KÁTIA FRANKLIN ALBERTIN

**ESTUDO E FABRICAÇÃO DE CAPACITORES MOS COM
CAMADA ISOLANTE DE SiO_xN_y DEPOSITADA POR PECVD**

Dissertação Apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Mestrado em Engenharia Elétrica.

**São Paulo
(2003)**

KÁTIA FRANKLIN ALBERTIN

**ESTUDO E FABRICAÇÃO DE CAPACITORES MOS COM
CAMADA ISOLANTE DE SiO_xN_y DEPOSITADA POR PECVD**

Dissertação Apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Mestrado em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Elétrica

Orientadora:
Prof^a Dr.^a Inés Pereyra

**São Paulo
(2003)**

FICHA CATALOGRÁFICA

Albertin, Kátia Franklin

Estudo e Fabricação de Capacitores MOS com camada isolante depositada por PECVD. São Paulo, 2003. 101 p.

Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Oxinitreto de Silício 2. Capacitores MOS 3. PECVD.

I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.II.t

DEDICATÓRIA

À memória do meu querido pai, Oscar Albertin

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof.^a Dr.^a Inés Pereyra, pela amizade, paciência, dedicação e pelos ensinamentos dados ao longo deste trabalho.

Ao Dr.^o Marco Isaías Alayo Cháves, que foi para mim um coorientador, pela amizade e todo apoio dado.

A todos os membros do grupo GNMD, pela amizade, pelas dicas, ajuda e pelos momentos de descontração, pois são todas pessoas muito divertidas.

As pessoas mais importantes da minha vida, minha mãe Mariete Franklin Albertin e minhas irmãs Camila e Kelly Franklin Albertin, pelo incentivo e apoio dados ao longo deste trabalho.

Aos meus amigos, Denise Criado Pereira de Souza e Michel Oliveira da Silva Dantas, pela amizade, pelos momentos de descontração e pelo companheirismo.

A todos meus amigos, que estão presentes em todos os momentos da minha vida, pelo incentivo, apoio dados além dos momentos de descontração.

Ao pessoal das salas limpas do Laboratório de Microeletrônica, Christina, João, Rita, Tereza, Márcio, etc, pelo apoio no processamento dos capacitores MOS.

Ao Laboratório de Circuitos Integráveis da Escola Politécnica da USP, que permitiu a utilização dos seus equipamentos para caracterização dos filmes utilizados neste trabalho.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho foram fabricados e caracterizados capacitores MOS com camada dielétrica de oxinitreto de silício de diferentes composição química, depositada pela técnica de PECVD a baixa temperatura, com o intuito de estudar suas propriedades dielétricas e de interface visando à aplicação deste material em dispositivos MOS e de filme fino.

Os capacitores foram fabricados sobre lâminas de silício do tipo p que passaram pelo processo de limpeza química inicial, seguida da deposição da camada dielétrica, fotogravação, metalização e sinterização. Os filmes de SiO_xN_y , utilizados como camada dielétrica, foram depositados pela técnica de PECVD à temperatura de 320°C variando os fluxos dos gases precursores de forma a obter filmes com diferentes composições químicas. Os capacitores MOS foram caracterizados por medidas de capacitância e corrente em função da tensão, de onde foram extraídas a densidade de estados de interface, a densidade de carga efetiva, constante dielétrica e campo elétrico de ruptura dos filmes. Os resultados mostraram uma variação linear da constante dielétrica do filme em função da concentração de nitrogênio, indo do valor de 3,9, correspondente ao dióxido de silício estequiométrico (SiO_2) à 7,2 correspondente ao nitreto de silício estequiométrico (Si_3N_4). Também observamos que o nitrogênio é uma barreira eficiente à difusão de impurezas através do dielétrico. Porém, notamos uma grande dispersão de duas ordens de grandeza nos valores da carga efetiva (N_{ss}) e de densidade de estados de interface (D_{it}). Por outro lado, controlando algumas variáveis de forma a manter constante o valor de N_{ss} ($\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$), observamos uma variação de D_{it} em função da concentração de nitrogênio no filme, esta variação porém é pequena comparada com a dispersão de duas ordens de grandeza observada, que atribuímos assim a fatores externos. O menor valor obtido de D_{it} foi de $4,55 \cdot 10^{10} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, que é ótimo para um filme obtido por PECVD, sem nenhum tratamento térmico e melhor que os reportados na literatura para dielétricos obtidos por técnicas que utilizam altas temperaturas (LPCVD- 800°C e oxinitreção térmica – 1100°C). Assim, podemos concluir que a técnica de PECVD é promissora para a obtenção de dielétricos a baixas temperaturas.

ABSTRACT

In this work, MOS capacitors with different chemical composition silicon oxynitride insulating layer, deposited by PECVD technique at low temperature were fabricated and characterized, in order to study its dielectric and interface properties, seeking its application as insulating layer in MOS and thin films devices.

The MOS capacitors were fabricated onto p-silicon wafers previously cleaned by a standard process, followed by the insulating layer deposition, photolithography, metalization and sinterization. The SiO_xN_y insulating layer was deposited by the PECVD technique at 320°C changing the precursor gases flows to obtain films with different chemical compositions. The MOS capacitors were characterized by capacitance and current vs. voltage measurements, from where the interface state density (D_{it}), the effective charge density (N_{ss}), the dielectric constant (k) and the film electrical breakdown field (E_{bd}) were extracted. The results showed a dielectric constant varying linearly as a function of the films nitrogen concentration, going from a value of 3.9, corresponding to stoichiometric silicon dioxide (SiO_2) to a value of 7.2, corresponding to stoichiometric silicon nitride film (Si_3N_4). We also observed that nitrogen is an efficient diffusion barrier against contaminants. However, a large dispersion, about two orders of magnitude, in the effective charge and in the interface state density was observed. On the other hand, controlling some variables so as to keep the N_{ss} value constant ($\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) we observed a D_{it} variation as a function of the film nitrogen concentration, this variation is small when compared with the observed dispersion of two orders of magnitude, thus attributed to external factors. The smallest obtained D_{it} was $4.55 \cdot 10^{10} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, which is unexpected for a PECVD film without any annealing process and is better than the values reported in the literature for dielectrics obtained at high temperatures techniques (as LPCVD – 800°C and thermal oxynitridation – 1100°C). Therefore, we can conclude that the PECVD technique is promising for obtaining low temperature dielectrics.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E DE ABREVIATURAS	vii
CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	1
1.1. Objetivo.....	1
1.2. Introdução e Justificativas.....	2
CAPÍTULO 2 – O CAPACITOR MOS.....	13
2.1. Regimes de Operação.....	13
2.2. Capacitância Diferencial associada ao Capacitor MOS.....	18
2.3. Curva C-V em Alta e Baixa Frequência.....	20
CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL.....	23
3.2. Obtenção dos Capacitores MOS.....	23
3.3. Caracterização Elétrica dos Capacitores MOS.....	28
3.3.1. Medidas C-V em alta e baixa frequência.....	28
3.3.2. Medida I-V.....	28
3.4. Experimentos realizados.....	29
3.4.1. Primeiros dispositivos.....	29
3.4.2. Séries de Capacitores MOS (1-6).....	30
CAPÍTULO 4 -RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
4.1. Primeiros Dispositivos MOS.....	34
4.2. Séries de Capacitores MOS (1-6).....	37
4.2.1. Caracterização Física.....	37
4.2.2. Caracterização Elétrica.....	40
CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	75
5.1. Conclusões.....	75
5.2. Sugestões para trabalhos futuros.....	79

ANEXOS	80
Anexo A - Influência das cargas no óxido de porta	81
Anexo B - Equações básicas para a determinação das características elétricas do capacitor MOS.....	83
Anexo C - Medida da Curva C-V em Baixa Frequência – Método de realimentação por Carga.....	92
Anexo D – Obtenção do Campo Elétrico de Ruptura	95
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 97
 PUBLICAÇÕES DECORRENTES DESTE TRABALHO	 101

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1.1 -	GREEN, M.L et al. demonstra a tendência da redução da espessura do SiO_2 com o passar dos anos devido à redução na escala dos dispositivos. ^[7]	03
Fig. 1.2 -	Curvas C-V em baixa frequência de capacitores que foram fabricados utilizando como dielétrico filmes de óxido de silício cuja superfície sofreu um processo de nitretação de forma produzir uma barreira contra difusão de boro. Estes capacitores foram submetidos a um processo RTA à 1000°C durante 60 segundo para ativação de dopantes da porta de silício poli P^{+} ^[28]	09
Fig. 1.3 -	Densidade de estados de interface e densidade de carga fixa no óxido de um filme de SiO_xN_y , obtido por LPCVD, em função do índice de refração. Quanto maior o índice de refração, maior a concentração de nitrogênio no filme ^[29]	10
Fig. 1.4 -	Campo elétrico de ruptura em função do índice de refração de um filme de SiO_xN_y , obtido por LPCVD. Quanto maior o índice de refração, maior a concentração de nitrogênio no filme ^[29]	10
Fig. 2.1 -	Diagrama de bandas de energia e de cargas espaciais para um capacitor MOS em (a) acumulação (b) depleção (c) inversão.....	14
Fig. 2.2 -	Corte transversal de um capacitor MOS ilustrando seu circuito equivalente. A capacitância do silício é variável, ou seja, varia com a tensão aplicada na porta.....	19
Fig. 2.3 -	Modelo equivalente de capacitâncias para um capacitor em regime de inversão, onde C_{si} ($C_D + C_{\text{si}}$) é a capacitância gerada pela região de depleção.....	20

Fig. 2.4 -	Curva C-V AF e C-V BF de um capacitor MOS. Na figura estão indicadas os regimes de acumulação, depleção e inversão.....	21
Fig. 3.1 -	Representação esquemática do reator PECVD N°1 do Laboratório de Microeletrônica.....	26
Fig. 3.2 -	Máscara utilizada na fabricação dos capacitores ^[6]	27
Fig. 4.1 -	Curva C-V em alta e baixa frequência para o capacitor metal/oxinitreto/semicondutor com limpeza RCA.....	35
Fig. 4.2 -	Curvas C-V em alta e baixa frequência dos capacitores CK08, CK09, CK11, CK12,CK18 e CK17.....	42
Fig. 4.3 -	Gráfico da densidade de estados de interface (●) e carga efetiva (■) no óxido em função da concentração atômica de nitrogênio nos filmes de oxinitreto de silício.....	44
Fig. 4.4 -	Gráfico da constante dielétrica em função da concentração atômica de nitrogênio nos filmes de oxinitreto de silício.....	45
Fig. 4.5 -	Gráfico do campo elétrico de ruptura do oxinitreto de silício em função da concentração atômica de nitrogênio no filme.....	45
Fig. 4.6 -	Curvas C-V em alta e baixa frequência dos capacitores CK13, CK14, CK15, CK16 e CK10.....	47
Fig. 4.7 -	Circuito esquemático (ilustrativo) utilizado para o cálculo da capacitância corrigida por resistência série com a presença da resistência shunt”.....	48
Fig. 4.8 -	Campo elétrico de ruptura em função da concentração atômica de nitrogênio no filme.....	49
Fig. 4.9 -	Curvas C-V em alta e baixa frequência dos capacitores CK28, CK30, CK31 , CK3 e CK33.....	51
Fig. 4.10-	(a) Densidade de estados de interface (D_{it}) e (b) Carga efetiva no dielétrico (N_{ss}) em função da concentração atômica de nitrogênio no filme.....	53

Fig. 4.11 - Constante dielétrica em função (a) da concentração atômica de nitrogênio (b) Índice de refração em função da raiz quadrada de k ; em (c) tem-se o cálculo da constante q da expressão 4.1 utilizando os valores de n e k encontrados para cada filme, demonstrando-se que a constante dielétrica é diretamente proporcional ao índice de refração do filme. Nos gráficos de k vs. concentração de nitrogênio e k vs. n não aparece o erro pelo fato dele, em todos os casos, ser menor que 1% (série 3).....	55
Fig. 4.12 - Campo elétrico de ruptura em função da concentração atômica de nitrogênio no filme.....	56
Fig. 4.13 - (a) Campo Elétrico de Ruptura (b) Densidade de Estados de Interface (c) Densidade de Carga Efetiva e (d) Constante Dielétrica em função da concentração atômica de nitrogênio no filme, onde, (■) amostras como depositadas e (●) tratadas termicamente à 750°C durante 2h (série 3).....	58
Fig. 4.14 - Espectros de FTIR dos filmes (série 3), com suas respectivas concentrações atômicas de nitrogênio, como depositados e tratados termicamente em ambiente de N_2 , durante 2h à 750°C.....	59
Fig. 4.15 - Curvas C-V em alta e baixa frequência dos capacitores CK42, CK39, CK38, CK37 e CK36.....	61
Fig. 4.16 - (a) Densidade de estados de interface (D_{it}) e (b) Carga efetiva no dielétrico (N_{ss}) em função da concentração atômica de nitrogênio no filme.....	63
Fig. 4.17 - Constante dielétrica em função (a) da concentração atômica de nitrogênio (b) Índice de refração em função da raiz quadrada de k ; em (c) tem-se o cálculo da constante q da expressão 4.1 utilizando os valores de n e k encontrados para cada filme, demonstrando-se que a constante dielétrica é diretamente proporcional ao índice de refração do filme (série 4).....	64
Fig. 4.18 - Campo elétrico de ruptura em função da concentração atômica de nitrogênio no filme.....	65
Fig. 4.19 - (a) Campo Elétrico de Ruptura (b) Densidade de Estados de Interface (c) Densidade de Carga Efetiva e (d) Constante Dielétrica em função da concentração atômica de nitrogênio no filme, onde, (■) amostras como depositadas e (●) tratadas termicamente à 750°C durante 2h (série 4).....	67

Fig. 4.20-	Espectros de FTIR dos filmes (série 4), com suas respectivas concentrações atômicas de nitrogênio, como depositados e tratados termicamente em ambiente de N_2 , durante 2h à $750^\circ C$	68
Fig. 4.21-	Densidade de Estados de Interface em função da pressão de deposição.....	70
Fig. 4.22-	Densidade de Carga Efetiva em função da pressão de deposição.....	71
Fig. 4.23-	Densidade de Estados de Interface em função da potência de deposição. (■) Amostras depositadas com diferentes potências e (●) utilizando “limpeza in situ”.....	71
Fig. 4.24-	Densidade de Carga Efetiva em função da potência de deposição.....	73
Fig. 5.1-	(a) Densidade de estados de interface e (b) densidade de carga efetiva em função da concentração atômica de nitrogênio no filme para as quatro séries de capacitores fabricadas.....	76
Fig. 5.2 -	Resultados da literatura. Filmes de SiO_xN_y obtidos pela técnica de (a) PECVD (b) LPCVD (c) oxinitretação térmica.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 -	Condições de deposição dos filmes utilizados para fabricação dos primeiros dispositivos.....	29
Tabela 3.2 -	Condições de deposição dos filmes utilizados como dielétricos nos capacitores das séries 1 - 6. Todos os filmes foram depositados à 320°C.....	33
Tabela 4.1 -	Concentração relativa de oxigênio, nitrogênio e silício dos filmes utilizados.....	35
Tabela 4.2 -	Densidade de estados de interface (D_{it}) e densidade de carga efetiva no isolante para os capacitores com camada dielétrica de SiO_2 e SiO_xN_y , e diferentes tipos de limpeza química inicial.....	36
Tabela 4.3 -	Valores de índice de refração e constante dielétrica para os filmes de óxido de silício e oxinitreto de silício utilizados.....	37
Tabela 4.4 -	Valores de taxa de deposição, espessura, índice de refração e concentração atômica de nitrogênio dos filmes utilizados como dielétricos nas séries de capacitores MOS de 1 à 6.....	38
Tabela 4.5 -	Comparação da razão de fluxos $F=(N_2/N_2O)$ entre as séries de capacitores MOS 3 e 4.....	40
Tabela 4.6 -	Parâmetros elétricos dos capacitores MOS da série 1, extraídos a partir das curvas CxV	43
Tabela 4.7 -	Parâmetros elétricos dos capacitores MOS da série 2, extraídos a partir das curvas CxV	48
Tabela 4.8 -	Parâmetros elétricos dos capacitores MOS da série 1, extraídos a partir das curvas CxV	52
Tabela 4.9 -	Valores de índice de refração e espessura dos filmes como depositados e tratados termicamente.....	57
Tabela 4.10 -	Parâmetros elétricos dos capacitores MOS da série 4, extraídos a partir das curvas CxV	62
Tabela 4.11 -	Valores de índice de refração e espessura dos filmes como depositados e tratados termicamente.....	66

Tabela 4.12 -	Parâmetros elétricos dos capacitores MOS da série 5, extraídos a partir das curvas CxV.....	70
Tabela 4.13 -	Parâmetros elétricos dos capacitores MOS da série 6, extraídos a partir das curvas CxV.....	72
Tabela 4.14 -	Valores de Densidade de Carga Efetiva e Estados de Interface em função da técnica de metalização utilizada para fabricação dos capacitores MOS.....	73
Tabela 4.15 -	Resultados da Densidade de Carga Efetiva do Capacitor MOS em função do processo utilizado, oxidação térmica ou deposição química.....	74

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E DE ABREVIATURAS

A: Área do capacitor MOS.

Al: Alumínio.

Al₂O₃: Óxido de Alumínio.

ALD: Atomic Layer Deposition.

APCVD: Deposição Química a Vapor à pressão atmosférica.

a-Si:H: Silício amorfo hidrogenado.

AsGa: Arseneto de Gálio.

BOE: Buffered Oxide Etchants - solução química utilizada na etapa de limpeza química do substrato de silício. (25 NH₄F + 4 HF).

C_c: Capacitância corrigida por resistência série.

C_D: Capacitância de depleção.

C_{ma}: Capacitância paralela medida utilizada para cálculo de resistência série.

C_{máx}: Capacitância máxima do capacitor MOS em regime de acumulação.

C_{min}: Capacitância mínima do capacitor MOS em regime de inversão a alta frequência.

C_{simin}: Capacitância mínima do silício.

CMOS: Complementar Metal-Óxido-Semicondutor.

C_{FB}: Capacitância de banda plana do capacitor MOS.

CI's: Cicuitos Integrados.

C_{it}: Capacitância associada aos estados de interface.

C_{ox}: Capacitância do óxido.

C_{si}: Capacitância do silício.

C_T: Capacitância total do capacitor MOS.

C_x: Capacitância desconhecida.

C_F: Capacitância conhecida utilizada para o cálculo da capacitância do dispositivo MOS.

CVD: Deposição Química à Vapor.

C-V AF: Curva Capacitância – Tensão de Alta Frequência.

C-V BF: Curva Capacitância – Tensas de Baixa Frequência.

χ: Afinidade eletrônica do silício.

D_{it} : Densidade de estados de interface.

DRAM's: Memórias Dinâmicas de Acesso Aleatório.

ΔV : Incremento de tensão que é feito logo após a medida de Q_1 .

ΔV_{ox} : Variação da queda de tensão no óxido.

ΔQ : Variação de carga no capacitor MOS.

E_C : Nível de condução.

E_{BD} : Campo elétrico de ruptura.

E_{FM} : Nível de Fermi do Metal.

E_F : Nível de Fermi.

E_g : Largura da banda proibida (1,11 eV para o Si).

E_i : Nível intrínseco.

E_{ox} : Campo elétrico que esta caindo sobre o óxido.

E_V : Nível de valência.

E_∞ : Nível de vácuo.

ϵ_o : Permissividade elétrica no vácuo ($8,84 \cdot 10^{-14}$ F/cm).

ϵ_{ox} : Permissividade elétrica do óxido ($3,9 \cdot 10^{-13}$ F/cm).

ϵ_{si} : Permissividade elétrica do silício ($11,7 \cdot 10^{-13}$ F/cm).

FTIR: Infrared Fourier Transform

ϕ_F : Potencial de Fermi.

ϕ_M : Função trabalho do Metal.

ϕ_{Si} : Função trabalho do Silício.

ϕ_{MS} : Diferença entre as funções trabalho entre metal e semiconductor.

G_{ma} : Condutância paralela medida utilizada para cálculo de resistência série.

H_2 : Hidrogênio.

HCl: Ácido Clorídrico.

HfO_2 : Óxido de háfnio.

H_2O : Água deionizada.

H_2O_2 : Peróxido de hidrogênio.

H_2SO_4 : Ácido sulfúrico.

I-V: Curva de corrente em função da tensão.

I_G : Corrente na porta na qual ocorre a ruptura da rigidez dielétrica do óxido durante a aplicação de uma rampa de tensão.

JVD: Jet Vapor Deposition.

k: Constante dielétrica.

La₂O₃: Óxido de lantânio.

LPCVD: Deposição Química à Vapor à baixa pressão.

λ : comprimento intrínseco de Debye $(\epsilon_{si} \cdot kT/q^2 \cdot N_A)^{1/2}$.

MOS: Metal-Óxido-Semicondutor.

N_A: concentração efetiva de dopantes no substrato.

N₂: Nitrogênio.

N_{ox}: Densidade de carga fixa.

N_{ss}: Densidade de carga efetiva.

NH₃: Amônia.

NH₄OH: Hidróxido de amônio.

n: Índice de refração.

n_i: Concentração intrínseca de portadores no silício ($1,45 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ para T=300K).

N₂O: Óxido nitroso.

PECVD: Deposição Química à Vapor Assistida por Plasma.

PMOS: Capacitor MOS do tipo p.

p-MOSFET's: Transistores de Efeito de Campo MOS do tipo p.

ψ_{si} : Potencial de superfície do silício

$\psi_{si(inv)}$: Potencial de superfície na região de inversão.

ψ_{simax} : Potencial máximo de superfície do silício

Q₁: Carga inicial medida para extração do valor de corrente de fuga do capacitor MOS.

Q₂: Carga intermediária medida, utilizada para extração do valor da corrente de fuga do capacitor MOS.

Q₃: Carga final medida para extração do valor de corrente de fuga do capacitor MOS.

Q_{ef}: Carga efetiva.

Q_f: Carga fixa.

Q_I: Carga gerada pelos estados de interface.

Q_m: Carga móvel.

Q_{ot}: Carga armadilhada no óxido.

Q_{si}: Carga no silício .

RBS: Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford.

R_s : Resistência série do capacitor MOS.

R_{shunt} : Resistência “shunt”.

Si: Silício.

Si tipo p: Silício dopado com impurezas do tipo p.

SiH_4 : Silano.

Si-Poli N^+ : Silício policristalino altamente dopado com impurezas do tipo N.

Si-Poli P^+ : Silício policristalino altamente dopado com impurezas do tipo P.

Si_3N_4 : Nitreto de silício.

SiO_2 : Dióxido de silício.

SiO_xN_y : Oxinitreto de silício.

Ta_2O_5 : Óxido de tântalo.

t_{altok} : Espessura do material alternativo de alto k.

t_{eq} : Espessura equivalente a um filme de dióxido de silício.

TFT: Thin Film Transistor.

TiO_2 : Óxido de titânio.

t_{ox} : Espessura do dielétrico.

t_{SiO_2} : Espessura de um filme de dióxido de silício.

V: Tensão aplicada.

V_1 : Tensão aplicada no capacitor durante a medida de cargas utilizadas para o cálculo da corrente de fuga do capacitor MOS.

V_2 : $V_1 + \Delta V$.

V_{bd} : Tensão de aplicada para provocar a ruptura do dielétrico.

V_{bdox} : Tensão real de ruptura do dielétrico.

V_{FB} : Tensão de banda plana

V_G : Tensão aplicada na porta do capacitor MOS

V_{ox} : Tensão que esta caindo sobre o óxido

V_T : Tensão de limiar

W_d : Largura da região de depleção

$W_{dmáx}$: Largura máxima da região de depleção.

Y_{ma} : Admitância medida no regime de acumulação entre os terminais do capacitor.

Y_2O_3 : Óxido de Ítrio.

Z_{ma} : Impedância medida no regime de acumulação entre os terminais do capacitor.

ZrO_2 : Óxido de Zircônio.

CAPÍTULO 1

CONSIDERAÇÕES INICIAIS

1.1 - OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades dielétricas e de interface de películas de SiO_xN_y crescidas por PECVD em baixas temperaturas e avaliar o seu desempenho como camada isolante em capacitores MOS, visando sua aplicação em dispositivos MOS e de filme fino. A proposta é dar continuidade a trabalhos prévios de produção, caracterização e otimização de películas de SiO_xN_y depositadas por PECVD enfatizando, agora, o desenvolvimento de dispositivos que efetivamente utilizem estes materiais. Em trabalhos anteriores já foram estudadas as propriedades dielétricas de películas de dióxido de silício estequiométrico depositadas por PECVD e as propriedades estruturais e ópticas de filmes de SiO_xN_y , depositados por essa técnica, mas as propriedades dielétricas destes filmes não foram ainda estudadas. Assim, os objetivos específicos deste trabalho são estudar, através da fabricação e caracterização elétrica de capacitores MOS, as propriedades dielétricas de películas de SiO_xN_y com diferentes composições químicas e correlacioná-las com as condições de deposição no intuito de identificar aquela com propriedades dielétricas otimizadas (baixas concentrações de cargas no óxido, baixa densidade de estados de interface e alto valor de campo elétrico de ruptura).

1.2 - INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

Devido a suas excelentes propriedades estruturais, composicionais e dielétricas, o dióxido de silício (SiO_2) tem sido o isolante elétrico por excelência em microeletrônica, e certamente, é um dos grandes responsáveis pelo sucesso da tecnologia de fabricação dos circuitos integrados de silício. Em função disto é, juntamente com o próprio silício, um dos materiais mais estudados e conhecidos na atualidade.

Os estudos em relação ao dióxido de silício (SiO_2) iniciaram-se na década de 50, em 1957^[1,2], quando foi observado que este material é uma excelente barreira para a difusão de impurezas dopantes^[2], possibilitando assim, a obtenção de junções difundidas com um controle eficaz das dimensões e posição relativa das mesmas sobre a lâmina de silício. Essa característica fez com que o SiO_2 se tornasse um material fundamental no desenvolvimento da tecnologia planar, na fabricação de circuitos integrados (CI's). Posteriormente (década de 60) demonstrou-se que o SiO_2 , também poderia ser utilizado como máscara em processos de implantação iônica, permitindo obter um controle melhor da concentração de impurezas do que com a técnica de difusão. Nessa mesma época, foi observado que este material possuía excelentes propriedades passivantes, o que permitiria minimizar as reações químicas que ocorrem na superfície dos dispositivos, melhorando assim, a estabilidade e o desempenho dos mesmos, garantindo a reprodutibilidade. E em 1965 iniciou-se a fabricação das primeiras estruturas MOSFET's que utilizavam filmes de SiO_2 crescidos termicamente como dielétricos de porta^[3,4]. Atualmente, o SiO_2 é o principal material em dois tipos de dispositivos que representam o coração da indústria de semicondutores baseados em silício: nos capacitores utilizados nas memórias dinâmicas de acesso aleatório (DRAMs) e também nos transistores de efeito de campo CMOS^[5], onde atua como dielétrico de porta.

Por outro lado, a necessidade constante do aumento do desempenho e redução de custos dos circuitos integrados fez necessário o aumento também constante da escala de integração dos mesmos, resultando em dispositivos cada vez menores. Com a redução das dimensões mínimas dos dispositivos, tem-se uma melhora na velocidade do circuito, na sua capacidade de memória e um menor custo por *bit*. Este

aumento da escala de integração é descrito pela Lei de Moore, a qual prediz através de uma lei exponencial que o número de componentes por chip dobra a cada 18 meses^[5,6]. Com esta redução também maiores valores de capacitância por unidade de área são requeridos, de modo a produzir a corrente de dreno necessária destes dispositivos. Assim, como a capacitância é inversamente proporcional à espessura do dielétrico, fazem-se necessários dielétricos (SiO_2) cada vez mais finos^[5,7,8]. Como resultado disso, a espessura do SiO_2 que há quarenta anos atrás era de centenas de nanômetros, hoje é menor que 2 nm e, como pode ser observado na Fig. 1.1, em aproximadamente 10 anos, dielétricos de 0,8nm ou menores serão requeridos^[7].

Fig. 1.1 – GREEN, M.L et. al demonstra à tendência da redução da espessura do SiO_2 com o passar dos anos devido à redução na escala dos dispositivos.^[7]

A técnica tradicional de obtenção de SiO_2 para aplicações em microeletrônica é a oxidação térmica, que consiste na exposição da própria lâmina de silício a um ambiente oxidante a altas temperaturas ($\sim 1000^\circ\text{C}$), sendo estas, necessárias para aumentar a difusão do oxigênio através da camada de óxido em formação. O processo a altas temperaturas incrementa as difusões laterais e verticais e induz degradações na estrutura periódica do substrato (defeitos)^[9,10,11] o que, embora no passado não representasse um problema sério, hoje em dia, devido à redução das dimensões dos dispositivos semicondutores, está se convertendo num fator limitante para o avanço da tecnologia de CI's. Além disso, a atual utilização de

semicondutores compostos para determinadas aplicações, como, por exemplo, o AsGa, requer materiais dielétricos com boas propriedades dielétricas e com a exigência de que sejam obtidos a baixas temperaturas ^[12], pois, aplicações em telas planas, onde se trabalha com TFT's com camada ativa de silício amorfo (a-Si:H), substrato de vidro e camadas metálicas, requerem também baixas temperaturas de processamento e pós-processamento ($< 350^{\circ}\text{C}$) ^[13,14,15]. Aplicações atuais de TFT's também estão direcionadas à utilização de substratos poliméricos, os quais requerem deposições a temperaturas mais baixas ainda ^[16,17].

Estes motivos originaram muitos estudos dirigidos à procura de outras técnicas para a obtenção de dielétricos a baixas temperaturas, sendo algumas variantes da técnica de CVD (Chemical Vapor Deposition), pois foram as que se mostraram mais promissoras. As primeiras técnicas utilizadas foram a deposição química a vapor a alta e a baixa pressão (APCVD – “Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition” e LPCVD “Low Pressure Chemical Vapor Deposition”), mas a temperatura de deposição com esses sistemas não mostraram-se tão baixas quanto o desejável ($\sim 500^{\circ}\text{C}$), nesse sentido, outra variante, a técnica de “Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition” (PECVD), que permite trabalhar com temperaturas na faixa de $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$, tem-se mostrado uma das mais promissoras ^[9,10,18].

Na atualidade, as propriedades dielétricas do SiO_2 obtido por PECVD ($\sim 300^{\circ}\text{C}$) têm sido muito otimizadas, reduzindo-se consideravelmente os problemas relacionados à presença indesejável de ligações Si-H e Si-OH, que degradam as propriedades dielétricas do material e são uma de suas principais limitações. Assim, hoje em dia, vários trabalhos reportam materiais com propriedades muito próximas às do SiO_2 térmico ^[19,20,21] e estudam sua utilização em diversas aplicações, tais como, de camada de passivação e óxido de porta em estruturas MOS. No momento, os esforços se direcionam no sentido de melhorar as propriedades elétricas da interface Si/ SiO_2 e à diminuição da carga efetiva no óxido, que ainda não são as ideais.

Como descrito no início, o SiO_2 é um material que possui as propriedades necessárias para ser utilizado como dielétrico em dispositivos semicondutores dentro da tecnologia do silício. Possui alta resistividade ($\sim 10^{15}$ ohms.cm), um alto campo elétrico de ruptura ($\sim 10^7$ V/cm), um alto gap (9eV) e uma baixa densidade de

defeitos na interface ($\sim 10^{10} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$). Porém, quando este material é utilizado em dispositivos que requerem dielétricos ultrafinos originam-se certos problemas, entre os que podemos destacar:

- Alta corrente de fuga: Para filmes de SiO_2 com espessuras menores que 3 nm, a corrente de tunelamento começa a ser significativa, desde que existe uma dependência exponencial deste parâmetro com o decréscimo da espessura do dielétrico^[5,7,22];
- Degradação do tempo de vida do dispositivo: Isso ocorre pelo fato das tensões aplicadas não serem reduzidas nas mesmas proporções que as dimensões dos dispositivos, assim os campos elétricos aplicados aos óxidos de porta acabam sendo maiores, causando diversos danos ao dispositivo, entre os quais podemos citar: geração de cargas no corpo do dielétrico, geração de estados de interface, e a quebra de ligações covalentes dentro do dielétrico. Tudo isto acelera a ruptura elétrica do dispositivo reduzindo assim sua durabilidade. Com isso, há a necessidade da redução das tensões de trabalho dos dispositivos^[7,23]
- Difusão de boro: Devido à pequena espessura, o óxido de porta não se comporta como uma barreira eficiente contra a penetração de boro, proveniente do silício policristalino P+ utilizado como porta em dispositivos p-MOSFET's^[7,24,25,26]. O boro difundido acaba agindo como carga fixa negativa no óxido descaracterizando a tensão de limiar do dispositivo.

Para contornar esses problemas, as pesquisas estão voltadas atualmente para a procura de materiais alternativos ao SiO_2 , que possuam uma constante dielétrica maior que o mesmo, de forma a permitir a utilização de camadas isolantes mais espessas, mantendo a capacitância no mesmo valor que um filme de dióxido de silício ultrafino. Como é utilizada uma camada mais espessa, porém mantendo o valor da capacitância associada a um filme de SiO_2 ultrafino, chama-se à espessura do dielétrico alternativo de espessura equivalente t_{eq} a um filme de dióxido de silício. Essa espessura é calculada a partir da seguinte expressão^[7]:

$$t_{eq} = \left(\frac{k_{SiO_2}}{k_{altok}} \right) \cdot t_{altok}$$

Com isso pode reduzir-se significativamente a corrente de tunelamento do dispositivo devido as maiores espessuras utilizadas. Esses materiais alternativos são os chamados “materiais de alto k ”. Os “candidatos” para substituir o dióxido de silício como dielétrico de porta, além do oxinitreto de silício, são os óxidos metálicos. Alguns destes materiais serão descritos a seguir ^[5,7,8].

Os óxidos metálicos, tais como: Al_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , TiO_2 , entre outros, possuem um elevado valor de constante dielétrica (9,5 - 80). Isto torna esses materiais excelentes candidatos na substituição do SiO_2 . Infelizmente, para que o dielétrico seja ideal há necessidade de que seja um material compatível com a tecnologia utilizada, pois a maioria das indústrias estão interessadas em manter o processo tradicional de fabricação dos dispositivos. Ademais, o material deve possuir uma composição química estável, por exemplo, no momento em que é feito o recozimento para ativação de impurezas das regiões de fonte e dreno de um transistor MOS (~1050°C, 7s) é importante que não ocorra uma separação de fase do material, pois provoca o aparecimento de correntes de fuga. Além disso, ele deve se comportar como uma boa barreira contra difusão de dopantes da porta de Si-Poli P^+ , evitando que o boro se difunda no canal (silício), prejudicando o desempenho do dispositivo. Outra exigência é a manutenção de uma boa qualidade da interface com o silício. Como mencionado anteriormente, a densidade de estados de interface no meio do *gap* utilizando o SiO_2 é de aproximadamente $10^{10} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Dentre os materiais de alto k estudados temos os óxidos metálicos das famílias da tabela periódica (a) IIIA e IIIB, (b) IVB. Fora dos óxidos metálicos temos o (c) SiO_xN_y . A seguir será dada uma breve descrição sobre estes materiais.

(a) IIIA e IIIB

Dentre os candidatos a dielétrico da família III, a alumina (Al_2O_3), com $k \sim 8-10$, é o material mais estável e robusto. Ele possui muitas propriedades favoráveis, um *gap* óptico (8.7 eV) e estabilidade termodinâmica no Si a altas temperaturas. Porém neste material, há tanto a difusão de boro, proveniente da porta de Si-Poli P^+ , como também de fósforo, proveniente da porta de Si-Poli N^+ , durante a etapa de ativação de

impurezas implantadas das portas. Há estudos também de óxidos metálicos da família IIIB, como o Y_2O_3 ($k=15$) e La_2O_3 ($k=30$), mas estes materiais, como a alumina, apresentam uma alta densidade de defeitos na interface

(b) IVB

Os óxidos metálicos estudados desta família são o TiO_2 ($k=80$), ZrO_2 ($k=25$) e o HfO_2 ($k=25$). O TiO_2 tem sido exaustivamente estudado devido a seu alto valor de constante dielétrica, que pode variar de 80-100 dependendo do método de deposição do mesmo, mas no caso deste material, observou-se uma alta corrente de fuga, uma alta densidade de estados de interface ($10^{12} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) e uma baixa estabilidade termodinâmica no Si, assim, quando submetido a altas temperaturas, este material tende a separar em fases SiO_2 , óxido metálico (M_xO_x) e possivelmente fases do tipo siliceto (M_xSi_y). Já os outros dois, ZrO_2 e HfO_2 , durante o processo de deposição ou durante tratamentos térmicos tendem a formar um filme policristalino.

Em resumo, os óxidos metálicos possuem um alto valor de constante dielétrica, o que os torna muito interessantes para vir a substituir o dióxido de silício, mas todos os óxidos metálicos com exceção do Al_2O_3 tendem a se transformar em filmes policristalinos durante a sua deposição ou após um tratamento térmico^[8]. Dielétricos policristalinos são problemáticos, pois os contornos de grão servem como passagem para corrente de fuga e isso leva à necessidade de uma interface amorfa de forma a reduzir a mesma. Além disso, o tamanho do grão e a orientação mudam ao longo de um filme policristalino, podendo causar variações no valor de k , produzindo, assim, propriedades irreprodutíveis.

Como mencionado anteriormente alguns filmes acabam segregando para fase siliceto (M_xSi_y) quando submetidos a altas temperaturas. Qualquer ligação siliceto próxima à interface causa defeitos na interface, resultando assim em uma baixa corrente do dispositivo e degradando a mobilidade dos portadores no canal.

A maioria destes materiais apresenta um $D_{it} \sim 10^{11} - 10^{12} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ e exibem uma alteração de tensão de banda plana $> 300\text{mV}$ (possivelmente devido à densidade

de cargas fixas $>10^{12}/\text{cm}^2$ na interface), com isso se faz necessário o crescimento de uma fina camada de SiO_2 na interface de forma a melhorar suas propriedades. Mas utilizar uma fina camada de SiO_2 de forma a melhorar a interface, traz alguns problemas quando aplicada uma tensão sobre o dispositivo. O campo elétrico aplicado sobre a fina camada de dióxido de silício é grande o suficiente para criar uma quantidade significativa de cargas armadilhadas, além de permitir o tunelamento de elétrons para o dielétrico de alto k , degradando assim o desempenho do dispositivo.

(c) SiO_xN_y

O oxinitreto de silício SiO_xN_y é um material alternativo que, embora não tenha um valor de constante dielétrica tão alto quanto os demais (3,9→7), mostra-se totalmente compatível com a tecnologia MOS e possui várias características que o tornam interessante para vir a substituir o SiO_2 .

O nitrogênio no dielétrico de porta comporta-se excelentemente bem como barreira de difusão de boro^[7,24,25,27]. Quanto maior a concentração de nitrogênio no filme mais eficiente será essa barreira, tanto que o Si_3N_4 é uma excelente barreira contra a difusão de boro. Algumas hipóteses são utilizadas para justificar esta barreira:

- i) as densidades dos filmes de Si_3N_4 e de SiO_xN_y são maiores que a do filme de SiO_2 ($\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}=3,1 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_{\text{SiO}_2}=2,3 \text{ g/cm}^3$), dificultando a difusão do boro através dos mesmos.
- ii) O boro se difunde substituindo o átomo de Si, e a ligação Si-N impede esta substituição.

De forma a evitar esta difusão pode-se utilizar diretamente um filme de oxinitreto, ou pode-se fazer uma nitretação da superfície do óxido antes da deposição da porta de Si-Poli P^+ . WU e LUCOVSKY^[28], utilizaram a nitretação da superfície do óxido e obtiveram camadas nitretadas de 0,4 e 0,8 nm sob 4,7 nm de dióxido de silício, eles compararam as curvas de alta frequência dos capacitores, cuja porta era de Si-Poli P^+ e utilizavam estes filmes obtidos como dielétrico, e verificaram que realmente o nitrogênio funciona como uma barreira eficiente (Fig. 1.2). Observa-se na Fig. 1.2 que as curvas dos capacitores que utilizaram apenas o dióxido de silício e além dele 0,4 nm de camada nitretada estão deslocadas para valores positivos de

tensão, o que, como mencionado anteriormente, indica a penetração de boro através do dielétrico. Isso não ocorre no caso dos dielétricos com 0,8 nm de camada nitretada, indicando que esta camada está funcionando como uma barreira eficiente à difusão de boro.

Fig. 1.2 – Curvas C-V em baixa frequência de capacitores que foram fabricados utilizando como dielétrico filmes de óxido de silício cuja superfície sofreu um processo de nitretação de forma produzir uma barreira contra difusão de boro. Estes capacitores foram submetidos a um processo RTA à 1000°C durante 60 segundos para ativação de dopantes da porta de silício poli P⁺[28].

A presença de nitrogênio no filme também diminui a tensão mecânica intrínseca, melhorando as propriedades de interface [7,12,29,30,31]. MIAN et. al^[32] reportaram que a presença de uma pequena quantidade de nitrogênio no filme alivia o *stress* existente no SiO₂, melhorando a estabilidade da interface. Outros autores^[29,30], além de reportar a redução de estados de interface com a presença de nitrogênio no filme, citam uma redução de carga no óxido (Fig. 1.3). Ademais, o nitrogênio aumenta a constante dielétrica (*k*) com relação ao SiO₂^[5,7,24] possibilitando a utilização de filmes um pouco mais espessos reduzindo assim os problemas com correntes de fuga (tunelamento)^[33].

Fig. 1.3 – Densidade de estados de interface e densidade de carga fixa no óxido de um filme de SiO_xN_y , obtido por LPCVD, em função do índice de refração. Quanto maior o índice de refração, maior a concentração de nitrogênio no filme^[30].

Uma outra propriedade do SiO_xN_y é o aumento do campo elétrico de ruptura com o aumento da concentração de nitrogênio, permitindo assim trabalhar com maiores valores de tensão. Na Fig. 1.4, mostra-se o aumento do campo elétrico de ruptura em função do aumento do índice de refração.

Fig. 1.4 – Campo elétrico de ruptura em função do índice de refração de um filme de SiO_xN_y , obtido por LPCVD. Quanto maior o índice de refração, maior a concentração de nitrogênio no filme^[30].

Diferentes técnicas são utilizadas para a obtenção do SiO_xN_y . O nitrogênio pode ser incorporado no SiO_2 utilizando a oxinitretação térmica, recozimento em ambiente contendo nitrogênio, nitretação térmica ou por métodos de deposição química ou física. A oxinitretação térmica pode ser realizada em ambientes de NO e N_2O e geralmente resulta em uma baixa concentração de nitrogênio nos filmes, além de utilizar altas temperaturas ($700 - 1100^\circ\text{C}$)^[7]. Por outro lado, a nitretação térmica em ambiente de N_2 necessita de temperaturas maiores que 950°C e tempos muito longos ($\geq 1\text{h}$)^[7]. A nitretação utilizando NH_3 foi um dos primeiros métodos para incorporar uma concentração relativamente alta de nitrogênio no SiO_2 ($\sim 10\text{-}15\%$), esse processo pode ser realizado em tempos curtos e é bastante utilizado para a obtenção de estruturas do tipo $\text{Si}/(\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{SiO}_2)/\text{Metal}$ ^[7]. Para se obter altas concentrações de nitrogênio, outras técnicas como “Chemical Vapor Deposition” (CVD – APCVD, LPCVD e PECVD), “Jet Vapor Deposition” (JVD), “Atomic layer deposition” (ALD), “Low energy ion implantation” e “Remote plasma nitridation” são utilizadas. Entre elas, a técnica de PECVD permite realizar processos de nitretação e até o crescimento do próprio SiO_xN_y à temperaturas de aproximadamente 300°C ^[6,12,24].

O Grupo de Novos Materiais e Dispositivos já vem estudando o SiO_xN_y obtido por PECVD, visando a obtenção de um índice de refração variável^[6,34] para aplicações ópticas. Os filmes de SiO_xN_y têm sido exaustivamente estudados. Conhecem-se bem suas propriedades estruturais e tem-se uma visão coerente dos mecanismos envolvidos no crescimento dos mesmos.^[35] Também tem-se um alto controle da sua composição química, e portanto, do seu índice de refração, o que tem permitido estudar o seu uso no desenvolvimento de guias de onda para aplicações em óptica integrada^[6]. Pelo fato do grupo já vir trabalhando com esse material, e por ele ser um dos materiais alternativos para substituir o SiO_2 , resolveu-se estudar também as suas propriedades dielétricas. Assim, o que se pretende neste trabalho é estudar as propriedades dielétricas do SiO_xN_y com diferentes concentrações de nitrogênio, obtendo-se filmes de SiO_2 a Si_3N_4 , ou dito em outras palavras, correlacionar as condições de crescimento com a composição química do filme e com parâmetros como sua constante dielétrica, o campo elétrico de ruptura, a carga efetiva e a

densidade de estados de interface, visando assim a sua aplicação em dispositivos MOSFET e de filme fino.

CAPÍTULO 2

O CAPACITOR MOS

INTRODUÇÃO

O capacitor MOS é a estrutura básica para caracterização de tecnologias MOS. Ele é muito utilizado para esta finalidade pela simplicidade da sua fabricação e análise. A estrutura MOS é formada por um material condutor (alumínio, silício policristalino altamente dopado, etc), isolante (dióxido de silício, oxinitreto de silício, etc) e semicondutor (silício). A diferença com um capacitor de placas paralelas é a troca de uma das placas metálicas por um semicondutor. A partir daí, tem-se uma capacitância adicional (capacitância do semicondutor) que em série com a capacitância tradicional devido ao isolante (capacitância do óxido), altera o valor final da capacitância total do dispositivo. A alteração da capacitância total é função da tensão aplicada nos terminais do dispositivo e pode ser observada na curva de capacitância em função da tensão (C-V).

A partir das medidas de capacitância em função da tensão em alta e baixa frequência (C-V AF e C-V BF) e corrente em função da tensão (I-V) nestes capacitores, pode-se extrair uma série de parâmetros tecnológicos fundamentais.

Neste capítulo, serão apresentados os regimes de operação, a capacitância diferencial e o comportamento do capacitor MOS durante as medidas C-V em alta e baixa frequência.

2.1 Capacitor MOS – Regimes de operação ^[2,36]

A estrutura MOS será analisada de acordo com o modelo de estrutura de bandas de energia unidimensional. Para cada um dos materiais utilizados na construção do capacitor MOS (metal, óxido e semicondutor) tem-se uma determinada estrutura de bandas. Juntas, elas formam a estrutura de bandas do capacitor MOS. Na Fig. 2.1, ilustra-se a estrutura de bandas de energia e o diagrama de carga espacial do capacitor MOS (utilizando substrato de silício dopado

uniformemente com impurezas do tipo P) em seus diferentes regimes de operação: Acumulação, depleção e inversão que dependem da tensão aplicada no metal ou na porta (V_G) do capacitor MOS.

Através dos diagramas é possível observar que para uma dada tensão aplicada na porta do capacitor MOS (V_G), tem-se um deslocamento entre os níveis de Fermi do metal e do semiconductor igual a V_G .

Fig. 2.1 – Diagrama de bandas de energia e de cargas espaciais para um capacitor MOS em (a) acumulação (b) depleção (c) inversão.

Se a tensão aplicada for zero ($V_G=0$), como a função trabalho do metal (ϕ_M) é diferente da função trabalho do silício (ϕ_{Si}), tem-se a diferença de função trabalho entre o metal e o semiconductor (ϕ_{MS}) diferente de zero, havendo assim, uma diferença de potencial no óxido (V_{ox}), e no silício (ψ_s). Como o nível de Fermi do metal (nível médio energético dos elétrons no metal) E_{Fm} é maior que o nível de Fermi do silício (nível energético dos elétrons no silício) E_{Fsi} , haverá uma migração de elétrons do metal para o silício (através do curto externo), tornando o metal

positivo em relação ao silício. Esta migração cessará quando atingido o equilíbrio térmico, ou seja, quando o nível de Fermi do metal e do silício forem iguais. O potencial total obtido devido a essa migração distribui-se parte no óxido (V_{ox}), parte no silício (ψ_{si}).

Considerando o óxido livre de cargas, a queda de potencial ao longo da estrutura no equilíbrio é dada pela diferença entre as funções trabalho do metal (ϕ_M) e a do silício (ϕ_{si}):

$$\phi_{MS} = \phi_M - \phi_{si} \quad (2.1.1)$$

Como no caso do semiconductor, a função trabalho (diferença energética entre o nível de vácuo e o nível de Fermi) depende da dopagem, é conveniente expressá-la em função de parâmetros do semiconductor como “gap” (E_g) e da afinidade eletrônica ($\chi=4,15$ eV). Assim tem-se:

$$\frac{\phi_{si}}{q} = \frac{\chi}{q} + \frac{E_g}{2q} + \phi_F \quad (2.1.2)$$

onde ϕ_F (potencial de Fermi) é dado por:

$$\phi_F = \frac{E_i - E_F}{q} = + \frac{kT}{q} \cdot \ln \left[\frac{N_A}{n_i} \right] \quad (\text{Tipo p}) \quad (2.1.3)$$

onde N_A é a concentração de dopantes no substrato, e n_i é a concentração intrínseca. Nota-se que o potencial de Fermi é função da dopagem do substrato.

Por exemplo, se o metal de porta for o alumínio ($\phi_M = 4,1$ eV) e o semiconductor o silício tipo p, logo, substituindo 2.1.2 em 2.1.1, obtém-se:

$$\phi_{MS} = \phi_M - \left[\chi + (E_g/2) + \phi_F \right] = -0,6 - \phi_F \quad (2.1.4)$$

Antes de explicar a estrutura de bandas unidimensional, é necessário definir a tensão chamada de tensão de banda plana (V_{FB}). A tensão de banda plana é a tensão que quando aplicada na porta do capacitor MOS, faz com que todas as bandas de

energia fiquem planas ($\psi_{si} = 0$, $Q_{si} = 0$ e $V_{ox} = 0$). Ou seja, neste caso, essa tensão será igual à diferença de função trabalho entre o metal e o semiconductor (ϕ_{MS}), desde que o isolante seja livre de cargas (os tipos de cargas e o efeito das mesmas sobre o capacitor MOS estão apresentados no Anexo A deste trabalho).

Quando aplicada na porta uma tensão diferente de zero, negativa e menor que V_{FB} ($V_G < V_{FB}$) Fig. 2.1(a), haverá o acúmulo de portadores majoritários (lacunas no caso do substrato tipo P) junto à superfície do silício, próximo à interface Si/óxido. Neste caso, tem-se o regime chamado de acumulação, que corresponde aproximadamente à situação de um capacitor de placas paralelas. Analisando a estrutura de bandas (2.1.5a), tem-se que V_G neste caso é descrito por:

$$-\phi_{si} + V_{ox} + \phi_M - V_G = 0 \quad (2.1.5a)$$

$$V_G = V_{ox} + \phi_{MS} \quad (2.1.5b)$$

Com o aumento da tensão aplicada à porta, sendo esta maior que a tensão de banda plana, porém, menor que a tensão de limiar (V_T), que será definida a seguir, ($V_{FB} < V_G < V_T$) Fig. 2.1(b), as lacunas são repelidas da superfície do silício, iniciando a formação de uma região despovoada de portadores móveis e rica em cargas fixas (negativas no caso do substrato tipo P), chamada de região de depleção. Neste caso, o capacitor está em regime de depleção. Analisando a estrutura de bandas (2.1.6a), tem-se que V_G será descrito por:

$$-\phi_{si} + \psi_{si} + V_{ox} + \phi_M - V_G = 0 \quad (2.1.6a)$$

$$V_G = V_{ox} + \psi_{si} + \phi_{MS} \quad (2.1.6b)$$

sendo ψ_s o potencial de superfície ou a diferença de potencial no silício.

Quanto maior o valor de tensão aplicada, maior será a largura (W_d) da região de depleção. Quando se tem um potencial de superfície igual ao potencial de Fermi ($\psi_{si} = \phi_F$), ou seja, quando se tem o nível de Fermi cruzando o nível intrínseco do silício (E_i), a densidade de lacunas (p_s) e de elétrons (n_s) na superfície são iguais à concentração intrínseca do material ($p_s = n_s = n_i$). Tem-se, neste caso, o início da inversão, ou a chamada inversão fraca. A inversão fraca termina quando a densidade de portadores minoritários é igual à densidade de impurezas dopantes ionizadas ($n_s =$

N_A). Nesta situação, constata-se que a largura da região de depleção é máxima ($W_d = W_{dmáx}$). Assim, a distribuição de potencial de superfície praticamente se mantém constante, pois não há mais a variação da região de depleção. Nesta situação, admite-se que o potencial de superfície (ψ_{si}) é dado por:

$$\psi_{si(inv)} = 2 \cdot \phi_F \quad (2.1.7)$$

Quando aplicada na porta uma tensão que produz a máxima largura da região de depleção ($W_d = W_{dmáx}$) esta é chamada de tensão de limiar (V_T). Aplicada essa tensão a largura da região de depleção se mantém constante e a partir daí nós teremos a chamada inversão forte (Fig. 2.1 c). Neste caso, a quantidade de portadores minoritários na superfície do silício excede a dopagem do mesmo (N_A) ($n_s \geq N_A$). Assim, a região de inversão forte inicia-se para $\psi_{si} = 2\phi_F$ e se estende para $\psi_{si} > 2\phi_F$. Substituindo 2.1.7 em 2.1.6 b, obtém-se a expressão de V_T , que será dada por:

$$V_T = V_{ox} + 2 \cdot \phi_F + \phi_{MS} \quad (2.1.8)$$

A queda de potencial no óxido (V_{ox}) é dada por:

$$V_{ox} = E_{ox} \cdot t_{ox} \quad (2.1.9)$$

onde E_{ox} o campo elétrico no óxido e t_{ox} a espessura do mesmo.

Relacionando-se a densidade de carga depletada no silício por unidade de área (Q_{si}), com o campo elétrico no óxido ^[2], tem-se:

$$E_{ox} = - \frac{Q_{si}}{\epsilon_o \cdot \epsilon_{ox}} \quad (2.1.10)$$

onde ϵ_o é a permissividade do vácuo e ϵ_{ox} é a permissividade do óxido.

Sabendo-se que a capacitância por unidade de área do óxido é dada por:

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_o \cdot \epsilon_{ox}}{t_{ox}} \quad (2.1.11)$$

através das equações 2.1.10 e 2.1.11, tem-se que V_{ox} é dado por:

$$V_{ox} = - \frac{Q_{si}}{C_{ox}} \quad (2.1.12)$$

A carga no silício por unidade de área associada à região de depleção (Q_{si}) na Fig. 2.1(b) é dada por:

$$Q_{si} = -q \cdot N_A \cdot W_d \quad (2.1.13)$$

Através da obtenção da equação do perfil de potencial na região de depleção pela solução da equação de Poisson^[2], tem-se que o valor do potencial de superfície nesta região será dado pela seguinte expressão:

$$\psi_{si} = \frac{q \cdot N_A \cdot W_d^2}{2 \cdot \epsilon_o \cdot \epsilon_{si}} \quad (2.1.14)$$

2.2 – Capacitância Diferencial associada ao Capacitor MOS^[2]

A capacitância diferencial associada ao capacitor MOS é dada pela variação de carga no silício pela variação de tensão aplicada à porta (2.2.1). Sabe-se que a tensão aplicada na porta distribui-se parte no óxido (V_{ox}) e parte no silício (ψ_{si}), assim surge uma outra capacitância que é a capacitância do silício, a qual é dada pela variação de carga no silício pela variação do potencial de superfície (2.2.2).

$$C_T = -\frac{dQ_{si}}{dV_G} \quad (2.2.1)$$

$$C_{si} = -\frac{dQ_{si}}{d\psi_{si}} \quad (2.2.2)$$

Para o capacitor MOS na região de acumulação, tem-se que $C_T = C_{ox}$, pois neste caso, o dispositivo comporta-se como um capacitor de placas paralelas tradicional.

Ao diferenciar-se a expressão de V_G para região de depleção (2.1.6b), obtém-se:

$$dV_G = -\frac{dQ_{si}}{C_{ox}} + d\psi_{si} \quad (2.2.3)$$

Isolando dV_G e $d\psi_{si}$ em (2.2.1) e (2.2.2) e substituindo em 2.2.3 em 2.2.1, tem-se:

$$C_T = \frac{1}{\frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{si}}} \quad (2.2.4)$$

Tem-se que para o capacitor operando em regime de depleção a capacitância do silício por unidade de área será dada por:

$$C_{si} = C_D = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{si}}{W_d} \quad (2.2.5)$$

Observa-se que a capacitância diferencial do silício é inversamente proporcional à largura da região de depleção.

Assim, tem-se que a capacitância total (C_T) diferencial do capacitor MOS corresponde a uma associação em série da capacitância do óxido com a capacitância do silício (Fig. 2.2).

Fig. 2.2 – Corte transversal de um capacitor MOS ilustrando seu circuito equivalente. A capacitância do silício é variável, ou seja, varia com a tensão aplicada na porta.

Quando o capacitor MOS está operando em regime de inversão, tem-se que a superfície do silício está fortemente “povoada” com portadores minoritários (no caso do tipo P, elétrons), e associada a esses portadores tem-se uma carga (Q_I) por unidade de área somada a carga Q_D de depleção, onde $\psi_{si} = \psi_{si(inv)}$. Como a carga total no silício agora não é somente dada pela carga de depleção e também pela carga de inversão, a expressão 2.2.3 terá um termo a mais e passará a ser escrita da seguinte forma:

$$dV_G = -\frac{dQ_{si}}{C_{ox}} - \frac{dQ_I}{C_{ox}} + d\psi_{si} \quad (2.2.6)$$

Substituindo 2.2.7 em 2.2.1 tem-se:

$$C_T = \frac{1}{\frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{si} + C_I}} \quad (2.2.7)$$

sendo C_I descrita por:

$$C_I = -\frac{dQ_I}{d\psi_{si}} \quad (2.2.8)$$

Com isso é possível observar que o modelo equivalente do capacitor MOS é dado pela capacitância do óxido em série com a capacitância do silício, como mencionado anteriormente, mas agora tem-se que a capacitância do silício é dada por um modelo paralelo de capacitâncias, ou seja, a capacitância gerada pela variação de carga de depleção (C_D) em paralelo com a capacitância gerada pela variação da carga de inversão (C_I). Assim, tem-se que o modelo equivalente para o capacitor na região de inversão corresponde a Fig. 2.3.

Fig. 2.3 – modelo equivalente de capacitâncias para um capacitor em regime de inversão, onde C_{si} ($C_D + C_I$) é a capacitância gerada pela região de depleção.

2.3- Curva C-V em Alta e Baixa Frequência ^[2]

As curvas C-V em alta e baixa frequência permitem a extração de uma série de parâmetros relacionados ao dispositivo MOS. Os parâmetros extraídos e os cálculos utilizados para extração dos mesmos estão apresentados no Anexo B deste trabalho.

A Fig. 2.4 mostra um exemplo de curva C-V em alta frequência (C-V AF) e em baixa frequência (C-V BF) para um capacitor MOS com porta de alumínio, área de 9.10^{-4}cm^2 , espessura do óxido de 50 nm e substrato tipo P.

Fig. 2.4 – Curva C-V AF e C-V BF de um capacitor MOS. Na figura estão indicadas os regimes de acumulação, depleção e inversão.

Com a definição da capacitância diferencial descrita no item 2.2, é possível fazer uma interpretação da curva C-V em alta e baixa frequência.

Quando o capacitor MOS está em acumulação, tem-se o acúmulo de portadores majoritários junto à superfície do silício. Neste caso, o capacitor está se comportando como um capacitor de placas paralelas normal, assim, temos que $C_T = C_{ox}$.

Quando o capacitor MOS está em depleção, tem-se formada uma camada de depleção na superfície, ou seja, uma região livre de portadores móveis. Desta forma, verifica-se que a carga no silício Q_{si} é a carga de depleção Q_D , cuja largura aumenta com o aumento da tensão V_G aplicada. Com isso a capacitância do silício tende a diminuir, pois como visto anteriormente (item 2.2) a capacitância do silício em depleção é inversamente proporcional à largura da região depletada. Sabe-se, que no caso do capacitor em depleção, tem-se a capacitância do óxido em série com a capacitância do silício. Como a capacitância do silício diminui, conseqüentemente, a

capacitância total (C_T) diminui. Quando é atingida a largura máxima da região de depleção, a capacitância total será a capacitância mínima que o dispositivo pode assumir ($C_T = C_{\min}$).

Quando o capacitor MOS está em inversão, temos que a largura da região de depleção atingiu o nível máximo e a superfície do silício passa a ficar fortemente “povoada” com portadores minoritários. Quando o capacitor está na região de inversão, verifica-se a divisão de cargas no capacitor. Neste caso, tem-se cargas Q_D e Q_I no silício que correspondem à carga de depleção e de inversão respectivamente, ou seja, além da capacitância de depleção há também uma capacitância associada de inversão (C_I), gerada pela variação de carga de inversão dQ_I com o potencial de superfície ψ_{si} .

Em alta frequência, os portadores minoritários não têm tempo de responder a variação de tensão, com isso, associa-se uma capacitância de inversão próxima de zero ($C_I \cong 0$, pois $dQ_I \cong 0$). Assim, tem-se a capacitância do óxido em série com a capacitância de depleção, mantendo assim o valor mínimo de capacitância ($C_{\min}$). Já em baixa frequência, os portadores minoritários respondem a variação de tensão, assim, há a presença de uma carga de inversão, ou seja, $dQ_I \neq 0$, fazendo com tenha-se inicialmente uma capacitância de inversão associada em paralelo com a capacitância de depleção ($C_D + C_I$), o que corresponde à Fig. 2.4. A capacitância volta a subir, pois como a região de depleção em seguida atinge sua largura máxima, tem-se neste caso a associação série da capacitância do óxido com a capacitância de inversão. Assim, a situação volta a ser a de um capacitor de placas paralelas normal, ou seja, a capacitância total será igual à capacitância do óxido ($C_T = C_{ox}$).

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

INTRODUÇÃO

Neste capítulo, descreveremos as etapas de processo utilizadas na fabricação dos capacitores MOS, assim como os reatores de PECVD utilizados, indicando-se as condições de deposição de crescimento de cada um dos filmes. Posteriormente, serão descritos os equipamentos utilizados na caracterização elétrica dos capacitores MOS e os experimentos realizados.

3.1 – Obtenção dos Capacitores MOS

Para a fabricação dos capacitores, foram utilizadas lâminas de 1,5 polegada (de diâmetro), com orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$ do tipo P e com resistividade de 3-10 ohm.cm. O processo de fabricação dos capacitores MOS seguiu as etapas seguintes:

Etapas de Fabricação do Capacitor MOS

1) Limpeza Química

Essa etapa é fundamental, pois tem como finalidade remover contaminantes da superfície da lâmina de silício, cuja presença prévia ao processo de deposição do dielétrico influi diretamente no desempenho do dispositivo MOS. Os tipos de contaminantes mais comuns são metais, compostos metálicos, particulados e moléculas orgânicas.

O processo de limpeza utilizado é descrito abaixo:

2) Deposição dos filmes

O processo de deposição química a vapor (CVD) consiste na deposição de filmes sobre um determinado substrato através da reação química de gases que contém os elementos adequados para o crescimento do mesmo. A energia necessária para ativar as reações químicas é fornecida pelas altas temperaturas utilizadas durante o

crescimento do filme. Uma das variantes da técnica de CVD é a Deposição Química a Vapor assistida por Plasma onde além da temperatura, utiliza-se um plasma gerado por um campo elétrico que acelera os elétrons que produzem colisões e assim quebram as moléculas. Com isso, há a formação de espécies ativas geradas pelo plasma, que reagem quimicamente, resultando na formação do filme. Assim, a geração dessas espécies ativas pelo plasma facilita a deposição de filmes a baixas temperaturas (na faixa de 200-300°C).

Alguns dos filmes foram obtidos no reator PECVD N° 1 do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, e outros no reator N° 2, semelhante ao primeiro. Na Fig. 3.1, tem-se um esquema do reator N°1 PECVD. Trata-se de um reator DPECVD, com acoplamento capacitivo e configuração do tipo triodo. O sistema permite o controle de diversos parâmetros como, temperatura do porta substrato, pressão de deposição e potência de RF utilizada.

O reator conta com um sistema de alto vácuo, utilizado antes do processo de deposição, com a finalidade de deixar o ambiente livre de contaminantes prejudiciais às características dos filmes. O sistema de alto vácuo é composto por uma bomba difusora, CVC modelo PMC-6B. Este sistema permite atingir pressões em torno de 10^{-6} torr no interior da câmara. O sistema de vácuo utilizado durante a etapa de deposição é composto por uma bomba mecânica de duplo estágio modelo EWM80 em série com outra do tipo “Booster” EH-250, ambas fabricadas pela Edwards.

A câmara de deposição é cilíndrica, constituída de aço inoxidável, com dimensões aproximadas de 40 cm de altura e 35 cm de diâmetro. O acoplamento capacitivo é composto por duas grades de 400 cm^2 (20 cm x 20 cm). O porta substrato é invertido e fica na parte superior da câmara, tendo como principal finalidade, evitar a presença de particulados que possam vir a se desprender das paredes caindo sobre o substrato e/ou no filme que esta sendo depositado.

O sistema de geração de RF é composto por uma fonte, modelo RFX-600 Advanced Energy Corp, operando na frequência de 13,56 MHz, com uma potência máxima permitida de 600 W, e por um casador de impedâncias.

O sistema de aquecimento é do tipo resistivo atingindo uma temperatura máxima de 600°C. A temperatura é medida por um termopar tipo K que está em contato direto com o porta substrato.

Os gases são encaminhados para a câmara de processo por uma tubulação de aço inoxidável. Para controlar o fluxo dos gases utiliza-se uma válvula de abertura variável (Controlador de fluxo de massa, “Mass Flow Controllers”) que é controlada através de uma unidade computadorizada fabricada pela MKS. Utiliza-se ainda, uma válvula pneumática de corte instantâneo, necessária pelo fato das válvulas controladoras de fluxo não obstruírem totalmente a passagem de gás.

Fig. 3.1 – Representação esquemática do reator N° 1 PECVD do Laboratório de Microeletrônica

Para a obtenção dos filmes de SiO_xN_y foram utilizadas misturas gasosas de silano e óxido nítrico ($\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$), e de silano, óxido nítrico e nitrogênio ($\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$) à temperatura de 320 °C. Amostras com diferentes concentrações de nitrogênio foram obtidas modificando a concentração relativa destes gases precursores.

3) Metalização

3.3– Caracterização Elétrica dos Capacitores MOS

Os capacitores MOS foram caracterizados eletricamente utilizando medidas Capacitância-Tensão (C-V) em alta e baixa frequência. A partir destas medidas, como descrito no Anexo B, extraímos uma série parâmetros elétricos. Um outro tipo de caracterização feita foi a medida de Corrente-Tensão (I-V), de forma a extrair o valor do campo elétrico de ruptura (E_{bd}) dos filmes utilizados como dielétrico nos capacitores MOS.

3.3.1 – Medidas C-V em alta e baixa frequência

Para a medida das curvas C-V em alta e baixa frequência, utilizou-se o equipamento Keithley Serie 82 existente no Laboratório de Microeletrônica. Este equipamento mede a capacitância em alta frequência gerando uma tensão alternada de 10 mV de amplitude, com uma frequência de 1MHz sobreposta a uma rampa de tensão contínua programável. O que é medido é a capacitância paralela e a condutância paralela do dispositivo. Esse equipamento possui a capacidade de realizar a medida simultânea da capacitância em baixa frequência com o método de realimentação de carga que está descrita no Anexo C deste trabalho. A obtenção destas curvas C-V permite a extração de vários parâmetros elétricos, como descrito no Anexo B.

3.3.2 –Medida I-V

Foi medida a característica corrente-tensão dos dispositivos, de forma a obter o valor do campo elétrico dos filmes utilizados como dielétrico. Através desta medida, extraímos o valor da tensão em que o dispositivo rompe, e utilizamos este,

para obter o valor do campo elétrico de ruptura. A explicação detalhada e o cálculo utilizado para obtenção do valor do campo elétrico de ruptura estão apresentados no Anexo D.

A medida deve ser realizada com o capacitor em regime de acumulação, com o intuito de se evitar a queda de tensão na camada de depleção. Para realizar essa medida, utilizou-se o equipamento HP 4140B do Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI), que permite aplicar tensões de até um máximo de $\pm 100\text{V}$ e medir correntes na faixa de 10^{-12}A a 10^{-2}A . Para os capacitores que rompiam a tensões maiores que 100V , utilizou-se um traçador de curvas Tektronix 577 existente em nosso laboratório.

3.4 – Experimentos Realizados

3.4.1 – Primeiros Dispositivos

As pesquisas iniciaram-se com a fabricação de capacitores MOS utilizando diferentes tipos de limpeza química inicial da lâmina de silício e com dois diferentes tipos de camada isolante: 50 nm de dióxido de silício estequiométrico e oxinitreto de silício (~10% de nitrogênio), ambos obtidos pela técnica de PECVD. Neste experimento utilizamos como gases precursores o silano (SiH_4) e o óxido nitroso (N_2O). Esta série foi desenvolvida com o intuito de analisar o efeito da incorporação de nitrogênio na camada dielétrica e da limpeza química inicial no substrato de silício nas propriedades elétricas do capacitor. As condições de deposição dos filmes estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Condições de deposição dos filmes utilizados para fabricação dos primeiros dispositivos.

Filme	Razão de Fluxos (R) $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$	Fluxo de SiH_4 (sccm)	Pressão (mTorr)	Tempo (min)
SiO_2	13	3	17	13
SiO_xN_y	2.5	15	19	2

No caso destes dispositivos optamos por utilizar razão de fluxos $[N_2O]/[SiH_4] = 2,5$, pois em função de resultados de trabalhos anteriores que indicaram que esse material possui uma menor tensão mecânica que o dióxido de silício estequiométrico e que os demais filmes de oxinitreto de silício já estudados^[37], o que nos levaria à obtenção de uma melhor interface e, conseqüentemente, um menor valor de estados de interface no capacitor MOS com camada dielétrica deste material.

Estes filmes foram depositados à 320°C, utilizando uma potência de 200W. Na fabricação destes capacitores, utilizamos dois tipos de limpeza inicial. Para cada filme utilizado como dielétrico, foram fabricados dois capacitores MOS. Um com limpeza inicial completa (Piranha+RCA+BOE) e outro com limpeza inicial RCA+BOE.

3.4.2 – Séries de Capacitores MOS (1-6)

Com o intuito de analisar o efeito da incorporação de nitrogênio e as variáveis de deposição nas características elétricas dos Capacitores MOS, varias séries, variando alguns parâmetros de deposição, foram fabricadas.

As condições de deposição das séries são apresentadas na tabela 3.2.

Pode-se observar que na 1ª série variamos o fluxo de N_2O , mantendo o fluxo de silano em 15 sccm. Resultados anteriores mostraram que utilizando apenas o N_2O conseguiríamos uma concentração máxima de nitrogênio de 10% no filme^[6]. Assim, na 2ª série adicionamos nitrogênio à mistura gasosa de forma a obter uma maior concentração de nitrogênio no filme, variando a relação entre os fluxos de N_2 e N_2O e mantendo neste caso o fluxo de silano fixo em 3 sccm. Este fluxo proporciona uma menor taxa de deposição, com isso seria depositado um filme mais ordenado nos levando acreditar na geração de melhores propriedades de interface. Com isso foi obtida uma maior concentração de nitrogênio no filme, mas foi possível transitar de um filme do tipo dióxido de silício a um nitreto de silício, devido a problemas com vazamento na câmara de processo. Além deste problema, não foi possível a extração da curva de baixa frequência no caso desta série, impossibilitando a obtenção dos valores de D_{it} . Para este trabalho nós tínhamos planejado a fabricação de apenas 3 séries, mas devido a estes problemas, com vazamentos na câmara de processo do

reator PECVD N°1 utilizado para fabricação das duas primeiras séries, nós repetimos esta série e fabricamos as demais em um outro reator PECVD (N° 2). Para contornar os problemas de obtenção da curva de baixa frequência, o que acreditávamos estar relacionada com a presença de particulados no filme, foi desenvolvido um sistema de vácuo no qual a lâmina de silício é mantida em vácuo desde o término da limpeza química até seu total carregamento no reator PECVD. Com isso, fabricamos as séries 3 e 4.

Caracterizando os capacitores MOS notamos a presença de uma alta quantidade de carga efetiva nos mesmos. Para identificar a fonte desta carga foram fabricadas outras duas séries (5 e 6). Nestas séries foram utilizados dielétricos obtidos a diferentes pressões e potências de rádio frequência, pois estes poderiam ser fatores que estariam influenciando na alta quantidade de carga efetiva. Talvez as pressões utilizadas sejam muito baixas gerando uma quantidade muito grande de íons, que poderiam estar incorporando no filme durante o processo de deposição do mesmo. Ademais, a potência utilizada pode ser alta o suficiente para estar bombardeando a superfície da amostra, gerando uma maior quantidade de estados de interface. Assim esperava-se que diminuindo a potência diminuiria-se o D_{it} . Também foi utilizada em uma das amostras a chamada “limpeza in situ” com H_2 .

As condições de deposição destes filmes estão apresentadas na tabela 3.2. Para a “limpeza in situ” foi utilizado um plasma de hidrogênio (40 sccm) e argônio (200 sccm) durante 15 minutos, pressão de 140 mTorr, temperatura de 200°C e potência de 15 W. A receita utilizada é a reportada em LUCOVSKY et.al.^[38], com a diferença que, devido a impossibilidades de uso do gás He, utilizamos o Ar. A potência de 15 W é tipicamente utilizada, pois com este valor a energia dos íons bombardeando a superfície da amostra é suficientemente baixa, não contribuindo para a rugosidade da mesma^[39].

Logo em seguida realizou-se o teste das metalizações. De forma verificar se a alta quantidade de carga efetiva estava sendo gerada pelo processo de metalização optou-se por utilizar uma outra técnica, a chamada *E-beam*, onde se tem um processo mais limpo (pressão de deposição 8.10^{-7} Torr) que o utilizado nas séries anteriores (*Magnetron Sputtering* – pressão de pré - deposição 2.10^{-6} Torr).

De forma finalizar o trabalho e obter uma conclusão sobre a alta carga efetiva, fabricamos capacitores utilizando o mesmo processo de limpeza química inicial. Foi utilizado um filme de 1000 Angstroms de SiO_2 obtido por oxidação térmica seca, realizada à 1100°C , durante 60 min e um filme depositado no reator N° 1. Neste reator foram obtidos os dispositivos com menores valores de carga efetiva e como não estamos interessados na concentração de nitrogênio, não havia problemas em utilizá-lo. Depositou-se um filme de relação $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4=2,5$, com fluxo de $\text{N}_2\text{O}=7,5$ sccm e $\text{SiH}_4=4$ sccm, com potência de 100W e pressão de 7,7 mTorr.

Tabela 3.2 - Condições de deposição dos filmes utilizados como dielétricos nos capacitores das séries 1 - 6. Todos os filmes foram depositados à 320°C.

Série	Amostra	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de N ₂ O (sccm)	Fluxo de SiH ₄ (sccm)	Pressão de deposição	Potência de RF (W)
1	CK08	0	39	3	16,4	100
	CK09	0	75	15	27,6	200
	CK11	0	60		23,8	
	CK12	0	45		21,8	
	CK18	0	37,5		18,5	
	CK17	0	30		17,0	
2	CK13	39	0	3	16	100
	CK14	32	7			
	CK15	24	15			
	CK16	16	23			
	CK10	8	31			
3	CK28	00	75	15	40	200
	CK30	30	45			
	CK31	45	30			
	CK32	30	15			
	CK33	75	0			
4	CK42	00	39	3	22	100
	CK39	32	07			
	CK38	34	05			
	CK37	36	03			
	CK36	39	00			
5 e 6	CK38 ^P	34	05	3	22	100
	CK43 ^P				50	100
	CK44 ^P				100	100
	CK45 ^P				200	100
	CK38 ^{POT}				22	100
	CK46 ^{POT}				22	75
	CK47 ^{POT}				22	50
	CK50 ^{LI}				23	100

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

INTRODUÇÃO

Iniciamos este capítulo apresentando os resultados dos primeiros dispositivos MOS obtidos. Este experimento foi realizado para confirmar experimentos de caracterização física realizados anteriormente por pesquisadores do grupo e, também, para avaliar o efeito do nitrogênio nas propriedades dielétricas da camada isolante de capacitores MOS. Assim no item 4.1, apresentamos tanto a caracterização física, concentração atômica de nitrogênio nos filmes e valores de índice de refração, como a caracterização elétrica dos dispositivos.

Em seguida, apresentamos os resultados das séries de capacitores MOS da 1 à 6, começando pela análise e discussão dos resultados obtidos da caracterização física dos filmes utilizados como dielétrico. Essas caracterizações incluem medidas de índice de refração e espessura, obtidas pela técnica de elipsometria, concentração atômica de nitrogênio nos filmes, obtida por RBS e de taxa de deposição. As medidas de RBS foram realizadas em um outro trabalho desenvolvido no grupo. Com estes resultados, mostramos que é possível transitar de um material do tipo dióxido de silício a um do tipo nitreto de silício através da variação apropriada dos parâmetros de deposição.

A seguir apresentamos os resultados obtidos da caracterização elétrica dos capacitores MOS cuja fabricação foi detalhada no capítulo 3 (utilizando nossa película como camada dielétrica).

4.1 Primeiros Dispositivos MOS

Na tabela 4.1 mostramos a concentração relativa de oxigênio, nitrogênio e silício, obtida pela técnica de RBS em filmes depositados nas mesmas condições ^[40]. Pode-se apreciar que o conteúdo de nitrogênio no filme de oxinitreto de silício é aproximadamente 10%.

Tabela 4.1 – Concentração relativa de oxigênio, nitrogênio e silício dos filmes utilizados.

Razão de Fluxos	O(%)±2%	N(%)±2%	Si(%)±2%
13	66,8	0	33,2
2,5	54	10	35

A seguir, são apresentadas as curvas típicas capacitância, em alta frequência (A.F) e em baixa frequência (B.F), em função da tensão (Fig. 4.1) dos capacitores com camada dielétrica de oxinitreto de silício e com área de $9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$, fabricado sobre substrato de silício submetido à limpeza RCA+BOE. De forma a estimar a dispersão dos parâmetros foram realizadas 5 medidas para cada tipo de capacitor.

Fig. 4.1 – Curva C-V em alta e baixa frequência para o capacitor metal/oxinitreto/semicondutor com limpeza RCA

Nota-se a separação das curvas de alta e baixa frequência no regime de depleção, o que é indicio de uma quantidade apreciável de estados de interface, como explicado no Anexo B, item B.6. Observa-se na curva de baixa frequência a presença de um pico, que acreditamos estar associado à presença de estados localizados no meio da banda proibida. A presença da inversão lateral de elétrons, relacionada à grande quantidade de cargas presentes no filme de oxinitreto de silício, é evidenciada pelo aumento da capacitância mínima no regime de inversão na curva de alta frequência ^[2]. A tensão de limiar deste dispositivo é $-3V$. Este deslocamento da curva para valores negativos de tensão indica a presença de cargas positivas no filme de oxinitreto de silício.

Os valores de carga efetiva no dielétrico (N_{ss}) e de densidade de estados de interface (D_{it}), extraídos a partir das curvas típicas de capacitância em função da tensão em alta e baixa frequência, estão apresentados na tabela 4.2. Neste trabalho, todos os valores extraídos de densidade de estados de interface por unidade de energia foram calculados no ponto meio da banda proibida “mid-gap”.

Tabela 4.2 – Densidade de estados de interface (D_{it}) e densidade de carga efetiva no isolante para os capacitores com camada dielétrica de SiO_2 e SiO_xN_y , e diferentes tipos de limpeza química inicial.

Capacitor	Limpeza RCA		Limpeza Completa	
	$D_{it} (cm^{-2}.eV^{-1})$	$N_{ss} (cm^{-2})$	$D_{it} (cm^{-2}.eV^{-1})$	$N_{ss} (cm^{-2})$
M/ SiO_2 /S	$(2,70 \pm 0,50) \times 10^{12}$	$(2,50 \pm 0,70) \times 10^{12}$	$(3,00 \pm 0,40) \times 10^{12}$	$(1,59 \pm 0,50) \times 10^{12}$
M/ SiO_xN_y /S	$(8,90 \pm 0,30) \times 10^{11}$	$(1,62 \pm 0,20) \times 10^{12}$	$(9,00 \pm 0,40) \times 10^{11}$	$(1,60 \pm 0,20) \times 10^{12}$

Nesta tabela, é possível observar que a densidade de estados de interface no capacitor com camada isolante de SiO_xN_y é menor que no de camada de SiO_2 . Este resultado pode ser associado à menor tensão mecânica do filme de oxinitreto de silício. Com relação à carga efetiva, pode-se verificar que os valores estão praticamente iguais dentro do erro estimado. Verifica-se ainda que não há diferença significativa entre os dois tipos de limpeza química utilizados, o que nos fez optar pelo processo de limpeza RCA nos demais experimentos.

Tabela 4.3 – Valores de índice de refração e constante dielétrica para os filmes de dióxido de silício e oxinitreto de silício utilizados

Filme	Razão de Fluxos N₂O/SiH₄	Índice de Refração (n)±0,002	Constante Dielétrica (k)±0,1
SiO ₂	13	1,465	3,9
SiO _x N _y	2,5	1,563	4,8

Na tabela 4.3 são apresentados os valores de índice de refração e da constante dielétrica de cada filme. Pode-se observar que os valores no caso do oxinitreto de silício são maiores, o que mostra que uma incorporação de nitrogênio da ordem de 10 % produz um aumento significativo na constante dielétrica do filme.

Assim, este primeiro experimento indica que efetivamente o nitrogênio permite uma redução na densidade de estados de interface, possivelmente devida à diminuição na tensão mecânica intrínseca do material. Observou-se também que o valor da constante dielétrica do filme de oxinitreto de silício (k=4,8) é maior que a do dióxido de silício (k = 3,9).

4.2 - Séries de Capacitores MOS (1 – 6)

4.2.1 - Caracterização física

Tabela 4.4 – Valores de taxa de deposição, espessura, índice de refração e concentração atômica de nitrogênio dos filmes utilizados como dielétricos nas séries de capacitores MOS de 1 a 6.

	Série	Amostra	N ₂ : N ₂ O:SiH ₄	Taxa de deposiçã o A/min	Espessura (Angstroms) ± 18	Índice de Refração (n) ± 0,002	N(%) ±2%
Reator 1	1	CK08	00:39:03	53	985	1,461	0
		CK09	00:75:15	262	786	1,500	4,5
		CK11	00:60:15	245	735	1,529	6,1
		CK12	00:45:15	278	974	1,556	7,7
		CK18	00:37,5:15	226	907	1,551	7,8
		CK17	00:30:15	296	1185	1,574	6,8
	2	CK13	39:00:03	46	1150	1,742	39
		CK14	32:07:03	47	1177	1,527	11,7
		CK15	24:15:03	48	1206	1,464	0
		CK16	16:23:03	40	987	1,463	0
CK10		08:31:03	26	661	1,473	0	
Reator 2	3	CK28	00:75:15	171	1535	1,469	0
		CK30	30:45:15	221	1107	1,541	6
		CK31	45:30:15	240	960	1,613	18
		CK32	60:15:15	234	934	1,717	31
		CK33	75:00:15	185	927	1,979	55
	4	CK42	00:39:03	21,60	1004	1,485	0
		CK39	32:07:03	39,80	995	1,558	9
		CK38	34:05:03	31,03	900	1,602	24
		CK37	36:03:03	38,83	1126	1,690	28
		CK36	39:00:03	30,62	980	1,912	53
	5e6	CK38 ^p	34:05:03	31,03	900	1,602	24
		CK43 ^p	34:05:03	40,44	1294	1,555	13
		CK44 ^p	34:05:03	21,74	1087	1,516	7
		CK45 ^p	34:05:03	7,84	1153	1,495	4,5
		CK38 ^{POT}	34:05:03	31,03	900	1,602	24
		CK46 ^{POT}	34:05:03	43,75	1050	1,596	15,8
		CK47 ^{POT}	34:05:03	55,90	1230	1,591	16,5
		CK50 ^{LI}	34:05:03	38,62	1236	1,591	-----

Na tabela 4.4 são apresentados os valores de taxa de deposição, espessura, índice de refração e concentração de nitrogênio dos filmes.

Podemos verificar que no caso da série 1 a incorporação máxima de nitrogênio foi de 7,5%, o que, de acordo com resultados anteriores não era o esperado (15%)^[6]. Nos atribuímos este resultado a vazamentos na câmara de processo, pois em trabalhos anteriores desenvolvidos no grupo foi demonstrado que os radicais de silano se ligam primeiramente ao oxigênio, para depois se ligar ao nitrogênio^[6]. Como a câmara apresenta vazamentos, acaba havendo uma concentração de oxigênio maior que a esperada e conseqüentemente diminui a incorporação de nitrogênio no filme. Isto também explica o ocorrido na série 2, onde obtivemos uma concentração atômica de oxigênio de 27%, mesmo para fluxo zero do precursor de oxigênio (N_2O), atingindo uma incorporação máxima de nitrogênio só de 39%. Por esta razão optamos pela troca de reatores.

Analizando a série 3, observamos que desta vez, com a variação de fluxos de nitrogênio e óxido nítrico, obtivemos uma variação gradual de nitrogênio no filme, produzindo uma transição de um material do tipo dióxido de silício para um material tipo nitreto de silício. Nesta série obtivemos uma alta taxa de deposição, como era esperado, em função do fluxo de silano escolhido (15 sccm)^[6].

De forma a obter filmes mais estruturados, optamos por fabricar uma série (série 4) com menor taxa de deposição, para o qual escolhemos um fluxo de silano menor (3 sccm). Podemos observar na tabela 4.4 que embora conseguimos transitar de um material do tipo dióxido de silício para um outro do tipo nitreto de silício, esta transição não ocorreu em forma gradual, pode-se verificar que a concentração de nitrogênio sai de 28% utilizando um fluxo de $N_2 = 36$ sccm para 53% utilizando 39 sccm.

Isso tudo ocorreu porque foi utilizado um fluxo baixo de silano, o que faz com que as ligações dos radicais de silano com o oxigênio sejam mais eficientes, pois há poucos radicais de silano. Com isso, qualquer oxigênio que haja na câmara ira reagir com os radicais de silano e incorporar no filme. No caso da amostra tipo nitreto de silício, onde o fluxo do precursor de oxigênio é igual a zero, foi obtida uma incorporação de 10% de oxigênio. Assim, para que haja incorporação de nitrogênio no filme é necessário um fluxo muito alto do mesmo ou muito baixo de oxigênio.

Para comprovar isto, foi calculada a razão de fluxos (F) entre o nitrogênio e o óxido nitroso, para cada filme depositado das séries 3 e 4, os valores são apresentados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Comparação da razão de fluxos $F=(N_2/N_2O)$ entre as séries de capacitores MOS 3 e 4.

Série	Amostra	$N_2:N_2O:SiH_4$	$F=N_2/N_2O$	N (%)
3	CK28	00:75:15	0	0
	CK30	30:45:15	0,66	6
	CK31	45:30:15	1,5	18
	CK32	60:15:15	4	31
	CK33	75:00:15	75	55
4	CK42	00:39:03	0	0
	CK39	32:07:03	4,5	9
	CK38	34:05:03	6,8	24
	CK37	36:03:03	12,0	28
	CK36	39:00:03	39,0	53

Na tabela 4.5 podemos observar que para uma razão de fluxos $F=4$ na série 3, nós conseguimos obter 31% de nitrogênio, enquanto que para um $F = 4,5$ da série 4, apenas 9%. Para que possamos ter uma incorporação de 30% de nitrogênio utilizando um fluxo de silano de 3 sccm é preciso que F seja maior ou igual a 12.

Analizando a série 5, onde avaliamos o efeito da variação da pressão de deposição na incorporação de nitrogênio, verificamos que quanto maior a pressão de deposição menor é incorporação de nitrogênio no filme, isso é atribuído ao aumento do tempo de permanência (residência) dos radicais de oxigênio na câmara, os quais são consumidos preferencialmente pelos radicais de silano. Temos também bem evidente uma redução na taxa de deposição, que esta relacionada com o aumento das reações em fase gasosa devido ao aumento da pressão, essas reações foram evidenciadas pela formação de partículas sólidas nas paredes da câmara de deposição. Já diminuindo a potência de rádio frequência, caso da série 6, nós temos um aumento da concentração de nitrogênio no filme e um aumento da taxa de deposição, isso ocorre porque diminuindo a potência nós teremos um número menor de espécies ionizadas, com isso a pressão parcial dessas espécies diminui, reduzindo

as reações em fase gasosa, aumentando assim a taxa de deposição do filme. O aumento da concentração de nitrogênio ocorre porque o silano a baixas potências é facilmente quebrado enquanto que o N_2O , não. Com isso, a baixas potências, os radicais ativos de SiH_4 acabam se ligando com os radicais de nitrogênio, devido a pouca quantidade de radicais de oxigênio.

4.2.2 - Caracterização Elétrica

De acordo com os procedimentos descritos no capítulo 3, realizamos a caracterização elétrica dos capacitores MOS. Foram feitas 5 medidas de capacitância e corrente em função da tensão para cada tipo de capacitor de forma a estimar o erro experimental.

a) Serie de Capacitores MOS 1

Na Fig. 4.2 mostramos as curvas de capacitância em função da tensão, em alta e em baixa frequência, típicas dos capacitores MOS desta série. Tal como mencionado anteriormente, esta série foi fabricada com o intuito de analisar o efeito da incorporação de nitrogênio no filme. Vale lembrar que para obtenção dos filmes foi utilizada uma mistura gasosa de N_2O e SiH_4 , com fluxo de $SiH_4 = 15$ sccm.

Na Fig. 4.2 pode ser observado que os capacitores CK08 e CK09 (Fig. 4.2 a e b) apresentam uma grande separação entre as curvas de alta e baixa frequência no regime de depleção, o que implica em uma grande quantidade de estados de interface. No capacitor CK08, o dielétrico é um filme de dióxido de silício e no CK09, um filme de oxinitreto de silício com ~4,5% de nitrogênio. Com 4,5% de nitrogênio no filme já é possível verificar uma pequena melhora na interface em relação ao capacitor que utiliza como dielétrico o filme de dióxido de silício estequiométrico. Através das curvas observa-se uma melhora evidente da interface com maior conteúdo de nitrogênio, pois há uma menor separação entre as curvas de baixa e alta frequência. Também são observados picos nas curvas de baixa frequência, indicando a presença de estados localizados no meio do gap. Todas as curvas estão deslocadas para valores negativos de tensão, indicando a presença de

cargas positivas no dielétrico. Em alguns casos, temos a presença da inversão lateral, atribuída a uma alta quantidade de cargas no dielétrico. A partir destas curvas, verificamos que o capacitor CK12 apresenta o melhor comportamento (Fig. 4.2 d).

Fig. 4.2 – Curvas C-V em alta e baixa frequência dos capacitores CK08, CK09, CK11, CK12, CK18 e CK17.

A partir destas curvas típicas, de acordo com os cálculos apresentados no Anexo B, foram extraídos os parâmetros que estão apresentados na tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Parâmetros elétricos dos capacitores MOS da série 1, extraídos a partir das curvas C-V.

Parâmetros	CK08	CK09	CK11	CK12	CK18	CK17
R_s (ohm)	106,7	85,7	230,6	83,5	76,4	84,6
C_{ox} (pF)	35,9	45,2	43,2	37,4	37,4	27,7
C_{min} (pF)	13,6	15	14,7	13,6	13,2	12,3
N_A (cm ⁻³)	$2,8 \cdot 10^{15}$	$4,4 \cdot 10^{15}$	$2,8 \cdot 10^{15}$	$4,3 \cdot 10^{15}$	$3,8 \cdot 10^{15}$	$4,7 \cdot 10^{15}$
ϕ_F (V)	-0,3	-0,3	-0,3	-0,32	-0,31	-0,3
C_{FB} (pF)	27,8	32,5	32,0	30,5	29,5	22,7
V_{FB} (V)	-6,5	-3,66	-7,28	-3,4	-4,2	-3,9
V_T (V)	-5,3	-2,60	-6,16	-2,6	-2,9	-2,5
N_{ss} (cm ⁻²)	$2,0 \cdot 10^{12}$	$1,9 \cdot 10^{12}$	$2,1 \cdot 10^{12}$	$7,9 \cdot 10^{11}$	$8,5 \cdot 10^{11}$	$5,7 \cdot 10^{11}$
Q/t (pA)	-0,75 a -24	-0,5 a -26	-0,8 a -10	-0,01 a -0,5	-0,3 a -6,6	-0,2 a -3
D_{it} (eV ⁻¹ .cm ⁻²)	$8,06 \cdot 10^{12}$	$2,6 \cdot 10^{12}$	$2,2 \cdot 10^{12}$	$4,55 \cdot 10^{10}$	$1,73 \cdot 10^{11}$	$7,11 \cdot 10^{10}$

Dos valores obtidos, podemos concluir que os capacitores CK08, CK09 e CK11 apresentam a pior interface, enquanto que o capacitor que apresenta o menor valor de densidade de estados de interface e a menor corrente de fuga, é o CK12.

A partir dos dados extraídos foram montados gráficos de densidade de estados de interface de carga efetiva no dielétrico (Fig. 4.3) e de constante dielétrica em função da concentração de nitrogênio no filmes (Fig. 4.4).

Observamos uma queda na densidade de estados de interface com o aumento da concentração de nitrogênio no filme, sendo que o mínimo valor de estados de interface ocorre para a amostra CK12 (7,8%). Em relação à carga efetiva no dielétrico, embora ela mostre uma tendência a diminuir com o aumento da concentração de nitrogênio no filme, esta não é suficiente para chegar a uma conclusão definitiva. Mais ainda, há outros fatores envolvidos que contribuem com à geração de cargas, como por exemplo, a limpeza inicial do substrato e o próprio

processo de deposição, no qual há geração de íons que podem se incorporar no filme como carga fixa.

Fig. 4.3 – Gráfico da densidade de estados de interface (●) e carga efetiva (■) no óxido em função da concentração atômica de nitrogênio nos filmes de oxinitreto de silício.

Na Fig. 4.4, pode ser observado que a constante dielétrica se mantém praticamente constante dentro do erro experimental, resultado que concorda com os dados de AOYAMA et.al.^[41] que mostra que para uma concentração de nitrogênio menor que 10% no filme não há variação significativa da constante dielétrica.

Para a obtenção do campo elétrico de ruptura foram medidas as curvas típicas de corrente em função da tensão, como descrito no cap. 3. Os valores obtidos são apresentados na Fig. 4.5. Neste caso, não foi observada uma correlação do campo elétrico de ruptura com a concentração de nitrogênio no filme. Inicialmente, existe uma tendência à redução do campo elétrico de ruptura, mas este volta a aumentar e diminuir em forma não monotônica. O maior valor de campo obtido (9,1 MV/cm) foi para a amostra com a maior concentração de nitrogênio CK12 (7,8% de nitrogênio).

Fig. 4.4— Gráfico da constante dielétrica em função da concentração atômica de nitrogênio nos filmes de oxinitreto de silício.

Fig. 4.5 – Gráfico do campo elétrico de ruptura do oxinitreto de silício em função da concentração atômica de nitrogênio no filme.

Podemos associar essa variação com a quantidade de carga efetiva no dielétrico. Neste caso, temos altos valores de carga efetiva, que provavelmente estão distribuídas ao longo do dielétrico, fazendo com que a distribuição de potencial dentro do mesmo não seja linear, assim, há em uma determinada região à presença de

um campo elétrico muito maior que o aplicado externamente, fazendo com que o dielétrico rompa a tensões menores (campos menores), mascarando os valores reais de campo elétrico de ruptura.

O resultado desta série de dispositivos permite concluir que a presença de nitrogênio melhora as propriedades de interface. Não foi possível chegar a uma conclusão definitiva sobre a carga efetiva no dielétrico. Esta incerteza é devida ao fato da origem desta carga poder estar relacionada com outros fatores, como a limpeza química inicial do substrato (contaminação) e com o processo de deposição. Por este motivo estes resultados não são conclusivos. No que se refere à constante dielétrica do filme, houve uma variação muito pequena devido às baixas concentrações de nitrogênio alcançadas, menores que a máxima esperada, conforme resultados de trabalhos anteriores (15%)^[6], o que atribuímos a vazamentos na câmara de processo.

b) Série de Capacitores MOS 2

Tal como mencionado anteriormente, para obtenção dos filmes utilizados nesta série foi agregado o N_2 à mistura gasosa. Isto foi feito com o intuito de aumentar a incorporação de nitrogênio nos filmes, já que a incorporação máxima utilizando apenas o N_2O foi de 10%. Além disso, o fluxo de silano foi mantido em 3 sccm.

Nas medidas de capacitância em função da tensão, desta série, só foi possível obter as curvas de alta frequência, mostradas na Fig. 4.6, com exceção do capacitor CK13, devido à alta corrente de fuga dos dispositivos. Pode ser verificada nesta figura que há capacitores com características elétricas muito ruins, como por exemplo, o capacitor CK15 (Fig. 4.6 c), onde a curva de alta frequência apresenta um estiramento, o que significa, como explicado no Anexo B item B.6, a presença de uma grande quantidade de estados de interface. Por outro lado, o capacitor CK10 apresenta um comportamento elétrico melhor, pois a diminuição da capacitância na curva de alta frequência é mais abrupta, indicando um baixo valor de estados de interface. Com isso, acreditamos que fatores externos, como a contaminação por presença de particulados na superfície da lâmina antes de realizar a deposição, estariam influenciando no desempenho dos dispositivos.

Fig. 4.6 – Curvas C-V em alta e baixa frequência dos capacitores CK13, CK14, CK15, CK16 e CK10.

Na Tabela 4.7, são apresentados os dados extraídos desta curvas.

Tabela 4.7 – Parâmetros elétricos dos capacitores MOS da série 2, extraídos a partir das curvas C -V.

Parâmetros	CK13	CK14	Ck15	Ck16	Ck10
R_s (ohm)	89,6	152,25	134,9	128,5	128,34
C_{ox} (pF)	38,7	33,0	33,8	40,5	64,3
C_{min} (pF)	13,5	12,6	13,3	14,0	15,8
N_A (cm ⁻³)	$4,1 \cdot 10^{15}$	$3,9 \cdot 10^{15}$	$4,5 \cdot 10^{15}$	$4,4 \cdot 10^{15}$	$4,15 \cdot 10^{15}$
ϕ_F (V)	-0,33	-0,25	-0,3	-0,33	-0,28
C_{FB} (pF)	32,4	18,2	25,7	34,2	36,0
V_{FB} (V)	-4,03	-1,02	-11,1	-8,65	-1,25
V_T (V)	-2,43	-0,32	-9,99	-6,97	-0,46
N_{ss} (cm ⁻²)	$8,31 \cdot 10^{11}$	$3,65 \cdot 10^{10}$	$2,4 \cdot 10^{12}$	$2,16 \cdot 10^{12}$	$1,58 \cdot 10^{11}$
Q/t (pA)	-0,8 a -10,6	-3,7 a 2057	-0,9 a 2061	-1 a 2061	-2011
D_{it} (eV ⁻¹ .cm ⁻²)	$3,45 \cdot 10^{11}$	-----	-----	-----	-----

Não foi possível calcular o valor da constante dielétrica de alguns filmes, pois os dispositivos apresentaram uma corrente de fuga relativamente alta, o que acaba gerando em paralelo com a capacitância do óxido, uma resistência shunt, a qual acaba influenciando no cálculo de resistência série e, conseqüentemente, no valor da capacitância máxima em acumulação (Fig. 4.7).

Fig. 4.7 – Circuito esquemático (ilustrativo) utilizado para o cálculo da capacitância corrigida por resistência série com a presença da resistência “shunt”.

Na Fig. 4.7 mostramos o circuito equivalente do capacitor MOS com a presença da resistência shunt. Como visto no Anexo B, item B.2 deste trabalho, a constante dielétrica é calculada a partir do valor da capacitância em acumulação (capacitância máxima), assim, quando existe a presença da resistência shunt, esse valor será errôneo. É possível observar a presença da mesma quando temos valores

de corrente de fuga e de resistência em série altos. Vale lembrar que não foi possível obter o valor da densidade de estados de interface, devido à ausência da curva de baixa frequência. Seria possível calcular o valor de D_{it} utilizando apenas a curva C-V de alta frequência, foi desenvolvido um programa para este propósito, mas o resultado só é confiável para valores da ordem de $10^{12} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, o que não é o caso das amostras CK10 e CK14, assim optamos por não extrair os valores de D_{it} utilizando apenas a curva de alta frequência.

Foi realizada as medidas de corrente em função da tensão dos capacitores MOS, a partir desta medida extraímos o valor do campo elétrico de ruptura de cada um destes materiais, como descrito no Anexo D, e os resultados obtidos confirmam a hipótese da presença de particulados na superfície da lâmina, pois os três primeiros dispositivos (0% de nitrogênio) apresentam a chamada ruptura precoce (0-3 MV/cm), que esta associada a presença de particulados no filme^[36]. Os resultados estão apresentados na Fig. 4.8.

Fig. 4.8 – Campo elétrico de ruptura em função da concentração atômica de nitrogênio no filme

Nota-se que para os capacitores com filmes de oxinitreto com uma grande concentração de nitrogênio temos um maior valor de campo elétrico de ruptura. Os capacitores que apresentaram os maiores valores foram o CK13(39%) e CK14 (11,7%).

Como mencionamos anteriormente, nesta série não conseguimos encontrar correlação entre as características dos capacitores e a concentração de nitrogênio no filme. Isso porque amostras que são muito parecidas, que utilizam como dielétrico o dióxido de silício quase estequiométrico, não apresentaram resultados semelhantes, muito pelo contrário, apresentaram resultados totalmente diferentes. Através dos parâmetros extraídos e das curvas é possível observar que eles apresentam características bem diferentes, sendo uma delas, a qualidade da interface Si/dielétrico. Observa-se que no caso do capacitor CK15, a interface está péssima, e para o capacitor CK10, ela está muito boa. O mesmo se observa para as cargas. No caso das amostras CK15 e CK16, a densidade de carga efetiva é da ordem de 10^{12} e no caso da CK10, da ordem de 10^{11} , ou seja, uma ordem de grandeza a menos. Assim, podemos concluir que as variações nas características dos dispositivos dependem de mais de fatores externos, como contaminação e limpeza química, do que da concentração de nitrogênio no dielétrico.

Com isso, chegamos à conclusão que há necessidade de melhorar o processo de forma a obter uma melhor reprodutibilidade, evitando a presença de particulados na superfície da lâmina antes da deposição do material, para poder analisar a influência do nitrogênio nas propriedades dielétricas dos filmes. Também seria interessante estudar o efeito de uma variação mais gradual da concentração de nitrogênio no filme.

Desta forma, fabricamos uma nova série de capacitores introduzindo agora algumas modificações no processo de fabricação. A primeira delas foi a troca de reator, pois o reator utilizado para a fabricação das séries anteriores apresenta vazamentos. Para diminuir a presença de particulados na superfície da lâmina antes da deposição do material, realizamos mudanças no porta-substrato. Estas mudanças permitem que a lâmina permaneça em vácuo desde a saída da limpeza química.

c) Série de Capacitores MOS 3

Como mencionado anteriormente, essa série foi fabricada em um outro reator (Nº 2), pois o que estava sendo utilizado apresentava vazamentos, impossibilitando a obtenção de filmes com concentrações de nitrogênio maiores que 39%. Ademais não

foi possível extrair as curvas C-V de baixa frequência dos capacitores, o que atribuímos à presença de particulados na superfície da lâmina. Para isto, desenvolvemos um porta substrato no qual a lâmina é mantida em vácuo desde à limpeza química. Para deposição destes filmes utilizamos como gases precursores a SiH_4 , N_2O e N_2 e o fluxo de silano foi mantido em 15 sccm.

Fig. 4.9 – Curvas C-V em alta e baixa frequência dos capacitores CK28, CK30, CK31, CK32 e CK33.

Tal como pode ser observado na Fig. 4.9 foram obtidas as curvas de baixa frequência para todos os capacitores. Isto demonstra que os capacitores desta série apresentaram uma baixa corrente de fuga. A partir das curvas podemos observar que o capacitor CK33 (Fig. 4.9 e) apresenta as melhores propriedades, pois as curvas de alta e baixa frequência não estão tão deslocadas uma em relação à outra como aconteceu no caso dos outros capacitores, indicando a presença de uma melhor interface que as demais. Podemos verificar também um deslocamento das curvas para valores negativos de tensão, que esta relacionada com a presença de carga positiva no dielétrico. Também observamos aqui a presença de inversão lateral, evidente na curva de alta frequência, atribuída às cargas presentes no dielétrico.

A partir destas curvas, foram extraídos diversos parâmetros elétricos que são apresentados na tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Parâmetros elétricos dos capacitores MOS da série 3, extraídos a partir das curvas C-V.

Parâmetros	CK28	CK30	CK31	CK32	CK33
R_s (ohm)	88,2	82,2	79,2	89,9	65
C_{ox} (pF)	18,6	28,3	35,3	41,4	62,1
C_{min} (pF)	9,8	11,8	13,2	14,2	16,9
N_A (cm ⁻³)	$3,5 \cdot 10^{15}$	$2,4 \cdot 10^{15}$	$4,4 \cdot 10^{15}$	$2,9 \cdot 10^{15}$	$5,6 \cdot 10^{15}$
ϕ_F (V)	-0,31	-0,30	-0,32	-0,31	-0,32
C_{FB} (pF)	16,3	22,7	28,7	31,0	45,7
V_{FB} (V)	-15,4	-10,7	-9,1	-6,5	-4,6
V_T (V)	-13,7	-9,4	-7,6	-5,4	-3,5
N_{ss} (cm ⁻²)	$1,87 \cdot 10^{12}$	$1,92 \cdot 10^{12}$	$2,0 \cdot 10^{12}$	$1,6 \cdot 10^{12}$	$1,6 \cdot 10^{12}$
Q/t (pA)	-0,45 a -20	-0,26 a -17	0,35 a -25	0,07 a -15	0,85 a -13,8
D_{it} (eV ⁻¹ .cm ⁻²)	$3,66 \cdot 10^{11}$	$4,01 \cdot 10^{11}$	$6,01 \cdot 10^{11}$	$6,31 \cdot 10^{11}$	$1,27 \cdot 10^{11}$

Analisando a tabela 4.8 observamos que estes capacitores apresentam um comportamento elétrico melhor que os fabricados e analisados anteriormente neste trabalho. Assim, acreditamos que a variação nas propriedades elétricas esteja mais relacionada à incorporação de nitrogênio no filme do que com fatores externos, como

contaminação pela limpeza química, particulados na superfície da lâmina entre outros.

A seguir apresentamos os gráficos da densidade de estados de interface, carga efetiva e constante dielétrica em função da concentração de nitrogênio no filme (Fig. 4.10 e 4.11).

Fig. 4.10 – (a) Densidade de estados de interface (D_{it}) e (b) Carga efetiva no dielétrico (N_{ss}) em função da concentração atômica de nitrogênio no filme.

Podemos observar que a densidade de estados de interface aumenta com concentração de nitrogênio (Fig. 4.10 a), atingindo um máximo para a concentração de 30% e a partir daí, diminui atingindo o valor mínimo para o material tipo nitreto

de silício. Porém, essa variação de estados de interface com a concentração de nitrogênio se mantém numa faixa muito pequena e de mesma ordem ($10^{11} \text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$), fazendo com que este resultado tenha que ser interpretado com muito cautela, pois temos uma série de fatores, como as propriedades físicas dos filmes (stress, ordenação estrutural, etc) e fatores externos (limpeza química, manipulação do dispositivo, processo de deposição, etc), que poderiam estar influenciando no comportamento destes dispositivos, ainda mais, seria necessário a fabricação de mais dois capacitores com camada dielétrica de SiO_xN_y com concentração atômica de nitrogênio entre 30 e 55% de forma confirmar este comportamento. Assim, seria necessário um estudo mais aprofundado para concluir algo sobre este resultado. Na Fig. 4.10(b) observamos um aumento inicial do valor de carga efetiva no dielétrico seguido de uma tendência à redução. A alta quantidade de carga apresentada por estes filmes é atribuída ao reator utilizado para a sua deposição, que se encontra em piores condições de limpeza que o utilizado na produção das outras séries, pois nele são fabricados muitos materiais diferentes e além disto, a resistência utilizada para aquecer o porta substrato está exposta ao plasma.

Com relação à constante dielétrica, comprovou-se o aumento da mesma com a concentração de nitrogênio no filme. No caso desta série, estamos trabalhando com filmes de oxinitreto de silício que estão transitando de um filme tipo dióxido de silício ($k=3,9$) para um tipo nitreto de silício ($k=7,2$). Verificamos um comportamento linear da constante dielétrica em função da concentração de nitrogênio, o que é muito interessante, pois nos permite determinar a concentração de nitrogênio no filme através do valor da constante dielétrica do material (Fig. 4.11 a).

É conhecido que os materiais dielétricos obedecem à expressão 4.1.^[42] (Fig. 4.11), assim, a partir dos dados experimentais obtidos (valores de constante dielétrica e índice de refração) calculamos os valores de q para cada concentração de nitrogênio, e observamos que ele se manteve constante (Fig. 4.11 c). Observamos também uma relação linear do índice de refração em função da raiz quadrada de k (Fig. 4.11 b). Confirmando a correlação dos resultados com a expressão 4.1.

Fig. 4.11 – Constante dielétrica em função (a) da concentração atômica de nitrogênio (b) Índice de refração em função da raiz quadrada de k; em (c) tem-se o cálculo da constante q da expressão 4.1 utilizando os valores de n e k encontrados para cada filme, demonstrando-se que a constante dielétrica é diretamente proporcional ao índice de refração do filme. Nos gráficos de k vs. concentração de nitrogênio e k vs. n não aparece o erro pelo fato dele, em todos os casos, ser menor que 1% (série 3).

Foram feitas medidas de corrente em função da tensão para obter o valor de campo elétrico de ruptura destes capacitores. Os resultados de E_{bd} em função da concentração de nitrogênio no filme são apresentados na Fig. 4.12. Para todos os capacitores foram obtidos baixos valores de campos de ruptura (1,5-3 MV/cm), fenômeno conhecido como ruptura precoce^[36], resultado que atribuímos à porosidade

dos filmes. Para confirmar esta hipótese, realizamos o tratamento térmico dos filmes de forma a densificá-los.

Fig. 4.12 – Campo elétrico de ruptura em função da concentração atômica de nitrogênio no filme.

Antes de iniciar o tratamento térmico, o alumínio foi removido da frente e das costas dos capacitores. O tratamento térmico foi realizado em ambiente de N_2 (1,5 l/min), à temperatura de 750°C durante 2 horas. A seguir medimos o índice de refração e a espessura dos filmes, os valores são apresentados na tabela 4.9. Analisando os resultados obtidos, não foi observada nenhuma densificação dos filmes, pois os valores de espessura e índice de refração, considerando o erro experimental, permaneceram iguais, o que nos permite concluir que estes filmes não são porosos. Este resultado permite descartar a hipótese de que a ruptura precoce estaria sendo originada por uma eventual porosidade dos filmes. Com isso, uma outra hipótese poderia ser utilizada para explicar isto: Durante o processo de deposição há reações na fase gasosa que geram particulados de Si que poderiam estar sendo agregados ao filme, sendo assim um meio de passagem de corrente através do dielétrico, causando a ruptura precoce.

Tabela 4.9 – Valores de índice de refração e espessura dos filmes como depositados e tratados termicamente.

Amostra	N ₂ : N ₂ O	Como depositada		Tratadas termicamente (750°C-2h)	
		Índice de Refração (n) ± 0.002	Espessura (Angstroms) ± 12	Índice de Refração (n) ± 0.002	Espessura (Angstroms) ± 11
CK28	00:75	1,469	1535	1,468	1512
CK30	30:45	1,541	1107	1,528	1125
CK31	45:30	1,613	960	1,602	963
CK32	60:15	1,717	934	1,704	937
CK33	75:00	1,979	927	1,976	922

Na sequência, depositamos novamente o alumínio na frente e nas costas da lâmina, fabricamos os capacitores MOS e caracterizamos estes dispositivos através das medidas de capacitância em alta e baixa frequência e corrente em função da tensão. Na Fig. 4.13 são apresentados os resultados de E_{bd} , D_{it} , N_{ss} e k em função da concentração atômica de nitrogênio das amostras como depositadas e tratadas termicamente. Os resultados de densidade de estados de interface, carga efetiva e constante dielétrica da amostra CK28 (0% de N) não são apresentados pela impossibilidade de medir este dispositivo, pois as propriedades deste dispositivo pioraram muito após o tratamento térmico.

Não foi possível chegar a uma conclusão com relação ao campo elétrico de ruptura. Analisando a Fig. 4.13(a) nota-se que no caso das duas primeiras amostras, com uma menor concentração de nitrogênio, o campo diminuiu, se tornando um capacitor com a chamada ruptura precoce. Já no caso do capacitor com uma concentração de 18% de nitrogênio no dielétrico, o campo de ruptura aumentou e os demais sofreram uma pequena redução, mantendo praticamente o mesmo valor. Quanto à densidade de estados de interface (Fig. 4.13 b), no caso do capacitor que utiliza como dielétrico um filme com baixa concentração de nitrogênio (6%), verificamos que o valor permaneceu praticamente o mesmo, dentro do erro estimado. Com relação aos outros dispositivos, com exceção do que utiliza o filme de nitreto de silício (55%), notamos a redução do valor de D_{it} , o que acreditamos estar relacionada

a uma melhora estrutural do filme, havendo uma redução no stress associado ao mesmo, melhorando assim as propriedades de interface. Notamos um grande aumento dos estados de interface no capacitor que utiliza o nitreto de silício (55% de N) como camada dielétrica.

Fig. 4.13 – (a) Campo Elétrico de Ruptura (b) Densidade de Estados de Interface (c) Densidade de Carga Efetiva e (d) Constante Dielétrica em função da concentração atômica de nitrogênio no filme, onde, (■) amostras como depositadas e (●) tratadas termicamente à 750°C durante 2h (série 3).

Para explicar este comportamento realizamos as medidas de FTIR destes filmes que estão sendo caracterizados fisicamente em um outro trabalho desenvolvido no grupo (Fig. 4.14). Observamos que praticamente todos os filmes, com exceção do SiO_2 (0% de N), apresentam um pico na região de 3400 cm^{-1} que corresponde às ligações do tipo N-H. Notamos que as amostras com 31 e 55% de

nitrogênio apresentam uma maior quantidade dessas ligações. Observamos também, na Fig. 4.14, o desaparecimento do pico correspondente às ligações N-H do filme com 55% de nitrogênio após o tratamento térmico, esse é um indicativo da saída de hidrogênio do filme. Segundo LUCOVSKY^[24], ao realizar um tratamento térmico à temperaturas maiores que 300°C há perda de hidrogênio no filme de tipo nitreto de silício (55% de N). E ainda, se o tratamento térmico for realizado acima de 700°C, além da perda de hidrogênio há uma melhor ordenação estrutural deste filme. O hidrogênio, muitas vezes, é responsável por saturar os “dangling bonds” que contribuem com a densidade de cargas e estados de interface do dispositivo, e, como podemos notar houve a perda de praticamente todo hidrogênio contido no filme de nitreto de silício (55% de N). Portanto, esta seria a causa do aumento de densidade de estados de interface no capacitor que utiliza este filme como camada dielétrica. Nós temos percebido em estudos realizados anteriormente que mesmo depois do tratamento térmico, as ligações do tipo N-H permanecem nos oxinitretos de silício, tipo dióxido de silício e desaparecem nos nitretos de silício. Por esse motivo não observamos mudanças significativas no valor de D_{it} nos filmes do tipo oxinitreto.

Fig. 4.14 – Espectros de FTIR dos filmes (série 3), com suas respectivas concentrações atômicas de nitrogênio, como depositados e tratados termicamente em ambiente de N_2 , durante 2h à 750°C.

Por outro lado, o aumento no valor da carga efetiva (Fig. 4.13 c) pode ser possivelmente devido a difusão de Al através do dielétrico. Quero lembrar que para fazer o recozimento destas amostras, clivou-se uma lâmina já processada, removeu-

se o alumínio da frente e das costas da lâmina e efetuou-se o tratamento térmico, desta forma pode ter sobrado alumínio na superfície do dielétrico (pois a lâmina já havia passado por um processo de sinterização). Como mencionado na introdução, existem algumas hipóteses que explicam a razão do boro não se difundir no nitreto de silício, uma delas seria porque a distância interatômica das ligações Si-N é menor que das ligações Si-O, desta maneira, pelo fato do nitreto de silício ser mais denso, ele não permitiria a difusão de boro. Outra hipótese sugere a difusão de boro devido à substituição das ligações Si-O. Porém, é sabido que a ligação Si-N é mais forte que a Si-O, impedindo assim que o boro se difunda através do nitreto de silício. Neste caso, obtivemos uma alta densidade de carga efetiva no material com 6% de N, ou seja, com menor número de ligações Si-N. Por outro lado, a densidade de carga efetiva vai diminuindo conforme o aumento de nitrogênio no filme, ou seja, com o aumento de ligações Si-N. Este efeito pode estar comprovando que o nitrogênio é uma eficiente barreira de difusão, não só para os átomos de boro, mas para qualquer outra impureza, neste caso para o alumínio. Quanto aos valores de constante dielétrica, notamos que os valores permaneceram praticamente os mesmos.

d) Série de Capacitores MOS 4

Como mencionado anteriormente, os filmes utilizados nesta série foram fabricados utilizando a mesma mistura gasosa do item anterior ($\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$), mantendo o fluxo de silano em 3 sccm. Com este fluxo de silano temos uma menor taxa de deposição, obtendo assim um filme mais ordenado, o que geraria melhores propriedades de interface.

Na Fig. 4.15 mostramos as curvas típicas de capacitância de alta e baixa frequência em função da tensão para cada capacitor desta série. A partir destas curvas foram extraídos os valores dos parâmetros apresentados na tabela 4.10.

Tal como pode ser observado na Fig. 4.15 foi possível obter as curvas de baixa frequência para todos os capacitores. Através das curvas verificamos que o capacitor CK36 (Fig. 4.15 e), justamente o que tem camada dielétrica com maior conteúdo de nitrogênio, apresenta a melhor qualidade de interface, pois os valores de $C_{\min}$ das duas curvas são mais próximos que nos demais dispositivos. Todos os

capacitores apresentaram um deslocamento das curvas para valores negativos de tensão, indicando a presença de cargas positivas. Também foi observado o fenômeno de inversão lateral, associada à presença de uma alta quantidade de carga no dielétrico.

Fig. 4.15 - Curvas C-V em alta e baixa frequência dos capacitores CK42, CK39, CK38, CK37 e CK36.

Na tabela 4.10 são apresentados os parâmetros elétricos extraídos através das medidas de capacitância em função da tensão.

Tabela 4.10 – Parâmetros elétricos dos capacitores MOS da série 4, extraídos a partir das curvas C-V.

Parâmetros	CK42	CK39	CK38	CK37	CK36
R_s (ohm)	122,58	145,79	164,41	146,08	127,03
C_{ox} (pF)	25,72	30,92	37,26	35,10	55,44
C_{min} (pF)	9,95	9,59	10,13	9,97	12,12
N_A (cm ⁻³)	$2,37.10^{15}$	$1,68.10^{15}$	$1,69.10^{15}$	$1,46.10^{15}$	$3,39.10^{15}$
ϕ_F (V)	-0,29	-0,29	-0,29	-0,29	-0,31
C_{FB} (pF)	20,43	22,75	26,79	25,12	39,28
V_{FB} (V)	-12,23	-12,71	-10,07	-10,00	-4,82
V_T (V)	-10,97	-11,66	-9,04	-8,99	-3,76
N_{ss} (cm ⁻²)	$2,02.10^{12}$	$2,53.10^{12}$	$2,36.10^{12}$	$2,21.10^{12}$	$1,5.10^{12}$
Q/t (pA)	-0,24 a -3,27	-0,19 a -0,43	-0,36 a -0,69	-0,12 a -1,03	-0,05 a -11,05
D_{it} (eV ⁻¹ .cm ⁻²)	$6,89.10^{11}$	$6,68.10^{11}$	$9,62.10^{11}$	$7,77.10^{11}$	$4,00.10^{11}$

A partir dos resultados dos parâmetros extraídos plotamos as curvas de densidade de estados de interface e carga efetiva em função da concentração atômica de nitrogênio do filme utilizado como dielétrico de porta (Fig. 4.16 a e b). Verificamos nesta figura que a densidade de estados de interface em função da concentração de nitrogênio variou da mesma forma que na série anterior. Inicialmente seu valor aumenta chegando a um máximo e volta a diminuir, atingindo seu valor mínimo quando o dielétrico é do tipo nitreto de silício. Tal como mencionado anteriormente, para confirmar este comportamento seria necessário a fabricação de mais dois capacitores com camada dielétrica de SiO_xN_y com concentração de nitrogênio entre 30 e 50%. Como na série anterior (item c deste trabalho), a variação no valor de D_{it} foi muito pequena e se manteve na mesma ordem de grandeza ($10^{11}eV^{-1}.cm^{-2}$). Esta leve variação pode estar relacionada tanto com as propriedades físicas dos filmes utilizados como camada dielétrica (stress, ordenação estrutural, etc) como com fatores externos (limpeza química, processo de deposição, manipulação do dispositivo, etc). Assim, será necessário um estudo mais aprofundado a respeito deste comportamento. Observamos que os valores de D_{it}

utilizando um fluxo de 3 sccm de silano, não melhoraram como se esperava, pois o fato de utilizar um filme com menor taxa de deposição nós levou acreditar na formação de um filme mais ordenado e portanto com melhores propriedades de interface. Com relação à carga efetiva Fig. 4.16 (b) notamos que ela se mantém praticamente constante, dentro dos erros estimados, e é da ordem de 10^{12} cm^{-2} . Acreditamos que este alto valor seja devido à contaminação conseqüente do reator e do processo de deposição, como suposto para a série anterior.

Fig. 4.16 - (a) Densidade de estados de interface (D_{it}) e (b) Carga efetiva no dielétrico (N_{ss}) em função da concentração atômica de nitrogênio no filme.

Na Fig. 4.17 mostramos os valores de constante dielétrica em função da concentração de nitrogênio e índice de refração do filme. Pode-se observar que a

constante dielétrica aumenta com a concentração de nitrogênio no filme. Como nesta série estamos trabalhando com filmes de oxinitreto de silício que estão transitando de um filme tipo dióxido de silício ($k=3,3$) para um filme de oxinitreto de silício rico em nitrogênio ($k=6,7$), era esperado o aumento da constante dielétrica devido ao aumento da incorporação de nitrogênio no filme (Fig. 4.17 a). Verificamos uma quase linearidade da constante dielétrica em função da concentração de nitrogênio, o que é muito interessante, pois, como mencionado anteriormente, isto nos permite determinar a concentração de nitrogênio no filme através do valor da constante dielétrica do material.

Fig. 4.17 – Constante dielétrica em função (a) da concentração de nitrogênio (b) Índice de refração em função da raiz quadrada de k. Em (c) tem-se o cálculo da constante q da expressão 4.1 utilizando os valores de n e k encontrados para cada filme, demonstrando-se que a constante dielétrica é diretamente proporcional ao índice de refração do filme (série 4).

É conhecido que os materiais dielétricos obedecem a expressão 4.1^[42], a partir dos dados experimentais obtidos (valores de constante dielétrica e índice de refração) calculamos os valores de q para cada concentração de nitrogênio, e observamos que ela se manteve constante com a concentração de nitrogênio (Fig. 4.17 c). Observamos também uma relação linear entre o índice de refração e a raiz quadrada de k (Fig. 4.17 b.). Confirmando a correlação dos resultados com a expressão 4.1.

Foram feitas medidas de corrente em função da tensão de forma a obter os valores de campo elétrico de ruptura destes capacitores. Na Fig. 4.18 temos o campo elétrico de ruptura em função da concentração atômica de nitrogênio no filme. Neste caso, nem todos os capacitores apresentaram campos de ruptura baixos (1,5-3 MV/cm), fenômeno conhecido como ruptura precoce^[36]. Obteve-se três amostras com campos de ruptura acima de 3 MV/cm, chegando a um valor de 6,8 MV/cm (9 % de N). Este resultado é muito bom, pois obtivemos este valor com uma alta concentração de carga efetiva. Isto significa que se conseguíssemos menores valores de carga efetiva, resultaria em maiores valores de E_{bd} .

Fig. 4.18 – Campo elétrico de ruptura em função da concentração atômica de nitrogênio no filme.

Foi realizado também nesta série o processo de densificação dos filmes. Já com intuito de realizar o tratamento térmico, foram depositados os filmes em duas lâminas diferentes, uma para fabricação direta dos capacitores, cujos resultados

foram apresentados acima, e outra para realizar o processo de densificação do filme e posteriormente a fabricação dos capacitores. O processo de densificação foi realizado em ambiente de N_2 (1,5 l/min), à temperatura de 750°C durante 2 horas. Em seguida foram novamente medidos os valores de índice de refração e espessura dos filmes, cujos valores estão apresentados na tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Valores de índice de refração e espessura dos filmes como depositados e tratados termicamente.

Amostra	$N_2 : N_2O$	Como depositada		Tratadas termicamente (750°C-2h)	
		Índice de Refração (n) ± 0.002	Espessura (Angstroms) ± 12	Índice de Refração (n) ± 0.002	Espessura (Angstroms) ± 7
CK42	00:39	1,485	1004	1,482	1003
CK39	32:07	1,558	995	1,555	990
CK38	34:05	1,602	900	1,601	900
CK37	36:03	1,690	1126	1,682	1125
CK36	39:00	1,912	980	1,888	982

Observa-se na tabela 4.11 que as quatro primeiras amostras não sofreram praticamente mudanças com relação à espessura e ao índice de refração. Porém, notou-se que no caso da amostra CK36 houve uma diminuição no valor do índice de refração, o que acreditamos estar relacionada a uma mudança estrutural do filme, já que não observamos mudanças no valor da espessura, que seria o caso da densificação do mesmo.

Logo após o tratamento térmico os capacitores foram fabricados e logo em seguida foram realizadas as medidas de capacitância em alta e baixa frequência e corrente em função da tensão. A partir destas medidas plotamos os gráficos de E_{bd} , D_{it} , N_{ss} e k (Fig. 4.19) em função da concentração atômica de nitrogênio dos capacitores que utilizavam como camada dielétrica filmes como depositados e tratados termicamente.

Tal como aconteceu com a série anterior, não chegamos a uma conclusão com relação ao campo elétrico de ruptura. Analisando a Fig. 4.19(a) notamos que no caso das três primeiras amostras, com concentrações de nitrogênio entre 0 e 24%, o campo

diminui. Já no caso do capacitor com uma concentração de 28% de nitrogênio no dielétrico, seu campo aumentou e o último, com 53%, não sofreu alteração.

Fig. 4.19 – (a) Campo Elétrico de Ruptura (b) Densidade de Estados de Interface (c) Densidade de Carga Efetiva e (d) Constante Dielétrica em função da concentração de nitrogênio no filme, onde, (■) amostras como depositadas e (●) tratadas termicamente à 750°C durante 2h (série 4).

Quanto à densidade de estados de interface (Fig. 4.19 b), todas as amostras, com exceção da rica em nitrogênio, sofreram melhora no D_{it} . Nota-se na curva uma redução no valor de D_{it} . Acreditamos que estes filmes, como na série anterior, tenham sofrido uma melhora estrutural do filme, com isso teríamos uma redução no stress associado ao mesmo, melhorando as propriedades de interface. Para explicar

este comportamento realizamos as medidas de FTIR destes filmes, que estão sendo caracterizados fisicamente em um outro trabalho desenvolvido no grupo (Fig. 4.20).

Fig. 4.20 – Espectros de FTIR dos filmes (série 4), com suas respectivas concentrações atômicas de nitrogênio, como depositados e tratados termicamente em ambiente de N_2 , durante 2h à $750^\circ C$.

Como na seção anterior, praticamente todos os filmes, com exceção do SiO_2 (0% de N) apresentam um pico na região de 3400 cm^{-1} que corresponde às ligações do tipo N-H. Nota-se que a amostra com 53% de nitrogênio apresenta uma maior quantidade desse tipo de ligação e observa-se uma pequena redução do mesmo após o tratamento térmico, o que é um indicativo da saída de hidrogênio do filme. Como mencionado anteriormente, tratamentos térmicos realizados à temperaturas acima de $700^\circ C$ promovem, além da saída de hidrogênio no filme de nitreto de silício, uma melhor ordenação do mesmo^[24], o que neste caso explicaria a redução do índice de refração após o tratamento térmico. A saída de hidrogênio explicaria o aumento sofrido em D_{it} , pois o hidrogênio é responsável por saturar os “dangling bonds” que contribuem com a densidade de cargas e estados de interface do dispositivo. O aumento em D_{it} observado na amostra com 53% de nitrogênio, desta série, foi menor que a correspondente (55% de N) do item anterior deste capítulo, pois neste caso, houve uma menor perda de hidrogênio, o que pode ser observado comparando as Figs. 4.14 e 4.20.

Com relação à carga efetiva (Fig. 4.19 c), observa-se que os valores se mantiveram muito próximos, com exceção da amostra com 53% de N, que ao contrário do ocorrido na série anterior, item c, deste capítulo, houve um aumento do

seu valor, o que acreditamos estar relacionada com o aumento da densidade de estados de interface. Além disso, os valores de carga efetiva se mantiveram bem próximos, mesmo após o tratamento térmico, o que não ocorreu no item anterior (c), onde houve uma redução exponencial da carga efetiva com o aumento da concentração de nitrogênio no filme (Fig. 4.13 c). Isto confirma a hipótese do nitrogênio ser uma eficiente barreira contra a difusão de impurezas, pois como mencionado para esta série, não houve a necessidade de remoção do alumínio do dispositivo já fabricado.

Com relação à constante dielétrica (Fig. 4.19 d), verificamos uma maior linearização dos valores com a concentração atômica de nitrogênio no filme.

e) Série de Capacitores MOS 5 – Variação da pressão de deposição

Realizamos as medidas de capacitância em função da tensão para cada um dos capacitores fabricados nesta série e extraímos os parâmetros que estão apresentados na tabela 4.12. Nesta série nós variamos a pressão de deposição dos filmes de forma estudar o seu efeito no valor de carga efetiva de nossos dispositivos. Para isso, utilizamos pressões de 22, 50, 100 e 200 mTorr.

Na Fig. 4.21 apresentamos o gráfico da densidade de estados de interface em função da pressão de deposição utilizada. Inicialmente a densidade de estados de interface diminuiu com o aumento da pressão de deposição, pois com uma maior pressão tem-se um plasma mais confinado às grades, ou seja, ele fica afastado da amostra causando menos bombardeamento na mesma. Conforme aumenta-se a pressão tem-se um aumento da densidade de estados de interface. Nós acreditamos que isto ocorra devido ao favorecimento de reações na fase gasosa. Essas reações geram particulados que provavelmente venham aderir-se na lâmina, originando, portanto um aumento de D_{it} . No caso de 200 mTorr acreditamos que o filme formado contenha uma alta densidade de particulados, já que a esta pressão a taxa de deposição é muito baixa devido às reações em fase gasosa.

Tabela 4.12 – Parâmetros elétricos dos capacitores MOS da série 5, extraídos a partir das curvas C -V.

Parâmetros	CK38/22 mTorr	CK43/50 mTorr	CK44/100 mTorr	CK45/200 mTorr
R_s (ohm)	164,41	74,56	68,25	78,83
C_{ox} (pF)	37,26	28,61	31,06	28,90
C_{min} (pF)	10,13	12,00	12,38	12,46
N_A (cm ⁻³)	$1,69.10^{15}$	$3,3.10^{15}$	$5,3.10^{15}$	$1,98.10^{15}$
ϕ_F (V)	-0,29	-0,31	-0,32	-0,29
C_{FB} (pF)	26,79	23,54	26,22	22,58
V_{FB} (V)	-10,07	-10,10	-12,03	-12,96
V_T (V)	-9,04	-8,66	-10,40	-11,709
N_{ss} (cm ⁻²)	$2,36.10^{12}$	$1,82.10^{12}$	$2,39.10^{12}$	$2,40.10^{12}$
Q/t (pA)	-0,36 a -0,69	0,66 a -6,03	1,85 a -14,29	-0,04 a -21,56
D_{it} (eV ⁻¹ .cm ⁻²)	$9,62.10^{11}$	$3,73.10^{11}$	$5,56.10^{11}$	$9,54.10^{11}$

Fig. 4.21 – Densidade de Estados de Interface em função da pressão de deposição.

Quanto à densidade de carga efetiva (Fig. 4.22), não notamos variação significativa em seu valor com a variação da pressão de deposição. Isto permite que

seja descartada a hipótese de que as cargas geradas sejam função da pressão utilizada.

Fig. 4.22 – Densidade de Carga Efetiva em função da pressão de deposição.

f) Série de Capacitores MOS 6 – Variação da potência de Rádio Frequência.

Realizamos as medidas de capacitância em função da tensão para cada capacitor desta série e extraímos os parâmetros elétricos apresentados na tabela 4.13. Nesta série nós variamos a potência de rádio frequência utilizada na deposição dos filmes de forma a analisar o seu efeito no valor de carga efetiva dos dispositivos. Utilizamos potências de 50, 75 e 100 W. Além disso, utilizamos um outro tipo de limpeza, além da convencional, chamada de “limpeza in situ”, onde o substrato de silício foi submetido, antes da deposição do filme, a um plasma de hidrogênio e argônio durante 15 minutos.

Na Fig. 4.23 apresentamos o gráfico da densidade de estados de interface em função da potência de RF utilizada. Notou-se que o valor de D_{it} (Fig. 4.23) diminui com a queda da potência utilizada. Acredita-se que isto ocorra devido a uma redução no bombardeamento da superfície da lâmina a menores potências. Nesta figura observa-se também o efeito da “limpeza in situ”. Utilizando esse tipo de limpeza

notou-se que há uma grande redução no valor de D_{it} . Isto ocorre provavelmente porque o hidrogênio passiva a superfície do silício diminuindo assim a presença de estados de interface^[38].

Tabela 4.13 – Parâmetros elétricos dos capacitores MOS da série 6, extraídos a partir das curvas C-V.

Parâmetros	CK38/100 W	CK46/75W	CK47/50W	CK50/Limpeza “in situ”
R_s (ohm)	164,41	74,74	71,48	77,08
C_{ox} (pF)	37,26	33,94	29,76	28,08
C_{min} (pF)	10,13	12,98	12,13	12,01
N_A (cm ⁻³)	$1,69.10^{15}$	$4,69.10^{15}$	$6,09.10^{15}$	$-4,13.10^{15}$
ϕ_F (V)	-0,29	-0,32	-0,32	-0,32
C_{FB} (pF)	26,79	27,96	25,55	24,00
V_{FB} (V)	-10,07	-11,30	11,64	-17,55
V_T (V)	-9,04	-9,82	-9,88	-15,84
N_{ss} (cm ⁻²)	$2,36.10^{12}$	$2,44.10^{12}$	$2,21.10^{12}$	$3,2.10^{12}$
Q/t (pA)	-0,36 a -0,69	0,37 a -7,98	-1,05 a -10,47	-0,73 a -13,78
D_{it} (eV ⁻¹ .cm ⁻²)	$9,62.10^{11}$	$6,97.10^{11}$	$4,95.10^{11}$	$3,54.10^{11}$

Quanto à densidade de carga efetiva (Fig. 4.24), também não notamos variação significativa em seu valor com a variação da potência de RF. Isto permite que seja descartada a hipótese de que a carga gerada seja função da potência de RF utilizada.

Fig. 4.23 – Densidade de Estados de Interface em função da potência de deposição. (■) Amostras depositadas com diferentes potências e (●) utilizando “limpeza in situ”.

Fig. 4.24 – Densidade de Carga Efetiva em função da potência de deposição.

g) Metalizações

Foram feitas as medidas de capacitância em função da tensão de capacitores MOS fabricados com metal de porta depositado por diferentes técnicas de metalização. Para um deles utilizamos a técnica de *Magnetron Sputtering* (equipamento fabricado pela Balzers modelo BAS 450) onde foi depositada uma camada de alumínio de 3000 Angstroms, utilizando uma pressão inicial de $2 \cdot 10^{-6}$ Torr, e para o outro foi depositada a mesma espessura, mas utilizando a técnica de *E-beam* (equipamento fabricado pela Balzers modelo BAE 370) utilizando pressão inicial de $8 \cdot 10^{-7}$ mTorr. Das medidas de capacitância foram extraídos os valores de densidade de estados de interface e carga efetiva dos mesmos. Estes valores estão apresentados na tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Valores de Densidade de Carga Efetiva e Estados de Interface em função da técnica de metalização utilizada para fabricação dos capacitores MOS.

Densidade	<i>Sputtering</i>	<i>E-beam</i>
de Carga Efetiva – N_{ss} (cm ⁻²)	$(2,17 \pm 0,10) \cdot 10^{12}$	$(2,21 \pm 0,34) \cdot 10^{12}$
de Estados de Interface – D_{it} (eV ⁻¹ .cm ⁻²)	$(3,50 \pm 0,40) \cdot 10^{11}$	$(3,89 \pm 0,50) \cdot 10^{11}$

Verifica-se através da tabela 4.14 que os valores dentro do erro estimados são iguais. Assim, conclui-se que a metalização não influencia no valor de carga efetiva do capacitor MOS.

h) Teste de Limpeza Química e Reator

Realizaram-se as medidas de capacitância em função da tensão dos capacitores fabricados com películas dielétricas depositadas com diferentes técnicas. Cabe destacar que os substratos passaram pela mesma etapa de limpeza química. Foram fabricados dois capacitores com camada dielétrica de 1000 Angstroms, onde um dos filmes foi obtido pela etapa de oxidação térmica, realizada a 1100 °C durante 60 min e o outro foi depositado pela técnica de PECVD, no reator N° 1. A partir das medidas de capacitância foram extraídos os valores de densidade de carga efetiva dos capacitores, e estes valores são apresentados na tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Resultados da Densidade de Carga Efetiva do Capacitor MOS em função do processo utilizado, oxidação térmica ou deposição química.

Processo	Densidade de Carga Efetiva – N_{ss} (cm⁻²)
Deposição	$(5,57 \pm 0,5) \cdot 10^{11}$
Oxidação	$(7,01 \pm 0,6) \cdot 10^{10}$

Com os resultados da tabela 4.15 podemos concluir que a alta densidade de carga efetiva encontrada nas séries anteriores não é decorrente da limpeza química, pois como foi visto, o óxido térmico apresentou carga efetiva da ordem de 10^{10} cm⁻². A alta densidade de carga efetiva pode estar vinculada ao próprio processo de deposição e aos reatores utilizados. No caso deste reator (reator N° 1) a carga efetiva obtida é da ordem de 10^{11} cm⁻² enquanto que no reator N° 2 é de 10^{12} cm⁻². Isso confirma que as principais fontes de carga estão relacionadas com o processo de deposição e o reator utilizado. SMITH et.al.^[43] publicou que em processos de deposição PECVD à baixas frequências, tal como o sistema utilizado neste trabalho, é característico o bombardeamento de íons de H⁺ de alta energia, durante o

crescimento do filme. Esses íons penetram no filme e podem acabar se comportando como cargas no mesmo.

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 – CONCLUSÕES

Com o intuito de facilitar a análise e comparação dos resultados obtidos apresentamos nas Figs. 5.1(a) e (b) o gráfico da densidade de estados de interface D_{it} e carga efetiva N_{ss} em função da concentração atômica de nitrogênio para as quatro primeiras séries que foram desenvolvidas neste trabalho.

Fig. 5.1 – (a) Densidade de estados de interface e (b) densidade de carga efetiva em função da concentração atômica de nitrogênio no filme para as quatro séries de capacitores fabricadas.

Pode-se observar na Fig. 5.1(a), que a densidade de estados de interface dos capacitores deste trabalho, manteve-se na faixa de $4,55 \cdot 10^{10}$ a $8 \cdot 10^{12} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, sendo que o menor valor obtido pode ser considerado ótimo para um filme obtido por PECVD e sem nenhum tipo de tratamento térmico. Ao analisar todas as amostras, observa-se que a dispersão dos valores obtidos de densidade de estados de interface, entre as séries, é muito maior que a produzida pela concentração de nitrogênio, o que significa que há algum outro fator influenciando.

Analisando as séries 3 e 4, observamos uma variação de D_{it} com a concentração de nitrogênio e elas apresentam o mesmo comportamento.

Realizado o tratamento térmico nos filmes utilizados como camada dielétrica das séries 3 e 4 verificamos que não ocorreu a densificação dos filmes. Mas verificamos mudanças em alguns parâmetros elétricos como a carga efetiva no caso da série 3. Para realizar o processo de densificação dos filmes da série 3 foi necessário remover o alumínio de contato dos capacitores e provavelmente tenha sobrado alumínio na superfície do dielétrico. Depois de realizadas as medidas de capacitância em função da tensão foi observada uma queda exponencial da carga efetiva com o aumento da concentração de nitrogênio (Fig. 4.13 c), acreditamos que este comportamento esteja relacionado com a difusão de alumínio através do dielétrico, a qual diminui com o aumento de nitrogênio nos filmes. Com isso, surgiu a hipótese do nitrogênio estar funcionando como barreira de difusão. Esta hipótese foi confirmada, pois para a série 4, o tratamento foi realizado em uma outra lâmina onde depositamos os filmes simultaneamente aos utilizados para a fabricação dos capacitores MOS, sem haver necessidade de remoção do filme de alumínio de um capacitor já fabricado. Esta série não apresentou o mesmo comportamento em termos de carga efetiva. Este resultado concorda com a literatura, onde os autores mencionam que o nitrogênio é uma barreira eficiente contra a difusão de impurezas através do dielétrico. Isto porque os filmes de SiO_xN_y e Si_3N_4 apresentam uma maior densidade que o SiO_2 , assim as ligações Si-N são menos distantes que as Si-O, impedindo a difusão de dopantes. Ademais, se o dopante se difunde substitucionalmente, isto seria mais fácil no SiO_2 do que no Si_3N_4 , pois as ligações Si-N são mais fortes que as Si-O. Em fim, com esse experimento conseguimos mostrar a eficiência destes filmes como barreira de difusão de impurezas, o que

eliminaría o problema atualmente existente com a difusão de boro através da fina camada de dióxido de silício em dispositivos MOS que utilizam porta de Si Poli P⁺.

Em termos de densidade de estados de interface, o tratamento térmico produziu uma melhora nas características elétricas de alguns dispositivos. Nós acreditamos que o recozimento promoveu a melhora estrutural dos filmes, levando a uma redução do stress associado aos mesmos, melhorando as propriedades de interface dos capacitores MOS que utilizaram como dielétrico o SiO_xN_y. Já no caso do nitreto de silício, o tratamento térmico promoveu a saída de H do filme, comprovada com as medidas de FTIR (Figs. 4.14 e 4.20), levando a uma piora no valor de D_{it}, pois no caso deste filme, o hidrogênio é responsável por saturar os “dangling bonds” que contribuem com a densidade de estados de interface.

Foram encontrados valores baixos de D_{it} para um filme obtido por PECVD, sem nenhum tratamento térmico, este é um resultado que consideramos ótimo se comparado com alguns apresentados na literatura. Abaixo apresentamos alguns resultados da literatura, obtido por PECVD (200-300°C)^[12], por LPCVD (800°C)^[29] e pela técnica de oxinitretação térmica (1100°C)^[44], onde verificamos que nossos valores são da mesma ordem de grandeza dos apresentados na Fig. 5.2(a), (b) e (c).

Um outro resultado muito interessante que encontramos foi à variação praticamente linear da constante dielétrica (acima de uma concentração de 10% de N) em função da concentração atômica de nitrogênio e do índice de refração. Com isso, é possível estimar o valor da concentração de nitrogênio no filme de SiO_xN_y sabendo o valor da constante dielétrica do filme, sem haver a necessidade de medir diretamente por RBS. E ainda mais conseguimos transitar de um material do tipo dióxido de silício (k=3,9) a um do tipo nitreto de silício (k=7,2). Isto é, foram obtidos dielétricos com maiores valores de constante dielétrica que a do dióxido de silício que poderiam minimizar os problemas com correntes de tunelamento.

Infelizmente os valores de carga efetiva foram muito altos, da ordem de 10¹² cm⁻², o que dificultou os estudos referentes ao campo elétrico de ruptura, não possibilitando obter uma conclusão sobre o mesmo em função da concentração de nitrogênio no filme.

Fig. 5.2 – Resultados da literatura. Filmes de SiO_xN_y obtidos pela técnica de (a) PECVD (b) LPCVD (c) oxinitretação térmica.

Realizamos um estudo para descobrir qual era a fonte de carga em nosso processo (séries 5 e 6), incluindo teste de potência de RF, pressão de deposição, metalizações, limpeza química e reatores. Quanto a isto, concluímos que a carga em nossos filmes é gerada pelo próprio processo de deposição e pelos reatores que não se encontram em condições adequadas de limpeza. Isto significa, que, se tivéssemos reatores em condições adequadas para obtenção de nossos filmes, que fossem utilizados apenas para esse propósito, seríamos capazes de obter filmes de ótima qualidade para aplicação em dispositivos MOS. Isso mostra que a técnica de PECVD é uma boa alternativa para obtenção de dielétricos a baixas temperaturas.

5.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Um dos trabalhos que ainda poderiam ser realizados seria um estudo mais aprofundado com relação à barreira de difusão contra impurezas dopantes, especificamente o boro, onde poderiam ser fabricados capacitores MOS utilizando filmes de SiO_xN_y com diferentes concentrações de nitrogênio, como camada dielétrica e porta de Si-Poli P^+ , submetê-los ao processo de ativação de dopantes e realizar as medidas C-V analisando a carga efetiva dos mesmos em função da concentração de nitrogênio no filme. Também seria necessário o estudo do stress associado a estes filmes, que possivelmente esteja influenciando diretamente nos valores de D_{it} , e poderia explicar o comportamento de D_{it} em função da concentração de nitrogênio encontrado nas séries 3 e 4. Com isso seria possível selecionar aqueles filmes que apresentarem as melhores propriedades, como por exemplo, um baixo stress associado, produzindo assim boas propriedades de interface e utilizá-los na fabricação de Transistores de Filme Fino. Com isso seria feito um estudo daquele que produz a melhor interface, aumentando assim mobilidade do canal deste dispositivo.

Outro estudo que poderia ser realizado é investigar as propriedades elétricas dos capacitores MOS utilizando filmes de SiO_xN_y como camada dielétrica tratados termicamente a diferentes temperaturas, encontrando a temperatura adequada de recozimento dos filmes que fornece as melhores propriedades elétricas ao dispositivo.

ANEXOS

ANEXO A

Influência das cargas no óxido de porta^[2,36]

Na explicação sobre capacitores MOS do capítulo 2 não foi considerada a presença de cargas no óxido. Na prática, no entanto, existem os seguintes tipos de cargas no óxido:

- Cargas fixas (Q_f): são atribuídas aos defeitos estruturais localizados próximos à interface Si-óxido;
- Cargas móveis (Q_m): são resultados da contaminação por íons de metais alcalinos carregados positivamente (Na, K), provenientes ou do processo de limpeza inicial, ou do próprio ambiente onde é obtido o óxido. Essas cargas podem migrar de uma posição a outra causando uma instabilidade altamente prejudicial;
- Cargas armadilhadas no óxido (Q_{ot}): podem ser negativas ou positivas, e estão geralmente localizadas junto à interface silício/óxido ou silício/metal. Essas cargas são resultado de ligações químicas incompletas.

Considerando-se que a quantidade de cargas móveis e/ou que a mobilidade destas cargas a temperatura ambiente seja reduzida, pode-se determinar um valor efetivo de carga (Q_{ef}) que colocado na interface silício/óxido produza o mesmo efeito no silício que os outros tipos de carga existentes.

Essas cargas acabam produzindo uma diferença de potencial adicional, ou seja, há um ΔV_{ox} gerado pelas mesmas, dado por:

$$\Delta V_{ox} = -\frac{Q_{ef}}{C_{ox}} \quad (\text{A.1})$$

Com isso a tensão no óxido (V_{ox}) é acrescida de um ΔV_{ox} , logo:

$$V_{ox} = -\frac{Q_{si}}{C_{ox}} - \frac{Q_{ef}}{C_{ox}} \quad (\text{A.2})$$

Assim, pode-se definir a tensão de limiar (V_T), conforme visto anteriormente, como sendo a tensão a partir da qual começa a haver a inversão forte de portadores ($V_G = V_T$ e $\psi_{si} = \psi_{si(inv)}$). Assim, adicionando-se (A.1) à expressão da tensão de limiar (2.1.8), obtém-se:

$$V_T = -\frac{Q_{si}}{C_{ox}} - \frac{Q_{ef}}{C_{ox}} + \phi_{MS} + 2\phi_F \quad (A.3)$$

Com isso, é possível observar que a tensão de limiar (V_T) depende da quantidade de cargas no óxido. Para que não haja influência significativa da mesma, a densidade de carga efetiva presente no óxido deve ser menor que 10^{10} cm^{-2} . Quando há a presença de uma quantidade maior que essa ordem de 10^{11} , 10^{12} cm^{-2} , existe uma alteração significativa do valor da tensão de limiar. Por exemplo, se o isolante fosse livre de cargas, para um capacitor com área de $9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ e com um dielétrico de 50 nm, teria-se uma tensão de limiar $V_T = 0,305 \text{ V}$. Para um óxido de mesma espessura com uma carga efetiva de $1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, a tensão de limiar não sofre grande alteração, sendo agora igual a $0,281 \text{ V}$, ou seja, uma variação de $0,024 \text{ V}$. Já para cargas efetivas iguais $1 \cdot 10^{11}$, $1 \cdot 10^{12}$ e $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, os valores de tensão de limiar seriam respectivamente de $V_T = -0,073$, $-2,015$ e $-4,335 \text{ V}$, ou seja, uma variação de $0,232$, $1,71$ e $4,03 \text{ V}$. Assim, vemos que para um valor de carga efetiva da ordem de 10^{12} a variação de tensão torna-se um sério problema. Muitos capacitores são fabricados sob uma lâmina de silício, e a distribuição de carga efetiva ao longo do óxido, neste caso, acaba não sendo uniforme. Havendo capacitores com $1 \cdot 10^{12}$, $2 \cdot 10^{12}$, $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, etc. Assim, diferentes valores de tensão de limiar, ou seja, não há reprodutibilidade. De forma a evitar esse problema, é necessário que a carga efetiva presente no dielétrico seja menor que 10^{10} cm^{-2} .

É bom ressaltar que nesta análise está sendo desprezada a densidade de estados de interface (D_{it}), cuja carga correspondente varia com o potencial de superfície ($Q_{it}(\psi_{si})$). Isto é discutido no Anexo B (item B.6).

ANEXO B

Equações básicas para a determinação das características elétricas do capacitor MOS^[2,36].

B.1 – Resistência série (R_s)

A resistência série em um dispositivo MOS é um parâmetro elétrico que pode alterar os resultados das medições da curva de C-V em alta frequência, originando sérios erros na extração das características elétricas deduzidas desta curva. Dependendo do seu valor, pode provocar alterações nos resultados das medidas da curva C-V em alta frequência.. Assim para evitar erros na extração dos parâmetros é necessário corrigir a curva experimental medindo o valor da resistência série e logo a incluindo na admitância paralela medida.

Como descrito no capítulo 3 item 3.3.1, para obter a curva de alta frequência é feita a medida de impedância (módulo e fase), sabemos que a alta frequência a reatância capacitiva ($1/\omega C$) é baixa, tornando significativo o valor da resistência série. Caso o valor de resistência série seja expressivo, ocorrerá uma medida errônea dos valores de capacitância medidos a alta frequência. Assim, é necessário corrigir a curva experimental medindo o valor da resistência em série.

A resistência em série pode ser produzida por diferentes fontes: 1) contato entre a ponta de prova e a porta do capacitor MOS; 2) o contato das costas da lâmina de silício; 3) presença de filme contaminante entre o contato das costas e o pedestal; 4) resistência do substrato de silício e 5) distribuição não uniforme de dopantes no silício sob a porta do capacitor.

De forma a obter o valor da resistência em série, associada ao capacitor MOS, poderia ser utilizado o circuito equivalente do capacitor MOS em depleção, mas neste caso, tem-se a influência da admitância de interface (Y_i). Assim, utiliza-se o circuito equivalente do capacitor MOS em acumulação, pois o maior efeito da R_s na

medida de admitância ocorre em acumulação forte ($w.C_A \gg Y_i$). Sabendo-se que a admitância medida (Y_{ma}) na acumulação entre os terminais do dispositivo em função da capacitância paralela (C_{ma}) e da condutância paralela (G_{ma}), medidas na acumulação, é dada pela equação B.1.a, e R_s é a parte real da impedância $Z_{ma}=1/Y_{ma}$, determina-se R_s do capacitor MOS na acumulação forte através da equação B.1.b. Nesta região, o circuito equivalente do capacitor MOS consiste na capacitância do óxido em série com a resistência em série (Fig. 1).

$$Y_{ma} = G_{ma} + j\omega C_{ma} \quad (\text{B.1.a})$$

$$R_s = \frac{G_{ma}}{G_{ma}^2 + \omega^2 \cdot C_{ma}^2} \quad (\text{B.1.b})$$

sendo ω a frequência em que é realizada a medida.

Fig. 1 – Modelo básico utilizado para o cálculo da Resistência em série.

Conhecendo-se o valor de resistência em série do capacitor MOS, é possível realizar a correção da curva C-V em alta frequência. Para calcular o valor da capacitância corrigida, ou seja, o valor de capacitância sem o efeito da resistência em série, utiliza-se a seguinte expressão para cada valor de tensão de porta:

$$C_c = \frac{(G_{ma}^2 + \omega^2 + C_{ma}^2) \times C_{ma}}{a^2 + \omega^2 \cdot G_{ma}^2} \quad (\text{B.1.2})$$

onde $a = G_{ma} - (G_{ma}^2 + \omega^2 \cdot C_{ma}^2) \cdot R_s$.

Para o cálculo dos parâmetros elétricos será sempre utilizada a capacitância corrigida por resistência em série.

B.2 – Obtenção da permissividade dielétrica do óxido.

Quando o capacitor está em regime de acumulação, tem-se que $C_T = C_{\max}$. Neste caso, a capacitância máxima está relacionada à capacitância do óxido por unidade de área (C_{ox}), assim temos:

$$C_{\max} = C_{ox} \cdot A \quad (\text{B.2.1})$$

onde A, é a área da porta do capacitor MOS.

Substituindo a expressão 2.1.11 (capítulo 2 item 2.1) na expressão B.2.1, e isolando t_{ox} , tem-se:

$$t_{ox} = \frac{\epsilon_o \epsilon_{ox}}{C_{\max}} \cdot A \quad (\text{B.2.2})$$

A permissividade dielétrica do material pode ser obtida a partir da expressão (B.2.2), isolando-se ϵ_{ox} (B.2.3). A capacitância máxima de acumulação corresponde à capacitância do dielétrico de porta do dispositivo medido. Conhecendo-se o valor da espessura do dielétrico com precisão, e o valor máximo da capacitância em acumulação, é possível calcular o valor da permissividade dielétrica do dielétrico de porta.

$$\epsilon_{ox} = \frac{1}{\epsilon_o} \cdot \frac{C_{\max} \cdot t_{ox}}{A} \quad (\text{B.2.3})$$

B.3 – Obtenção da largura máxima da região de depleção.

Como visto anteriormente, é possível obter a largura máxima da região de depleção quando a capacitância do dispositivo atinge seu valor mínimo ($C_{\min}$), correspondendo à associação em série da capacitância máxima com a capacitância de depleção. A capacitância mínima no silício é dada por:

$$C_{si_{\min}} = \frac{1}{A} \cdot \left[\frac{1}{\frac{1}{C_{\min}} - \frac{1}{C_{\max}}} \right] \quad (\text{B.3.1})$$

Assim a largura máxima da região de depleção é dada por:

$$W_{dm\acute{a}x} = \frac{\epsilon_o \cdot \epsilon_{si}}{C_{si_{min}}} \quad (\text{B.3.2})$$

B.4 – Obtenção da tensão de banda plana

A tensão de banda plana (V_{FB}), como descrita no capítulo 2 item 2.1, é definida como sendo a tensão que quando aplicada à porta (V_G) do capacitor MOS origina $\psi_{si} = 0$ e $Q_{si} = 0$. Substituindo esses valores na expressão (2.1.6) e (A.2), temos que:

$$V_{FB} = -\frac{Q_{ef}}{C_{ox}} + \phi_{MS} \quad (\text{B.4.1})$$

Em banda plana, as bandas de energia ao longo do silício e ao longo do óxido são planas. Mas vale observar, que para um óxido com uma quantidade apreciável de cargas, temos que $V_{ox} \neq 0$. Já que a tensão no óxido é descrita pela expressão (A.2 do Anexo A), portanto, a banda ao longo do óxido não será plana.

Para obter o valor da tensão de banda plana experimentalmente, deve-se primeiramente calcular a capacitância de banda plana (C_{FB}) de acordo com os modelos teóricos básicos por meio da seguinte expressão:

$$C_{FB} = \frac{C_{ox} \cdot \epsilon_{si} \cdot A / \lambda}{C_{ox} + \epsilon_{si} \cdot A / \lambda} \quad (\text{B.4.2})$$

onde λ é o comprimento intrínseco de Debye, dado por: $(\epsilon_{si} \cdot kT / q^2 \cdot N_A)^{1/2}$.

Encontrado o valor da capacitância de banda plana, procura-se o valor correspondente de tensão para o mesmo, na curva C-V de alta frequência. O valor obtido será igual à tensão de banda plana (V_{FB}).

B.5 – Obtenção da densidade de carga efetiva no óxido.

Da expressão B.4.1, é obtida experimentalmente a tensão de banda plana. Utilizando este valor podemos isolar a densidade de carga efetiva no óxido resultando na seguinte expressão:

$$N_{ss} = \frac{Q_{ef}}{q}(\psi_{si} = 0) = [\phi_{MS} - V_{FB}] \cdot \frac{C_{ox}}{q} (\text{cargas/cm}^2) \quad (\text{B.5.1})$$

B.6 – Determinação da densidade de estados de interface a partir das curvas C-V AF e C-V BF.

Os estados de interface são defeitos localizados na interface Si/óxido, os quais originam níveis de energia dentro da banda proibida do semiconductor. Estes defeitos mantêm comunicação direta com o silício, podendo ser ocupados ou desocupados dependendo do potencial de superfície. Com isso, temos a presença de uma carga Q_{it} cujo valor é função do potencial de superfície. Desta forma, a expressão da tensão de porta no regime de depleção é dada por:

$$V_G = \psi_{si} - \frac{Q_{si}}{C_{ox}} - \frac{Q_{it}(\psi_{si})}{C_{ox}} - \frac{Q_{ef}^*}{C_{ox}} + \phi_{MS} \quad (\text{B.6.1})$$

Diferenciando a expressão (B.6.1) e definindo a capacitância devido aos estados de interface como sendo:

$$C_{it}(\psi_{si}) = \frac{dQ_{it}(\psi_{si})}{d\psi_{si}} \quad (\text{B.6.2})$$

chega-se a seguinte expressão:

$$\frac{d\psi_{si}}{dV_G} = \frac{C_{ox}}{C_{ox} + C_{si} + C_{it}} \quad (\text{B.6.3})$$

A capacitância de estados de interface depende da ocupação de cargas, nos devidos estados de interface, em resposta à variação de tensão alternada sobreposta à rampa de tensão durante a medida C-V em baixa frequência. Para que as cargas tenham tempo de ocupar esses estados, ou seja, responder a variação do sinal alternado, a frequência do sinal deve ser suficientemente baixa. Assim essa ocupação só acontece para as medidas de capacitância realizadas em baixa frequência, com isso, tem-se que a capacitância total em baixa frequência é dada por:

$$C_{BF} = -\frac{dQ_T}{dV_G} \quad (\text{B.6.4})$$

onde $Q_T = Q_{si} + Q_{it} + Q_{ef}^*$

Com o capacitor operando em regime de depleção, para a condição de baixa frequência, tem-se o modelo capacitivo apresentado na Fig. 2.

Fig. 2- Modelo capacitivo para o capacitor operando em regime de depleção e sob efeito dos estados de interface.

Em alta frequência, $C_{it}=0$, pois as cargas de interface não respondem à variação do sinal alternado ($dQ_{it}=0$), tendo-se neste caso, a associação em série da capacitância do óxido com a capacitância do silício, assim, a capacitância total em alta frequência é descrita por:

$$C_{AF} = - \frac{1}{\frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{si}}} \quad (\text{B.6.5})$$

A partir da Fig. 2 e da expressão (B.6.5), temos que a capacitância gerada pelos estados de interface (C_{it}) em função das capacitâncias em alta e baixa frequência, é dado por:

$$C_{it}(V_G) = \left[\frac{1}{C_{BF}(V_G)} - \frac{1}{C_{ox}} \right]^{-1} - \left[\frac{1}{C_{AF}(V_G)} - \frac{1}{C_{ox}} \right]^{-1} \quad (\text{B.6.6})$$

Os estados de interface podem ter características de estados doadores que são neutros ou se carregam positivamente ao doarem um elétron, ou de estados aceitadores que são neutros ou se carregam negativamente ao receberem um elétron. Assim, a densidade total de estados de interface é dada por:

$$D_{it} = D_{itA} + D_{itB} \quad (\text{B.6.7})$$

* onde Q_{ef} é considerada constante e corresponde ao efeito de todas as cargas no óxido além das cargas de interface.

onde D_{itA} e D_{itB} são, respectivamente, a densidade de estados aceitadores e a densidade de estados doadores por unidade de área e de energia ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$).

Fazendo C_{it} como função do potencial de superfície ψ_{si} obtém-se a distribuição da densidade de estados de interface como função da energia. Para isso, determina-se ψ_{si} como função de V_G .

A partir da expressão B.6.4, tem-se:

$$\frac{d\psi_{si}}{dV_G} = 1 - \frac{C_{BF}}{C_{ox}} \quad (\text{B.6.8})$$

Integrando o potencial de superfície desde V_{G0} até V_G , resulta:

$$\psi_{si}(V_G) = \psi_{si}(V_{G0}) + \int_{V_{G0}}^{V_G} \left[1 - \frac{C_{BF}}{C_{ox}} \right] dV_G \quad (\text{B.6.9})$$

Sabemos que para $V_G = V_{FB}$, tem-se $\psi_{si} = 0$. Assim, pode-se adotar como limite inicial da integral $V_{G0} = V_{FB}$, já que o valor de V_{FB} pode ser obtido facilmente da curva C-V AF. Além disso, a validade da expressão (B.6.4) limita-se à faixa de tensão em que o capacitor está em regime de depleção e inversão fraca ($0 < \psi_{si} < \psi_{si(inv)}$), sendo a escolha de V_{FB} conveniente. Assim, temos:

$$\psi_{si}(V_G) = \int_{V_{FB}}^{V_G} \left[1 - \frac{C_{BF}}{C_{ox}} \right] dV_G \quad (\text{B.6.10})$$

Conhecendo-se a relação $\psi_{si} \times V_G$, dada pela expressão (B.6.10), pode-se converter a capacitância $C_{it}(V_G)$ da expressão (B.6.6) para $C_{it}(\psi_s)$. Agora, C_{it} pode ser descrito como uma função do potencial de superfície.

NICOLLIAN E BREWS^[2], obtiveram uma relação entre a densidade de estados de interface (D_{it}) e a capacitância de estados de interface por unidade de área (C_{it}). Esta relação é dada por:

$$D_{it}(E = E_i + q(\phi_F - \psi_{si})) = \frac{C_{it}(\psi_{si})}{q} \quad (\text{B.6.11})$$

onde E_i corresponde ao nível de energia intrínseco localizado no meio da banda proibida.

Na Fig. 3, nós temos as curvas C-V em alta e baixa frequência de um capacitor MOS sem a presença de estados de interface (Fig. 3 a), com $D_{it} = 1.10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ (Fig. 3 b) e com $D_{it} = 1.10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ (Fig. 3 c).

Como mencionado anteriormente, os estados de interface mantêm contato direto com o silício, podendo ser ocupados ou desocupados de acordo com o potencial de superfície. Mas, para que isso ocorra é necessário uma baixa frequência do sinal alternado, para que haja tempo de resposta dos estados de interface. Com isso, há uma capacitância associada C_{it} . A capacitância em baixa frequência não atinge seu valor mínimo (C_{min}), isso ocorre pelo fato de existir a associação paralela de C_{it} com a capacitância do silício, fazendo com que o valor final de capacitância associado em série com a capacitância do óxido seja maior do que seria sem a presença dos mesmos (onde se tem apenas a capacitância de depleção).

Fig.3 – Curvas C-V AF e C-V BF (a) sem a presença de estados de interface; (b) com $D_{it} = 1.10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ e (c) com $D_{it} = 1.10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$. Capacitor com $t_{ox} = 50 \text{ nm}$ $A = 9.10^{-4} \text{ cm}^2$ e tipo P.

No caso da curva de capacitância em alta frequência, não há influência direta e sim indireta dos estados de interface, ocasionando um estiramento da curva. Isso ocorre pelo fato da posição relativa do nível de Fermi do silício variar com a tensão aplicada à porta, e como nós temos carga armadilhadas na interface, esta variação provocará a variação da quantidade de cargas armadilhadas para cada valor da tensão (contínua) aplicada. Neste caso, é como se estivesse variando a quantidade de carga efetiva no óxido para cada tensão aplicada, ou seja, ela não é constante durante toda medida. Com isso, a curva tende a sofrer um deslocamento para cada valor de tensão V_G . Conseqüentemente, a alta frequência, a medida de capacitância para um dado “entortamento” de bandas, que ocorre para diferentes valores de tensão aplicada à porta, será idêntica para um capacitor MOS com e sem estados de interface, ou seja, para obter-se um mesmo “entortamento” de bandas será necessário aplicar um valor de tensão diferente.

ANEXO C

Medida da Curva C-V em Baixa Frequência - Método de realimentação por Carga.

O método de realimentação por carga é utilizado pelo equipamento KI82CV da Keithley, o mesmo que foi usado para realizar as medidas C-V em baixa frequência dos dispositivos fabricados neste trabalho.

A Fig. 4 ilustra o circuito utilizado para medida em baixa frequência. Nesta medida, um dos terminais do capacitor MOS é ligado a uma fonte de tensão enquanto o outro é conectado à entrada de um amplificador de realimentação (A), que é um integrador.

Fig.4 – Circuito utilizado para medida em baixa frequência. Onde C_x é a capacitância que se quer medir.

Inicialmente, o capacitor de realimentação, C_F , é descarregado abrindo-se a chave S, que está em paralelo com o mesmo. Quando se inicia a medida, essa chave é fechada, e qualquer carga transferida desde o capacitor para a entrada do integrador irá causar uma mudança na saída do inversor como segue:

$$\Delta V_{out} = - \frac{\Delta Q}{C_F} \quad (C.1)$$

A fonte de tensão é incrementada por um pequeno valor de tensão, ΔV , causando transferência de carga para C_X . A carga em C_X é proporcional à mudança de tensão: $dQ = C_X dV$, e essa carga é aplicada à entrada do integrador, resultando em uma carga na sua saída. A carga no capacitor de realimentação é determinada medindo-se a tensão na saída do integrador antes e depois do pulso de tensão e utilizando o seguinte cálculo:

$$\Delta Q = -C_F \cdot \Delta V_{out} \quad (C.2)$$

A capacitância desconhecida, C_X , é calculada utilizando a seguinte expressão:

$$C_X = \Delta Q / \Delta V = C_F \cdot \Delta V_{out} / \Delta V \quad (C.3)$$

Como neste método é realizada a medida da carga transferida através do capacitor, se há a presença de corrente de fuga, ela acaba interferindo no valor da capacitância obtida. De forma a evitar erro de medida devido à corrente de fuga, o equipamento realiza a correção da medida como descrito a seguir. Quando há a presença de uma corrente de fuga muito alta ($>nA$), a medida de capacitância em baixa frequência não é realizada, pois este é um limite do equipamento. Para realizar a medida de corrente de fuga, é feita não só a medida de duas cargas: a inicial (Q_1) e a final (Q_3), mas também a de uma terceira carga (Q_2) intermediária, utilizada para obter a corrente de fuga do dispositivo (Fig. 5). Logo abaixo descreve-se o método utilizado para esta correção.

Tem-se que o capacitor MOS com uma baixa corrente de fuga responde à tensão aplicada variando sua carga (Fig. 5). Inicialmente, o capacitor está submetido a uma tensão V_1 . Imediatamente, antes do incremento de tensão (ΔV) ocorrer é feita a medida de Q_1 . Um tempo t_1 depois de medir Q_1 , a tensão V_1 se incrementa até um valor $V_2 = V_1 + \Delta V$ o que permanece aplicado durante um tempo igual a $t_{DELAY} + t_1$. Após o tempo t_{DELAY} , mede-se Q_3 . Um tempo t_0 antes de medir Q_3 , é feita a medida de Q_2 . A capacitância medida para ΔV é obtida através da seguinte expressão:

$$C_X = \frac{Q_3 - Q_1}{\Delta V} \quad (C.4)$$

Fig.5 – Curva de tensão e carga para medida de realimentação por carga

A medida de Q_2 feita antes de Q_3 , é utilizada para determinar o coeficiente de inclinação da curva de carga, que representa a quantidade de corrente de fuga fluindo através de C_X .

$(Q_3 - Q_2)/t_0$ representa a corrente de fuga em C_X e/ou do sistema. Com isso pode-se realizar a correção da capacitância medida, eliminando o efeito da corrente de fuga. A expressão utilizada para obter o valor da capacitância medida é a seguinte:

$$C_{X \text{ (corrigido)}} = C_X - \frac{((Q_3 - Q_2)/t_0) \cdot (t_{DELAY} + t_1)}{\Delta V} \quad (C.5)$$

ANEXO D

Obtenção do Campo Elétrico de Ruptura^[36]

Para a obtenção do campo elétrico máximo de ruptura do dielétrico de porta do capacitor MOS, aplicam-se tensões progressivamente maiores até que se observe uma mudança brusca (de várias ordens de grandeza) no valor da corrente medida. Essa medida é feita polarizando-se o capacitor MOS na região de acumulação. Quando se observa esse aumento abrupto de corrente diz-se que foi atingida a tensão de porta para a qual o óxido rompe (V_{bd}). Esta tensão pode ser utilizada no cálculo da tensão elétrica de ruptura do óxido ($V_{bd_{ox}}$). A tensão V_{bd} é a tensão de porta para a qual ocorre a ruptura, mas como visto anteriormente, quando aplicada uma tensão na porta do capacitor MOS, parte cai no óxido e parte cai no silício, até que se atinja uma situação de banda plana, onde, para valores menores que V_{FB} , nós teremos toda a tensão aplicada caindo sobre o óxido (B.4.1). Quando se tem uma quantidade desprezível de carga efetiva no óxido, que não é o caso deste trabalho, tem-se que $V_{FB}=\phi_{MS}$, este valor é muito pequeno, podendo ser desprezado do cálculo de $V_{bd_{ox}}$. Mas, no caso deste trabalho, os valores encontrados de carga efetiva são altos, conseqüentemente, obteve-se altos valores de V_{FB} , pois neste caso tem-se $V_{FB}=\phi_{MS}-(Q_{ef}/C_{ox})$. Por esta razão é que se deve somar o valor de V_{FB} no valor encontrado para estimar $V_{bd_{ox}}$. Além de disto, deve-se subtrair a tensão gerada pela resistência em série existente no dispositivo, descrita no item B.1. Ao subtrair as tensões discriminadas acima, nós teremos a tensão de ruptura do óxido $V_{bd_{ox}}$. Assim, tem-se que o valor de campo de ruptura é dado por:

$$E_{bd} = \frac{|V_{bd_{ox}}|}{t_{ox}} \quad (D.1)$$

sendo $V_{bd_{ox}}$ é dado por:

$$|V_{bd_{ox}}| = |V_{bd}| - R_s \cdot I_G + V_{FB} \quad (D.2)$$

onde V_{bd} é a tensão de porta para qual ocorre a ruptura; R_s , é a resistência em série com o capacitor devida aos contatos elétricos e à resistividade do substrato conforme definido no item B.1; I_G é a corrente elétrica de porta em que foi medida a tensão de ruptura; e V_{FB} é a tensão de banda plana, conforme definido no item B.4.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Frosch, C.J.; Derick, L. **Surface Protection and Selective Masking during Diffusion in Silicon**. J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 547
- [2] Nicollian, E.H.; Brews, J.R. **MOS Physics and Technology**, New York, Wiley-Interscience Publication, 2 (1982)
- [3] Schulz, Max. **The end of the road for silicon**. Nature 399 (1999) 729
- [4] Alayo, M.I. **Deposição e Caracterização de Filmes de SiO₂ crescidos pela técnica de PECVD a baixa Temperatura**. Dissertação de Mestrado, EPEUSP, 1996
- [5] Kingon, A. I ; Maria, J.P.; Streiffe, S. K. **Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices**. Nature, Vol. 406 (2000) 1302.
- [6] Alayo, M.I. **Estudo e otimização das propriedades estruturais, ópticas e elétricas de películas de SiO_xN_y depositadas por PECVD para aplicações em dispositivos MOS, Microestruturas e Guias de Onda**. Tese de Doutorado, EPUSP, 2000.
- [7] Green, M.L. **Ultrathin (< 4nm) SiO₂ and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits.**, J. Appl. Phys. APPLIED PHYSICS REVIEW, Vol.90, number 5 (2001) 2057
- [8] Wilk, G.D.; Wallace, R.M.; Anthony, J.M. **High-*k* gate dielectrics: Current status and materials properties considerations**. J. Appl. Phys. APPLIED PHYSICS REVIEW, Vol.89, number 9 (2001) 5243
- [9] Ceiler, M.F et al. **Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Silicon Dioxide Deposited at Low Temperatures**. J. Electrochem. Soc., Vol.142, No. 6 (1995) 2067
- [10] Alonso, JC; Ortiz; Falcony, C. **Low temperature SiO₂ films deposited by plasma enhanced techniques**. Vacuum, Vol.3, No.8 (1992) 843
- [11] Fitch, J.T.; Kim, S.S.; Lucovsky, G. **Thermal stabilization of device quality films deposited at low temperatures**. J. Vac. Sci. Technol. A 8 (3) (1990) 1871
- [12] **Optimization of PECVD Silicon Oxynitride for silicon MIS devices with Low Interface State Density**. Solid-State Electronics Vol.39, No.12 (1996) 1808
- [13] Estrada, M. et al. **Influence of low-temperature annealing on the dielectric characteristics and final parameters of SiO₂ MIS thin film transistors**. Thin solid Films 298 (1997) 241

- [14] Choi, J. B. et al. **Properties of hydrogenated amorphous silicon thin film transistors fabricated at 150°C.** Journal of Non-Crystalline Solids 266-269 (2000) 1315
- [15] Kuo, Y. **Plasma Etching and Deposition for a-SiH Thin Film Transistors.** J. Electrochem. Soc. Vol.142 No.7 (1995) 2486
- [16] Lee, M.J.; Judge, C.P.; Wright, S.W. **Thin film transistor for displays on plastic substrates.** Solid-State Electronics 44 (2000) 1431
- [17] Glesckva, H. et al. **Low-temperature silicon nitride for thin-film electronics on polyimide foil substrates.** Applied Surface Science 175-176 (2001) 12-16
- [18] Lucovsky, G.; Tsu, D.V. **Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – Differences Between Direct and Remote Plasma Excitation.** J.Vac.Sci.Technol. A5 (4) (1987) 2231
- [19] Smith, D.L.; Alimonda A. S. **Chemistry of SiO₂ Plasma Deposition.** J Electrochem. Soc. 140 (1993) 1496.
- [20] Pereyra, I.; Alayo, M. I.. **High quality low temperatures DPECVD silicon dioxide.** Journal of Non-Crystalline Solids 212 (1997) 225.
- [21] Hsieh, S.W.; Chang, C.Y.; Hsu, S.C. **Characteristics Of Low-Temperature and Low-Energy Plasma-Enhanced Chemical-Vapor-Deposited SiO₂.** J.Appl. Phys. 74 (1993) 2638.
- [22] Pan, Tung-Ming et al. **Comparison of Electrical and Reliability Characteristics of Different 14 Å Oxynitride Gate Dielectrics.** IEEE Elec. Dev. Let., Vol.23, N°7, July (2002)416.
- [23] Toquetti, L.Z. **Obtenção de oxinitreto de porta por processamento térmico rápido visando a fabricação de circuito integrados MOS.** Dissertação de Mestrado, EPEUSP, 2000.
- [24] Lucovsky, G. **Silicon oxide/silicon nitride dual-layer films: a stacked gate dielectric for the 21 st century.** Journal of Non-Crystalline solids 254 (1999) 26
- [25] Yoon, G.W. et al. **MOS Characteristics of NH₃ – Nitrided N₂O-Grown Oxides.** IEEE Elect. Device Letters, Vol.14, No.4 (1993) 179
- [26] Herden, M. et al. **Suppression of boro penetration through thin gate oxide by nitrogen implantation into the gate electrode.** Solid - State Electronics 45 (2001) 1251

- [27] Bera, L.K. et al. **Effects of O_2/N_2O – plasma treatment on nitride films on strained Si.** Solid-State Electronics 44 (2000)1533.
- [28] Wu, Y.; Lucovsky, G. **Improvement of gate dielectric reliability for p plus poly MOS devices using remote PECVD top nitride deposition ultra-thin (2.4-6 nm) gate oxides.** Microelectronics Reliability 39 (1999) 365
- [29] Szekeres,A. et al. **Optical and electrical properties of LPCVD silicon oxynitride films on silicon.** Vacuum 61 (2001) 205
- [30] Hajji,B. et al. **Electrical characterisation of thin silicon oxynitride films deposited by low pressure chemical vapour deposition.** Thin Solid Films 354 (1999) 9
- [31] Beyer, R. et al. **A study of the interface states in MIS-structures with thin SiO_2 and SiO_xN_y layers using deep level transient spectroscopy.** Microelectronics Reliability 39 (1999)297.
- [32] Mian, C. S. and Yin, I. S. F.. **Nitrogen in ultra-thin gate oxides: its profile and functions.** Solid-State Electronics 43 (1999) 1997
- [33] Niimi, H. et al. **Barrier layer model determined by XPS data for tunneling current reductions at monolayer nitrided Si-SiO₂ interfaces.** Applied Surface Science 166(2000)485.
- [34] Alayo, M.I.; Pereyra, I.; Carreño, M.N.P. **Thick SiO_xN_y and SiO_2 films obtained by PECVD technique at low temperatures.** Thin Solid Films 332 (1998) 40.
- [35] Alayo, M.I. et al. **On the nitrogen and oxygen incorporation in plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVBD) SiO_xN_y films.** Thin solid Films 402 (2002) 154-161.
- [36] Santos Filho, S.G. **Oxidação Térmica Rápida do Silício: Influência dos Procedimentos de Limpeza e dos Perfis Temporais de Temperatura na Qualidade dos Óxidos de Porta MOS.** Tese de Doutorado, EPEUSP, 1996.
- [37] Carreno, MNP et al. **PECVD- SiO_xN_y films for large area self-sustained grids applications.** Sensors and Actuators A- PHYSICAL 100 (2-3) Sep.2002 p.295.
- [38] Lucovsky, G.; Kim S.S; Fitch. **Formation of device quality Si/ SiO_2 interfaces at low substrate temperatures by remote plasma enhanced chemical vapor deposition of SiO_2 .** J.T. J.Vac.Sci.Technol.B 8 (4), Jul/Ago 1990
- [39] Szekeres, A, Paneva, A, Alexandrova, S. **Study of thin SiO_2 and it is interface formed by thermal oxidation of rf hydrogen plasma-cleaned silicon.** Vacuum 61 (2001) 263.

- [40] Alayo, M.I et al. **Control of the Refractive Index in PECVD SiO_xN_y Films.** Proceedings of the XV SBMICRO - International Conference on Microelectronics and Packaging, Manaus, AM, 2000, pp. 323.
- [41] Aoyama, T. et al. **Nitrogen concentration dependence on boron diffusion in thin silicon oxynitrides used for metal-oxide-semiconductor devices.** Journal Electrochemical Society, Vol.145 N°2, February (1998)689
- [42] Pankove, J. I.. **Optical Processes in Semiconductors**, Dover Publication, Inc. New York. 88-89
- [43] Smith, D.L. et al. **Reduction of Charge Injection into PECVD SiN_xH_y by Control of Deposition Chemistry.** Journal of Electronic Materials, vol.19, N°1 (1990) 19.
- [44] Beyer, R. et al. **Structural Properties and Electrical Behaviour of Thin Silicon Oxynitride Layers.** Microelectronics Reliability, vol.38, n°2 (1998) 243.

PUBLICAÇÕES DECORRENTES DESTE TRABALHO

1. Albertin, K.F; Criado,D; Alayo, M.I; Pereyra,I. **Analysis and Fabrication of MOS Capacitors with PECVD SiO_xN_y Insulating Layer.**

Artigo publicado na revista MRS Workshop Series “Alternatives to SiO₂ as Gate Dielectrics for Future Si-Based Microelectronics” Sep. 3-5, 2001, Porto Alegre,RS - p.23.

2. Albertin, K.F; Alayo,M.I.; Pereyra,I. **Estudo e Fabricação de Capacitores MOS com SiO_xN_y como Dielétrico Depositado por PECVD.**

Artigo publicado no Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo – Anais do 3º Simpósio de Iniciação Científica e Tecnológica – FATEC-SP - Outubro/2001 – p.25.

3. Albertin, K.F; Alayo,M.I; Pereyra,I. **MOS Capacitors with PECVD SiO_xN_y Insulating Layer.**

Artigo aceito para publicação na revista Materials Characterization. Este trabalho foi apresentado no I Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, realizado no Rio de Janeiro, 7-10 de julho de 2002.