecnologia de Filmes Finos de Nitreto de Alumínio

3.1 - Introdução

Os nitretos do grupo III-V têm atraído muita atenção ultimamente devido às suas propriedades físicas que os tornam viáveis para aplicações em dispositivos ópticos que operam com comprimentos de onda desde o azul até o ultra violeta. Estes nitretos, o GaN, o AlN e o InN junto com seus compostos ternários, como AlGaIn, InGaIn, possuem largura de banda proibida (*band gap*), desde 1,9 eV para o InN, 3,4 eV para o GaN, até 6,2 eV para o AlN, e valores intermediários para os compostos ternários^[33].

O nitreto de Gálio, um semiconductor de *band gap* direto, normalmente é obtido por processos tipo CVD, MOVPE ou MBE que requerem alta temperatura para a epitaxia. O GaN possui alta estabilidade química e térmica e normalmente é do tipo n com concentrações por volta de $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, sendo muito difícil a dopagem tipo p^[33]. Este problema de dopagem acontece devido à incorporação de Oxigênio e Silício, não intencional durante o crescimento, formando centros doadores^[34]. Outras propriedades do Oxigênio, como a formação de centros DX, explicam esta dopagem n não esperada. As dopagens tipo p podem ser obtidas com a incorporação de Magnésio sendo sua solubilidade um fator limitante para altas concentrações de lacunas.

O nitreto de Índio não teve muita atenção até o momento, basicamente pelo seu relativo pequeno *band gap* comparado com os outros nitretos do grupo III-V que corresponde à uma larga faixa do espectro, e também devida a falta de aplicações na microeletrônica. Não possui estabilidade térmica, se degradando a partir de 500°C e pouco é sabido a respeito de sua resistência química^[33]. O composto sob alta pressão, 60kBar, se mostra estável até 700°C^[35]. A temperatura de Debye medida para o InN neste caso foi de 660K.

O nitreto de Alumínio possui propriedades físicas e químicas que o tornam atraente à tecnologia de circuitos integrados em Silício e compostos III-V. O AlN é um material com alta dureza, alta condutividade térmica e resistência à alta temperatura, resiste à hidróxidos e bases e ainda possui um coeficiente de expansão térmica próximo ao do Silício e do GaAs, tornando-o atrativo como material de encapsulamento.

Suas propriedades piezoelétricas o tornam um composto promissor para fabricação de dispositivos SAW(Surface Acoustic Wave) que tem larga utilização em sistemas de comunicação nos filtros de passagem de sinal. A alta constante piezoelétrica proporciona o seu uso em frequências entre 900MHz à 3 GHz. É um semiconductor de *band gap* largo, estrutura cristalina tipo *wurzita*, que é compatível com os outros nitretos do grupo III-V mencionados acima, tornando-o interessante na fabricação de dispositivos optoeletrônicos na faixa do UV. Devido ao seu *band gap*, pode ser usado também como material de isolamento de compostos como GaAs ou InP.

O nitreto de Alumínio ainda é um material extremamente compatível com a tecnologia CMOS e compostos III-V de acordo com suas propriedades físicas e modos de deposição.

Existe uma infinidade de modos de se obter o filme de AlN, tanto por epitaxia como por deposição. A tabela 3.1 abaixo traz algumas propriedades físicas dos nitretos do grupo III-V, o SiN e o GaAs.

Tabela 3.1 - Comparação das características dos materiais.

	GaN	InN	AlN	GaAs	Si ₃ N ₄
Band Gap(eV)	3.39	1.89	6.2	1.424	~5
Índice de refração	2.33	2.9	2.15	-	2.05
Constante dielétrica	8.9	-	8.5	13.1	7.5
Coef. Expansão térm.(K ⁻¹)	3.17x10 ⁻⁶	-	5.3x10 ⁻⁶	6.86x10 ⁻⁶	~3x10 ⁻⁶

3.1.1 - Resenha Bibliográfica

Vários trabalhos demonstraram a possibilidade de epitaxia do AlN por MBE^[36] sobre substratos de SiC. Estruturas MIS tipo metal/AlN/SiC apresentaram densidade de cargas de 1x10¹¹cm⁻². Também foram fabricados diodos crescidos por MBE de AlGaIn/GaN e super redes de AlN/GaN^[37].

Transistores de efeito de campo em Silício usando AlN como isolante de porta crescido epitaxialmente por MBE^[38], já foram obtidos com baixas densidades de carga, por volta de 8x10¹¹cm⁻², e transcondutância de 6ms/mm. Um fato interessante neste trabalho é o uso de uma

fonte tipo plasma ECR para o feixe de íons de Nitrogênio. Desta maneira, consegue-se um feixe de alta densidade de energia. Em um outro trabalho^[39] foi utilizado apenas um fonte de plasma RF para ionizar o N₂, conseguindo-se maiores taxas de deposição e melhores camadas de GaN, AlN e AlGaIn sobre substratos de Safira. Para o caso do GaN, foi obtido uma largura de pico na difração de raios-x para FWHM(*Full Width at Half Maximum*) de apenas 9 minutos de grau, que era a metade do valor para estas camadas feitas por outros métodos.

O método de sputtering é o mais comumente utilizado e mais simples para a obtenção de filmes finos de AlN. As técnicas de deposição variam um pouco de trabalho para trabalho, alguns conseguem melhor grau de cristalinidade aquecendo o substrato, outros usam um ambiente de N₂ em baixa pressão. Os filmes são obtidos tanto por sputtering DC como por RF.

Nos primeiros trabalhos publicados sobre filmes de AlN obtidos por sputtering DC^[40] foi mostrado uma resistência à ácidos como HCl e taxas de decapagem em H₃PO₄ de algumas dezenas de Ângstrons por segundo. O índice de refração obtido foi de 1,70 a 1,90 e as curvas C-V apresentaram alta histerese e densidade de cargas. Outro trabalho^[41] mostra o índice de refração do AlN_x variando de 1,88 a 2,31 para frações de x de 0,83 à 1,10. Para o filme estequiométrico foi conseguido um índice de 2,28, bem próximo do comumente publicado.

A maioria dos trabalhos publicados sobre deposição de filmes finos de AlN usa a técnica de RF sputtering. As propriedades físicas destes filmes são iguais ou superiores aos obtidos por MBE ou DC *Sputtering*.

Os primeiros trabalhos que obtiveram o AlN com alto grau de cristalinidade por sputtering RF, comparável ao que se obteria por epitaxia, usavam 90% de N₂ misturado ao Ar, 15mTorr($\sim 2 \times 10^{-2}$ mbar), 100 Watts de potência de RF e o substrato de Silício era aquecido a 500°C^[42]. Outro trabalho que obteve o AlN por RF sputtering mas sem aquecimento, utilizou pressões da ordem de 3×10^{-2} a 6×10^{-1} Pa (3×10^{-4} a 6×10^{-3} mbar) obtendo filmes com índices de refração de 1,90 a 2,13^[43]. Aparentemente os filmes continham pouco Alumínio devido à alta pressão de N₂ usada e alto grau de cristalinidade.

Em alguns estudos sobre a influência da quantidade de N₂ incorporada nos filmes obtidos por RF sputtering foi observado que em algumas faixas de pressão, de 8 a 9×10^{-3} mbar com um fluxo de 3 sccm de N₂, a estequiometria do filme independia da concentração do N₂ na mistura

usada^[44]. Estes filmes mostraram orientação cristalográfica(eixo-c) paralela à superfície podendo ser usados em dispositivos SAW.

Outro trabalho que analisou a quantidade de N₂ incorporado ao filme depositado por sputtering RF, mantendo o substrato aquecido à temperaturas de tipicamente 400°C e altas pressões por volta de 3mTorr($\sim 4 \times 10^{-3}$ mbar) mostrou fraca orientação cristalográfica na direção paralela à superfície^[45].

Outros autores^[46-47] obtiveram filmes de alta orientação cristalina sem utilizar o aquecimento do substrato por meio de sputtering RF mostrando que o aquecimento do substrato não é uma condição necessária para a obtenção de filmes cristalinos.

Trabalhos mais recentes^[48] ligaram a orientação cristalográfica às condições de deposição. Mostram que os filmes tem orientação no eixo-c para pressões abaixo de 0,09 Pa(9×10^{-4} mbar). Se a potência de RF for aumentada, os filmes se tornam completamente amorfos.

A energia dos íons incidentes durante o processo de deposição por sputtering DC e RF de baixa frequência(35kHz), ambos magnetron, foi medida para pressões por volta de 9mTorr^[49] ($\sim 2 \times 10^{-2}$ mbar). A taxa de deposição média e a energia dos íons incidentes foi de 0,82 nm/s e 20,0 eV/átomo para o caso DC e 0,70 nm/s e 32,8 eV/átomo para o caso RF. A densidade de íons no plasma RF foi de $6,4 \times 10^{10}$ cm⁻³, 60% maior que a do plasma DC.

Estudos feitos tentando relacionar a influência da presença de Hidrogênio na estrutura de filmes de AlN depositados por sputtering DC Magnetron sobre substratos de vidro^[50] mostraram uma dependência da orientação cristalina com a porcentagem de Hidrogênio. Os filmes depositados em ambientes de Nitrogênio apenas apresentaram o eixo cristalino perpendicular à superfície, enquanto que em uma mistura de Hidrogênio e Nitrogênio este eixo se tornou paralelo à superfície.

Os filmes de AlN e AlSiN podem também ser usados como camada protetora em aplicações magneto ópticas^[51]. Filmes depositados por sputtering RF magnetron foram analisados e ajustados para terem alta transmissividade e índice de refração (por volta de 2.20) visando uma melhoria no efeito magneto-óptico Kerr de filmes de TbFeCo.

Outras aplicações como camada protetora de filmes fotocondutores orgânicos(OPC, Organic Photoconductor) foram estudadas buscando melhorar a rigidez e as propriedades elétricas

destes materiais^[52]. O aumento da rigidez dos filmes de OPC com a camada protetora de AlN em relação aos filmes sem a camada foi de 63%^[52].

Aplicações como SAW ou ressoadores acústicos precisam de filmes com alto grau de cristalinidade^[53] e podem ser obtidos por sputtering DC magnetron. Estes filmes foram depositados em 125-150°C com espessuras de aproximadamente 1 microm. A caracterização por raios-x mostrou um largura de banda para *Rocking Curves* de 2.3 graus, indicando um material com relativo alto grau de orientação. Estes filmes são depositados com *stress* tensionado por volta de 300 a 600 MPa.

O AlN foi usado também como capa de proteção da superfície do GaAs contra ataques químicos e passivador da superfície^[54]. Com um equipamento tipo sputtering DC magnetron, foi conseguida uma uniformidade de 1% da espessura em substratos de 4 polegadas de diâmetro. Estes filmes se mostraram quimicamente resistentes ao HF.

Outro método para obtenção de isolantes de alta qualidade para fabricação de dispositivos MIS é a oxidação térmica de filmes de AlN para a obtenção de AlON^[55-56]. As amostras são preparadas pela deposição de AlN na superfície de substratos de Silício por sputtering magnetron de ultra alto vácuo e seguida de oxidação térmica em 1100°C por duas horas gerando uma camada SiO₂/AlON. No primeiro trabalho^[55], foram fabricados capacitores MIS com estes filmes, caracterizados por medidas CV que apresentaram uma densidade de cargas na interface de $1.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. No segundo trabalho^[56] foi variada a temperatura e o tempo de oxidação obtendo-se uma densidade de cargas de $5.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ e V_{fb} de -1.67V com a constante dielétrica de 10.

Outros métodos de deposição de AlN, usando laser pulsado, resultaram em filmes de alta orientação cristalina quando o substrato de Si era aquecido a 675°C^[57]. As análises de FTIR(*Fourier Transformed Infra Red*) identificaram um forte pico de absorção em 665 cm^{-1} identificado como o modo transversal óptico do AlN.

Análises de SIMS(*Secondary Ion Mass Spectroscopy*) e HRTEM(*High Resolution Tuneling Electron Microscope*) de contatos de Ti/Al e Pd/Al com camadas de n-GaN mostram a formação de uma pequena camada de AlN(2-3nm) formada após o recozimento de 600°C por 15 segundos^[58]. Esta pequena camada de AlN diminuiu a barreira do contato Ti/Al-GaN devido à redução do potencial melhorando o contato ôhmico.

Em outro trabalho, a técnica SIMS foi usada para se observar a difusão do Ti no AlN após tratamentos térmicos de 450°C até 850°C por 1 até 4 horas^[59]. Estas análises mostraram que o Ti começa a reagir com a superfície do AlN a partir de 650°C. Os produtos desta reação são basicamente TiN e compostos ternários de Ti-Al-N.

Análises Auger e XPS(*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) de filmes de AlN obtidos por sputtering RF identificaram alta contaminação com Oxigênio^[60] dependente da pressão base da câmara.

Várias autores se preocuparam em analisar os fônons ópticos do AlN por espectroscopia Raman ou FTIR. Para esta análise é necessário que os filmes apresentem alto grau de pureza e livres de Oxigênio, que causa um efeito de transladar os picos de absorção levando a interpretação errada dos resultados.

O primeiro trabalho mais detalhado sobre fônons no AlN encontrou os picos de absorção em 303, 426, 514, 614, 663 e 831(+3%) cm^{-1} em filmes cristalinos^[61]. O pico de 303 e o de 633 cm^{-1} transladaram para 288 e 650 cm^{-1} em filmes amorfos. Ainda foram relacionados os picos por volta de 800 e 610 cm^{-1} com os modos E1(LO) e E2(TO) respectivamente.

Trabalhos posteriores relacionaram as medidas obtidas por FTIR dos filmes sobre diferentes substratos com modelos baseados em osciladores de Lorentz^[62]. Os picos assinalados para E1(TO) e A1(LO) foram de 656.5 e 894.5 cm^{-1} respectivamente.

Cálculos sobre o espectro do GaN e do AlN a partir de modelos baseados na dinâmica da rede e comparados com experimentos(espectros Raman) mostraram boa concordância^[63-64]. Para os picos E1(TO), E1(LO) e A1(LO) foram obtidos pelos cálculos os valores de 670.8, 912 e 890 cm^{-1} . A partir destes dados foram mapeadas também as curvas de dispersão dos fônons.

Em um último trabalho, utilizando-se princípios fundamentais e uma compilação de todos os dados obtidos na literatura, foram calculados com precisão os picos de absorção para o BN, AlN e o GaN^[65]. Para os fônons A1(TO) e E1(TO) foram obtidos 612 e 679 cm^{-1} . Neste trabalho ainda foram calculadas as constantes piezoelétricas e para o AlN foram obtidos, para a estrutura de blenda de Zinco, o valor(e_{14}) de 0.59C/m² e para a estrutura tipo wurzita os valores(e_{33} e e_{31}) de 1.29 e -0.38 C/m² respectivamente.

O AlN ainda pode ser usado como capa no tratamento térmico de amostras implantadas de GaAs, evitando a evaporação do Arsênio da superfície. A vantagem de usar o AlN ao invés do

processo padrão com SiN está no coeficiente de expansão térmica do AlN que é mais próximo do GaAs que é o do SiN, não gerando fendas, *stress* ou bolhas durante o tratamento térmico. O uso do AlN como capa para implantação iônica foi avaliado em substratos de SiC (Carbeto de Silício) para vários tipos de íons implantados^[66]. Entretanto, os resultados obtidos para a ativação desses dopantes com a capa, comparados com os sem capa, não foram melhores.

3.1.2 - Objetivos

Neste trabalho temos o objetivo de usar o AlN como isolante de porta de transistores MISFET, capa protetora para tratamentos térmicos de diodos Schottky e também como capa de implantação iônica. Para caracterizar o AlN como dielétrico de porta, foram analisados diodos MIS em Si por medidas C-V (capacitância-tensão) para a determinação da constante dielétrica e da densidade de cargas no filme. Por elipsometria foram medidas a espessura e o índice de refração. Algumas amostras foram analisadas por FTIR, observando-se os picos de absorção nas frequências para o AlN como referenciado acima.

O uso como capa protetora de diodos Schottky já foi discutido da seção 2.10.

3.2 - Caracterização de Filmes Finos de AlN

Os filmes de AlN foram caracterizados por elipsometria para medir o índice de refração e espessura, por FTIR para identificar a presença de ligações Al-N e possíveis contaminações e por medidas C-V de capacitores MIS fabricados sobre substratos de Si para medir a constante dielétrica, densidade de cargas na interface e tensão de ruptura. Os filmes foram depositados seguindo um planejamento de experimentos como demonstrado na seção 3.4.

Os filmes de AlN são depositados no equipamento de sputtering DC magnetron, modelo E306 da marca Edwards, a partir de uma alvo de Alumínio em ambiente de Nitrogênio. O alvo, da marca SERAC, possui pureza de 99.999% e tem 4 polegadas de diâmetro. Os gases, Ar e N₂, tem pureza típica de 99.9999%.

3.2.1 Resultados para o Índice de Refração e Espessura

As medidas de elipsometria foram feitas no equipamento do LSI/USP com os comprimentos de onda de 4050, 6328 e 8300 cm^{-1} em 45° de incidência. As deposições foram feitas segundo um planejamento de experimentos. Como fatores temos; A - Potência do plasma, B - Pressão de processo e C - Porcentagem de N_2 . Os níveis altos e baixos escolhidos são: 200 e 300 Watts para A, 1×10^{-2} e 5×10^{-2} mbar para B e 6.5% e 11.5% para C. Neste caso ainda faremos os pontos centrais (0), 250 Watts, 3×10^{-2} mbar e 9% de N_2 , para verificação do erro experimental.

Os experimentos e as respostas para o planejamento fatorial são apresentados na tabela 3.2.1. O índice de refração do AlN estequiométrico é por volta de 2.15 ± 0.10 ^[33]. A análise dos efeitos dos fatores do índice de refração é mostrada na tabela 3.2.2. Esperamos que filmes ricos em Alumínio tenham índices de refração menores^[41], portanto os efeitos dos fatores A e C devem ser positivo e negativo respectivamente. A análise dos efeitos dos fatores nos confirma este comportamento. Os fatores de maior relevância são: B, ABC, BC, A e AC.

Tabela 3.2.1 - Resultados para o índice de refração para as amostras de AlN

Núm.	designador	Potência(W)	Pressão(mbar)	%N2	Taxa deposição(nm/min)	n
1	(1)	200	1E-2	6.5	15.0	2.38
2	a	300	1E-2	6.5	7.3	2.10
3	b	200	5E-2	6.5	14.0	1.67
4	ab	300	5E-2	6.5	17.5	2.09
5	c	200	1E-2	11.5	5.8	2.23
6	ac	300	1E-2	11.5	17.7	2.83
7	bc	200	5E-2	11.5	8.7	1.55
8	abc	300	5E-2	11.5	16.5	1.57
9	(0)	250	3E-2	9	20.1	1.95
10	(0)	250	3E-2	9	25.2	1.99

Tabela 3.2.2 - Resumo da análise dos efeitos dos fatores

Resposta: Índice de Refração			
Efeitos		Soma dos Quadrados	
A	0.187	SS _A	0.069
B	-0.666	SS _B	0.887
C	-0.010	SS _C	0.001
AB	0.295	SS _{AB}	0.174
BC	-0.306	SS _{BC}	0.187
AC	0.120	SS _{AC}	0.028
ABC	-0.321	SS _{ABC}	0.206
Total		SS _{Total}	1.378
Erro		SS _E	0.173

A função ajustada aos dados experimentais para o índice de refração fica:

$$n = 2.052 - 0.333B - .160ABC - 0.153BC - 0.095A$$

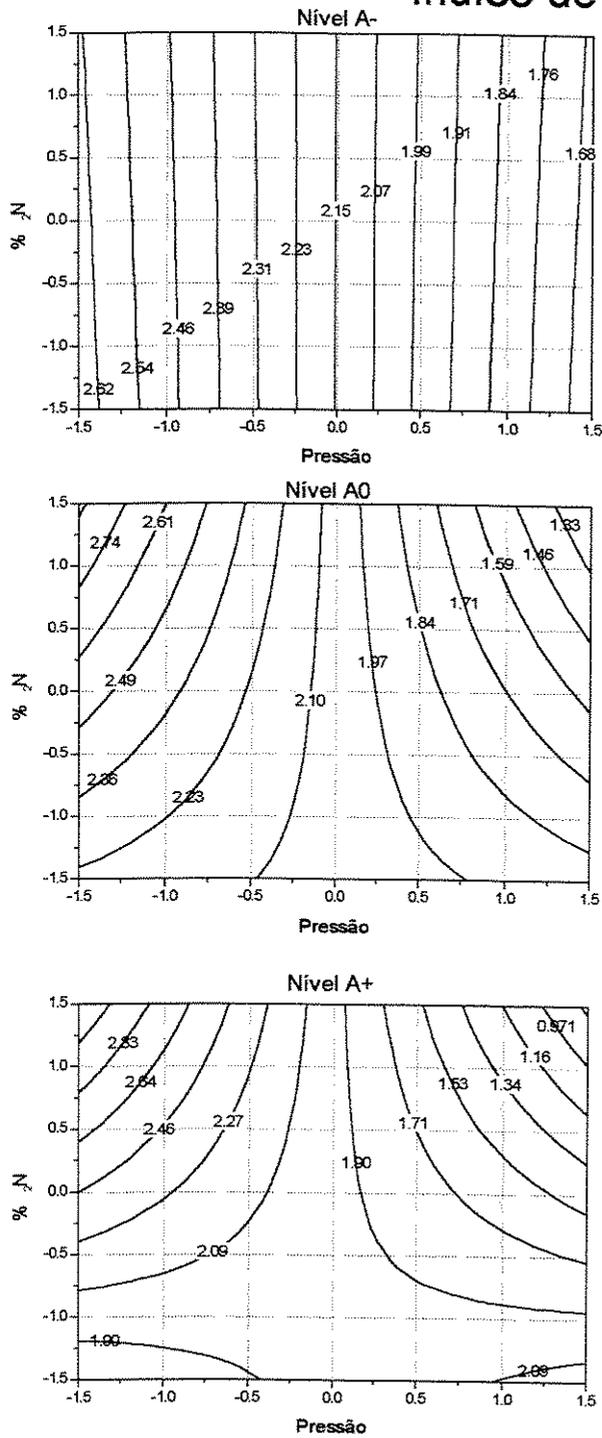
A figura 3.2.1 mostra as superfícies de resposta para o índice de refração obtidas a partir da função ajustada que explica 97% da variação encontrada ($R^2=0.97$).

Os índices de refração dos filmes variaram em torno do esperado para o AlN estequiométrico. Estes resultados mostram que filmes de AlN podem ser depositados em misturas de Ar com N₂. Veremos na análise de RBS que a composição dos filmes está próxima da estequiométrica.

O erro encontrado no experimento pelos pontos centrais tem influência nos efeitos dos fatores na ordem de 10⁻² e a soma do quadrado dos erros é menor que as dos efeitos, significando que as fontes de variação arbitrárias foram minimizadas.

As taxas de deposição estão compatíveis com o processo de deposição do WN. O esperado era no máximo 2 vezes menos devido ao rendimento de sputtering do W ser o dobro do Al.

Índice de Refração para AIN



A u m e n t o d a P o t ê n c i a

Figura 3.2.1 - Superfícies de resposta para o índice de refração

3.2.2 - Fabricação e Caracterização de Capacitores MIS

Foram feitos capacitores MIS com os filmes obtidos pelo planejamento fatorial. A densidade de cargas na interface e a constante dielétrica são obtidas por medidas C-V de capacitores MIS feitos com os filmes.

O processo de fabricação dos capacitores MIS difere um pouco do de fabricação dos diodos Schottky, (seção 2.6). Os capacitores foram fabricados segundo o seguinte processo:

1 - Os substratos de Si tipo *p*, (100), resistividade $10\Omega/\square$, foram clivados e submetidos à limpeza RCA^[1], seguido de imersão em Buffer HF(Transene uso comercial) durante 1 minuto;

2 - As amostras são carregadas no sputtering para a deposição de filmes de pelo menos 100 nm de espessura conforme o planejamento fatorial que foi usado para medir o índice de refração;

3 - Eletrodos de Alumínio são evaporados por feixe de elétrons(E-Beam) sobre a superfície e a parte de trás das amostras. Os eletrodos de porta são feitos pelo processo de *lift-off*;

4 - As amostras são submetidas a recozimentos para síntese em gás verde($H_2:N_2=4\%:96\%$) em $420^\circ C$ por turnos de 5 minutos, intercalados com medidas C-V. Calculamos a densidade de cargas e a constante dielétrica a cada turno de recozimento.

As densidades de carga são calculadas de acordo com um método recursivo mostrado no anexo 3 e a constante dielétrica é calculada a partir da capacitância máxima. A figura 3.2.2 mostra as curvas C-V típicas para algumas amostras. As regiões de acumulação, depleção e inversão estão presentes sem muita histerese e sem depleção profunda.

A figura 3.2.3 mostra a densidade de cargas e a constante dielétrica para os melhores filmes pelo tempo de recozimento. Os valores para todos os filmes estão representados nas tabelas 3.2.3 e 3.2.4 respectivamente. As menores densidades de carga foram obtidas para os filmes das condições *a* e *ab*, por volta de 2 e $8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. A melhor densidade de carga foi obtida para a amostra (*0*) com $9.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Estes filmes com baixa densidade de cargas efetivas por volta de $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ já têm qualidade como isolantes de porta em dispositivos eletrônicos.

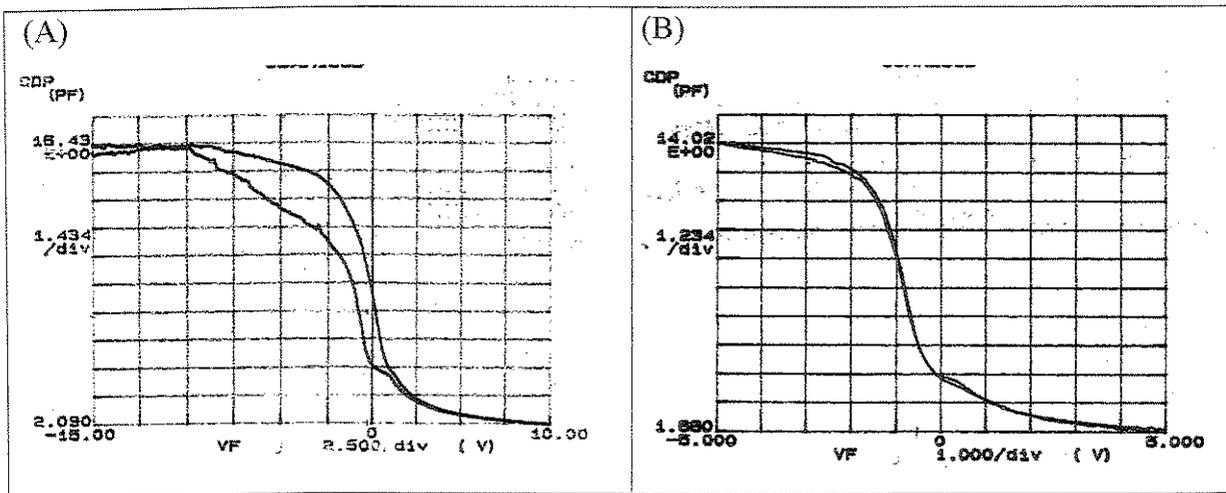


Figura 3.2.2 - Curvas C-V para os capacitores feitos com os filmes depositados na condição (0) recozidos depois de A-) 5 minutos e B-) 15 minutos.

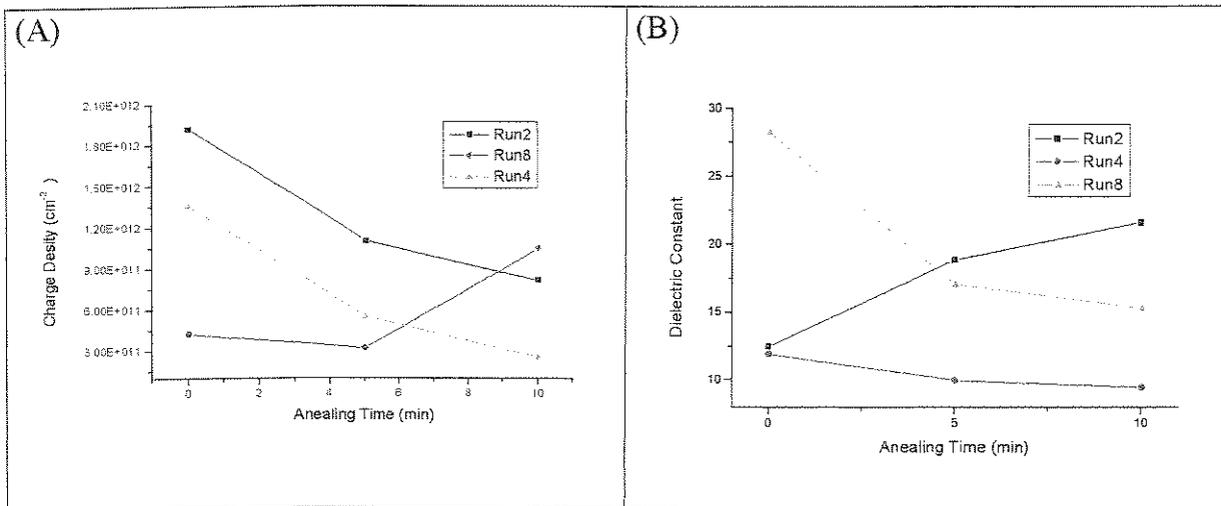


Figura 3.2.3 - Densidade de cargas A-) e constante dielétrica B-) para algumas das amostras feitas.

As constantes dielétricas variaram bastante nos filmes, indicando a possibilidade de filmes ricos em Al. Algumas amostras, *ab*, *bc* e *abc*, apresentaram constante dielétrica próxima da do AlN estequiométrico, de 8.5 ± 0.2 , indicando a formação do Nitreto de Alumínio.

As tensões de ruptura foram da ordem de 6×10^6 V/cm², que são uma ordem de grandeza maiores que os publicados por *Penza et al*^[45]. Estas altas tensões indicam filmes livres de cargas móveis e um boa morfologia da interface.

Tabela 3.2.4 - Densidade de carga efetiva de todos os capacitores normalizada a 10^{11}cm^{-2} .

Amostra/Tempo de recozimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sem recoz.	19.0	19.2	23.8	13.6	26.8	-	2.90	4.27	19.4	9.0
5 min	22.2	11.0	19.7	5.54	22.8	24.0	38.7	3.23	1.99	2.11
10 min	6.75	8.19	6.30	2.59		26.3	43.9	10.5	0.97	34.6

Tabela 3.2.5 - Constante dielétrica para todas as amostras.

Amostra/Tempo de recozimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sem recoz.	23.56	12.48	29.53	11.93	3.72	-	10.41	28.26	8.97	8.38
5 min	32.94	18.83	22.48	10.01	6.10	14.93	8.70	17.09	9.51	8.21
10 min	15.51	21.56	15.34	9.47		21.21	10.09	15.32	8.11	6.49

Os filmes de AlN foram submetidos à análise por espectroscopia FTIR. Estas análises nos dão uma idéia de como estão as ligações dos átomos no nosso filme. Vamos basear a análise nos resultados obtidos da literatura.

A figura 3.2.4 é um espectro de FTIR da amostra ab. Nela identificamos os picos de absorção para 680cm^{-1} que correspondem as ligações Al-N modo *stretching* (oscilação de estiramento dos átomos). Os filmes não apresentam ligações O-N ou H-O.

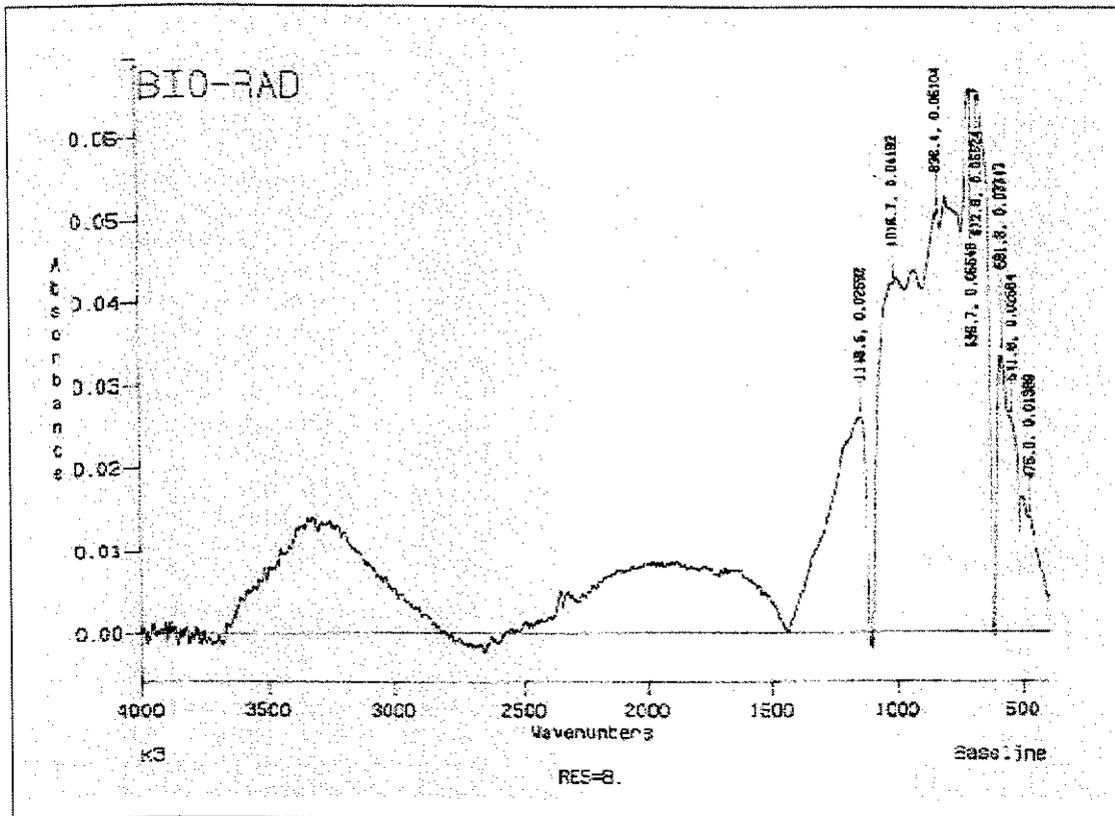


Figura 3.2.4 - Espectro de FTIR da amostra b - (3)

3.2.3 - Análise por RBS dos filmes de AlN

Os filmes de AlN foram analisados por RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*) para determinar a composição e possíveis contaminações do processo. As análises foram feitas no equipamento de RBS do LAMFI/USP usando feixe de He^{2+} com energia de 2.4 MeV.

Os filmes de AlN foram depositados sobre substratos de Si de 350 μm de espessura, com espessuras maiores que 150 nm para que o sinal do RBS tivesse amplitude apreciável. Os espectros de RBS foram comparados com as simulações feitas no programa RUMP (domínio público - www.genplot.com/rump).

A escolha de substratos de Si para esta análise não é boa pois os picos de espalhamento do Al e Si ficam muito próximos. Outro problema é o espalhamento do sinal causado pelo substrato que se sobrepõe aos sinais do Nitrogênio e Oxigênio, que também tem sinais próximos.

Para ilustrar estes problemas, fizemos uma simulação no RUMP de uma camada de AlN com 100 nm sobre dois diferentes substratos, Si e GaAs. O espectro resultante desta simulação se

encontra na figura 3.2.5. No caso do substrato de GaAs temos uma melhor definição dos picos de espalhamento do Alumínio e do Nitrogênio que com o substrato de Si.

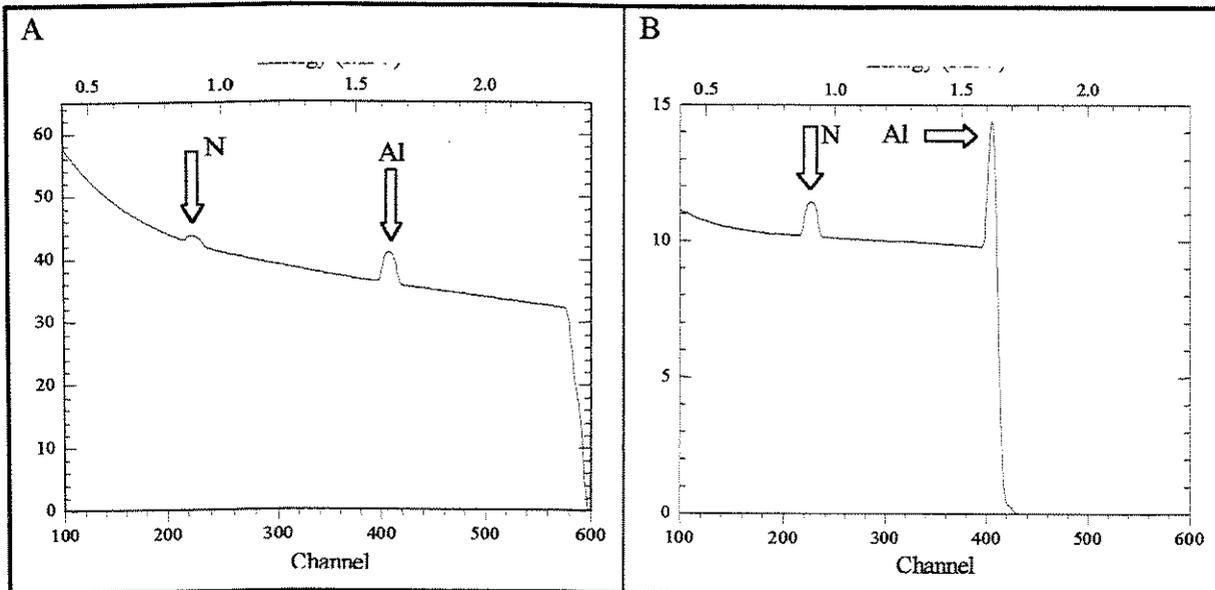


Figura 3.2.5 - Simulações de espectros de RBS: A - Filme de AlN sobre GaAs; B - AlN sobre Si.

Todas as amostras do nosso planejamento fatorial foram analisadas menos as amostras *a* e *c*. As análises revelaram incorporação de Nitrogênio nos filmes variando de 50%(Al₂N) até 240% em relação ao Alumínio(AlN_{2,4}). A tabela 3.2.4 mostra as quantidades dos elementos encontrados nas amostras.

A figura 3.2.6 mostra o espectro da amostra (*1*) junto com a simulação feita pelo RUMP(linha cheia sem ruído). Nesta amostra, a incorporação de Nitrogênio foi de 50% e foi encontrada uma pequena camada oxidada na superfície de aproximadamente 20 nm, com a composição de Al:N:O-1:0.5:2. Este tipo de camada de óxido foi encontrada na maioria das amostras, variando em espessura de 10 a 40 nm.

Tabela 3.2.5 - Resultados da análise de RBS. A última coluna traz o valor do índice de refração(para o AlN estequiométrico $n=2.05$). A contaminação com Oxigênio é da ordem de 10% e a espessura da camada oxidada é de 30 nm tipicamente.

Des	Potência	Pressão	%N ₂	Al	N	Cont. O	Oxid.	n
(1)	200W	1×10^{-2} mbar	6.5	1	0.5		x	2.38
b	200W	5×10^{-2} mbar	6.5	1	0.7	x		1.67
ab	300W	5×10^{-2} mbar	6.5	1	0.8	x	x	2.09
ac	300W	1×10^{-2} mbar	11.5	1	1(?)	x	?,C,Cl	2.83
bc	200W	5×10^{-2} mbar	11.5	1	1	x		1.55
abc	300W	5×10^{-2} mbar	11.5	1	1.3		x	1.57
(0)	250W	3×10^{-2} mbar	9	1	1	x	x	1.95
(0)	250W	3×10^{-2} mbar	9	1	1.4		x	1.99

A figura 3.2.7 mostra o espectro da amostra (0) que contém forte incorporação de Oxigênio(por volta do canal 170, energia 0.9 meV). A amostra ac apresenta contaminações de Carbono e outros elementos leves tornando análise infactível. Esta possível contaminação, não esperada no processo de deposição, pode ser proveniente das condições da câmara do equipamento de RBS. Em algumas amostras foram encontrados também traços de Cloro, que podem ter origem da limpeza(HCl do RCA).

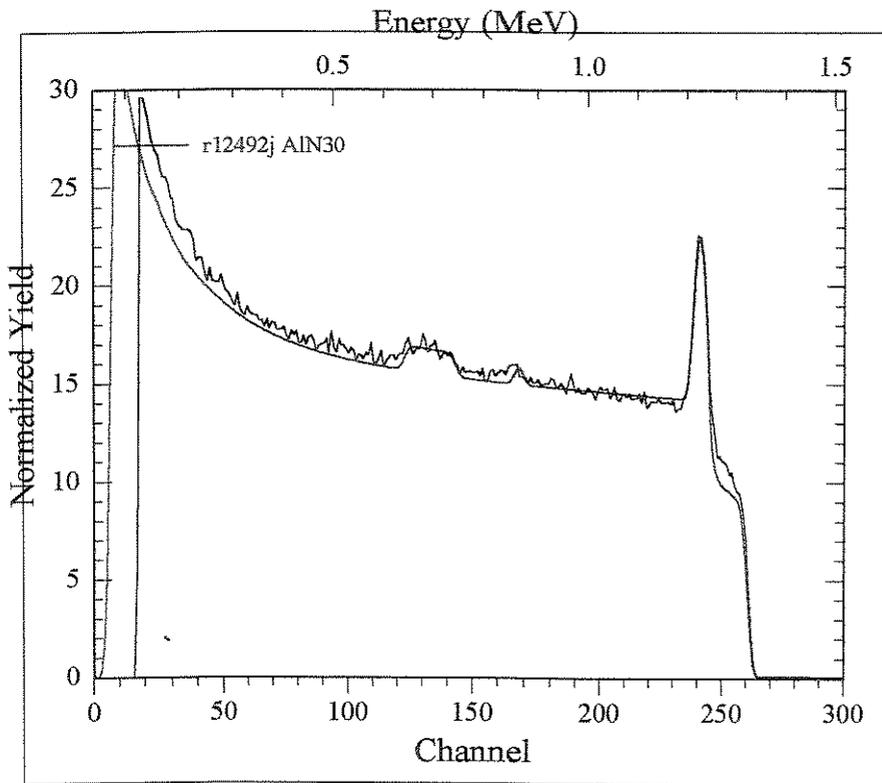


Figura 3.2.6 - Espectro de RBS da amostra (1) com a simulação RUMP

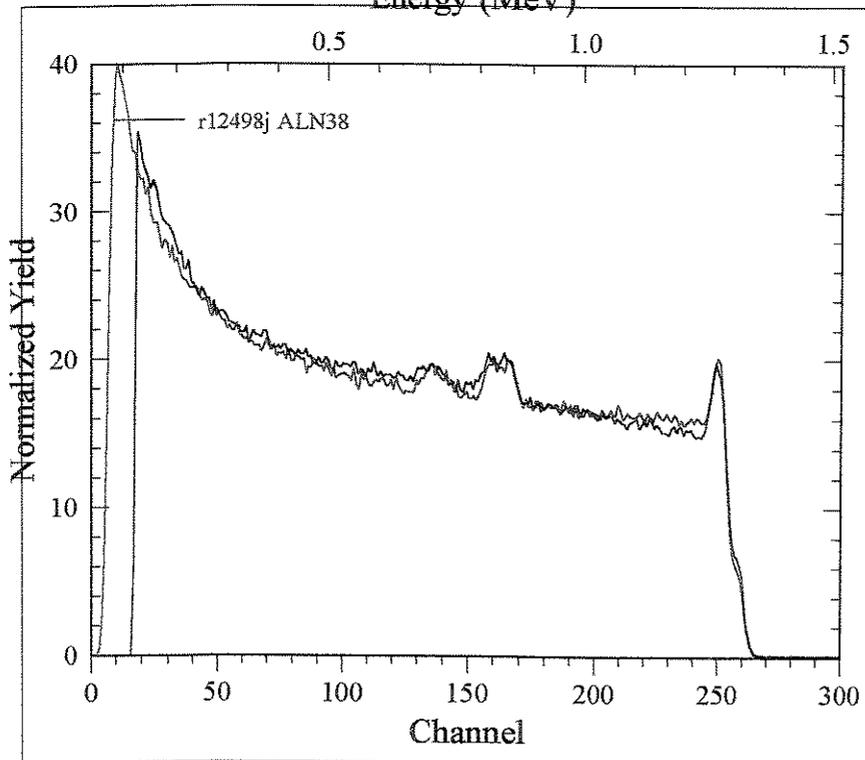


Figura 3.2.7 - Espectro de RBS da amostra (0) com a simulação RUMP

Todos os filmes estão próximos da estequiometria (Al-1:N-1) e notamos que a porcentagem de Nitrogênio incorporada aos filmes variou e depende positivamente de todos os fatores. A amostra (1) possui a menor quantidade de Nitrogênio, significando uma influência positiva de todos os fatores. Se o planejamento fosse terminado, poderíamos quantificar qual a influência de cada fator.

3.2.4 - Conclusões e Sugestões

Os filmes de AlN resultaram em capacitores razoáveis indicando que estes filmes podem ser usados para a fabricação de transistores MISFET. As constantes dielétricas ficaram acima do esperado para o AlN indicando possível contaminação ou filmes ricos em Alumínio.

Podemos concluir que existe apreciável quantidade de Nitrogênio incorporado aos filmes, próximo da estequiometria do AlN. As análises de RBS e as medidas dos índices de refração estão coerentes mostrando a formação do AlN.

Para o completo entendimento do mecanismo de incorporação de Nitrogênio são precisos mais alguns experimentos para completar o nosso planejamento fatorial.

Como continuação deste trabalho podemos propor:

- Estudar o comportamento dos capacitores com maiores tempos de recozimento e com técnicas de RTP;
- A fabricação de capacitores MIS com substratos de GaAs;
- Fabricação de transistores de efeito de campo com estes filmes;
- O ajuste da constante dielétrica pela introdução de impurezas no filme, por implantação ou durante o processo de sputtering;

3.3 - Aplicação do AlN como Capa para Implantação Iônica

Devido às propriedades já mencionadas do AlN, vamos testar a sua viabilidade como material de capa para recozimento de GaAs após a implantação iônica. O coeficiente de expansão térmica do AlN é mais próximo do GaAs que o SiN ou SiON, portanto esperamos um menor

stress entre o AlN e o GaAs que pode ser benéfico para a ativação das impurezas implantadas. O AlN é um material pouco permeável a difusão do As, menos que o SiN, e portanto deve reter mais As no substrato. A maneira de obtenção do filme, por *Sputtering*, o torna livre de Hidrogênio, que por um lado não gera centros de recombinação mas que também não promove a passivação das ligações insaturadas da superfície.

Nosso experimento consiste em implantar $^{29}\text{Si}^+$ em amostras de GaAs semi-isolante, à temperatura ambiente e submeter estas amostras a tratamentos térmicos para a ativação destas impurezas e medir através de efeito Hall a dopagem, mobilidade e resistividade destas amostras utilizando diferentes capas, procedimentos de implantação e temperaturas de recozimento. O implantador usado é um EATON 4202 e as amostras são inclinadas a 13° e rodadas a 25° com relação à normal do feixe para evitar canalização axial e planar. As correntes típicas são por volta de $30\text{nA}/\text{cm}^2$. Os filmes de AlN são depositados com espessuras de 100nm nas condições da amostra ab, 300 W de potência, 5×10^{-2} mbar de pressão e 6.5% de N₂. Os recozimentos por RTA são feitos em ambiente de Argônio por 10 segundos de tempo em 4 temperaturas, 825, 850, 875 e 900OC. Após o recozimento os filmes de AlN são removidos com o uso de uma solução de AZ400(revelador do fotoresiste) e água(1:2). As taxas de corrosão da solução são de aproximadamente 20nm/min.

Vamos adotar 4 procedimentos de implantação iônica. O procedimento 1 serve como controle dos nossos processos, não é utilizado nenhuma capa. O procedimento 2 é feito, implantado sem capa e a amostra recebe uma capa antes de ser recozida.

Os procedimentos 3 e 4 são implantados pela capa, isto é, depositamos a capa de AlN e implantamos pelo filme sobre o GaAs. As amostras 3 são recozidas com a mesma capa e nas amostras 4 a capa é removida e colocada uma nova capa igual a anterior(espessura e índice de refração). Destes experimentos podemos avaliar se a danificação causada à capa devido à implantação é importante na ativação dos portadores. A figura 3.3.1 é uma representação gráfica do que foi explicado acima.

Foram feitas simulações TRIM^[67] para determinar a profundidade dos implantes e qual dose a ser usada. Nosso objetivo é realizar uma implantação rasa, por volta de 100 nm, com uma densidade de portadores de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

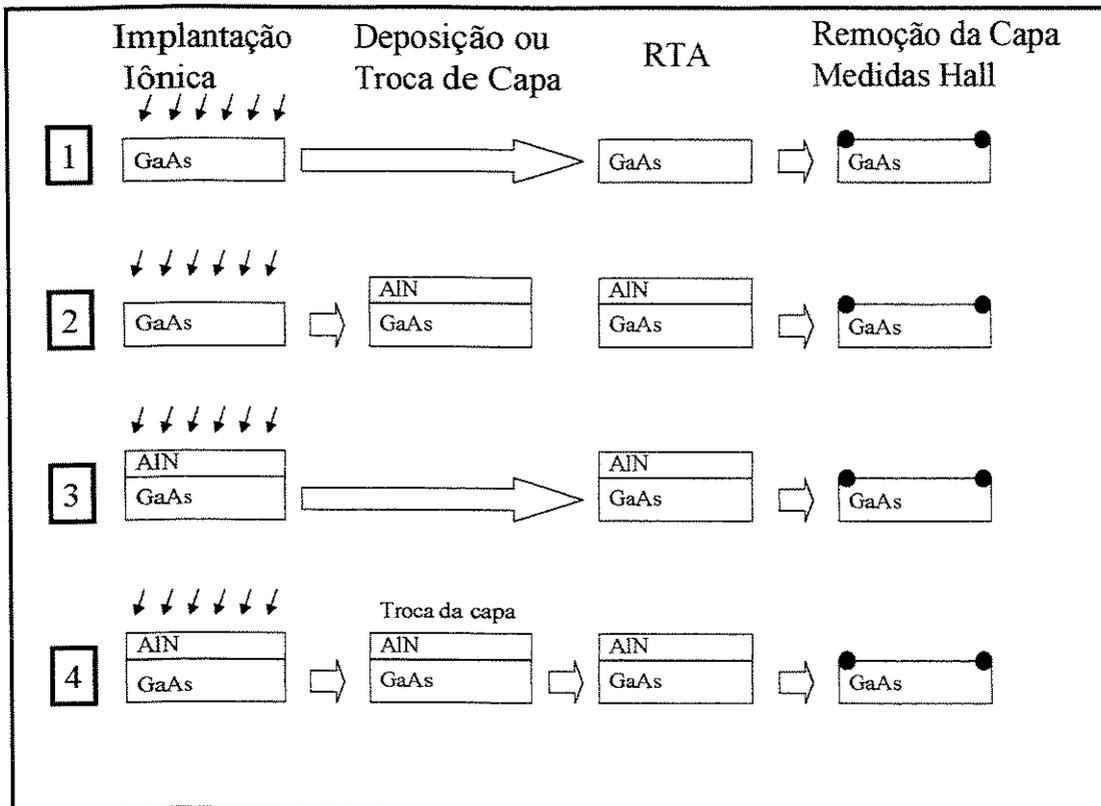


Figura 3.3.1 - Representação do processo de implantação iônica.

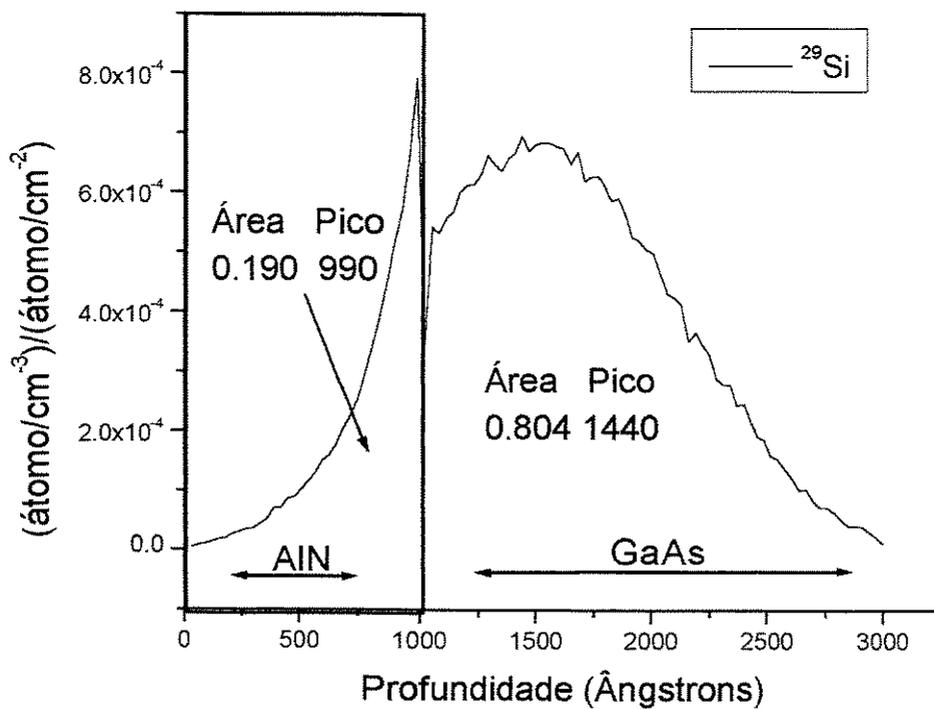


Figura 3.3.2 - Simulação TRIM da profundidade dos íons implantados.

Das simulações TRIM escolhemos as doses utilizadas de 5×10^{12} e $9.6 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ e as energias de 50 e 150keV para as amostras sem e com capa respectivamente. A figura 3.5.2 mostra a distribuição dos íons de acordo com a simulação. Escolhemos estas energias para termos uma profundidade do pico da distribuição por volta de 50 nm abaixo da superfície.

De acordo com as simulações, 20% dos íons são freados e ficam na capa, os outros 80% tem alcance maior e param dentro do GaAs numa profundidade máxima de 200 nm. Para os cálculos de porcentagem de ativação para as amostras implantadas com capa usamos uma aproximação, descontando os íons que ficaram na capa, 80% da dose registrada no implantador.

3.3.1 - Resultados

As amostras implantadas foram recozidas à 825, 850, 875 e 900°C por 10 segundos por processo tipo RTP(pre-aquecimento à 450°C, 30 seg.). As figuras 3.3.3 e 3.3.4 mostram a concentração de portadores por unidade de área(cm^2) e porcentagem de ativação pela temperatura de recozimento.

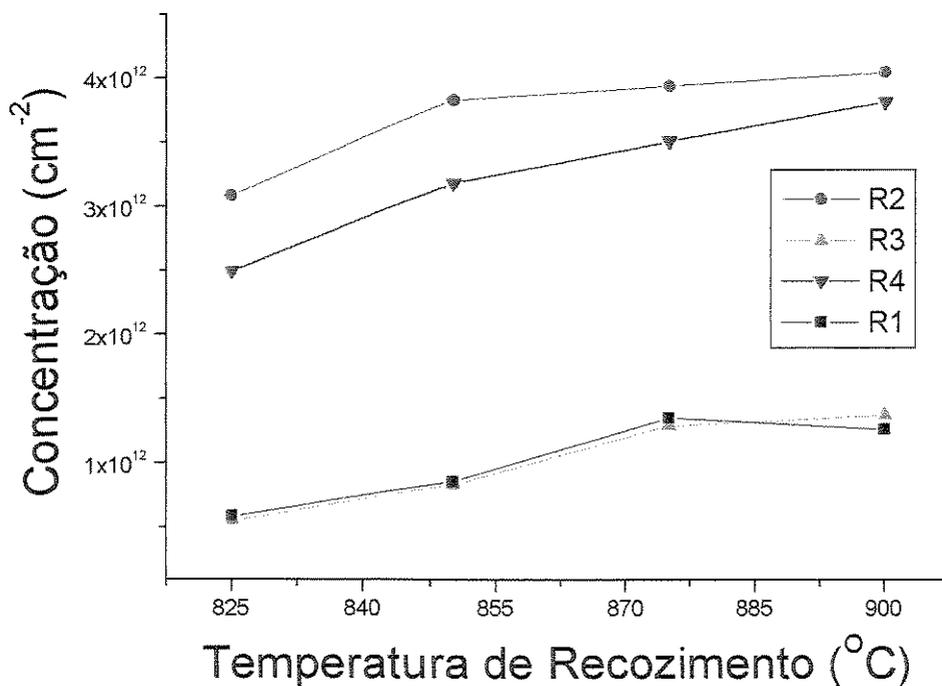


Figura 3.3.3 - Concentração de portadores para as camadas implantadas.

As amostras implantadas sem capa tiveram baixa ativação, por volta de 10%. O uso da capa melhorou em pouco a ativação; no máximo em 5%. Podemos ver que as amostras implantadas pela capa têm sistematicamente melhor ativação que as amostras sem capa, por volta de 55%. O processo com melhor ativação usa a mesma capa para o recozimento, processo 3. As amostras implantadas pela capa tiveram ativação semelhante para o mesmo processo com uso de capa de SiN ou SiON.

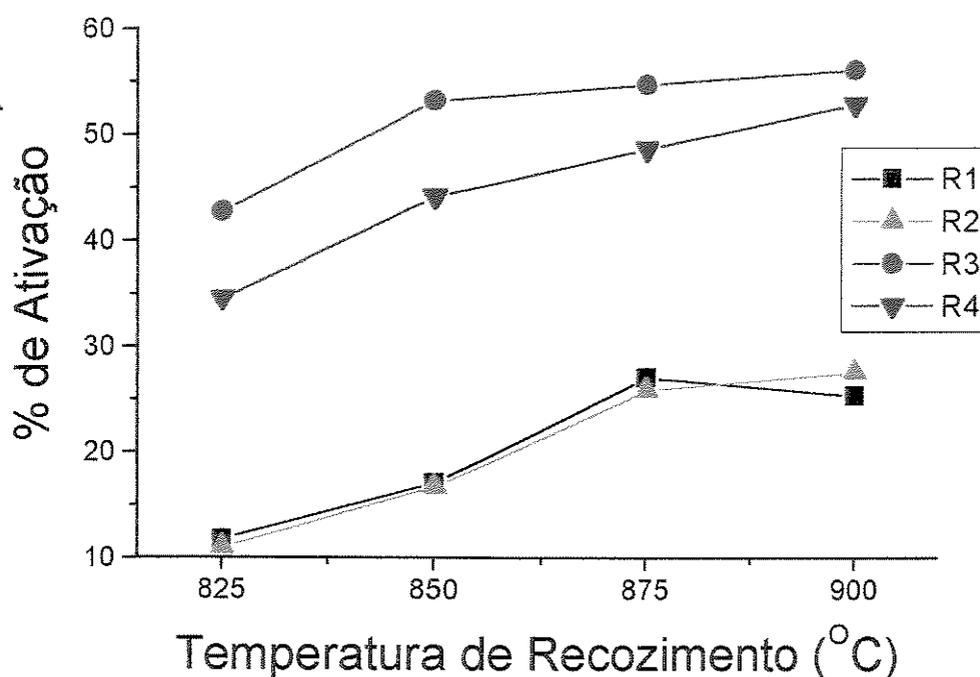


Figura 3.3.4 - Porcentagem de ativação para as amostras implantadas

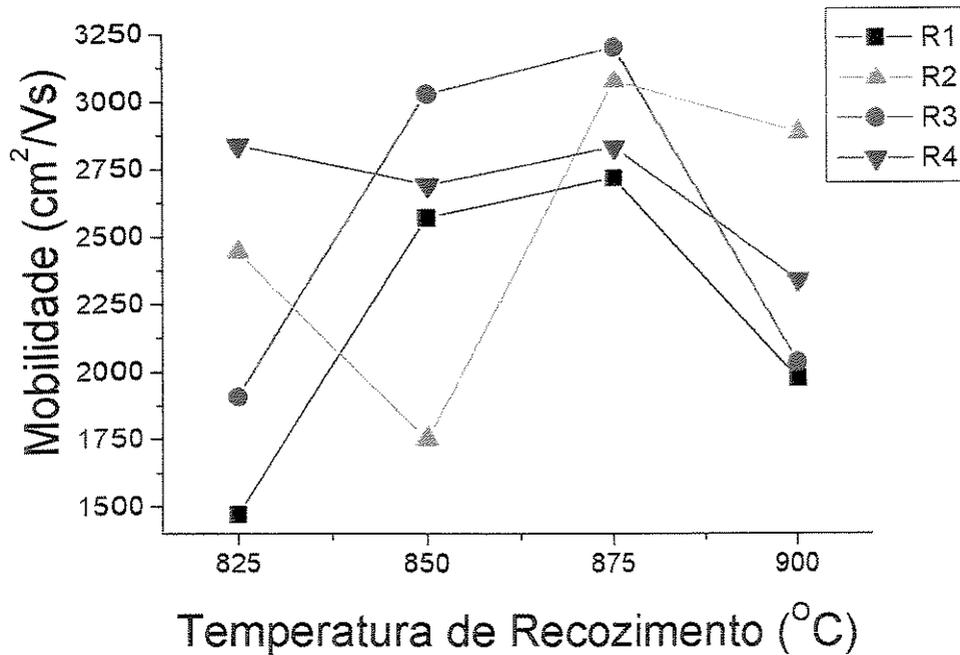


Figura 3.3.5 - Mobilidade para as camadas implantadas, as concentrações de portadores são da ordem de 10^{17}cm^{-3} .

Os resultados de mobilidade, figura 3.3.5, sugerem que o uso da capa aumenta a mobilidade. Uma possível explicação está associada à redução de defeitos durante o recozimento devido à menor perda de Arsênio. Nas amostras implantadas pela capa, observamos que a troca da capa também tem o efeito de aumentar a mobilidade. A redução da mobilidade acima de 875°C é devida a ativação de níveis profundos que se localizam no meio da região proibida, não contribuindo para a quantidade de portadores ativados, apenas são centros de espalhamento, dessa forma reduzindo a mobilidade.

O sumário dos resultados para este experimento se encontram nas tabela 3.3.1 e 3.3.2 abaixo.

Tabela 3.3.1 – Mobilidade da camada após implantação iônica(cm^2/Vs^2)

Temperatura($^{\circ}\text{C}$)	R1	R2	R3	R4
825	1470	2450	1910	2840
850	2570	1750	3030	2690
875	2716	3200	3076	2830
900	1980	2880	2030	2340

Tabela 3.3.2 - Concentração de portadores medida das amostras implantadas

Temperatura($^{\circ}\text{C}$)	R1	R2	R3	R4
825	5.88×10^{11}	5.50×10^{11}	3.08×10^{12}	2.49×10^{12}
850	$8,56 \times 10^{11}$	8.36×10^{11}	3.83×10^{12}	3.18×10^{12}
875	1.35×10^{12}	3.94×10^{12}	1.30×10^{12}	3.50×10^{12}
900	1.27×10^{12}	1.38×10^{12}	4.04×10^{12}	3.81×10^{12}

3.3.2 - Conclusões e Sugestões

A ativação do Si implantado foi melhorada com o uso da capa de AlN. Este material pode ser usado no lugar do SiN ou SiON para implantações iônicas em GaAs. A dose implantada escolhida para as amostras com capa nos reproduz a dopagem do canal para transistores MESFET(convertida = $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$). Estes resultados são comparáveis aos obtidos com o uso de SiN ou SiON.

Entretanto, este trabalho não está terminado, temos muitas dúvidas a serem respondidas que podem ser estudadas como continuação. Podemos sugerir como próximos trabalhos:

- Repetir a experiência usando um filme de AlN com outra composição e índice de refração e observar se existem mudanças;
- Existe a suspeita de que o material da capa não influi na ativação. Podemos implantar pela capa e antes do recozimento trocar a capa de SiN para AlN e vice versa;

- Analisar melhor a superfície, através de contatos ou medidas de rugosidade para saber qual é a interação da capa mais implantação mais RTA de AlN com o GaAs. Podemos criar algum composto novo na superfície que inviabilizaria bons contatos.

3.4 - Conclusões

Os filmes de AlN foram testados quanto ao seu uso como dielétrico de porta para transistores MISFET e como capa para implantação iônica. Em ambos os processos os filmes apresentaram boas qualidades sendo possível o seu uso para estes fins.

A composição dos filmes está próxima da estequiométrica segundo as análises de RBS e índice de refração. Os filmes apresentaram baixas densidades de cargas em capacitores MIS sobre Si.

Conclusões Gerais

Os filmes de WN produziram diodos Schottky com substratos de GaAs, estáveis após os tratamentos térmicos que simulam as etapas de fabricação de transistores MESFET. Estes diodos apresentaram fator de idealidade por volta de 1.2 e barreira Schottky de 0.55eV para temperaturas de recozimento de 825°C. Os diodos de W/GaAs não apresentaram estabilidade térmica acima de 750°C, mostrando um comportamento próximo do Ôhmico, indicando que a estrutura da interface metal/GaAs sofreu alterações como interdifusão de As ou W.

Para o nosso processo de fabricação de transistores MESFET auto-alinhados é importante o uso de filmes de WN como porta para os transistores.

Numa análise mais fina do comportamento dos contatos Schottky com relação aos parâmetros de deposição dos filmes, observamos uma maior dependência para fatores de segunda ordem e a pressão. A pressão é um fator muito importante nestes processos de sputtering pois ela que irá controlar o regime de deposição. Em pressões mais altas, o N₂ incorporado é em sua maior parte o que se encontra na superfície da amostra e não o contido no plasma.

As funções matemáticas obtidas para as respostas do fator de idealidade e altura de barreira Schottky têm bom ajuste aos resultados experimentais, maior ou igual a 90%.

As capas de SiN e AlN são eficazes para filmes de W apenas, garantindo a estabilidade térmica dos dispositivos. Os filmes de WN representam uma barreira de difusão para o GaAs ou o W evitando a interdifusão.

O processo de passivação por plasma da superfície do GaAs melhorou a estabilidade térmica dos dispositivos. O melhor processo, usando plasma de H₂ durante 1 minuto seguido de N₂ por 5 minutos indica a necessidade da remoção dos óxidos nativos antes do plasma de N₂. Os diodos tratados com plasma de N₂ apresentaram comportamento ôhmico, reforçando a hipótese da remoção do óxido nativo.

Os capacitores MIS feitos com filmes finos de AlN apresentaram baixas densidades de cargas, por volta de 10¹⁰ cm⁻², após 10 minutos de recozimento em gás verde. Estes filmes apresentam qualidade para uso como material de porta em dispositivos de efeito de campo ou transistores MISFET.

A constante dielétrica dos filmes variou em torno do valor de 8.5 para o AlN estequiométrico mostrando que a composição dos filmes está próximo da estequiometria.

As análises de RBS e elipsometria mostram que a composição dos filmes está em torno do AlN estequiométrico. As medidas de RBS ainda mostram pequenas contaminações dos filmes por Oxigênio. As medidas de FTIR mostram as bandas de absorção para as ligações Al-N.

Nossos experimentos de implantação iônica mostram que a capa de AlN melhora a ativação do Si em substratos de GaAs. Estes resultados são comparáveis aos obtidos com o uso de SiN ou SiON. As camadas implantadas tiveram 55% de ativação no processo implantado e recozido com a mesma capa a 875°C e uma dopagem de $1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ resultando na mobilidade de 3070 cm^2/Vs .

Anexo 1 – Resumo dos cálculos para os efeitos dos fatores (N=3)

Para o caso de 3 fatores (A, B e C) os efeitos serão calculados da seguinte maneira:

$$A = (1/4n)[a + ab + ac + abc - (1) - b - c - bc] \quad (A1.1)$$

$$B = (1/4n)[b + ab + bc + abc - (1) - a - c - ac] \quad (A1.2)$$

$$C = (1/4n)[c + ab + bc + abc - (1) - a - b - ab] \quad (A1.3)$$

$$AB = (1/4n)[(1) - a - b + ab + c - ac - bc + abc] \quad (A1.4)$$

$$AC = (1/4n)[(1) - a + b - ab - c + ac - bc + abc] \quad (A1.5)$$

$$BC = (1/4n)[(1) + a - b - ab - c - ac + bc + abc] \quad (A1.6)$$

$$ABC = (1/4n)[(1) + a + b - ab + c - ac - bc + abc] \quad (A1.7)$$

Onde n é o número de repetições do experimento. A soma dos quadrados SS_x é obtida elevando-se a quantidade entre colchetes das expressões acima, ao quadrado e dividindo por $8n$:

$$SS = \frac{(\text{contraste})^2}{8n} \quad (A1.8)$$

Como exemplo:

$$SS_A = \left(\frac{1}{8n}\right)[a + ab + ac + abc - (1) - b - c - bc]^2 \quad (A1.9)$$

Anexo 2 - Obtenção do fator de idealidade e altura de barreira para a junção Schottky.

Para substratos com baixa dopagem a característica J-V dos diodos Schottky na região de polarização direta tem a forma:

$$J = A^{**}T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_{B0}}{kT}\right) \exp\left(\frac{q(\Delta\phi + V)}{kT}\right) \quad (\text{A2.1})$$

Onde A^{**} é a constante de Richardson (8.16 para o GaAs), $\Delta\phi$ é a redução da barreira Schottky que será considerada pequena para nossos cálculos, V é a tensão aplicada ao dispositivo, ϕ_{B0} é a aproximação assintótica para campo elétrico nulo da altura de barreira Schottky, q é a carga do elétron, k a constante de Boltzman e T a temperatura.

Se a curva J-V tem representação em escala logarítmica podemos definir o fator de idealidade como a inclinação na região de polarização direta:

$$n = \frac{q}{kT} \frac{\partial V}{\partial (\ln J)} \quad (\text{A2.2})$$

Que serve como parâmetro para caracterizar quão próximo do ideal está o dispositivo.

A barreira Schottky é expressa por:

$$\phi_B = \frac{q}{kT} \ln\left(\frac{A^{**}T^2}{J_s}\right) \quad (\text{A2.3})$$

Onde J_s é a densidade de corrente da intercessão da reta que se ajusta para a região linear da curva J-V em escala logarítmica com o eixo X.

Anexo 3 - Obtenção da Densidade de Cargas em Dispositivos MIS (Curvas C-V)

A partir das medidas de capacitância-tensão(C-V) de estruturas MIS podemos caracterizar parâmetros do filme isolante como a constante dielétrica(ϵ) e densidade de cargas efetiva(Q_o/q), obter características do dispositivo como a capacitância de banda plana (C_{fb}), tensão de banda plana (V_{fb}), largura da camada de depleção (W_d), espessura do isolante (t_{ox}) e concentração efetiva de dopantes eletricamente ativos ($N_{A,D}$)

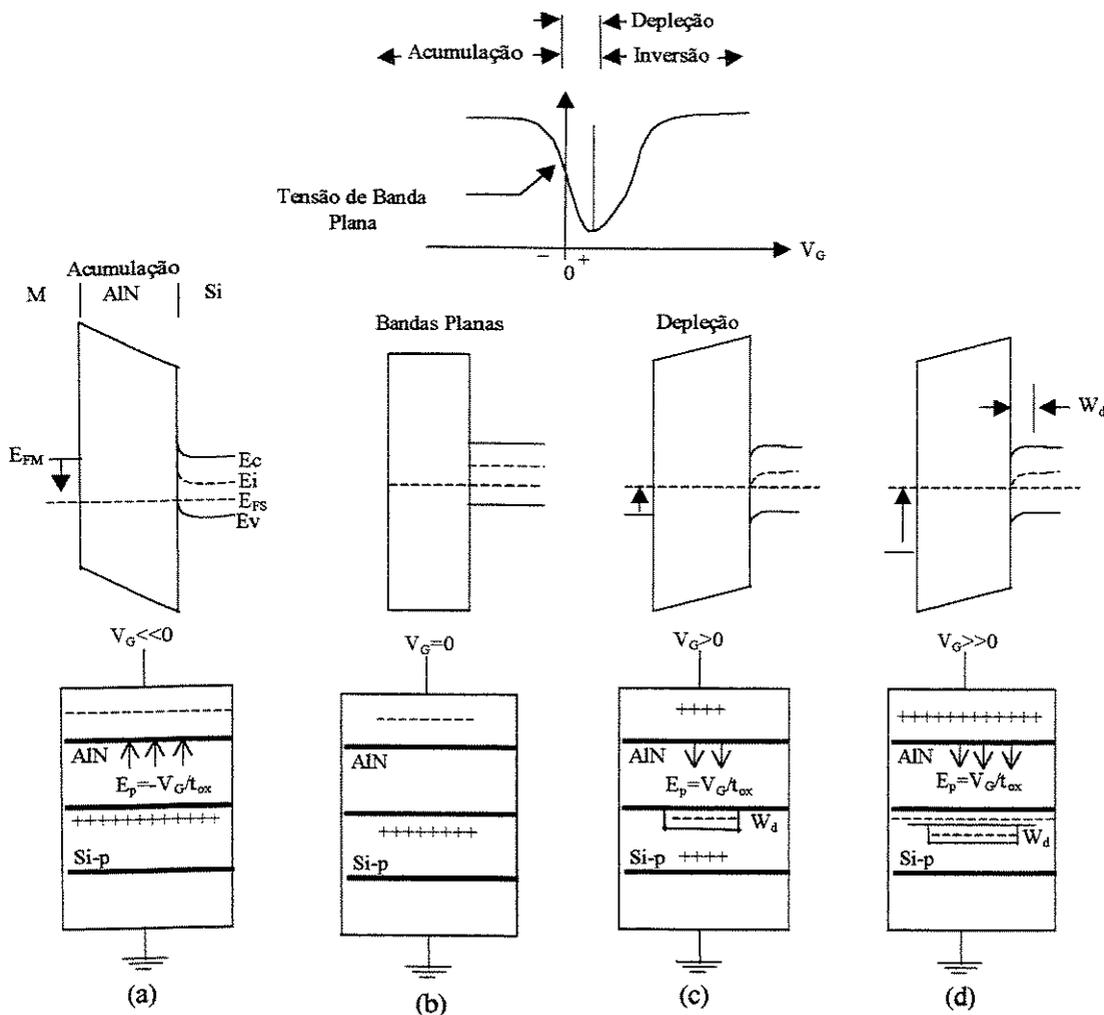


Figura A3 – Curva C-V indicando as regiões de acumulação, depleção e inversão

Obtemos estes valores a partir de um método recursivo. A espessura do isolante t_{is} é expressa por:

$$t_{is} = (\epsilon_o \cdot \epsilon_{is} \cdot A) / C_{is} \quad (A3.1)$$

Para:

C_{is} – capacitância do isolante, sendo $C_{is} = C_{máx}$ na condição de acumulação.

ϵ_o – permitividade no vácuo = 8.854×10^{-14} F/cm

ϵ_{is} – permitividade do isolante

A – área do eletrodo superior do capacitor MIS.

A largura da camada de depleção, W_d , é obtida então:

$$W_d = [(C_{is} / C_{min}) - 1] \cdot (\epsilon_{Si} \cdot \epsilon_o \cdot A) / C_{is} \quad (A3.2)$$

Com:

C_{min} – capacitância total mínima na condição de inversão

C_{is} – capacitância do isolante

ϵ_{Si} – constante dielétrica do Si = 11.9.

A concentração de dopantes aceitadores ou doadores no Si, $N_{A,D}$, é calculada:

$$N_{A,D} = (4 \cdot \epsilon_{Si} \cdot \epsilon_o \cdot \phi_F) / q \cdot W_d^2 \quad (A3.3)$$

Onde:

q – carga do elétron = 1.602×10^{-19} C

ϕ_F – potencial de Fermi calculado como abaixo:

$$\phi_F = (kT/q) \cdot \ln(N_{A,D}/n_i) \quad (A3.4)$$

Tendo como:

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

n_i – concentração de portadores intrínseco no Si = 1.45×10^{10} /cm³.

Substituindo-se a expressão (4) em (3) tem-se a expressão para a determinação de $N_{A,D}^*$ recursivamente:

$$N_{A,D} = \left\{ \left[(4 \cdot \epsilon_{Si} \cdot \epsilon_o \cdot kT/q) \cdot \ln[N_{A,D}^*/n_i] \right] / q \cdot W_d^2 \right\} \quad (A3.5)$$

Onde:

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

A capacitância de banda plana é calculada de posse dos valores obtidos anteriormente:

$$C_{fb} = (\epsilon_o \cdot \epsilon_{is} \cdot A) / \left\{ t_{ox} + \epsilon_{is} / \epsilon_{Si} \cdot \left[(kT/q) \cdot \epsilon_{Si} \cdot \epsilon_o / (q \cdot N_{A,D}) \right]^{1/2} \right\} \quad (A3.6)$$

Substituindo-se este valor de C_{fb} na curva C-V (Figura A3), obtém-se o valor correspondente da tensão de banda-plana V_{fb} . Então:

$$Q_o/q = [\phi_{ms} - V_{fb}] \cdot C_{is}/q \cdot A \quad (A3.7)$$

Onde:

Q_o/q – densidade de carga efetiva no isolante

ϕ_{ms} – diferença entre as funções trabalho do metal e do semiconductor, com $\phi_s = -\phi_F$. Para um eletrodo de Al, $\phi_m = -0.6V$. Portanto, $\phi_{ms} = -0.6 - (-\phi_F)$.

Referências:

1. Hasenack, C. M. et al., Soluções químicas e receitas utilizadas no LSI para processamento de lâminas de Silício, São Paulo, LSI-EPUSP, 1991
2. T. P. Ma, IEEE Trans. on Electron Dev., Vol. 45, No. 3, p. 680, Mar/98
3. Handbook of Sputter Deposition Technology, K. Wasa and S. Hayakawa, Noyes Publications, 1992
4. W. A. Pliskin, P. D. Davidse, H. S. Lehman and L. I. Maissel, IBM J. Res. Develop., 11, 461, 1967.
5. R. Chow, W. A. Lanford, W. Kem-Ming and R. S. Rosler, J. Appl. Phys. Vol 53, p 5630, 1982.
6. N. Yokoyama, T. Minura, M. Fukuta and H. Ishikawa, 1981 International Solid-State Circuits Conference Digest of Technical Papers, p.218 (1981) - **Descreve o processo SAG para MESFET**
7. A. Hirata, T. Hosoya, K. Machida, H. Kyuragi and H. Akiya, J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 11, p.3993, Nov 1997.
8. Y. Tae and C. W. Lee, J. Appl. Phys. Vol. 76, No. 1, p.542, 1 July 1994.
9. W. M. Yu, S. K. Cheung, T. Sands, J. M. Jaklevic, N. W. Cheung and E. E. Haller, J. Appl. Phys. Vol. 60, No. 9, p. 3235, 1 Nov 1986.
10. Mogami T, Wakabayashi H, Saito Y, Tatsumi T, Matsuki T, Kunio T, IEEE Trans on Electron Dev, Vol. 43, No. 6, p. 932, Jun/1996
11. Dissertação de Mestrado: "Deposição e caracterização de filmes finos de W e W_{Si_x} e estudo da estabilidade térmica do contato Schottky sobre GaAs", Marcio Favoretto, Maio 1992, Faculdade de Engenharia Elétrica, Unicamp.
12. K. T. Alavi, IEEE Trans. On Electron Devices, Vol. 42, No. 7, p. 1205, July 1995
13. N. Uchitomi, M. Nagaoka, K. Shimida, T. Mizoguchi and N. Toyoda, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 4, No. 6, p. 1392, Nov/Dec 1986.
14. K. Nishimura, K. Onodera, S. Oayama, M. Tokumitsu, IEEE Trans. on Electron Devices, Vol. 44, No. 11, p. 2113, Nov 1997.
15. G. Eftekhari, Semicond. Sci. Technol., Vol. 11, p. 285, 1996
16. M. de Potter, W. De Raedt, M. Van Hove, G. Zou, H. Bender, M. Meuris and Van Rossum, J. Appl. Phys. Vol. 66, No. 10, p. 4775, Nov. 1989.
17. M. A. Kham, A. Bhattarai, J. N. Kunznia and D.T. Olson, Appl. Phys. Letters, Vol 63, Nu. 9, p1214, 30 Aug. 1993.
18. H. Chen, L. P. Sadwick, M. Sokolich, K. L. Wanng, R. D. Larson and T. Y. Chi, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol 7, No. 5, p. 1096, Sep/Oct 1989.
19. S. K. Cheung, S. P. Kwok, A. Kaleta, K. M. Yu, J. M. Jaklevic, C. L. Liang, N. W. Cheung and E. E. Haller, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 6, No. 6, p/ 1779, Nov/Dec 1988.
20. K. M. Yu, J. M. Jaklevic, E. E. Haller, S. K. Cheung and S. P. Kwok, J. Appl. Phys. Vol. 64, No. 3, p. 1284, Aug 1988.
21. L. Boukhris and J.-M. Poitevin, Thin Solid Films, Vol. 310, p.222, 1997.
22. C. Menier, C. Monteil, C. Savall, F. Palmino, J. Weber, R. Berjoan and J. Durand, Appl. Surface Sci. Vol 125, p. 313, 1998.
23. M. J. O'Keefe and J. T. Grant, J. Appl. Phys. Vol. 79, No. 12, p. 9134, Jun. 1996.

24. K. Shiojima, K. Nishimura, M. Tokumitsu, T. Nittono, H. Sugawara and F. Hyuga, *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 14, No. 6, p. 3543, Nov/Dec. 1996.
25. Y. F. Yang, C. C. Hsu and E. S. Yang, *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 17, No. 7, July 1996 - **Trabalho que mostra a integração de transistores HEMT e HBT**
26. W. Von Schottky, *Zeitschrift Für Physik*, Vol. 118, p. 539-592, 1941-42. - **Trabalho original de Schottky descrevendo o comportamento e o modelo da junção retificadora Metal-Semicondutor que mais tarde receberia o seu nome**
27. J. M. Woodall and J. F. Freeouf, *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 21, no. 2, p. 574, July/Aug. 1982.
28. W. E. Spicer, Z. Lilliental-Weber, E. Weber, N. Newman, T. Kendelewics, R. Cao, C. McCants, P. Mahowald, K. Miyano and I. Lindau, *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 6, No. 4, p. 1245, Jul/Aug. 1988.
29. *Response Surface Methodology*, R. H. Myers and D. C. Montgomery, Wiley series in probability and statistics, 1995
30. J.A.Diniz, L.E.M.de Barros Jr., R. T. Yoshioka, Guilherme S. Lujan, I. Danilov, J. W. Swart, "One-step silicon nitride passivation by ECR-CVD for heterostructure transistors and MIS devices", Proc. of the 1999 Materials Research Society spring meeting, San Francisco, CA, USA
31. E. T. Yu, X. Z. Dang, L. S. Yu, D. Qiao, P. M. Asbeck, S. S. Lau, G. J. Sullivan, K. S. Boutros and J. M. Redwing, *Appl. Phys Lett.*, Vol. 73, No. 13, p. 1880, Set 1998
32. Hirata, T. Hosoya, K. Machida, H. Kyuragi and H. Akiya, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No.11, November 1997, p3993.
33. S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Tecnol. B* , Vol. 10, No. 4, p 1237, Jul/Aug 1992
34. C. G. Van de Walle, C. Stampft and Jörg Neugebauer, *Journal of Crystal Growth*, No. 189/190, p505, 1998
35. S. Krukowski, A. Witek, J. Adamczyk, J. Jun, M. Bockowski, I. Grzegory, B. Lucznik, G. Nowak, M. Wróblewski, A. Presz, S. Gierlotka, S. Stelmach, B. Palosz, S. Porowski and P. Zinn, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 59, No. 3, p. 289, 1998
36. M. O. Aboelfotoh, R. S. Kern, S. Tanaka, R. F. Davis and C. I. Haris, *Appl. Phys. Lett.* Vol 69, No 19, Nov/1996, p2873
37. M. A. L. Johnson, S. Fujita, W. H. Rowland Jr., K. A. Bowers, W. C. Hughes, Y. W. He, N. A. El-Masry, J. W. Cook Jr., J. F. Schetzina, J. Ren and J. A. Edmond, *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol 14, No 3, May/ Jun 1996, p2349
38. K. S. Stevens, M. Kinniburg, A. F. Schwartzman, A. Ohtani and R. Beresford, *Appl. Phys. Lett.* Vol 66, No 23, Jun/1995, p3179
39. H. Okumura, H. Hamaguchi, T. Koizumi, K. Balakrishnan, Y. Ishida, M. Arita, S. Chichibu, H. Nakanishi, T. Nagatomo and S. Yoshida, *Journal of Crystal Growth* 189/190, 1998, p 390
40. E. V. Gerova, N. A. Ivanov and K. I. Kirov, *Elsevier Sequoia*, Feb. 1981, p 200
41. P. B. Legrand, M. Wautelet, B. Dugnoille, J. P. Dauchot and M. Hecq, *Thin Solid Films*, Vol 248, 1994, p 220
42. K. Kubota, Y. Kobayashi and K. Fujimoto, *J. Appl. Phys.* Vol 66, No 7, Oct/89, p 2984
43. H. Maiwa, K. Okazaki and N. Ichinose, *Ferroelectrics*, Vol 131, 1992, p 83
44. E. J.-Bienk, H. Jensen, G. N. Pedersen and G. Sorensen, *Thin Solid Films*, Vol 230, 1993, p121

45. M. Penza, M. F. De Riccardis, L. Mirengi, M. A. Tagliente and E. Verona, *Thin Solid Films*, Vol 259, 1995, p 154
46. C. R. Rita, *J. Appl. Phys*, Vol 53, No 3, Mar/92, p 1807
47. H. Okano, Y. Takahashi, T. Tananka, K. Shibata and S. Nakano, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol 31, Part 1, No 10, Oct/1992, p 3446 - **Um bom trabalho sobre a caracterização física do AlN por RHEED, ESCA e XRD.**
48. B. Wang, Y. N. Zhao and Z. He, *Vacuum*, Vol 48, No 5, 1997, p427
49. D. A. Glocker, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol 11, No 6, Nov/Dec 1993, p 2989
50. F. Takeda, T. Mori and T Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol 20, No 3, Mar 1981, p L169
51. X. S. Miao, Y. C. Chan, Z. Y. Lee, *J. of Electronic Materials*, Vol 26, No 1 , 1997, p 21
52. X. S. Miao, Y. C. Chan, C. K. H. Wong, D. P. Webb, Y. W. La., K. M. Leung and D. S. Chiu, *J. of Electronic Materials*, Vol 26, No 4 , 1997, p 387
53. R. S. Naik, R. Reif, J. J. Lutsky and C. G. Sodini, *J. of The Electrochemical Society*, Vol 146, No 2, 1999, p 691 - **Este trabalho discute a respeito de resonadores(SAW) de AlN e como implementalos em Si**
54. L. S. Klingbeil and M. R. Wilson, *Solid-State electronics*, Vol 41, No 3, 1997, p 429 -
55. E. A. Chowdhury, J. Kolodzey, J. O. Olowolafe, G. Qiu, G. Katulka, D. Hits, M. Dashiell, D. van der Weide, C. P. Swann and K. M. Unruh, *Appl. Phys. Lett.* Vol 70, No 20, May 1997, p 2733
56. J. Kolodzey, E. A. Chowdhury, G. Qiu, J. O. Olowolafe, C. P. Swann, K. M. Unruh, J. Suehle, R. G. Wilson and J. M. Zavada, *Appl. Phys. Lett.* Vol 71, No 26, Dec 1997, p 3802
57. A. Kumar, H. L. Chan, J. J. Weimer and L. Sanderson, *Thin Solid Films*, Vol 308-309, 1997, p 406
58. B. P. Luther, J. M. DeLucca, S. E. Mohny and R. F. Karlicek Jr., *Appl. Phys. Lett.* Vol 71, No 26, Dec 1997, p 3859
59. Y. Wang, X. Chen and R. Yue, *SIMS XI*, 1997, p 197
60. J. A. Kovacich, J. Kasperkiewics, D. Lichtman and C. R. Aita, *J. Appl. Phys.* Vol 55, No 8, Apr 1984, p 2935
61. C. Carlone, K. M. Lakin and H. R. Shanks, *J. Appl. Phys.* Vol 55, No 11, Jun 1984, p 4010
62. M. F. MacMillan, R. P. Devalty and W. J. Choyke, *Appl. Phys. Lett.* Vol 62, No 7, Feb 1993, p 750
63. V. Yu. Davydov, Yu. E. Kitaev, I. N. goncharuk, A. M. Tsaregorodtsev, A. N. Smirnov, A. O. Lebedev, V. M. Botnaryk, Yu. V. Zhilyaev, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, O. K. Semchinova, *Journal of Crystal Growth*, Vol 189/190, 1998, p 656
64. M. B. smirnov, A. P. Mirgorodsky, P. E. Quintard, *Journal of Molecular Structure*, Vol 348, 1995, p 159
65. K. Shimada, T. Sota and K. Suzuki, *J. Appl. Phys.* Vol 84, No 9, Nov 1998, p 4951 - **Neste trabalho é feito uma compilação de resultados anteriores e comparados com os cálculos feitos pelos autores**
66. E. M. Handy, M. V. Rao, K. A. Jones, M. A. Derenge, P. H. Chi, R. D. Vispute, T. Venkatesan, N. A. Papanicolaou and J. Mittereder, *J. Appl. Phys.* Vol 86, No 2, Jul 1999, p 746.
67. Software de simulação de implantação iônica de J. F. Ziegler, IBM-Research.