CESAR AUGUSTO ALVES DE SOUZA

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE OXINITRETOS DE SILÍCIO
ULTRAFINOS PARA PORTA PMOS OBTIDOS POR
IMPLANTAÇÃO DE NITROGÊNIO NA ESTRUTURA
Si-poli/SiO₂/Si**

São Paulo

2008

CESAR AUGUSTO ALVES DE SOUZA

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE OXINITRETOS DE SILÍCIO
ULTRAFINOS PARA PORTA PMOS OBTIDOS POR
IMPLANTAÇÃO DE NITROGÊNIO NA ESTRUTURA
Si-poli/SiO₂/Si**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Elétrica.

Área de concentração:
Microeletrônica.

Orientador: Prof. Livre-Docente
Sebastião Gomes do Santos Filho

SÃO PAULO

2008

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 29 de Maio de 2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Souza, Cesar Augusto Alves de

Caracterização elétrica de oxinitretos de silício ultrafinos para porta PMOS obtidos por implantação de nitrogênio na estrutura Si-poli/SiO₂/Si / C.A.A. de Souza. -- São Paulo, 2008. 140 p.

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

1. Capacitores MOS 2. Óxidos de porta ultrafino 3. Implantação iônica 4. Nitrogênio I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II. t.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais,
Zélia e Antônio (*in memoriam*), a
quem pertence o verdadeiro mérito.

AGRADECIMENTOS

Ao Altíssimo criador do céu e da terra e de tudo o que neles existem.

Ao professor Sebastião Gomes dos Santos Filho pela orientação cuidadosa ao longo do trabalho.

Ao corpo técnico do Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI/USP) que mantém toda a estrutura em funcionamento, em especial ao técnico Nelson Ordonez pelas corrosões por plasma.

Ao professor Luis da Silva Zambom pelas deposições de Silício Policristalino.

Ao Centro de Componentes Semicondutores (CCS) da UNICAMP pelos processos de Implantação Iônica e Recozimento Térmico Rápido.

Aos amigos do laboratório de Sistemas Integráveis (LSI/USP) e da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP).

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram com esse trabalho.

*“Pedí, dar-se-vos-á; buscai, e encontrareis; batei, e abrir-se-vos-á”.
“Porque, aquele que pede, recebe; e o que busca, encontra; e, ao que bate se abre”.*

(São Mateus. 7.7,8)

RESUMO

Neste trabalho foram fabricados e caracterizados eletricamente capacitores MOS com óxido de silício ultrafino (2,6 nm) com porta de silício policristalino (Si-poli) P⁺ e N⁺. Os capacitores MOS com porta de Si-poli dopados com boro tiveram a estrutura Si-poli/SiO₂/Si previamente implantada com nitrogênio nas doses de 1.10^{13} , 1.10^{14} , 1.10^{15} e 5.10^{15} at.cm⁻², com o pico da concentração de nitrogênio próximo à interface SiO₂/Si. Os capacitores MOS foram fabricados sobre lâminas de silício do tipo p que passaram por uma limpeza química pré-oxidação tipo RCA mais imersão final em solução diluída em HF. Na seqüência, as lâminas foram oxidadas em um ambiente de O₂ (1,5 l/min) + N₂/H₂ (2l/min; 10 %) que proporcionou óxidos de silício com excelentes características elétricas.

Para a fabricação dos capacitores MOS com porta de Si-poli P⁺, utilizou-se SOG de boro seguido por difusão térmica sobre camada de Si-poli (340 nm). Após testes com receitas de difusão a 950, 1000, 1050 e 1100 °C todas padronizadas por um tempo de 30 min optamos por realizar a difusão a 1050 °C por 30 min, pois essa receita proporcionou concentração de boro superior a 1.10^{20} at.cm⁻³ e segregação desprezível do boro em direção ao substrato de Si. A dopagem dos capacitores MOS com porta de Si-poli N⁺ foi realizada por aplicação do SOG de fósforo seguido por difusão a 1050 °C por 30 min.

Os resultados indicaram segregação do boro desprezível para o Si, baixa densidade de estados de interface ($< 1.10^{11}$ eV⁻¹cm⁻²) e no aumento do campo elétrico de ruptura (de 14 MV/cm para 21 MV/cm) com o aumento da dose de nitrogênio (de 1.10^{13} a 5.10^{15} at/cm²). Embora ocorresse uma maior dispersão e um aumento desfavorável da tensão de banda plana com o aumento da dose de nitrogênio, os valores 1.10^{15} e 5.10^{15} at.cm⁻² resultaram em capacitores MOS com tensão de faixa plana próxima ao parâmetro diferença de função trabalho (Φ_{MS}) significando densidade efetiva de cargas no dielétrico de porta inferior à cerca de 1.10^{11} cm⁻².

Palavra chave: Óxido de Silício, Capacitor MOS, Dielétrico de porta, Nitrogênio.

ABSTRACT

In this work we manufactured and electrically characterized MOS capacitors with ultrathin silicon oxides (2,6 nm) and polysilicon gate (Si-poli), P⁺ or N⁺. P⁺ – doped polysilicon gate MOS capacitors (Si-poli/SiO₂/Si structure) were previously implanted with nitrogen using doses of 1.10^{13} , 1.10^{14} , 1.10^{15} and 5.10^{15} at.cm⁻², and implantation peak centered close to the SiO₂/Si interface before boron doping. The MOS capacitors were fabricated on p-type silicon wafers, which were submitted to RCA – based cleaning procedure and a final dip in diluted HF solution. Following, the wafers were oxidize in ultrapure O₂ (1,5 l/min) + N₂/H₂ (2l/min; 10 %) having, as a result, silicon gate oxides with excellent electrical characteristics.

To obtain P⁺ polysilicon, it *Spin On Glass* (SOG) of boron the wafers was annealed at 950, 1000, 1050 or 1100 °C during 30 min. We have chosen a diffusion recipe of 1050 °C during 30 min to obtain volumetric concentration of boron higher than 1.10^{20} cm⁻³ and no boron segregation to the silicon. N⁺ polysilicon was also obtained using phosphorus SOG and diffusion at 1050 °C during 30 min.

As a result, besides no boron segregation to Si, the interface states density was low ($< 1.10^{11}$ eV⁻¹cm⁻²) and the breakdown field of the gate oxides increased (from 14 MV/cm to 21 MV/cm) by increasing the nitrogen doses (from 1.10^{13} to 5.10^{15} at/cm²). Although a larger dispersion and increasing of the flat-band voltage have occurred as the nitrogen dose was increased, values of 1.10^{15} and 5.10^{15} at.cm⁻² induced flat band voltage close to the parameter workfunction difference (Φ_{MS}) which meant effective charge density in the gate dielectrics lower than about 1.10^{11} cm⁻².

Keywords: Silicon oxide, MOS capacitor, Gate dielectrics, Nitrogen.

SUMÁRIO

1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	23
1.1 Motivação e objetivo	23
1.2 Introdução e justificativas	25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1 Introdução	29
2.2 Óxido de silício ultrafino	31
2.3 Corrente de tunelamento	41
2.4 Silício policristalino	46
2.4.1 Comportamento elétrico do silício policristalino	49
2.4.2 Efeito de depleção do silício policristalino	51
2.4.3 Influência da depleção do silício policristalino na medida C-V	54
2.4.4 Extração de parâmetros das curvas C-V _{AF} com de depleção do Si-poli	59
2.5 Obtenção do oxinitreto de silício	61
2.5.1 Implantação iônica de nitrogênio no sistema Si-poli/SiO ₂ /Si	65
3. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E PERFILAMENTO	71
3.1 Medidas C-V _{AF} e C-V _{BF}	72
3.2 Medidas I-V	74
3.3 Técnicas de perfilamento	78
3.3.1 Medida de resistência de folha incremental	79
3.3.1.1 Metodologia para o perfilamento do boro no Si-poli	81

4. FABRICAÇÃO DOS CAPACITORES MOS	85
4.1 Obtenção da estrutura Si-poli/SiO ₂ /Si	87
4.1.1 Limpeza química	88
4.1.2 Oxidação térmica do Si	89
4.1.3 Deposição de Si-poli	91
4.1.4 Difusão de boro ao longo da estrutura Si-poli/SiO ₂ /Si	92
4.2 Fabricação de capacitores MOS com Si-poli P ⁺	94
4.2.1 Simulação SRIM	94
4.2.2 Dopagem do Si-poli	95
4.2.3 Concentração de boro na estrutura Si-poli/SiO ₂ /Si com nitrogênio	97
4.2.4 Definição da geometria dos capacitores	98
4.2.4.1 Metalização do alumínio por evaporação térmica	98
4.2.4.2 Fotogravação para definição do alumínio	98
4.2.4.3 Corrosão do Si-poli	99
4.2.4.4 Deposição de alumínio nas costas das lâminas	100
4.2.4.5 Sinterização	100
4.3 Fabricação de capacitores MOS com Si-poli N ⁺	101
 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	 102
5.1 Difusão de boro em capacitores MOS com ou sem nitrogênio	103
5.1.2 Medidas C-V _{AF}	107
5.1.3 Medidas C-V _{BF}	112
5.1.4 Medidas I-V	117
5.2 Medidas C-V e I-V em capacitores MOS com Si-poli N ⁺	119
 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	 122
6.1 Conclusões	122
6.2 Sugestões para trabalhos futuros	123

7. BIBLIOGRAFIA	124

APÊNDICE A - EXTRAÇÃO DE PARÂMETROS DA CURVA C-V	134

A.1 Parâmetros da curva C-V _{AF}	134

A.2 Extração de D _{it} na curva C-V _{BF}	137

APÊNDICE B - SIMULAÇÃO SRIM	138

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Estrutura de um MOSFET, mostrando as dimensões características W e L , os contatos S, G, D e B, e as regiões constituídas por: metal, óxido de silício e silício (substrato)_____	26
Figura 2.1	Distribuição de cargas obtidas por cálculo de mecânica quântica em um capacitor MOS com espessura de óxido de 1nm e porta de Si-poli com polarização de porta de 2 V na condição de depleção_____	30
Figura 2.2	Diagrama de bandas para o sistema Si-SiO ₂ . Note a diferença dos valores da barreira de energia para elétrons (3,2 eV) e lacunas (4,6 eV)_____	33
Figura 2.3	Tendência da redução da espessura do SiO ₂ com a redução no comprimento de canal da tecnologia CMOS ao longo dos anos_____	34
Figura 2.4	Projeção para a espessura equivalente do dielétrico de porta (EOT), apresentando os limites da modelagem da corrente de tunelamento (~ 2 nm) e do próprio limite físico estabelecido pelas dimensões de suas ligações físicas Si-O _____	37
Figura 2.5	Ligação química da estrutura SiO ₂ apresentando a espessura mínima do filme_____	37
Figura 2.6	Diferentes dielétricos de porta MOS, onde são apresentados o “gap” de energia e o alinhamento das bandas de energia em relação ao Si. As constantes dielétricas são apresentadas nos topos das barras____	39
Figura 2.7	Proposta de um modelo para o mecanismo de tunelamento em filmes de oxinitreto ultrafino_____	41
Figura 2.8	Tipos de tunelamento: a) densidade de corrente de tunelamento Fowler Nordheim (J_{FN}); b) densidade de	

	corrente tunelamento direto (J_D) associado à barreira trapezoidal de energia para uma estrutura Si-poli $N^+/SiO_2/Si-p$ _____	43
Figura 2.9	Curvas da densidade de corrente de tunelamento (J_G) em função da tensão aplicada à porta (V_G) para t_{ox} variando de 2,9 a 6,2 nm_____	43
Figura 2.10	Curvas $C-V_{AF}$ (a) e $C-V_{BF}$ (b) normalizada em função de C_{ox} , demonstrando a influência da corrente de tunelamento_____	45
Figura 2.11	Característica I-V para capacitores MOS com a estrutura Si-poli $P^+/SiO_2/Si-n$ com oxinitreto de Si e dose de implantação de nitrogênio de 5.10^{15} at.cm ⁻² para diferentes espessuras de óxido de porta_____	45
Figura 2.12	Formação de <i>spikes</i> com curto em contatos Al/Si, b) Vista de cima de um transistor nMOSFET mostrando a formação de <i>spikes</i> sobre fonte e dreno_____	47
Figura 2.13	Estrutura auto-alinhada com Si-poli. (a) A área de sobreposição (L) responsável pela capacitância parasitária é muito maior (b) no transistor de Al do que no de Si-poli_____	48
Figura 2.14	Variação da resistividade em relação à concentração de dopantes comparados com o tamanho do grão do Si-poli e com o Si monocristalino_____	49
Figura 2.15	Representação esquemática do transistor MOS com porta de silício policristalino indicando a região menos dopada junto ao SiO_2 _____	51
Figura 2.16	Diagrama de faixas de energia de uma estrutura MOS onde pode-se observar a queda de potencial na superfície do Si-poli ($\Psi_{Si-poli}$) próximo a interface Si-poli / SiO_2 ____	52

Figura 2.17	Modelo equivalente de capacitâncias para um capacitor MOS com porta de metal_____	54
Figura 2.18	Modelo equivalente de capacitâncias para um capacitor MOS com porta de Si-poli_____	56
Figura 2.19	Curva $C-V_{AF}$ experimental com uma estrutura composta por Si-poli $N^+/SiO_2/Si$, para alta e baixa dopagem e a presença ou não do efeito de depleção_____	57
Figura 2.20	Curvas $C-V_{BF}$ simuladas com a estrutura composta por Si-poli $N^+/SiO_2/Si$, indicando o efeito de depleção em relação as diferentes concentrações de dopagem do Si-poli_____	58
Figura 2.21	Perfil desuniforme de distribuição de dopantes no Si-poli. Campo elétrico gerado e região de depleção de portadores junto à interface com o óxido_____	60
Figura 2.22	Diagrama de fases do sistema Si-N-O_____	62
Figura 2.23	Detalhes do Implantador Iônico GA4204 utilizado neste trabalho_____	64
Figura 2.24	Resistência de folha para 150 nm de Si-poli com diferentes doses de nitrogênio com implantação superficial do mesmo (40 keV) seguido por diferentes processos de recozimento do boro por RTP_____	66
Figura 2.25	Representação esquemática da difusão de boro a partir do Si-poli P^+ ao longo da estrutura SiO_2-Si . (i) estrutura Si-poli $P^+/SiO_2/Si$ sem a presença de nitrogênio, (ii) camada de SiO_xN_y na interface Si- SiO_2 e (iii) camada de SiO_xN_y na interface Si-poli/Si_____	67

Figura 2.26	Distribuições de Q_{BD} em função de $\ln(-\ln(1-F))$ para capacitores com porta de Si-poli P^+ (símbolos vazios) recozidas por RTP a 40 s (símbolos conectados com linha) e a 20 s (símbolos não conectados por linha) e N^+ (símbolos cheios)_____	68
Figura 2.27	Comportamento da tensão de banda plana com a variação da espessura do óxido para portas Si-poli P^+ e Si-poli N^+ _____	69
Figura 2.28	Perfil do nitrogênio no SiO_2 para a dose de $1.10^{15} \text{ cm}^{-2}$ com várias temperaturas e tempos de RTA_____	70
Figura 3.1	Ilustração de uma curva $C-V_{AF}$ normalizada onde se apresenta o efeito de depleção profunda_____	73
Figura 3.2	Exemplo de uma curva experimental característica I-V para capacitores com espessura média do óxido de porta de 2,8 nm._____	74
Figura 3.3	Diagrama elétrico esquemático da montagem para a extração das curvas I-V_____	75
Figura 3.4	Representação geométrica no método de medida de quatro pontas_____	80
Figura 3.5	Correlação entre tempo de corrosão e altura do degrau formado no Si-poli_____	82
Figura 4.1	Etapas iniciais da fabricação dos capacitores MOS___	87
Figura 4.2	Simulação SRIM para I/I_0 de nitrogênio (N^+) com energia de 110 keV _____	95
Figura 5.1	Gráfico da concentração de boro ao longo do Si-poli. A mobilidade adotada foi de $20 \text{ cm}^2/Vs$ _____	106

Figura 5.2	Curvas C-V _{AF} para a dose de 1.10^{13} at.cm ⁻² _____	107
Figura 5.3	Curvas C-V _{AF} para a dose de 1.10^{14} at.cm ⁻² _____	108
Figura 5.4	Curvas C-V _{AF} para a dose de 1.10^{15} at.cm ⁻² _____	108
Figura 5.5	Curvas C-V _{AF} para a dose de 5.10^{15} at.cm ⁻² _____	109
Figura 5.6	Medidas C-V _{AF} representativas para as quatro doses de nitrogênio empregadas_____	110
Figura 5.7	Medidas C-V _{BF} para a dose de 1.10^{13} at/cm ² _____	112
Figura 5.8	Medidas C-V _{BF} para a dose de 1.10^{14} at/cm ² _____	113
Figura 5.9	Medidas C-V _{BF} para a dose de 1.10^{15} at/cm ² _____	113
Figura 5.10	Medidas C-V _{BF} para a dose de 5.10^{15} at/cm ² _____	114
Figura 5.11	Curvas C-V _{AF} e C-V _{BF} do capacitor MOS. A curva C-V _{BF} corrigida da capacitância parasitária_____	115
Figura 5.12	Medidas C-V _{BF} representativas para as quatro doses de nitrogênio empregadas_____	116
Figura 5.13	Medidas I-V em típicas em capacitores com Si-poli P ⁺ , com diferentes doses de nitrogênio, polarizados na acumulação ou inversão_____	118
Figura 5.14	Curvas C-V _{AF} para capacitores MOS fabricados com porta de Si-poli N ⁺ _____	119
Figura 5.15	Curvas C-V _{BF} para capacitores MOS fabricados com porta de Si-poli N ⁺ _____	120
Figura 5.16	Medidas I-V em capacitores MOS com porta de Si-poli N ⁺ polarizados na acumulação_____	121
Figura A.1	Curva C-V _{BF} apresentando os parâmetros C _{MAX} e C _{MIN} a serem extraídos da curva_____	137
Figura B.1	Painel de entrada de parâmetros para a simulação SRIM utilizada neste trabalho_____	139
Figura B.2	Painel de saída de dados para a simulação SRIM. Desses dados, somente o gráfico (<i>Ion Range</i>) é utilizado neste trabalho _____	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Alguns parâmetros tecnológicos atuais e futuros previstos _____	27
Tabela 2.1	Propriedades selecionadas de filmes finos de óxido de silício utilizados como dielétricos de porta _____	32
Tabela 2.2	Evolução da velocidade de processamento e da escala de integração dos microprocessadores da Intel® _____	34
Tabela 3.1	Principais parâmetros utilizados nas medidas C- V_{AF} e C- V_{BF} _____	73
Tabela 5.1	R_{sh} , P_{poli} para após difusão nas temperaturas a 950, 1000, 1050 e 1100 °C por 30 min. O valor inicial de R_{sh} foi de 212 ± 4 [ohm/□] _____	103
Tabela 5.2	Profundidade removida e valor de R_{sh} para cada uma das quatro doses utilizadas _____	105
Tabela 5.3	Medida de R_{sh} na superfície do Si e nas costas para cada uma das quatro doses utilizadas _____	105
Tabela 5.4	Parâmetros extraídos das curvas C- V_{AF} _____	110
Tabela 5.5	Parâmetros extraídos das curvas C- V_{BF} _____	116
Tabela 5.6	Dados de E_{BR} para 30 capacitores em cada uma das doses de nitrogênio empregadas _____	117
Tabela 5.7	Parâmetros extraídos das curvas C- V_{AF} , C- V_{BF} e I-V _____	121

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E DE ABREVIATURAS

A	área do capacitor MOS
ABE	altura da barreira de energia do perfil triangular
AES	altura da barreira de energia do perfil trapezoidal
Al	alumínio
Al ₂ O ₃	óxido de alumínio
BHF	<i>Buffered Oxide Etch</i>
CI _s	circuito integrado
C _{MAX}	capacitância máxima
C _{MIN}	capacitância mínima
CMOS	<i>Complementary Metal Oxide Silicon</i> (Technology)
C _{ox}	capacitância do óxido de silício
C _{Si}	capacitância do silício
C _{Si poli}	capacitância do silício policristalino
CSS	<i>stress</i> por corrente constante
C _T	capacitância total
C-V	capacitância tensão
C-V _{AF}	capacitância – tensão em alta frequência
C-V _{BF}	capacitância – tensão em baixa frequência
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DI	água deionizada
D _{it}	densidade de estados de interface
DRAM	<i>Dynamic Random Access Memory</i>
E _{BR}	campo elétrico de ruptura
E _c	nível mais baixo de energia da banda de condução
E _F	nível de energia de Fermi
E _G	largura energética da faixa proibida
E _i	energia do nível intrínseco
EOT	espessura equivalente do dielétrico de porta
ε _o	permissividade elétrica do vácuo (8,85.10 ⁻¹⁴ F/cm)
ε _{ox}	permissividade elétrica do óxido de silício (3,9.ε _o)

ϵ_{Si}	permissividade elétrica do silício ($11,7 \cdot \epsilon_0$)
E_v	nível mais alto de energia da banda de valência
H^+	íon de hidrogênio
H_2O_2	peróxido de hidrogênio
HCl	ácido clorídrico
HF	ácido fluorídrico
HfO_2	óxido de háfnio
High k	constante dielétrica alta
HNO_3	ácido nítrico
I/I_0	implantação iônica
IPA	álcool isopropílico
I-V	corrente – tensão
J	densidade de corrente
J_D	densidade de corrente de tunelamento direto
J_{FN}	densidade de corrente de tunelamento Fowler – Nordheim
J_G	densidade de corrente de tunelamento na porta
k	constante dielétrica
K^+	íon de potássio
K_B	constante de Boltzmann
K(OH)	hidróxido de potássio
L	comprimento entre fonte e dreno
La_2O_3	óxido de lantânio
LPCVD	<i>Low Pressure Chemical Vapor Deposition</i>
LS	lâmina de sacrifício
Mo	molibdênio
MOS	<i>Metal – Oxide – Semiconductor</i>
MOSFET	<i>Metal – Oxide – Semiconductor Field Effect Transistor</i>
M_xO_y	óxidos metálicos com proporções variadas
M_xSi_y	silicetos com proporções variadas
n	índice de refração
N^+	íon de nitrogênio
N_2	nitrogênio molecular
N_2O	óxido nitroso

N_A	concentração de impurezas aceitadoras (cm^{-3})
NH_3	gás amônia
NH_4F	fluoreto de amônia
NH_4OH	hidróxido de amônia
n_i	concentração intrínseca do Si ($1,45 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, a temperatura de 300 K)
NiSi	siliceto de níquel
N_{poli}	concentração de dopantes doadores ionizados no silício policristalino (cm^{-3})
P_{poli}	concentração de dopantes aceitadores ionizados no silício policristalino (cm^{-3})
N_{ref}	concentração de referência
$N(x_i)$	concentração de portadores ao longo da espessura
O_2	oxigênio
ppb	parte por bilhão
Q_{BD}	carga para ruptura do dielétrico de porta ($\text{cargas}/\text{cm}^2$)
Q_{it}	cargas de interface ($\text{cargas}/\text{cm}^2$)
Q_{ss}	densidade de carga efetiva no dielétrico de porta ($\text{cargas}/\text{cm}^2$)
RCA	limpeza química desenvolvida na empresa do mesmo nome
R_{sh}	resistência de folha
R_{sp}	resistência de espalhamento
RTP	<i>Rapid Thermal Processing</i>
Si	silício
Si-p	silício dopado tipo p
Si-poli	silício policristalino
Si-poli P^+	silício policristalino dopado degeneradamente com impurezas aceitadoras
Si-poli N^+	silício policristalino dopado degeneradamente com impurezas doadoras.
SiGe-poli	Silício germânio policristalino
Si_3N_4	nitreto de silício

SiH_4	gás silana
SIMS	<i>Secondary Ion Mass Spectroscopy</i>
SiO_2	óxido de silício
SiO_xN_y	oxinitreto de silício com proporções variadas
SOG	<i>Spin On Glass</i>
SOI	<i>Silicon-On-Insulator</i>
SRIM	<i>Stopping and Range of Ions Matter</i>
t_{ox}'	espessura do óxido de silício obtida por elipsometria
t_{poli}	espessura do silício policristalino
Ta_2O_5	óxido de tântalo
TiO_2	óxido de titânio
V_{BD}	tensão de ruptura do dielétrico
V_{FB}	tensão de <i>flat-band</i>
V_{G}	tensão na porta
V_{T}	tensão de limiar
W	largura da região de depleção do silício
W_{Sipoli}	largura da região de depleção do silício policristalino
χ_{Si}	afinidade eletrônica do silício (4,15 eV)
Y_2O_3	óxido de ítrio
λ	comprimento de onda
μ	mobilidade média dos portadores ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)
$\mu_{(\text{x(i)})}$	mobilidade em função da posição ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)
μ_{min}	mobilidade mínima ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)
μ_{max}	mobilidade máxima ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)
ρ	resistividade do filme (ohm.cm)
σ	condutância de folha da camada removida (S)
ψ_{s}	potencial de superfície do silício
ψ_{Sipoli}	potencial na superfície do silício policristalino

ω	frequência (Hz)
Φ_{MS}	diferença da função trabalho
Φ_{Si}	função trabalho do silício
Φ_{Sipoli}	função trabalho do silício policristalino
x_i	profundidade removida em relação a superfície
Z_{MA}	impedância

1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

1.1 Motivação e objetivo

O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades elétricas da implantação iônica de nitrogênio através da estrutura MOS (silício policristalino/óxido de silício/silício ($\text{Si-poli/SiO}_2/\text{Si}$)) seguido de difusão de boro através do Si-poli com espessura em torno de 340 nm. Herden (2001) observou que certas quantidades de nitrogênio ao longo das interfaces Si-poli/SiO_2 e SiO_2/Si minimiza a difusão de boro para o Si pela formação de uma fina camada de oxinitreto nessas interfaces. Através da caracterização elétrica dos capacitores MOS [densidade de estados de interface (D_{it}), densidade de carga efetiva (Q_{ss}), concentração efetiva de dopantes (N_A) e medidas de resistência de folha (R_{sh})], analisaremos a eficiência da barreira de oxinitreto formada.

A importância deste trabalho reside nas atuais dimensões dos dispositivos MOS. Para a tecnologia CMOS (Complementar Metal-Óxido-Semicondutor) que, atualmente, ocupa mais da metade na participação no mercado de produtos eletrônicos, a redução das dimensões promove dispositivos mais velozes, além de permitir um maior número de transistores por pastilha e redução dos custos. Ao se utilizar Si-poli como eletrodo de porta, com dopagem degenerada de boro, observa-se que o dopante pode difundir substancialmente para a estrutura SiO_2/Si , durante os ciclos térmicos de difusão ou recozimento (PFIESTER, 1990). Altas concentrações de boro no corpo do óxido aumentam a densidade efetiva de carga (Q_{ss}) reduzindo a eficiência do dielétrico. A presença de boro na superfície do Si varia à tensão de limiar (V_T), obrigando o reprojeto dos dispositivos MOS (MOGAMI, 1991). Já para a dopagem degenerada de fósforo no Si-poli, não se observa a difusão do fósforo para o Si já que o mesmo tende a ficar predominantemente no Si-poli.

Para reduzir a difusão de boro do Si-poli para o SiO_2 , pode-se reduzir a quantidade de boro próximo da interface Si-poli/ SiO_2 . Porém, essa redução favorece a dois efeitos desagradáveis: o aumento da resistência de folha (R_{sh}) do Si-poli e o surgimento de uma superfície não equipotencial próxima à interface com o SiO_2 , resultando em uma capacitância adicional à estrutura MOS (LIOU, 2002). Essa nova capacitância dificulta a extração de parâmetros das curvas C-V sob certas condições de polarização (LU, 2000). Diversas pesquisas tecnológicas estão sendo feitas, como a pesquisa de novos materiais para o eletrodo de porta ou para o dielétrico da estrutura MOS visando minimizar esse efeito (SHIMADA, 1995; LU, 2000; XUAN, 2003).

A introdução de nitrogênio ao longo da estrutura MOS tem algumas peculiaridades quanto à quantidade inserida. Baixa quantidade de nitrogênio nas interfaces é pouco eficiente quanto à supressão da segregação do boro (WU, 1998). Altas quantidades de nitrogênio são bastante eficientes em barrar a difusão do boro, porém, degradam em muito o funcionamento do dispositivo promovendo, dentre outros efeitos, a ruptura elétrica precoce do SiO_2 (HERDEN, 2001; BAUER, 1998). Além disso, a alta concentração de nitrogênio no corpo do Si-poli resulta num aumento abrupto da resistência de folha do mesmo (HERDEN, 2001), o que é indesejável se o objetivo é reduzir o tempo de atraso em dispositivos MOS.

Portanto, uma das tarefas importante realizada no presente trabalho foi encontrar a menor concentração de nitrogênio possível para bloquear o boro sem perder e, até melhorar, as qualidades oferecidas pelo óxido térmico no que se refere à baixa densidade de estados de interface ($< 1.10^{11} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$), alto campo elétrico de ruptura ($> 20 \text{ MV/cm}$); etc.

1.2 Introdução e justificativas

A principal motivação deste trabalho é a aplicação que tem filmes ultrafinos dielétricos em dispositivos microeletrônicos, do tipo transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET, *Metal – Oxide – Semiconductor Field Effect Transistor*). Dentre os muitos tipos de dispositivos microeletrônicos em uso, o MOSFET é, atualmente, o mais importante, por permitir uma excelente capacidade de escalamento das dimensões verticais e horizontais (WONG, 2006). Ele é o principal componente em microprocessadores e também é uma peça-chave em memórias de acesso aleatório dinâmico (DRAMs, *Dynamic Random Access Memories*) (BROWN, 1986). A necessidade do desenvolvimento de filmes ultrafinos dielétricos para o MOSFET tornou-se um ponto crucial para a evolução do mesmo dispositivo.

A figura 1.1 apresenta esquematicamente um MOSFET de largura W e comprimento de canal L . O dispositivo é composto metal, um filme de óxido de silício e silício monocristalino na região de porta. As partes metálicas fornecem os contatos elétricos designados por S, G, D e B. O óxido de silício é chamado de dielétrico de porta. É especificamente esse material dielétrico que será o mais abordado nesta dissertação. Tradicionalmente, obtém-se esse material através de tratamento térmico do Si em ambiente contendo O_2 ultrapuro. O silício utilizado como substrato apresenta regiões diferentemente dopadas que constituem a fonte, o dreno e a região do canal.

Figura 1.1 - Estrutura de um MOSFET, mostrando as dimensões características W e L , os contatos S, G, D e B e as regiões constituídas por: metal, óxido de silício e silício (substrato).

O MOSFET apresenta um capacitor MOS que tem como terminais um eletrodo metálico e o substrato de silício e, como dielétrico, o filme de óxido de silício. No MOSFET, o dielétrico de porta tem duas atribuições fundamentais (NICOLLIAN, 1982; FELDMAN, 2001):

1. **isolamento elétrico:** impedir o transporte de portadores de carga entre o eletrodo metálico e o substrato semicondutor;
2. **passivação elétrica:** eliminar estados eletrônicos espacialmente localizados na superfície do substrato semicondutor (isto é, na interface entre óxido de silício e silício) e energeticamente localizados no meio da banda proibida do silício.

A estrutura do MOSFET possibilitou a construção de circuitos integrados, os “CIs”. Nesses circuitos, são fabricados muitos dispositivos lado a lado sobre uma única área do semicondutor (o *chip*). Historicamente, têm-se fabricado dispositivos cada vez menores, resultando em maior densidade nos “CIs”. Essa miniaturização (*scaling*) tem sido um fator decisivo no aumento da funcionalidade (ou capacidade de processamento) e no barateamento de equipamentos eletrônicos (WONG, 2006). Ela se reflete na chamada “Lei de Moore” (MOORE, 1965), uma tendência observada a partir de 1965, segundo a qual o número de transistores MOS dobra a cada intervalo de 18 a 36 meses (tem variado com o passar do tempo). A tabela 1.1 (PLUMMER, 2001)

apresenta a evolução dos parâmetros tecnológicos, onde, neste ponto, vamos atentar tão somente para a espessura do óxido.

Tabela 1.1 - Alguns parâmetros tecnológicos atuais e futuros previstos (PLUMMER, 2001).

Ano	1999	2002	2005	2008	2011	2014
Dimensão mínima (nm)	180	130	100	70	50	35
DRAM	1G	3G	8G	24G	64G	192G
Área do chip DRAM (mm²)	400	460	530	630	710	860
Espessura equivalente de óxido (nm)	2,5 - 1,9	1,9 - 1,5	1,5 - 1,0	1,2 - 0,8	0,8 - 0,6	0,6 - 0,5
Res. máx. de material de porta ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	60	43	33	23	16	11
V_{DD} [V]	2,5 - 1,8	1,8 - 1,5	1,5 - 1,2	1,2 - 0,9	0,6 - 0,5	0,5

De acordo com a tabela 1.1, a miniaturização vêm sendo acompanhada pela redução na espessura do filme utilizado como dielétrico de porta - cerca de 2 nm em 1999 para 1 nm em dispositivos comerciais recentemente utilizados (ano de 2008). Tal redução em espessura é imprescindível para o funcionamento dos dispositivos miniaturizados.

Porém, para espessuras do óxido de silício abaixo de 1 nm, a miniaturização chegará a um limite, pois o filme dielétrico ultrafino será formado por apenas uma camada. Embora numerosas dificuldades existam no que se refere à continuidade da miniaturização de MOSFETs, essa é, de acordo com diagnóstico e projeções da própria indústria microeletrônica, uma das fundamentais (SOLOMON, 2002). O limite tecnológico que se impõe à indústria microeletrônica somente será vencido com o desenvolvido científico, seja de novos filmes finos dielétricos ou dispositivos alternativos ao MOSFET.

Quanto aos dielétricos alternativos, deseja-se determinar o limite físico intrínseco de aplicação dos oxinitretos de silício (HIROSE, 2000; STATHIS, 2002; GREEN, 2001) e procurar materiais que possam substituí-lo permitindo a continuidade da miniaturização (WILK, 2001). Nesse sentido, materiais chamados *high-k*, tem sido muito estudados. Até o momento, contudo, não se

demonstrou à viabilidade técnica de qualquer material *high-k* (ALBERTIN, 2003). Atualmente, a utilização de oxinitretos de silício é consensualmente vista como solução transitória (WONG, 2006). Nesta dissertação, apresentamos uma estrutura alternativa dielétrico/silício. Isto é, a estrutura oxinitreto de silício/silício obtida por implantação iônica de nitrogênio através de capacitor MOS.

Organizarmos esta dissertação da seguinte forma: no Capítulo 2 apresentamos as implicações da redução da espessura do SiO_2 , o impacto da dopagem no silício policristalino e a influência da dopagem nas características elétricas. Por último, a importância de se utilizar oxinitreto de silício por implantação iônica de nitrogênio ao longo da estrutura Si-poli/ SiO_2 /Si. No Capítulo 3 abordamos os procedimentos experimentais para a fabricação dos capacitores MOS com porta de Si-poli dopado com boro ou fósforo. No Capítulo 4 abordamos as caracterizações elétricas realizadas nos capacitores MOS. No Capítulo 5 apresentamos os resultados e discussão. Finalmente, no Capítulo 6, encontram-se as conclusões do trabalho e as perspectivas para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

Neste capítulo serão abordados temas associados à estrutura MOS: o tunelamento de cargas, a depleção do Si-poli, a inserção de nitrogênio ao longo da estrutura MOS e efeitos quânticos. A dificuldade em se obter filmes de SiO_2 ultrafinos e a utilização de dielétricos substitutos do SiO_2 são discutidos no item 2.2.

Um efeito degradante quando se reduz à espessura do óxido de porta é o efeito de tunelamento de cargas ao longo do SiO_2 , que além de alterar o funcionamento normal dos dispositivos MOS, dificulta a extração dos parâmetros da curva capacitância-tensão, efeito esse tratado no item 2.3 desta dissertação.

No item 2.4 será mostrado um estudo sobre a minimização da difusão do boro para a superfície do Si, ao se reduzir à dopagem do eletrodo de porta ou do Si-poli. A primeira implicação desta redução, conforme será visto, é que a redução da concentração de boro no Si-poli faz com que o mesmo não seja mais tratado como uma camada equipotencial. Sendo assim, tem-se a introdução de uma capacitância adicional à estrutura MOS que irá degradar a obtenção de parâmetros das curvas C-V, quando a polarização da estrutura MOS estiver na situação de depletar o Si-poli. Além do mais, reduzir a dopagem de porta acarreta o aumento do atraso “RC” das linhas de interconexão. Para tentar eliminar essas degradações, novos materiais de porta estão sendo pesquisados.

Por outro lado, a determinação elétrica da espessura fica comprometida, ou seja, uma dopagem mais baixa do eletrodo de porta (menor do que aproximadamente 10^{19} cm^{-3}) torna o Si-poli mais resistivo resultando em um

aumento da espessura equivalente do dielétrico de porta, conforme ilustra a figura 2.1.

Figura 2.1 - Distribuição de cargas obtidas por cálculo de mecânica quântica em um capacitor MOS com espessura de óxido de 1nm e porta de Si-poli com polarização de porta de 2 V na condição de depleção (PLUMMER, 2001).

No item 2.5 serão apreciadas as formas para minimizar ou eliminar os efeitos de tunelamento e da difusão de boro para o Si, através da obtenção de oxinitreto de silício obtido por implantação iônica do nitrogênio com pico próximo à interface SiO_2/Si , proporcionando melhoras significativas em dispositivos que utilizam a tecnologia MOS.

2.2 Óxido de silício ultrafino

Em dispositivos MOSFETs, o termo “óxido de silício” como sinônimo de “dielétrico de porta”, ou de “óxido de porta” é freqüentemente empregado. O SiO_2 é utilizado desde 1960 como dielétrico de porta desde a fabricação do primeiro MOSFET, tornando-se o maior responsável pelo destacado papel tecnológico do Si frente a outros semicondutores (SCHULZ, 1999; KINGON, 2000). A interface entre SiO_2 e Si é a interface mais conhecida que tem a qualidade exigida para a exploração comercial do MOSFET (DIMITRIJEV, 2000). As propriedades do SiO_2 não apenas permitiram a fabricação original do MOSFET, mas também a sua contínua miniaturização (FELDMAN, 2001).

As propriedades do SiO_2 utilizado como dielétrico de porta encontra-se resumido na tabela 2.1 (GUSEV, 2000; GREEN, 2001). O dióxido de silício, SiO_2 , é o único óxido estequiométrico de silício; quimicamente estável. Além disso, pode ser fabricado por processos relativamente simples; tem um elevado “*gap*” (largura da banda proibida) de energia, que resulta em elevadas barreiras de potencial nas interfaces SiO_2/Si tanto para elétrons quanto para lacunas (figura 2.2). O SiO_2 também apresenta elevada resistência à ruptura dielétrica, mesmo em campos elétricos extremamente elevados. A confiabilidade dos circuitos integrados avançados depende criticamente dessas características e de outras, como uniformidade na espessura do filme de SiO_2 e baixa rugosidade na interface SiO_2/Si (BUCHANAN, 1996; PLUMMER, 1996; FELDMAN, 1998). Dependendo da espessura, o SiO_2 também serve como barreira ou máscara de difusão e é resistente a ataques químicos, qualidade essas essenciais para passivação de superfícies (ALBERTIN, 2003).

Tabela 2.1 - Propriedades seleccionadas de filmes finos de óxido de silício utilizados como dielétricos de porta (GREEN, 2001).

Densidade de defeitos na interface Si/SiO₂	$\sim 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ [após recozimento em ambiente H ₂ :N ₂]
Densidade de cargas devido a impurezas e defeitos	$\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$
Gap de energia	8,9 eV
Resistividade	$\sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$
Rigidez dielétrica	10 MV/cm
Constante dielétrica	3,9

A estrutura SiO₂/Si tem sido amplamente estudada no âmbito da microeletrônica devido ao fato do silício formar um óxido estável na presença de O₂. Um dos primeiros trabalhos nesta área foi uma descrição fenomenológica da cinética da oxidação (DEAL, 1965) – um trabalho hoje com inúmeras citações (> 1300) onde o livro “MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology” de Edward H. Nicollian e John R. Brews é um dos conhecidos na atualidade.

Além disso, foi dedicado muito trabalho à compreensão, em escala atômica, do mecanismo de oxidação térmica do silício em O₂ – o processo que produz interfaces SiO₂/Si com as melhores propriedades elétricas (DEAL, 1965). O modelo de Deal e Grove descreve a cinética de oxidação do silício baseado na relação da espessura do filme crescido em função das variáveis de processamento como: tempo, temperatura e pressão parcial de O₂. Com base nessa compreensão, foi possível modificar os processos industriais a fim de obter estruturas SiO₂/Si com propriedades elétricas ainda melhores.

Figura 2.2 - Diagrama de bandas para o sistema Si/SiO₂. Note a diferença dos valores da barreira de energia para elétrons (3,2 eV) e lacunas (4,6 eV) (ROBERTSON, 2002; WONG, 2006).

As reduções das dimensões dos transistores conduzem à minimização das capacitâncias parasitárias promovendo o aumento da velocidade de chaveamento ou “*clock*” dos microprocessadores atuais e, além disso, possibilita um maior número de transistores por lâmina (tabela 2.2) (INTEL CORP., 21/05/2008). Conforme prediz a lei de Moore, para o ano de 2009, espessuras equivalentes de 0,8 nm para o dielétrico de porta serão necessárias (veja figura 2.3 e tabela 1.1).

Tabela 2.2 – Evolução da velocidade de processamento e da escala de integração dos microprocessadores da Intel® (INTEL CORP., 21/05/2008).

Processadores	Velocidade de Clock [GHz]	Data de lançamento	Número de transistores (milhões)
Intel® Itanium® 2 Processor	0,8	Maio/2001	25
Intel® Itanium® 4 Processor M	1,4	Março/2002	55
Intel® Pentium® M Processor	1,7	Março/2003	77
Intel® Pentium® M Processor	2,0	Janeiro/2005	140
Intel® Core™ Duo Processor	2,16	Janeiro /2006	152
Intel® Core™ 2 Duo Processor E6400	2,2	Abril/2007	167
Intel® Core™ 2 Duo Processor E6850	2,33	Julho/2007	291
Intel® Core™ 2 Extreme Processor QX6700	2,66	Novembro/2007	582
Intel® Core™ 2 Quad Processor Q9550	2,83	Janeiro/2008	820

Figura 2.3 - Tendência da redução da espessura do SiO₂ com a redução no comprimento de canal da tecnologia CMOS ao longo dos anos (GREEN, 2001).

É importante destacar que o modelo de Deal e Grove (1965) não se aplica para espessuras muito finas (< 20 nm). Nesse modelo, observa-se a difusão intersticial de O_2 (oxigênio molecular) na matriz do óxido em crescimento e uma reação com o Si numa interface SiO_2/Si abrupta. Deste modo, obtém-se analiticamente uma lei de crescimento que relaciona a espessura do óxido versus tempo de oxidação, apresentando um comportamento linear e/ou parabólico. Esta imposição só é válida se ocorrer à igualdade de fluxos de O_2 nas interfaces O_2/SiO_2 e SiO_2/Si , que chamamos de estado estacionário. Observa-se que o estado estacionário só ocorre para espessuras de óxido acima de 20 nm (DEAL, 1965).

Para pequenas espessuras de óxido, existe um modelo chamado “regime de crescimento anômalo”. Esse modelo proposto por STONEHAM (1987) também chamado de “modelo da camada reativa” supõe que a interface SiO_2/Si nos estágios iniciais do crescimento contém, majoritariamente, silício não completamente oxidado onde o SiO_2 cresce no limite entre o SiO_2 e a camada reativa, por reação entre moléculas de oxigênio difundindo a partir da fase gasosa e átomos de silício injetados a partir do substrato de silício. KAGESHIMA (1999) divulgou um modelo que considera a possibilidade de difusão de átomos de Si desde o substrato até a superfície do óxido em crescimento, porém não foi confirmado experimentalmente, embora confirmado em simulações de dinâmica molecular (PASQUARELLO, 1998).

A modelagem dos estágios iniciais do crescimento térmico de filmes de SiO_2 (com pequena espessura) é crítica. Determinar qual a espécie oxidante que se difunde no óxido em crescimento, ou seja, se é oxigênio molecular (O_2) ou atômico (O) (AKERMARK, 2000; HAMANN 1998) é de difícil comprovação experimental. Tem sido proposto que também o Si difunde no SiO_2 por meio de substituição isotópica.

Há apenas um experimento prévio que aplica a substituição isotópica do Si ao estudo da mobilidade durante a oxidação (PRETORIUS, 1980). Esse trabalho indicou que o Si não se difunde através do dielétrico. Isso, porém, não exclui a

possibilidade de transporte do Si de curto alcance do substrato para a interface SiO_2/Si , nos modelos de STONEHAM (1987) que, propõe que átomos de Si do substrato difundem (ou são injetados) através de distâncias muito curtas, tipicamente de 1 a 2 nm.

Um outro obstáculo para dielétricos ultrafinos, menores que 1,5 nm, é o efeito de tunelamento quântico direto (THOMPSON, 1998; FRANK, 2001; GREEN, 2001) que pode ser apreciável promovendo o aumento da geração de falhas próximo à interface Si/SiO_2 reduzindo a confiabilidade do dispositivo (MIAN, 1999). Mesmo assim, a mecânica quântica determina que a espessura crítica dos filmes de SiO_xN_y tende a 0,7 nm (figura 2.4) o que também está próximo das “dimensões” das ligações químicas do óxido (WONG, 2006) (figura 2.5), onde as “funções de onda” da porta e do substrato se superpõem, determinando um curto circuito através do dielétrico, tornando-o inútil como isolante (MULLER, 1999).

Figura 2.4 - Projeção para a espessura elétrica equivalente do dielétrico de porta (EOT), apresentando os limites da modelagem da corrente de tunelamento (~ 2 nm) e do próprio limite físico estabelecido pelas dimensões de suas ligações físicas Si-O (WONG, 2006).

Figura 2.5 - Ligação química da estrutura SiO₂ apresentando a espessura mínima do filme (WONG, 2006).

Uma das soluções no futuro é a substituição do SiO_2 como dielétrico. Porém, esse “novo” dielétrico deve possuir características, no mínimo, iguais em termos de interface, estabilidade termodinâmica e deve ser melhor no que se refere ao tunelamento de cargas, conseguida quando se aumenta a constante dielétrica (k) (WU, 1999). Nessa corrida frenética, vários materiais vêm sendo investigados (WONG, 2006; ALBERTIN, 2003) conforme apresentado na figura 2.6: os óxidos binários de Al_2O_3 (óxido de alumínio, $k = 8 - 10$); La_2O_3 (óxido de lantânio, $k = 30$); Ta_2O_5 (óxido de tântalo, $k = 25$); TiO_2 (óxido de titânio, $k = 80$); HfO_2 (óxido de háfnio, $k \sim 25$); Y_2O_3 (óxido de ítrio, $k \sim 15$) e Si_3N_4 (nitreto de silício, $k = 7$).

Dos dielétricos apresentados anteriormente, alguns dos mais pesquisados são compostos de HfO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 e La_2O_3 . Porém, eles possuem características de interface pobres, com valores medidos de densidade de estados de interface (D_{it}) iguais ou superiores a $10^{12} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$. Com relação ao Al_2O_3 , embora apresente um alto “gap” (largura energética da faixa proibida) em relação ao SiO_2 , a inviabilidade do material está na alta difusão de fósforo ou de boro ao longo de sua estrutura (ALBERTIN, 2003).

Figura 2.6 - Diferentes dielétricos de porta MOS, onde são apresentados o “gap” de energia e o alinhamento das bandas de energia em relação ao Si. As constantes dielétricas são apresentadas nos topos das barras (WONG, 2002).

Dos dielétricos indicados na figura 2.6, alguns são termodinamicamente instáveis em processos de recozimento, aparecendo outras fases dentro do material, como acontece no SrTiO₃ onde silicetos Ti_xSi_y podem ocorrer. Os demais, óxidos de háfnio (HfO₂) e de zircônio (ZrO₂), apesar de apresentarem alta constante dielétrica quando comparado ao Si₃N₄ a ao Al₂O₃ (figura 2.8) e larga banda proibida (~ 5,7 eV), apresentam características de interface piores que o SiO₂ ($D_{it} > 1.10^{12} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) (WONG, 2006). Além disso, sob tratamento térmico formam filmes policristalino, sendo que esta organização estrutural acaba resultando em alta corrente de fuga nos entornos dos grãos e constante dielétrica “K” que varia ao longo do filme (WILK, 2001).

O Si₃N₄ é excelente como barreira à umidade, íons alcalinos e especialmente contra a difusão de boro. Apresenta $k = 7$ e pode ser utilizado como máscara de difusão e camada passivante. Porém, um parâmetro desfavorável é o alto valor de D_{it} (~ $10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$). Dependendo da técnica a ser utilizada para a formação do Si₃N₄, altas concentrações de N₂ promovem o efeito de empilhamento de nitrogênio na superfície do Si, piorando as características elétricas notáveis (redução substancial do valor), como a mobilidade, transcondutância, do tempo de vida dos portadores minoritários, etc (MIAN, 1999; YAO, 1994; LUCOVSKY, 1999; HERDEN, 2001).

Desses materiais pesquisados, o filme de SiO_xN_y é o que ainda apresenta viabilidade técnica, por atuar como barreira contra a difusão do boro e possuir ótimas características nas interfaces Si-poli/ SiO_xN_y / SiO_2 e SiO_2 / SiO_xN_y /Si (WU, 1999; MANERA, 2004). A formação de filmes de SiO_xN_y se dá pelo incremento das concentrações de nitrogênio nas interfaces de modo que “ k ” acaba ficando maior que 3,9 e menor que 7.

Dentre as possíveis técnicas utilizadas para a formação do filme de SiO_xN_y , a técnica eleita para a realização deste trabalho foi a implantação iônica de nitrogênio iônico (N^+) na interface SiO_2 /Si, após a formação da estrutura Si-poli/ SiO_2 /Si. Este tipo de estrutura tem dupla vantagem: possibilitar a implantação com a estrutura já encapsulada com Si-poli e possibilitar um preciso controle da concentração e distribuição de nitrogênio ao longo da interface SiO_2 /Si (HERDEN, 2001).

2.3 Corrente de tunelamento

Existe uma teoria de condução eletrônica para o SiO_xN_y com espessuras em torno de 15 nm a qual propõe um enriquecimento de elétrons armadilhados ao longo do dielétrico. Ainda está em estudo uma modelagem para o tunelamento de SiO_xN_y com espessuras abaixo de 3 nm onde a probabilidade de tunelamento através do dielétrico é muito alta. A proposta de modelagem reportada por Nguyen (1993) para dielétricos de SiO_xN_y mostra que pode ocorrer tunelamento direto através das armadilhas localizadas próximo ao meio da banda proibida, onde se observa uma alta densidade das mesmas (figura 2.7). A condução em dielétricos de SiO_xN_y para espessuras abaixo de 5 nm é similar à condução através de SiO_2 com o dobro da espessura (NGUYEN, 1993).

Figura 2.7 - Proposta de um modelo para o mecanismo de tunelamento em filmes de oxinitreto ultrafino (NGUYEN, 1993).

Sabendo que, no máximo, formam-se 3 monocamadas de SiO_xN_y pela implantação iônica de nitrogênio com dose de $5 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ em SiO_2 ultrafinos ($< 3 \text{ nm}$) (HERDEN, 2001), com base nesse estudo, pode-se considerar o dielétrico (em primeira aproximação) como “puramente” constituído de SiO_2 nas análises dos mecanismos de condução em óxidos ultrafinos.

Para óxidos com espessuras maiores que cerca de 5 nm, a corrente de fuga pode ser modelada pelo tunelamento de elétrons através da barreira de energia com formato triangular (Modelo de Fowler Nordheim, figura 2.8.a). Óxidos mais finos exibem o mecanismo de tunelamento direto, pois possuem energia suficiente para atravessar a fina barreira trapezoidal (figura 2.8.b), passando direto através da banda proibida do óxido (SCHUEGRAF, 1994, DEPAS, 1995). A altura da barreira de energia triangular é a diferença de potencial “ qV_{ox} ” que é maior que o potencial de tunelamento (Φ_T). A altura da barreira de energia trapezoidal apresenta “ qV_{ox} ” menor que Φ_T . Salientamos também que o tunelamento ocorre para qualquer sentido das polarizações aplicadas ao capacitor MOS.

A figura 2.8 reporta o efeito de tunelamento, para situações de inversão do substrato e depleção do Si-poli. O tunelamento poderia ocorrer (até em maiores magnitudes) para as situações de acumulação do substrato e sem o efeito de depleção do Si-poli, mesmo porque, o efeito de depleção do Si-poli suaviza a corrente de tunelamento, ao ser encarada como um prolongamento do óxido de porta (LEE, 2001; RODRIGUES, 2006).

Figura 2.8 - Tipos de tunelamento: a) densidade de corrente de tunelamento Fowler Nordheim (J_{FN}); b) densidade de corrente tunelamento direto (J_D) associado à barreira trapezoidal de energia para uma estrutura Si-poli N^+ /SiO₂/Si-p (RODRIGUES, 2006).

Figura 2.9 - Curvas da densidade de corrente de tunelamento (J_G) em função da tensão aplicada à porta (V_G) para t_{ox} variando de 2,9 a 6,2 nm (DEPAS, 1995).

Na figura 2.9 são apresentadas algumas curvas de densidade da corrente de tunelamento (J_G) em função da tensão aplicada à porta (V_G), para uma estrutura Si-poli N^+ /SiO₂/Si-p. Pode-se observar que quanto menor for à

espessura do SiO₂ (t_{ox}) e quanto menor for à tensão “V_G” aplicada, maior é a componente da corrente de tunelamento direto (GHIBAUDO, 2000; DEPAS, 1995).

Um primeiro efeito do tunelamento nas curvas capacitância-tensão em alta frequência (C-V_{AF}) é que a capacitância do Si (C_S) que diminui, já que os portadores minoritários da banda de condução do Si-p eliminados de sua superfície, faz com que os portadores majoritários respondam ao sinal “V_G”, aumentando a largura da região de depleção e o potencial de superfície “Ψ_S” e, por conseguinte, reduz o valor de C_S, conforme sugere as equações 2.1 e 2.2. Na curva C-V_{AF} apresentada na figura 2.10(a) pode-se observar o efeito de tunelamento em uma estrutura Al/SiO₂/Si. Já na curva C-V de baixa frequência (C-V_{BF}) ocorre uma redução da capacitância total (C_T) da associação Al/SiO₂/Si, já que a capacitância de inversão na superfície do Si não tenderá mais ao infinito, o que fará com que a capacitância resultante seja menor que a capacitância do SiO₂ (C_{ox}), figura 2.10(b).

Para dielétricos de SiO_xN_y observa-se um comportamento análogo ao mecanismo de tunelamento visto para o SiO₂ (figura 2.11), porém, no oxinitreto, com fuga iniciando para maiores polarizações de porta (V_G).

$$W = \sqrt{\frac{2 \cdot \epsilon_{Si} \cdot \epsilon_o \cdot \Psi_s}{q N_A}} \quad (2.1)$$

$$C_S = \frac{\epsilon_S \cdot \epsilon_o}{W} \quad (2.2)$$

Figura 2.10 - Curvas $C-V_{AF}$ (a) e $C-V_{BF}$ (b) normalizada em função de C_{ox} , demonstrando a influência da corrente de tunelamento (RODRIGUES, 2006).

Figura 2.11 - Característica I-V para capacitores MOS com a estrutura Si-poli P^+ /SiO₂/Si-n com oxinitreto de Si e dose de implantação de nitrogênio de $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ para diferentes espessuras de óxido de porta (HERDEN, 2001).

2.4 Silício policristalino

O silício policristalino (Si-poli) é empregado industrialmente desde a década de 70 na área de microeletrônica (KAMIS, 1998; PEDRINE, 1993). Em sua aplicação na estrutura MOS, existe a possibilidade de alteração das características físicas e/ou elétricas através das formas de deposição, das condições de crescimento e por processos de dopagem dos filmes obtidos. A dopagem pode ser feita durante o crescimento do filme (*in-situ*) por difusão, ou, após o filme já crescido, através dos processos de difusão ou implantação iônica. A implantação iônica (I/I_0) produz um melhor controle sobre o perfil e quantidade de dopantes inseridos no filme.

O Si-poli começou a ser extensivamente utilizado como porta das estruturas MOS devido às inúmeras vantagens sobre o Al, conforme listado a seguir:

1. Forma-se Al_2O_3 na interface Al/ SiO_2 durante a etapa de sinterização. Este novo óxido altera as características do dispositivo em termos da tensão de limiar (V_T) e campo elétrico de ruptura (E_{BR}), reduzindo a durabilidade do transistor em até quatro ordens de grandeza (SMITH, 1999).
2. O Al quando submetido a certas receitas de recozimento, pode dissolver o óxido de porta. Por outro lado, o Si é solúvel em Al na porcentagem de 0.5% a temperaturas de 450 °C, provocando uma difusão do Si, proveniente do substrato, para dentro do eletrodo de Al. Como resultado, perde-se uma quantidade significativa de Si para o Al formando buracos no substrato que serão preenchidos pelo Al. Esta penetração do Al no substrato não ocorre uniformemente o que pode acarretar a formação de cunhas (*spikes*) na região de fonte/dreno, como mostrado na figura 2.12 (PLUMMER, 2000).

Figura 2.12 - a) Formação de *spikes* com curto em contatos Al/Si, b) Vista de cima de um transistor nMOSFET mostrando a formação de *spikes* sobre fonte e dreno (PLUMMER, 2000).

3. O uso de Si-poli permite obter estruturas auto-alinhadas (veja figura 2.15), reduzindo a capacitância parasitária no transistor MOS (FERREIRA, 1987; KAMIS, 1998; MANERA, 2004). Desta forma, a área de porta é definida antes da difusão de fonte e dreno. Com isso, deficiências de alinhamento são minimizadas, o número de máscaras é reduzido e a fabricação do dispositivo fica mais barata. Por outro lado, as regiões dopadas são submetidas a uma menor quantidade de processos térmicos favorecendo junções mais rasas, resultando em um melhor desempenho dos dispositivos. Além disso, a fabricação de dispositivos na forma mais alinhada também possibilita um aumento no grau de integração dos dispositivos (MANERA, 2004), conforme sugere a figura 2.13.

Figura 2.13 - Estrutura auto-alinhada com Si-poli. (a) A região de sobreposição (L) responsável pela capacitância parasitária é muito maior (b) no transistor de Al do que no de Si-poli (TEIXERA, 2001).

Desvantagens do Si-poli:

1. O Si-poli apresenta uma alta resistividade comparada ao Al, mesmo estando altamente dopado (KAMIS, 1998).
2. O Si-poli sobre óxidos finos são sensíveis à concentração de dopantes perto da interface Si-poli/SiO₂. Sob certas condições de polarização, ocorre o efeito de depleção do Si-poli, degradando a curva característica dos capacitores MOS e a transcondutância dos transistores (LU, 1989). Para minimizar o efeito de depleção do Si-poli, este pode ser substituído por silicetos ou intercalado com outros materiais (XUAN, 2003; SHIMADA, 1995, LU, 2000).

2.4.1 Comportamento elétrico do silício policristalino

Para entender o comportamento elétrico do filme de Si-poli quando dopado, principalmente quanto aos parâmetros como resistência de folha (R_{sh}) ou efeito de depleção deve-se, primeiramente, entender seu comportamento elétrico. O Si-poli se diferencia do Si monocristalino que tem uma dependência quase linear da resistividade (ρ) com relação à concentração de dopantes (LU, 1981; JOSHI, 1984). Observa-se que pequenas quantidades de dopante podem promover uma redução substancial da “ ρ ” do Si-poli. Da mesma forma, ao reduzir a concentração de dopantes, “ ρ ” aumenta de forma abrupta conforme apresenta o gráfico da resistividade em função da concentração de dopantes na figura 2.14 (SETO, 1975, MANERA, 2004).

Figura 2.14 - Variação da resistividade em relação à concentração de dopantes comparados com o tamanho de grão do Si-poli e com o Si monocristalino (SETO, 1975).

Seto (1975) explica esse comportamento. Este reporta que a região amorfa de contorno de grão possui um grande número de defeitos gerados por ligações químicas incompletas, capazes de aprisionar portadores. Além de reduzir o número de portadores livres para condução de corrente, a região amorfa se torna eletricamente carregada, criando uma barreira de potencial que dificulta a

condutividade do Si-poli. Os portadores aprisionados criam uma região de depleção que, dependendo do tamanho do grão e quantidade de dopantes, pode abranger toda a região cristalina.

Por apresentar uma grande quantidade de ligações incompletas, as regiões amorfas localizadas nos contornos dos grãos aprisionam os dopantes em uma posição não substitucional na rede cristalina e, portanto, não contribuem para a formação de corrente elétrica. Reduzindo a porção amorfa (aumentando o tamanho médio dos grãos), a quantidade de átomos dopantes aprisionados nas regiões de contorno também diminui o que reflete na redução da resistividade do Si-poli.

Na figura 2.14, a queda abrupta na resistividade está relacionada com o aumento da concentração de portadores após saturar as ligações incompletas. Essa queda abrupta na resistividade para dopagens entre 10^{18} e 10^{19} cm^{-3} são cargas absorvidas na região de contorno do grão com espessura de alguns ângstrons, correspondente à espessura da região amorfa.

O movimento dos portadores que se deslocam sobre esta barreira (formada pelo acúmulo de dopantes ao longo da região amorfa) representa a maior parte da corrente formada. Isso foi confirmado em trabalhos com Si-poli hidrogenado por Zhou (1998). Seto também verificou experimentalmente a existência de portadores livres na região cristalina do material.

Observou-se também que a influência no tamanho do grão é mais visível na região de baixa dopagem, na faixa de 10^{16} cm^{-3} , onde a resistividade pode reduzir mais de uma ordem de grandeza. Para esta faixa de dopagem, quanto maior o tamanho dos grãos, maior é a área cristalina com comportamento próximo ao Si monocristalino (LU, 1980; JOSHI, 1984).

2.4.2 Efeito de depleção do silício policristalino

Durante o processo de dopagem do Si-poli e/ou processos de recozimento térmico, certas quantidades de boro advindo do Si-poli, pode adentrar no SiO₂ de porta, pelo efeito de segregação e, posteriormente, pode difundir para o Si. Para se evitar a penetração de impurezas no Si durante a fabricação de dispositivos MOS, as receitas de dopagem em geral são tais que a interface Si-poli /SiO₂ fica menos dopada (figura 2.15). Esta dopagem insuficiente e, por conseguinte, não uniforme ao longo da espessura do Si-poli pode, dependendo da tensão aplicada à porta (V_G), vir a depletar (LU, 1989).

Figura 2.15 - Representação esquemática da estrutura MOS com porta de silício policristalino indicando a região menos dopada junto ao SiO₂.

Pelo diagrama de faixas de energia, a depleção do Si-poli pode ser explicada como um divisor de tensão em série, conforme mostra o diagrama de bandas na figura 2.16. Pode se observar que a interface Si-poli/SiO₂ está depletada, enquanto a interface do canal (Si/SiO₂) já está invertida. Fazendo uma curto-circuitação, V_G pode ser escrito como (ARORA, 1995):

$$V_G = \psi_{Si\text{poli}} + V_{ox} + \psi_S + (\phi_{Si\text{poli}} - \phi_S) \quad (2.3)$$

$$\text{onde: } V_{ox} = -\frac{Q_S}{C_{ox}} - \frac{Q_{ss}}{C_{ox}}$$

(Q_S = densidade de carga no Si; Q_{ss} = densidade de cargas efetiva no óxido).

Figura 2.16 - Diagrama de faixas de energia de uma estrutura MOS onde pode-se observar a queda de potencial na superfície do Si-poli (Ψ_{Sipoli}) próximo à interface Si-poli /SiO₂.

Nota-se que, para concentrações de dopantes no Si-poli abaixo de $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, esta não pode mais ser tratada como uma superfície equipotencial, onde há uma região de depleção com um potencial igual a " Ψ_{Sipoli} " (HUANG, 1993; ARORA, 1995). Manipulando-se as equações 2.3 e 2.4, pode-se obter o efeito da depleção do Si-poli sobre a tensão de limiar (V_T). O " Ψ_{Sipoli} " pode ser obtido pela solução da equação de Poisson no Si-poli acoplada a equação de Laplace na região de SiO₂ de porta. Através da eq.(2.5), observa-se que, para concentrações de dopantes doadores no Si-poli (N_{poli}) maiores que $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, o efeito de depleção do Si-poli sobre " V_T " pode ser desprezado já que o termo " a_v " torna-se muito grande (> 50) (RIOS, 1994).

$$\psi_{\text{Sipoli}} = V_G - V_{FB} - \psi_s - a_v \cdot \sqrt{1 + \frac{2}{a_v} (V_G - V_{FB} - \psi_s - 1)} \quad (2.4)$$

onde:
$$a_v = \frac{q \cdot \epsilon_s \cdot \epsilon_o \cdot N_{\text{poli}}}{C_{ox}^2}$$

$$V_T = V_{FB} + 2\psi_s - \frac{Q_s}{C_{ox}} + \frac{1}{2a_v} \left(\frac{Q_s}{C_{ox}} \right)^2 \quad (2.5)$$

Pode ocorrer o efeito de depleção para dopagens acima de $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ se as receitas de deposição do Si-poli forem tais que promovam uma região mais amorfa que policristalina (TEIXEIRA, 2001). O excesso de nitrogênio também promove o efeito de depleção no Si-poli (HERDEN, 2001) já que o boro, por exemplo, é removido das ligações substitucionais sendo estas as responsáveis pelas características elétricas nos dispositivos semicondutores (TEIXEIRA, 2001).

O efeito do potencial “ $\Psi_{\text{Si-poli}}$ ” sobre a curva C-V consiste em produzir algumas anomalias que dificultam a extração de parâmetros importantes como espessura do óxido (t_{ox}), V_T , etc. Essas anomalias também promovem o deslocamento da tensão de faixa plana (V_{FB}), deslocamento de V_T (pela redução da carga invertida na superfície do Si) e na redução das cargas de inversão ou da corrente entre dreno e fonte (LU, 1989; LO, 1999). A região depletada do Si-poli pode ser encarada como uma região altamente resistiva sendo considerada como uma extensão do óxido de porta (LU, 1989).

2.4.3 Influência da depleção do silício policristalino na medida C-V

A figura 2.17 ilustra o perfil de um capacitor MOS com eletrodo de porta de metal onde no modelo equivalente de capacitâncias associadas à estrutura MOS se apresentam: “ C_S ” é a capacitância do Si e “ C_{ox} ” é a capacitância do óxido de porta. A capacitância total (C_T) é dada pela eq.(2.6).

Figura 2.17 - Modelo equivalente de capacitâncias para um capacitor MOS com porta de metal.

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_S} \quad (2.6)$$

onde:

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox} \cdot \epsilon_o}{t_{ox}} \quad (2.7)$$

$$C_s = \frac{\epsilon_s \cdot \epsilon_o}{W} \quad (2.8)$$

sendo “ ϵ_{ox} ” a constante dielétrica do óxido de silício, “ ϵ_{si} ” a constante dielétrica do silício, “ ϵ_o ” a permissividade do vácuo e “ W ” a largura da região depletada no silício.

Porém, quando se utiliza o filme de Si-poli como porta da estrutura MOS, conforme apresenta a figura 2.18, às vezes é necessário considerar uma capacitância adicional (C_{Sipoli}) devido à região de depleção do mesmo. Com isso a eq.(2.6) é modificada conforme apresenta a eq.(2.9).

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_s} + \frac{1}{C_{Sipoli}} \quad (2.9)$$

$$\text{onde } C_{Sipoli} = \frac{\epsilon_{Si}}{W_{Sipoli}} \quad (2.10)$$

sendo “ W_{Sipoli} ” a largura da região de depleção do Si-poli.

Figura 2.18 - Modelo equivalente de capacitâncias para um capacitor MOS com porta de Si-poli.

Dependendo da extensão da região de depleção do Si-poli, as distorções tornam-se evidentes, na forma de variações acentuadas nas curvas $C-V_{AF}$ e $C-V_{BF}$. Observa-se que na curva $C-V_{AF}$, na condição de inversão, pode ocorrer uma redução da capacitância total da associação em série da capacitância do óxido (C_{ox}) e da capacitância de depleção do Si com a capacitância do Si-poli ($C_{Si\text{poli}}$). (HABAS, 1990; CLERC, 2000), conforme apresenta a figura 2.19. Na curva $C-V_{BF}$, o efeito de depleção no Si-poli é claramente observado na região de inversão como indicado na figura 2.20, para diferentes valores de dopagem do Si-poli.

Figura 2.19 - Curva $C-V_{AF}$ de uma estrutura composta por Si-poli N^+ /SiO₂/Si, para alta e baixa dopagem e a presença ou não do efeito de depleção.

Figura 2.20 - Curvas $C-V_{BF}$ simuladas com a estrutura composta por Si-poli N^+ /SiO₂/Si, indicando o efeito de depleção em relação as diferentes concentrações de dopagem do Si-poli (RODRIGUES, 2006).

Devido à depleção do Si-poli, outros materiais vêm sendo pesquisados como eletrodo de porta de forma a eliminá-la. Alguns materiais também permitem reduzir a resistência de porta, como:

1. Siliceto de titânio (TiSi) e Siliceto de níquel (NiSi) possuem as mesmas características de um metal puro com alta condutividade (XUAN, 2003);
2. Nitreto de Tântalo – Seu processo de fabricação exige baixa temperatura a fim de se evitar uma reação do mesmo com isolante (SHIMADA, 1995);
3. Molibdênio (Mo) – Sua diferença de função trabalho depende das condições de deposição, recozimento e do dielétrico de porta (LU, 2000);

4. Silício germânio policristalino (SiGe-poli) – segrega menos boro e possui uma resistividade menor que o Si-poli (MANERA, 2004).

2.4.4 Extração de parâmetros das curvas C-V_{AF} sob efeito de depleção no Si-poli.

Para obter o perfil de potencial ao longo do Si-poli, é necessário conhecer o perfil de concentração do dopante ao longo do filme. Essa variação origina um campo elétrico (E) o qual pode ser representado pela eq.(2.11) (CHOI, 2002).

$$E(x) = \frac{KT}{q} \cdot \frac{1}{N_{A(x)}} \cdot \frac{dN_{A(x)}}{dx} \quad (2.11)$$

onde $(KT/q) = 25,9 \text{ mV}$ ($T = 300 \text{ K}$), $N_{A(x)}$ é a dopagem ao longo do Si-poli e “x” é a posição ao longo do filme.

A equação 2.11 apresenta “ E ” em função da dopagem no Si-poli devida à variação no perfil de dopante tipo p, obtida por processo de difusão térmica ou implantação iônica que promovem perfis não uniformes próximos à interface com SiO_2 , figura 2.21. Observe que quanto maior for a variação na dopagem ao longo do Si-poli maiores serão os valores de “ E ”. Integrando a eq.(2.11) ao longo de toda a espessura, é possível obter a queda de potencial dentro do Si-poli ($\Psi_{\text{Si-poli}}$), que será tanto maior quanto maior for a variação da dopagem ao longo do mesmo, conforme eq.(2.12) (CHOI, 2002).

$$\Psi_{\text{Si-poli}} = \frac{KT}{q} \cdot \ln \frac{N_{A1}}{N_{A2}} \quad (2.12)$$

onde N_{A1} e N_{A2} são os extremos de dopagem ao longo do Si-poli (veja figura 2.22)

Figura 2.21 - Perfil desuniforme de distribuição de dopantes no Si-poli. Campo elétrico gerado e região de depleção de portadores junto à interface com o óxido (CHOI, 2002).

Fazendo um raciocínio análogo ao que acontece em diodos, mesmo que não seja aplicado nenhum potencial externo, haverá uma queda de potencial igual à “ $\Psi_{\text{Si-poli}}$ ”, que no caso do Si-poli é unicamente devido ao gradiente de dopantes de uma mesma impureza. Portanto, ao se aplicar uma tensão “ V_G ” na estrutura MOS deve ser subtraído o valor “ $\Psi_{\text{Si-poli}}$ ” para determinar o valor real da queda de tensão no SiO_2 e demais polarizações para as condições de depleção, banda plana e acumulação (TOQUETTI, 2005).

2.5 Obtenção de oxinitreto de silício

O diagrama de fases apresentado na figura 2.22 parece revelar que as fases SiO_2 e Si_3N_4 nunca coexistem (supondo condições de equilíbrio termodinâmico) e que a única forma estável termodinamicamente é a formação $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (WONG, 2006; GUSEV, 1999). No entanto, na prática obtém-se SiO_xN_y em uma ampla faixa de temperatura na presença de N_2 e O_2 . Para explicar as observações experimentais da incorporação de nitrogênio no SiO_2 pode-se recorrer a duas propostas (GREEN, 1998; GUSEV, 1999; WU, 1999):

a. aprisionamento cinético. Sabe-se que junto às interfaces Si-poli/ SiO_2 e SiO_2 /Si há ligações incompletas, tensionadas e sem ordem atômica local, onde o nitrogênio satura essas ligações Si-O não estequiométricas. Constata-se que a incorporação de nitrogênio na interface Si-poli/ SiO_xN_y pode chegar a 15% at e na interface SiO_2 a 5% at, usando óxido nitroso (N_2O) ou amônia (NH_3)_g dependendo das limitações termodinâmicas impostas pelo processo.

b. contribuições de energia livre não compreendidas que ocasiona a redução da tensão na interface SiO_2 /Si com a adição de nitrogênio.

Por outro lado, altas concentrações de nitrogênio no dielétrico de porta, podem induzir cargas fixas no dielétrico, diminuir a barreira de potencial na interface com o Si (em relação ao SiO_2) e, quando incorporado por processamento térmico, tende a segregar para o Si degradando a mobilidade dos portadores de carga. De fato, as propriedades dos filmes de SiO_xN_y dependem da quantidade e da distribuição de nitrogênio (BUCHANAN, 1999; WU, 1999; HERDEN, 2001).

Figura 2.22 - Diagrama de fases do sistema Si-N-O (GUSEV, 1999).

Filmes de SiO_xN_y podem ser obtidos através diversas técnicas: *RTP* (*Rapid Thermal Processing*) e *CVD* (*Chemical Vapor Deposition*), utilizando óxido nítrico (NO), N_2 e gás amônia (NH_3) e Implantação iônica (I/I_0) de íons de nitrogênio (LUCOVSKY, 1987; CEILER, 1995; HATTANGADY, 1996; GUSEV, 1999; HERDEN, 2001)

As melhores técnicas que permitem obter interfaces Si-poli/ SiO_xN_y e SiO_xN_y /Si de alta qualidade são o RTP e a I/I_0 . Os melhores resultados em termos de propriedades elétricas para dispositivos MOS são encontrados quando se utiliza a I/I_0 já que permite um controle preciso da incorporação de nitrogênio ao longo da estrutura MOS. A técnica RTP se aproxima da I/I_0 quando utiliza incorporação de nitrogênio em superfícies de Si já oxidadas (DOMÍNGUEZ, 1999).

Tem sido reportado para óxidos de 2 nm implantados com nitrogênio atômico (N^+), uma corrente de fuga menor em até três ordens de grandeza com relação ao óxido de silício puro com a mesma espessura (ONO, 1999). Há diversas modalidades de formação de SiO_xN_y utilizando a I/I_0 de nitrogênio. Há publicações que relatam a I/I_0 através do SiO_2 sacrificial seguida de dissolução

química do filme e oxidação térmica do substrato modificado (SOLEIMANI, 1995; LIN, 1996).

Também existe a I/I_0 de nitrogênio na superfície do Si com energia próxima a 20 eV seguida de oxidação térmica (BAUMVOL, 1998). As implantações de nitrogênio em menor energia, tipicamente abaixo de 50 eV, promovem mínimas modificações superficiais e danos à interface SiO_2/Si . Porém, carecem de um melhor entendimento quanto à:

a. descrição teórica do transporte de íons na matéria em regime de baixa energia. Para energias abaixo de 100 eV as simulações SRIM (com base no método de Monte - Carlo) apresentam incorporações superficiais menores em relação aos dados experimentais para implantações de N^+ em SiO_2 (KRAFT, 1997);

b. mudança da composição ao longo da formação do filme de SiO_xN_y de modo a necessitar de simulações com métodos da química quântica (KRAFT, 1997).

Do processo de I/I_0 (Implantação Iônica), tem-se (MANERA, 2004):

a) Pureza. Como todo o processo é realizado a vácuo ($\sim 10^{-6}$ torr) a concentração de impurezas na câmara de processo situa-se na faixa de p.p.b. Como os íons são selecionados por um espectrômetro de massa, a pureza das espécies iônicas é assegurada o que possibilita obter filmes com diferentes estequiometrias;

b) Controle: A energia do feixe de íons é controlada pela tensão e, a dose, ou a concentração de íons por cm^2 , pela corrente, significando um preciso controle da profundidade e do perfil;

c) Temperatura: A inserção de outros compostos que por ventura permaneçam adsorvidos na câmara de processo são minimizados, já que todo o processo é realizado à temperatura ambiente;

Figura 2.23 - Detalhes do Implantador Iônico GA4204 utilizado neste trabalho.

A figura 2.23 apresenta um desenho esquemático de um Implantador Iônico que é constituído por uma fonte de íons, um sistema de aceleração e focalização dos feixes, um sistema de varredura (responsável pela distribuição uniforme do implante no alvo), uma fonte de alta tensão e um sistema de vácuo.

A partir de compostos na fase sólida ou gasosa (que contenha a espécie química a ser implantada) pode-se gerar o plasma no catodo quente. O feixe gerado será selecionado pela sua carga e massa específica, não havendo necessidade de utilização de compostos com alto grau de pureza. Com uma descarga de 20 keV (estabelecida pela fonte de alta tensão) e com o auxílio de um eletroímã (90°) os íons retirados da descarga são selecionados formando um feixe de íons que será acelerado por um campo elétrico (através de uma ddp entre 0-180 keV) sendo focalizado sobre a amostra com o auxílio de lentes eletrostática.

O implantador iônico GA4204 (RANGEL, 1999) tem capacidade de processamento de até 200 lâminas de 3" por hora, tendo fluências ou doses na faixa 10^{15} a 10^{21} íons/cm². A energia de aceleração do feixe pode ser variada

entre alguns keV até 200 keV para espécies mono-ionizadas, tornando o implantador atrativo para um vasto campo de aplicações (RANGEL, 1999).

2.5.1 Implantação iônica de nitrogênio no sistema Si-poli/SiO₂/Si

A técnica de implantação iônica (I/I_0) ao longo da estrutura Si-poli/SiO₂/Si permite um controle preciso do nitrogênio incorporado em comparação às demais técnicas (WU, 1999; HERDEN, 2001).

É essencial para técnica de I/I_0 através do Si-poli manter “baixa” a concentração de nitrogênio na interface SiO₂/Si e uma “alta” concentração do mesmo na interface do Si-poli /SiO₂. Para esta modalidade, Herden (2001) reporta alta eficiência como barreira ao boro, porém constatou-se um alto valor da resistência de folha (R_{sh}) com valores maiores do que 800 ohm/ $\square$, figura 2.24. Além disso, notou-se o efeito de depleção do boro para todas as doses e receitas de RTP empregadas. No entanto, Herden (2001) obteve uma melhora significativa nos valores da densidade efetiva de carga no dielétrico (Q_{ss}) com valores próximos a $1.10^{10} \text{ cm}^{-2}$ já que o boro é barrado na interface Si-poli/SiO₂ minimizando sua presença no corpo do SiO₂.

Figura 2.24 - Resistência de folha para 150 nm de Si-poli com diferentes doses de nitrogênio com implantação superficial do mesmo (40 keV) seguido por diferentes processos de recozimento do boro por RTP (HERDEN, 2001).

Ao implantar nitrogênio próximo da interface Si/SiO₂ após a deposição do Si-poli obtém-se valores de R_{sh} semelhantes aos da estrutura MOS sem a presença de nitrogênio, isto é, valores próximos a 73 ohm/□ para 340 nm de Si-poli, que é um dos resultados positivos obtidos neste trabalho. Porém, como uma grande parte do nitrogênio está presente no óxido, isso pode resultar em uma variação substancial na tensão de banda plana (V_{FB}) (BAUER, 1998; HERDEN, 2001).

A figura 2.25 apresenta um diagrama esquemático da difusão de boro e as posições das barreiras SiO_xN_y formadas “restritamente” nas interfaces Si-poli/SiO₂ e SiO₂/Si (WU, 1999). Nos capacitores MOS sem nenhuma camada de SiO_xN_y formada (situação i) o boro oriundo do Si-poli altamente dopado difunde para dentro do SiO₂ seguindo para o Si, já que, o coeficiente de segregação do boro é menor que 1, ou seja, ele tende a ficar no óxido e este sendo ultrafino não oferece nenhuma barreira, de forma que o boro passa para o Si. Na situação (ii), a presença do filme de SiO_xN_y na interface Si/SiO₂ promove uma barreira para a difusão de boro, porém este fica acumulado no SiO₂,

aumentando Q_{ss} . Para esta situação, R_{sh} no Si-poli exibe valores baixos (~ 50 ohm/ $\square$) já que a população de boro é alta em toda a sua extensão. Já para a situação (iii) a difusão de boro é barrada pela presença de SiO_xN_y na interface Si-poli/ SiO_2 , resultando em baixos valores de Q_{ss} . Porém, R_{sh} do Si-poli é alta (> 400 ohm/ $\square$) ocasionando o efeito de depleção devido à alta concentração de nitrogênio que retira o boro das posições substitucionais. Observe que a posição estritamente nas interfaces é uma imposição teórica (visando facilitar o entendimento da eficiência das monocamadas de oxinitreto formada nas interfaces Si-poli/ SiO_2 e SiO_2 /Si), já que experimentalmente não há como evitar os espalhamentos do nitrogênio devido às variações de perfil (por exemplo, num processo de implantação iônica) ou dos processos de recozimento térmico.

Figura 2.25 - Representação esquemática da difusão de boro a partir do Si-poli P^+ ao longo da estrutura SiO_2 -Si. (i) estrutura Si-poli P^+ /SiO₂/Si sem a presença de nitrogênio, (ii) camada de SiO_xN_y na interface Si-SiO₂ e (iii) camada de SiO_xN_y na interface Si-poli/Si (WU, 1999).

O estudo da I/I_0 de nitrogênio através do Si-poli foi estudado por Bauer (1998). Inicialmente foram fabricados capacitores MOS com processo inicial de oxidação térmica seca seguida por deposição de Si-poli por LPCVD. Na sequência, foram realizados processos de implantação e RTP do nitrogênio, dopagem do Si-poli por I/I_0 de boro e fósforo, RTP do boro e metalização com Al. Finalmente, definiu-se a geometria dos capacitores por litografia e removeu-se o óxido da costa seguida pela metalização e sinterização.

Após a construção dos capacitores, o efeito da dose de nitrogênio foi estudado através de diversos parâmetros elétricos e físicos, como: carga para ruptura ou Q_{BD} (*Charge to breakdown*), característica corrente-tensão (I-V), medida de R_{sh} e perfilamento do nitrogênio por SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*).

Para a análise de Q_{BD} foram fabricados capacitores com porta de Si-poli (P^+ e N^+) os quais foram mantidos sob injeção de corrente de 80 mA/cm^2 . O gráfico de Weibull da figura 2.26 apresenta as distribuições de Q_{BD} em relação à taxa de falhas para esses capacitores com doses de I/I_0 de nitrogênio variando de $5 \cdot 10^{14}$ a $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e RTP realizado em 1030°C por 30 segundos. Os símbolos cheios indicam porta de Si-poli N^+ e os vazios, P^+ . Os símbolos conectados com linhas representam o tratamento RTP de 40 s e os sem linha, 20 s, todos na temperatura de 1050°C .

Figura 2.26 - Distribuições de Q_{BD} função de $\ln(-\ln(1-F))$ para capacitores com porta de Si-poli P^+ (símbolos vazios) recozidas por RTP a 40 s (símbolos conectados com linha) e a 20 s (símbolos não conectados por linha) e N^+ (símbolos cheios) (BAUER, 1998).

Num primeiro momento se esperaria um excelente resultado para a dose de $5 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$. Porém, pela figura 2.26 não é isso que é observado, mas sim, uma baixa qualidade (baixo valor de Q_{BD}) até para processo RTP de ativação de boro de 20 s, resultado esse que será explicado adiante. Doses baixas de nitrogênio, como $5 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^2$, tem baixo valor de Q_{BD} já que o boro não foi retido substancialmente pelo SiO_xN_y . Os melhores resultados são encontrados para a dose de $1 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ para tempos de recozimento do boro a 20 s,

aproximando-se dos resultados encontrados para capacitores MOS com porta de Si-poli N^+ . Os resultados são comparados com o Si-poli N^+ já que não há segregação de fósforo em direção ao SiO_2 já que o coeficiente de segregação do fósforo é maior que 1, ou seja, ele tende a ficar no Si-poli, confirma ilustra a figura 2.27 (PFIESTER, 1990). Note que a presença do boro no corpo do SiO_2 e na superfície do Si altera substancialmente com maior ou menor intensidade todos os parâmetros que dependam da dopagem, onde um deles a tensão de banda plana.

Figura 2.27: Comportamento da tensão de banda plana com a variação da espessura do óxido para portas Si-poli P^+ e Si-poli N^+ (PFIESTER, 1990).

Retornando a figura 2.26, observa-se que o aumento da dose de nitrogênio ($5 \cdot 10^{14} < \text{dose} < 5 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$) resulta em aumento de valor de Q_{BD} para processo de RTP de boro de 20 s. Porém, quando se aumenta o RTP do boro para 40 s, a degradação de Q_{BD} é substancial. Por outro lado, realizar processo RTP a 40 s pode reduzir R_{sh} pelo maior grau de ativação no Si-poli. Realizar RTP a 20 s aumenta a qualidade (altos valores de Q_{BD}) com a redução da dopagem e aumento do valor de R_{sh} substancialmente.

A concentração de nitrogênio ao longo das interfaces depende das receitas de RTP empregadas. Bauer (1998) estudou diversas receitas de RTP do nitrogênio para a dose que apresentou os melhores valores de Q_{BD} , que é a dose de $1 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. A figura 2.28 apresenta um gráfico de concentração de nitrogênio em relação à profundidade (trabalhado a partir de uma medida

SIMS) para diversos tempos e temperaturas de RTP. A concentração de nitrogênio a 1100 °C por 30 s é de $4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, resultou em larga degradação nas medidas elétricas. O ponto ótimo foi encontrado para temperaturas próximas a 900 °C por 30 minutos ou para RTP a 1000 °C por 30 s, onde a concentração máxima (de pico) de nitrogênio está em torno de $7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Figura 2.28 - Perfil do nitrogênio no SiO_2 para a dose de $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ com várias temperaturas e tempos de RTA (BAUER, 1998).

Um outro estudo dirigido por Herden (2001) em um processo de fabricação dos capacitores MOS semelhante ao de Bauer, apresentou a correlação do ponto ótimo da concentração de nitrogênio e de boro, onde a concentração de boro se aproxima das receitas de difusão estudadas neste trabalho. A melhor receita para o RTP do nitrogênio é a 1070 °C por 10 s para uma concentração de boro em torno de $1 \cdot 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$.

3. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E PERFILAMENTO

Neste capítulo, são descritos os procedimentos experimentais empregados nas caracterizações elétricas dos capacitores MOS com porta de Si-poli (P^+ e N^+) e no perfilamento do boro ao longo do Si-poli. Foram realizadas as medidas capacitância-tensão (C-V) em alta ($C-V_{AF}$) e baixa ($C-V_{BF}$) frequência e as medidas corrente-tensão (I-V). A partir das medidas C-V foram extraídos parâmetros elétricos típicos: “EOT”, “ N_A ” e “ V_{FB} ”, conforme descrito no Apêndice A, e o parâmetro “ D_{it} ” conforme procedimento reportado por (DECLERK, 1973). Através das medidas I-V, foi obtido o campo elétrico de ruptura (E_{BR}). Foram também realizadas medidas de resistência incremental do Si-poli nas mesmas amostras em que foram implementados os capacitores MOS com porta P^+ .

3.1 Medidas $C-V_{AF}$ e $C-V_{BF}$

Para obter a medida $C-V_{AF}$, à temperatura ambiente, deve-se determinar a capacitância diferencial. Para isto, deve-se aplicar à porta do capacitor uma tensão de rampa suficientemente lenta, ou pequenas variações em " V_G " e, sobreposta a esta tensão, um pequeno sinal alternado de frequência suficientemente alta.

Para minimizar erros de medidas como o efeito de depleção profunda (figura 3.1), nas curvas $C-V_{AF}$, é conveniente que, se façam medidas da inversão para a acumulação nos instantes iniciais da medida na presença de luz.

Utilizando os equipamentos HP4280 (1MHz) e o medidor HP4140 foram obtidas as curvas $C-V_{AF}$ e $C-V_{BF}$, respectivamente nos capacitores MOS com área de $300\text{ }\mu\text{m} \times 300\text{ }\mu\text{m}$ em cada uma das lâminas fabricadas, para as doses de 1.10^{13} , 1.10^{14} , 1.10^{15} e 5.10^{15} at/cm^2 de nitrogênio. Os parâmetros de entrada utilizados para as medidas $C-V_{AF}$ e $C-V_{BF}$ estão na tabela 3.1.

Os equipamentos HP4280 e HP4140 estão conectados a uma caixa fechada onde os experimentos podem ser realizados com ou sem a presença de luz. Trata-se de uma caixa de paredes escuras e um suporte de lâminas com movimento "xy", permitindo assim o posicionamento da amostra. A lâmina fica presa por vácuo num suporte conhecido como "*chuck*". Através de um microscópio óptico foi feito o posicionamento das agulhas (ponta de prova) que, por sua vez, fazem o contato elétrico com os dispositivos da superfície da lâmina. Os equipamentos são comandados por um computador PC para aquisição automática de dados no laboratório (LSI/PSI/EPUSP). Assim, é possível acompanhar a extração dos pontos de capacitância através de um gráfico em função da tensão aplicada à porta já subtraída das capacitâncias parasitárias.

Figura 3.1 – Ilustração de uma curva $C-V_{AF}$ normalizada onde se apresenta o efeito de depleção profunda.

Tabela 3.1 - Principais parâmetros utilizados nas medidas $C-V_{AF}$ e $C-V_{BF}$

Tensão inicial	3 V
Tensão final	-3 V
Passo	0,1 V/s

3.2 Medidas I-V

As medidas corrente–tensão (I-V) foram levantadas no equipamento HP4140 com a ajuda do mesmo aparato das medidas C-V que permite o controle de posicionamento e luminosidade na amostra. A figura 3.2 apresenta um exemplo de curva típica de corrente versus tensão. O critério utilizado para a determinação da tensão de ruptura é a ocorrência de um salto no nível de corrente. A figura 3.3 apresenta o diagrama elétrico esquemático da montagem para a extração das curvas I-V.

Figura 3.2 - Exemplo de uma curva experimental característica I-V para capacitores com espessura média do óxido de porta de 2,8 nm.

Figura 3.3 - Diagrama elétrico esquemático da montagem para a extração das curvas I-V.

Destaca-se na curva típica da figura 3.2 que o patamar de corrente a baixas tensões corresponde a uma corrente de deslocamento. Por fim, nota-se que antes de atingir o patamar de 10^{-2} (A), a corrente apresenta um ligeiro salto constituindo a tensão de ruptura da rigidez dielétrica do capacitor (V_{BD}).

Os experimentos com a rampa de tensão permitiram determinar os campos de ruptura. As medidas foram realizadas com os capacitores em acumulação ou em inversão, na ausência de luz e com inclinação da rampa de tensão de 0,1 V/s. As medidas sempre partiram do zero, indo até a tensão aonde ocorresse à ruptura da rigidez dielétrica do capacitor.

Desse modo, tendo uma espessura de 20 nm de SiO_2 pode-se definir o campo intrínseco externo de aproximadamente 11 MV/cm. O campo elétrico local a que uma dada molécula típica dentro do óxido estaria sujeita é de 22 MV/cm (NOGUEIRA, 2003).

Este campo local de 22 MV/cm pode ser entendido como aquele que está associada ao limite de deformação eletrônica das moléculas típicas do óxido. À medida que a espessura do óxido decresce, a constante dielétrica “ ϵ ” pode deixar de ser característica. Desta forma, para um campo local intrínseco em torno de 20 MV/cm resulta em campo externo de ruptura maior.

Assim, a tendência do campo externo de ruptura aumentar com a redução da espessura do óxido fica compreensível. Segundo Harari (1997), o campo externo pode chegar a valores tão alto quanto 28 MV/cm e que, por sua vez, está próximo do valor de 22 MV/cm. Portanto, é muito provável que o campo realmente “intrínseco” é o “campo local” cujo valor pode situar-se em torno dos 22 MV/cm. À medida que a espessura diminui, o campo externo de ruptura parece tender para o campo local.

Harari (1997) observou campos de ruptura da ordem de 28 MV/cm para óxidos de aproximadamente 3 nm, muito acima dos 13 MV/cm (valor intrínseco segundo a literatura para óxidos mais espessos). Outro fato observado por Harari foi o elevado valor da densidade de corrente (J) para capacitores com óxido fino, algo próximo a 50 A/cm^2 , já para polarizações de porta igual a 1 V. Neste trabalho constatou-se um valor médio baixo de $1,5 \text{ A/cm}^2$ para uma polarização de porta crítica de 5 V.

Apte (1993) reporta que os danos físicos no dielétrico, que promovem a ruptura do óxido, dependem do sentido da polarização na medida I-V. Foi observado que os danos físicos na interface SiO_2/Si são maiores quando se realiza injeção de cargas pela porta do capacitor MOS, ou seja, quando se polariza o capacitor MOS, com substrato tipo p, na situação de acumulação. A interface SiO_2/Si se caracteriza por ser uma interface mais frágil devido à existência de ligações pendentes, contaminantes, etc., propiciando uma densidade maior de danos acelerando o processo de ruptura do mesmo.

A injeção de cargas pelo substrato do capacitor MOS, ou seja, quando se polariza o capacitor MOS, com substrato tipo p, na situação de inversão o valor de “ D_{it} ” tende a ser menor e o valor de “ E_{BR} ” maior (APTE, 1993). Apesar das granulações do Si-poli e da rugosidade da interface Si-poli/ SiO_2 ser maior do que na interface SiO_2/Si , a interface Si-poli/ SiO_2 costuma se apresentar mais resistente e com maiores valores de “ E_{BR} ” (APTE, 1993).

O valor de “ E_{BR} ” foi obtido no presente trabalho através da seguinte equação (NOGUEIRA, 2003):

O valor de E_{BR} foi tomado pela seguinte equação:

$$E_{BR} = \frac{|V_{BR}| - |R_S \cdot I_{BR}| - |V_{FB}|}{t_{ox}} \quad (3.1)$$

Os parâmetros “ I_{BR} ” e “ V_{BR} ” são coletados da curva I-V conforme apresentado na figura 3.2. Os parâmetros “ V_{FB} ” e “ t_{ox} ” (~ EOT) foram obtidos a partir das curvas C- V_{AF} (veja Apêndice A).

3.3 Técnicas de perfilamento

Para obter o perfil de boro ao longo do Si-poli optamos pelo método da resistência de folha incremental. Os métodos a seguir (que não constituem a totalidade) são aqueles que permitem a determinação do perfil de portadores no substrato, através das técnicas destrutivas ou não. Basicamente podemos distinguir os seguintes grupos:

1. Técnicas incrementais conjugadas a uma das seguintes medidas:
  - a. Resistência de folha (R_{sh});
  - b. Resistência de espraçamento (R_{sp});
  - c. Efeito Hall;
2. Técnicas de capacitância diferencial:
  - a) Curva C-V numa junção abrupta;
  - b) Medida de característica C-V pulsada
3. Métodos radioquímicos;
4. Absorção por portadores livres pela técnica de ressonância por plasma.

Além dos grupos citados, é importante destacar as técnicas de RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*), AES (*Auger Electron Spectroscopy*) e SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*), entre outras. A técnica SIMS é semi-quantitativa e permite obter o perfil total de impurezas, devendo ser utilizada conjuntamente com um método elétrico para se determinar às partes eletricamente ativas, enquanto a técnica RBS se mostra útil para medir a distribuição de elementos pesados (como o arsênio, platina, etc...) no Si, não servindo, entretanto, para a medida de perfis de boro ou fósforo (BRAGA, 1990).

3.3.1 Medida de resistência de folha incremental

A escolha desta técnica se refere ao fato de não requerer aparelhagem especial, podendo ser implementada com os equipamentos comumente encontrados em laboratórios de microeletrônica.

Neste método utilizamos uma combinação de duas etapas de processo: a remoção uniforme e sucessiva de finas camadas de Si-poli, desde a sua superfície até a profundidade desejada, conjugada com as medidas de resistência de folha (R_{sh}) entre cada etapa de remoção, caracterizando o método como destrutivo. A medida de " R_{sh} " é realizada pelo método de quatro pontas e a remoção das camadas de Si-poli é feita por remoção química na temperatura ambiente.

A exatidão do perfil de impurezas vai depender, basicamente, da posição da medida de " R_{sh} " na amostra e da uniforme remoção dos incrementos mensuráveis de Si-poli a partir da superfície. A solução BHF, também chamado de BOE (*Buffered Oxide Etch*) foi utilizada para corroer o Si-poli. Esta também é utilizada para corroer SiO_2 (óxido de silício) e Si_3N_4 (nitreto de silício). Agentes renovadores são adicionados à solução de BHF para manter a taxa de corrosão constante como, por exemplo, NH_4F (fluoreto de amônia). Por isso o nome "*buffered HF*". Quando se aumenta a concentração de NH_4F remove-se o filme de Si-poli em taxas maiores (PLUMMER, 2000).

O equipamento conhecido como quatro pontas (*Four Point Probe*) possibilita a medida da " R_{sh} ", da resistividade (ρ) e do tipo de dopante inserido (p ou n) sob a superfície da lâmina. A medida é obtida por um conjunto de quatro pontas alinhada na qual se aplica corrente pelas duas pontas externas e mede-se a diferença de potencial pelas duas pontas internas sob a superfície de um filme homogêneo, sempre exercendo uma pressão por uma força externa, conforme figura 3.4. A medida é simples, visto que não necessita de calibração prévia,

não é destrutiva e mede qualquer superfície sem nenhum tratamento da mesma.

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t_{poli}} \quad (3.2)$$

onde “ ρ ” é a resistividade do filme (no caso, Si-poli) e “ t_{poli} ” é a espessura do Si-poli.

$$\rho = \frac{1}{q \cdot \mu_p \cdot N_{poli}} \quad (3.3)$$

Figura 3.4 - Representação geométrica no método de medida de quatro pontas.

3.3.1.1 Metodologia para o perfilamento do boro no Si-poli

Antes de fazer o perfilamento do boro no Si-poli, foi realizado a calibração entre tempo de corrosão e a altura do degrau formado. A partir de uma lâmina com Si-poli com 3 polegadas e orientação $\langle 100 \rangle$, foi clivada em diferentes formatos geométricos para a identificação dos cacos. Após a clivagem, foi realizado um enxágüe de 3 minutos seguido em um “dip” de HF (na proporção 1 HF/10 H₂O) até que os cacos saíssem secos (~100 s).

Na seqüência, os cacos foram transferidos para a capela de eletrodeposição onde a metade dos cacos foi pintada com Apiezon®. Após duas rodadas na seqüência de pintar e secar por dez minutos, os cacos foram submetidos a uma solução DLV (6 NH₄F/1HF) em que cada caco permaneceu nessa solução nos seguintes tempos: 5, 10, 20 e 40 minutos. Após a completa retirada do Apiezon®, seguiram-se às etapas de litografia, com a permanência dos cacos na acetona previamente aquecida por 10 minutos seguida por secagem em IPA por 10 minutos. Posteriormente, por se observar algumas manchas, alguns cacos foram submetidos à receita de limpeza química na seguinte ordem:

- a) enxágüe inicial em água DI por 3 minutos;
- b) 10 minutos de imersão na solução piranha;
- c) enxágüe em água DI por 3 minutos;
- d) Dip final na solução 1 HF/10 H₂O;

Para a medida de degrau foi promovida uma varredura em toda a superfície dos mesmos já que qualquer marcação era removida após os processos de limpeza química dos mesmos. Nas medidas dos degraus, utilizou-se o perfilômetro DEKTAK 3030 onde os resultados são apresentados na figura 3.5, onde são correlacionados o tempo de corrosão e a altura do degrau formado.

Figura 3.5 - Correlação entre tempo de corrosão e altura do degrau formado no Si-poli.

Tendo o valor inicial da “ R_{sh} ” na superfície do Si-poli com a correspondente espessura corroída pode-se determinar a carga ponto a ponto, conforme as eq.(3.4) e eq.(3.5).

$$N(x_i) = \frac{(\sigma_x)_i}{q \cdot \mu_i \cdot x_i} \quad (3.4)$$

$$\mu = \frac{\mu_{\max} - \mu_{\min}}{1 + \frac{N(x_i)}{N_{ref}}} + \mu_{\min} \quad (3.5)$$

onde:

$N(x_i)$	concentrações de portadores ao longo da espessura a ser removida;
σ_x	é a condutância de folha ao longo da camada removida;
μ	mobilidade média dos portadores.

Com isso, é possível obter o gráfico que relaciona a carga inserida com a profundidade. Sendo reservado um quarto das lâminas aonde foram fabricados os capacitores MOS, foram feitos os seguintes procedimentos:

- a) Clivar as lâminas e retirar um quarto aonde não foram feitos os capacitores;
- b) Remover o Alumínio na solução contendo 420 ml H_3PO_4 / 50 ml H_2O / 30 ml HNO_3 ;
- c) Enxaguar os cacos em água DI por 10 min;
- d) Preparo da solução Tampão: 6 NH_4F / 1 HF ;
- e) Medida da Resistência de folha na frente do Si-poli.

Para cada uma das doses foram feitas dez medidas para cada camada removida, aonde foi adotado um tempo de 20 min de corrosão na solução tampão que corresponde a $(42,2 \pm 1,3)$ nm de Si-poli removido, totalizando oito pontos de corrosão. As medidas para cada ponto de corrosão adotado são apresentadas na tabela 5.2, capítulo 5.

4. FABRICAÇÃO DOS CAPACITORES MOS

Este capítulo será dividido em três partes. Na primeira parte são apresentados os procedimentos experimentais empregados na fabricação dos capacitores MOS formados pela estrutura Si-poli/SiO₂/Si. Na sequência, os procedimentos para a fabricação dos capacitores MOS com porta de Si-poli dopada com boro (Si-poli P⁺) serão detalhados. A terceira parte será constituída pelas etapas de fabricação dos capacitores MOS com porta de Si-poli dopada com fósforo (Si-poli N⁺).

Na primeira parte são detalhados os processos de limpeza química inicial RCA, oxidação térmica do Si, deposição de Si-poli e medidas no elipsômetro e no perfilômetro para a obtenção das espessuras dos filmes de SiO₂ e Si-poli. Na sequência, foram realizados testes de difusão, utilizando *SOG (Spin-On-Glass)* de boro em quatro temperaturas (950, 1000, 1050 e 1100 °C) a fim de avaliar o quanto de boro se difundiu para a superfície do Si. Foram realizadas medidas de resistência de folha (R_{sh}) na superfície do Si-poli e na superfície do Si após a remoção do Si-poli, por plasma e a remoção do SiO₂ por dip em solução de 1 HF/10 H₂O.

Na segunda parte são abordadas as etapas subseqüentes da fabricação dos capacitores MOS com porta de Si-poli P⁺ onde são discutidos:

1. Simulação SRIM (*Stopping and Range of Ion in Matter*) para a obtenção da energia de implantação iônica (I/I_0) de nitrogênio;
2. Realização da limpeza química RCA para a etapa de I/I_0 com nitrogênio iônico (N^+);
3. Realização da limpeza química RCA para a etapa de recozimento térmico rápido (RTP) do nitrogênio;
4. Testes de difusão utilizando SOG de boro a fim de avaliar sua concentração ao longo da estrutura Si-poli/SiO₂/Si implantada com nitrogênio;
5. Definição da geometria dos capacitores MOS.

Na terceira parte mencionam-se as etapas de fabricação dos capacitores MOS com porta de Si-poli N^+ com a determinação da receita de difusão, após a aplicação do SOG de fósforo e a definição da geometria dos capacitores MOS.

4.1 Obtenção da estrutura Si-poli/SiO₂/Si

A figura 4.1 apresenta as etapas iniciais empregadas na fabricação dos capacitores MOS. Foram utilizadas lâminas de Si de 3 polegadas, com orientação cristalográfica <100> tipo p e com resistividade entre 1 e 10 ohm.cm.

Figura 4.1 - Etapas iniciais da fabricação dos capacitores MOS.

4.1.1 Limpeza química

Para iniciar a fabricação dos capacitores MOS, um conjunto de 16 lâminas foram limpas com a seguinte receita:

- a) Enxágüe das lâminas em água DI (deionizada) por 5 minutos;
- b) Imersão em solução fervente de $0,25 \text{ NH}_4\text{OH}$ (35%)/ $1 \text{ H}_2\text{O}_2$ (30%)/ $4 \text{ H}_2\text{O}$ por 13 minutos;
- c) Enxágüe em água DI por 5 minutos;
- d) Imersão em solução fervente de 1 HCl (36,5%)/ $4 \text{ H}_2\text{O}$ por 13 minutos;
- e) Enxágüe das lâminas em água DI por 5 minutos;
- f) Imersão em solução de 1 HF (49%)/ $40 \text{ H}_2\text{O}$ por 90 segundos a temperatura ambiente;
- g) Enxágüe das lâminas em água DI por 5 minutos.

No preparo das soluções $0,25 \text{ NH}_4\text{OH}/1 \text{ H}_2\text{O}_2/4 \text{ H}_2\text{O}$ e $1 \text{ HF}/40 \text{ H}_2\text{O}$ utilizou-se o método da diluição, objetivando uma maior precisão nas proporções empregadas. A solução de $0,25 \text{ NH}_4\text{OH}/1 \text{ H}_2\text{O}_2/4 \text{ H}_2\text{O}$ foi preparada do seguinte modo: primeiramente colocou-se 400 ml de água (DI) e 100 ml de NH_4OH , obtendo assim uma concentração de 4:1, respectivamente. Em seguida, descartou-se 250 ml desta solução. Em seguida, acrescentou-se mais 200 ml de água DI, indo até a marca de 450 ml no béquer. Nesta situação, a concentração é de $4 \text{ H}_2\text{O}/0,5 \text{ NH}_4\text{OH}$. Descartou-se então 225 ml desta solução e em seguida preencheu-se com mais 200 ml de água DI, até a marca de aproximadamente 425 ml. Nesta situação, a concentração da solução é de $4 \text{ H}_2\text{O}/0,25 \text{ NH}_4\text{OH}$. A solução completa da RCA 1 ($0,25 \text{ NH}_4\text{OH}/1 \text{ H}_2\text{O}_2/4 \text{ H}_2\text{O}$) é obtida ao acrescentar mais 100 ml de H_2O_2 , indo até a marca dos 525 ml.

A escolha da proporção $0,25 \text{ NH}_4\text{OH}/1 \text{ H}_2\text{O}_2/4 \text{ H}_2\text{O}$ resulta em uma superfície menos rugosa (LEI, 1998; IMAI, 1998). Superfícies mais planas implicam em menor corrente de fuga através do dielétrico, menor concentração de armadilhas próxima à superfície do Si e um alto valor do campo elétrico de

ruptura (E_{BR}). Essas melhoras ocorrem devido à menor proporção da relação NH_4OH/H_2O_2 , (MEURIS, 1992) e na eliminação do H_2O_2 da etapa RCA 2 conforme reporta (MERTENS, 1999). Ambas as modificações não perdem em eficiência de remoção dos contaminantes ao longo da superfície do Si.

4.1.2 Oxidação térmica do Si

Após a etapa de limpeza química, foi realizada a etapa de oxidação térmica das lâminas de Si no forno da *Minibrute 80 fabricado pela Thermco Systems*. Inicialmente, foi realizado um processo de oxidação em uma lâmina de Si tipo p (LS), com parâmetros iguais aos que foram usados para a oxidação das 16 lâminas processadas. Os objetivos desse processo em uma única lâmina foram:

1. aferir a espessura do SiO_2 , já que o equipamento empregado na medida da espessura (elipsômetro) se situa fora da sala limpa. Além disso, a espessura obtida nessa etapa inicial é mais confiável já que a obtenção da espessura quando se tem outra camada sobreposta ao SiO_2 ou quaisquer composições de nitrogênio mascara a medida. Somando-se a esses inconvenientes, na medida de espessura por métodos elétricos deve ser levado em conta o efeito quântico e, a possível depleção do Si-poli, em óxidos de porta ultrafinos.
2. detectar uma possível redução dos contaminantes, como metais e íons alcalinos, nos processos de limpeza (nos béqueres) e no tubo do forno de oxidação;
3. fazer teste da simulação da energia de I/I_0 do nitrogênio, onde o valor da espessura do SiO_2 entra no cálculo da energia.

A lâmina LS foi limpa, com a mesma receita, um dia antes da limpeza das 16 lâminas. Na seqüência, objetivando uma espessura do óxido de silício

(SiO₂) de 2 nm, realizou-se o processo de oxidação que resultasse em excelentes propriedades físico-químicas (NOGUEIRA, 2003), ou seja, realizar a oxidação térmica do Si em ambiente de O₂ seco à 800 °C durante 10 minutos num fluxo de 1,5 l/min de O₂ mais um fluxo de 2 l/min de nitrogênio (N₂) mais 10% de H₂. Após este processo, foi realizado um recozimento da lâmina LS em ambiente de N₂ durante 10 minutos.

A lâmina LS foi introduzida no forno com a face polida voltada para a entrada das espécies oxidantes, através de um carregador de quartzo após a estabilização da temperatura a 800 °C. A introdução da lâmina foi lenta e gradual, durante cinco minutos, até alcançar a região central. Esse procedimento foi feito para evitar grandes gradientes de temperatura os quais poderiam causar choque térmico na lâmina e empenamento da mesma.

As medidas elipsométricas foram realizadas para a determinação da espessura dos filmes formados. Utilizou-se o equipamento Rudolph, modelo Auto-EL NIR 3 (RUDOLPH, 1989), que utiliza uma fonte de laser He-Ne de comprimento de onda (λ) = 405,0 ou 632,8 nm e de ângulo de incidência = 70°. Este elipsômetro permite determinar a espessura e o índice de refração (n) dos filmes obtidos. Para verificar a calibração do equipamento, mediu-se uma lâmina de Si padrão recoberta com SiO₂ de 144,2 nm. O valor de “ n ” convergia para todas as medidas realizadas, ou seja, realizava-se a medida de espessura óptica do óxido (t_{ox}) informando como parâmetro de entrada “ n ” = 1,462 que, posteriormente, o equipamento fornecia o mesmo “ n ” informado. Observe que, esse valor denota um óxido de silício estequiométrico (GREEN, 2001).

Após a medida de t_{ox} em várias regiões da lâmina LS de teste, constatou-se uma espessura média de 2,6 nm. Mais tarde, realizou-se o processo de oxidação térmica das 16 lâminas da mesma forma e com os mesmos parâmetros utilizados na lâmina LS. Em seguida, as lâminas foram mantidas próximas à entrada do forno de oxidação, numa vazão de 0,5 l/min de N₂, até o dia seguinte, para a etapa posterior de deposição do Si-poli.

4.1.3 Deposição de Si-poli

Após a passivação do filme de SiO_2 (por 10 min em ambiente de 2l/min de N_2), foi realizada a deposição de Si-poli (material de porta do transistor) no reator *LPCVD* (*Thermo System* MB-80). Tal processo foi realizado a 630 °C durante 30 minutos em ambiente composto de SiH_4 (49,5 sccm) + N_2 (280 sccm) numa pressão de 600 mtorr, objetivando uma espessura de 250 nm. Esse processo foi realizado em duas etapas, onde cada etapa continha oito lâminas.

Para a medida de espessura do Si-poli, uma lâmina com a estrutura Si-poli/ SiO_2 /Si foi dividida em duas partes, para que, posteriormente, fossem destinadas à medida de espessura no perfilômetro e no elipsômetro, respectivamente. Em uma das partes foi definido um degrau. Na lâmina destinada a perfilometria, em sua metade foi aplicado o *Apiezon*®, através de um pincel. Após *Apiezon* seco, o Si-poli foi removido através da solução de 1 DLV/50 HNO_3 /20 H_2O por 70 s. O *Apiezon*® foi removido através da solução de tricloro-etileno em duas placas de petri. A solução de corrosão do Si-poli foi preparada pelo método de diluição, semelhante ao utilizado nas limpezas das lâminas com a receita RCA, item 4.1.

A medida perfilométrica foi realizada no perfilômetro *DEKTAK* 3030, disponível no LSI/EPUSP, que possui uma agulha de tungstênio de 100 μm que possibilita medir espessuras de 100 nm com resolução de 10 nm. Num primeiro momento, a lâmina foi limpa com jato de nitrogênio a fim de tirar qualquer particulado grosseiro sobre a superfície. Logo em seguida, foi posicionada na parte central do prato com o degrau perpendicular ao movimento da agulha (no mesmo plano espacial) visualizado através do *SPOT* luminoso. Das diversas medidas realizadas em diferentes regiões da metade da lâmina, a média e o desvio padrão das medidas realizadas foram de $(341 \pm 15) \text{ nm}$.

As medidas elipsométricas foram realizadas no equipamento Rudolph, modelo Auto-EL NIR 3 (RUDOLPH, 1989). Do mesmo modo em que foi medida a

espessura do SiO₂ na lâmina LS, foi feita a calibração do equipamento, onde se mediu uma lâmina padrão com estrutura SiO₂/Si, com SiO₂ de 309 nm, mais próxima da espessura obtida por perfilometria do Si-poli (~ 340 nm). O valor obtido da espessura foi de (321 ± 1) nm.

4.1.4 Difusão de boro ao longo da estrutura Si-poli/SiO₂/Si

Neste item foram realizados testes de difusão de boro nas temperaturas de 950, 1000, 1050 e 1100 °C por 30 min em uma lâmina de Si, clivada em quatro partes iguais, a fim de avaliar a concentração de boro ao longo da estrutura Si-poli/SiO₂/Si.

Primeiramente, realizou-se o processo de limpeza química utilizando a receita RCA padrão em uma lâmina contendo a estrutura Si-poli/SiO₂/Si. Após o enxágüe em água DI, por 3 minutos, foi realizado um “dip” em 1 HF/20 H₂O. Estando o forno na temperatura de trabalho, nas diferentes temperaturas de processo, as lâminas foram aquecidas a 200 °C por 5 min no *hot plate* para eliminação de umidade na superfície, onde em seguida, depositou-se o SOG (*Spin-On-Glass*) de boro em uma rotação de 3000 rpm por 10s. O SOG foi retirado da geladeira antes do procedimento de limpeza de modo a permitir a redução da viscosidade do mesmo. Após o *spin-on*, seguiu-se a cura do SOG a 200 °C por 30 min para eliminação do solvente. Em seguida, a lâmina foi clivada e os cacos foram colocados recozidos em um fluxo de 2 l/min de nitrogênio. As lâminas foram inseridas vagarosamente no forno num intervalo de 5 min até o centro das lâminas ou de acordo com a calibração para cada temperatura.

Os cacos com a estrutura Si-poli/SiO₂/Si na posição de patamar (ou de processo) ficaram em repouso por 20 min e foram retirados vagarosamente, por 5 minutos. Como não se conhece o “pacote” térmico na entrada e na saída,

computou-se os tempos de carregamento e descarregamento no tempo de difusão, de modo que, o tempo total de difusão foi de 30 min.

O SOG foi removido através de uma solução 300 H₂O/30 HF/10 HNO₃ durante 300 segundos. Na sequência, foram medidas a “R_{sh}”, conforme descrito em 3.3.1.1. Os resultados são apresentados no capítulo 5, na tabela 5.1.

4.2 FABRICAÇÃO DE CAPACITORES MOS COM Si-poli P⁺

Para a fabricação de capacitores MOS com porta de silício policristalino dopado com boro, foram feitos os seguintes procedimentos:

1. Simulação SRIM;
2. Implantação de nitrogênio;
3. Recozimento térmico do nitrogênio;
4. Dopagem do Si-poli através da aplicação de SOG de boro seguido por difusão térmica;
5. Definição da geometria dos capacitores

4.2.1 SIMULAÇÃO SRIM

Através dos dados de espessura do SiO₂ e do Si-poli, foram realizadas as simulações SRIM (*Stopping and Range of Ions Matter*). Nas simulações, aproximamos ao máximo o pico de concentração de nitrogênio na interface Si/SiO₂, conforme já discutido em 2.5, onde a eficiência de nitrogênio é mais apreciável na interface SiO₂/Si. Como se tem uma diferença entre as medidas de espessura do Si-poli pela perfilometria e por elipsometria (~ 20 nm), decidiu-se deixar o pico de N₂ um pouco antes da interface SiO₂/Si, conforme figura 4.2. A energia obtida foi de **110 keV**.

Figura 4.2 - Simulação SRIM para I/I_0 de nitrogênio (N^+) com energia de **110 keV**.

4.2.2 Dopagem do Si-poli.

Algumas etapas foram realizadas antes da dopagem do Si-poli, como: limpeza química, implantação iônica de nitrogênio e recozimento térmico do nitrogênio.

Antes da implantação iônica (I/I_0), quatro lâminas (do primeiro grupo de deposição do Si-poli) foram limpas com a receita RCA padrão, precedida por um enxágüe por 3 minutos em água DI e “dip” final em solução de 1 HF/20 H_2O . As lâminas foram acondicionadas no dessecador e encaminhadas ao CCS da UNICAMP onde as implantações iônicas foram realizadas.

A receita RCA empregada foi a seguinte:

- a) $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ na proporção de 1/1/5, 70-90 °C, 10-15 minutos (RCA 1);
- b) Enxágüe em água deionizada (DI);
- c) $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ na proporção de 1/1/5, 70-90 °C, 10-15 minutos (RCA 2);
- d) Enxágüe em água DI.

As implantações iônicas nas doses de 1.10^{13} , 1.10^{14} , 1.10^{15} e 5.10^{15} at.cm⁻² com energia de **110 keV** foram realizadas no implantador iônico Eaton GA4204, da UNICAMP. Após as implantações, foi feito o Recozimento Térmico Rápido (RTP) do nitrogênio para as quatro doses, tomando como base as características elétricas reportadas por Herden (2001).

Herden estudou receitas de RTP a 1070 °C por 10 s que são muito eficientes em termos de características elétricas, com concentração de nitrogênio em torno de 2.10^{20} at/cm³ a qual utilizamos neste trabalho.

A dopagem do Si-poli foi realizada por aplicação do SOG de boro seguido por difusão térmica a 1050 °C por 30 min, conforme será discutido no capítulo 5 na tabela 5.1. Os procedimentos realizados para a difusão do boro são idênticos aos reportados no item 4.1.4.

4.2.3 Concentração de boro na estrutura Si-poli P⁺/SiO₂/Si com nitrogênio

A fim de avaliar se houve boro difundido para a superfície do Si, realizou-se a corrosão do Si-poli, por plasma. A corrosão foi feita com gás SF₆ num fluxo de 25 sccm proporcionando uma boa seletividade entre o Si-poli e o SiO₂. O término da corrosão foi estabelecido após a corrosão do Si-poli nas costas, onde se observou a mudança de cor do plasma (das bordas para o centro, observadas por uma janela lateral) com tempo igual a 120 s para a face polida. O SiO₂ foi removido por um “dip” em solução 1HF/20 H₂O. Os resultados da concentração de boro na superfície do Si-poli e na superfície do Si, para cada temperatura são apresentados no capítulo 5, na tabela 5.1.

As quatro lâminas implantadas com nitrogênio e recozidas a 1070 °C por 10 s sofreram difusão de boro (SOG) na temperatura de 1050 °C por 30 min com procedimento similar ao realizado no item 4.1.4. Antes das etapas de implantação iônica, recozimento térmico e difusão térmica, foram realizados os procedimentos de limpeza química com receita tipo RCA.

4.2.4 Definição da geometria dos capacitores

4.2.4.1 Metalização do alumínio por evaporação térmica

O próximo passo para a fabricação dos capacitores MOS foi à realização da evaporação térmica do Al. Inicialmente foram realizados alguns testes de evaporação com filetes de Al, onde 10 cm de fios com grau de pureza igual a 99,9% foram cortados em forma de “V” e foram limpos por cinco minutos em solução fervente de álcool isopropílico (IPA). Em seguida, esses filetes foram colocados no filamento de tungstênio. Em seguida, uma lâmina foi colocada na parte central do carregador, a 9 cm desse filamento, onde foi realizado um degrau com auxílio de uma máscara metálica. Uma espessura média de 150 nm de degrau foi indicada pelo perfilômetro.

O processo de evaporação foi feito em alto vácuo ($5 \cdot 10^{-6}$ torr) em uma evaporadora térmica da marca *Edward* (modelo Auto 306). Uma corrente de 42 A foi constatada após o aumento súbito no medidor de pressão que indica o fim do processo.

4.2.4.2 Fotogravação para definição do alumínio

Primeiramente, cada uma das lâminas foi colocada no *spinner*, equipamento que fixa a lâmina por vácuo e impõem uma rotação controlada em tempo e velocidade. IPA foi depositado sobre toda a superfície seguido de rotação a 3500 rpm por 20 segundos para efeito de secagem. Logo após, foi depositado o promotor de aderência cobrindo toda superfície. Novamente, a lâmina foi rotacionada a 3500 rpm por 20 segundos. Finalmente depositou-se o fotorresiste positivo (ONPR 500 da Tokyo Ohka Kogyo Co. Ltd.) cobrindo toda

a superfície, submetida então a uma rotação de 3500 rpm por 20 segundos (NOGUEIRA, 2003).

Para que posteriormente fosse feito o perfilamento do boro ao longo do Si-poli, foi reservado um quarto de cada lâmina de modo a não conter os capacitores.

Após a rotação da lâmina, esta foi colocada sobre o prato quente a uma temperatura de 115 °C por 60 segundos para fazer a pré-cura do fotorresiste. Em seguida, foi feita a exposição do fotorresiste à luz ultravioleta, por 15 s.

O fotorresiste sensibilizado pela luz ultravioleta (*UV*) foi revelado em solução de hidróxido de potássio em água DI (2 K(OH)/1 H₂O) por intervalos entre a solução e o enxágüe de 18 s. O tempo total de revelação foi de 75 s observados através de uma inspeção visual seguida com o auxílio do microscópio. Em seguida a lâmina foi levada ao prato quente onde permaneceu por 15 minutos a 115 °C.

4.2.4.3 Corrosão do Si-poli

Observou-se que após a remoção do fotorresiste não sensibilizado, o Al foi removido. Sendo assim, foi realizada a remoção do fotorresiste em uma solução aquecida de acetona por 10 minutos seguida por secagem em fervura em IPA por 5 minutos encerrando com um enxágüe em água DI por 5 minutos. Tendo já definido a geometria dos capacitores MOS, o próprio Al foi usado como máscara de corrosão do Si-poli por corrosão a plasma.

4.2.4.4 Deposição de alumínio nas costas das lâminas

De forma semelhante ao que foi feito na face polida das lâminas, será feito à evaporação nas costas. Antes, objetivando um melhor contato ôhmico e ausência de erros nas medidas de caracterização elétrica, o filme de SiO_2 das costas foi removido por uma haste umedecida com algodão em uma solução de 1 HF/10 H_2O .

4.2.4.5 Sinterização

Após a metalização com Al no lado rugoso das lâminas, promoveu-se a etapa de sinterização. A sinterização tem como objetivo reduzir a densidade de estados de superfície e promover um melhor contato do Al com o Si-poli e do Al com a face rugosa da lâmina. O processo de sinterização se deu a 430 °C por 30 minutos em um ambiente contendo 90% de N_2 e 10% de H_2 , conforme reporta Nicollian (1982). Sendo assim, os capacitores MOS estão prontos para a caracterização elétrica.

4.3 Fabricação de capacitores MOS com Si-poli N⁺

Para a fabricação dos capacitores MOS com porta de Si-poli dopadas com fósforo foram realizados os mesmos procedimentos quando: a aplicação do SOG (porém, com SOG de fósforo); as etapas de cura do SOG (exceto quando a rotação do *spinner*, que foi de 2000 rpm); aos procedimentos de difusão térmica no forno, onde optamos por utilizar a receita de difusão a 1050 °C por 30 min que minimiza R_{sh} e não promove o efeito de depleção e evita a sob-difusão de fósforo para a superfície do Si. Observe que a difusão de fósforo é muito menor do que a difusão de boro, pois o fósforo tende a ficar no Si-poli e o boro no SiO_2 (devido ao coeficiente de segregação). Porém, como o SiO_2 é ultrafino, é pouco eficiente como máscara para o fósforo e tão pouco para o boro.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Vamos iniciar o presente capítulo apresentando os resultados C-V e I-V dos capacitores MOS com porta de Si-poli P⁺. Na sequência são apresentados os resultados C-V e I-V dos capacitores MOS com porta de Si-poli N⁺. O equacionamento empregado para extrair das curvas C-V_{AF} e C-V_{BF} os principais parâmetros, incluindo a concentração efetiva de dopantes no Si (N_A), espessura equivalente elétrica do SiO₂ (EOT), tensão de banda plana (V_{FB}) e densidade de estados de superfície (D_{it}), apresentados no Apêndice A.

Também, neste capítulo vamos apresentar um conjunto variado de curvas C-V_{AF} e C-V_{BF} a fim de podermos apreciar a dispersão nos parâmetros capacitância máxima (ΔC_{MAX}), na tensão de banda plana (ΔV_{FB}) e na capacitância mínima (ΔC_{MIN}). Os resultados apontaram uma tendência sistemática na redução da concentração de boro dentro do corpo do Si bem como na redução da densidade de estados de interface (D_{it}) com o incremento da dose de nitrogênio. Porém, constatou-se que, com o aumento da dose de nitrogênio, os valores da tensão de banda plana (V_{FB}) se deslocaram para valores mais negativos, bem como ocorreu uma maior dispersão em V_{FB}. O campo elétrico de ruptura (E_{BR}) também aumentou com o aumento da dose de nitrogênio.

Vamos mostrar no presente capítulo que a fabricação de capacitores MOS com porta de Si-poli P⁺, com dopagem do Si-poli realizada por aplicação de **SOG DE BORO** (onde a fonte SOG é considerada como uma fonte “inesgotável” de dopante) apresenta-se equiparável aos capacitores MOS fabricados com porta de Si-poli N⁺ quando se utiliza dose de nitrogênio superior a 1.10^{15} e inferior a 5.10^{15} at.cm⁻², mantendo-se o pico de nitrogênio próximo da interface SiO₂/Si.

5.1 Difusão de boro em capacitores MOS com ou sem nitrogênio.

A tabela 5.1 apresenta os valores da resistência de folha (R_{sh}) para uma estrutura

Si-poli/SiO₂/Si sem implantação de nitrogênio. Nesta tabela constam os valores de “ R_{sh} ” do Si-poli e os valores da “ R_{sh} ” na superfície do Si após a remoção do Si-poli e do SiO₂, conforme descreve o item 4.2.3. Utilizando as eq.(3.2) e eq.(3.3), obteve-se a concentração volumétrica de boro do Si-poli (P_{poli}). Os resultados estão apresentados na tabela 5.1

Tabela 5.1 - R_{sh} , P_{poli} e mobilidade para após difusão nas temperaturas a 950, 1000, 1050 e 1100 °C por 30 min. O valor inicial de R_{sh} do Si-p foi de 212 ± 4 [ohm/quad].

Temperatura [°C]	R_{sh} [ohm/quad] Si-poli	μ [cm ² /V.s] Si-poli	P_{poli} [1.10 ²⁰ at/cm ³]	R_{sh} [ohm/quad] Si-p
950	120 ± 6	20	0,76	198 ± 9
1000	95 ± 4	20	0,97	174 ± 3
1050	72 ± 6	20	1,3	158 ± 6
1100	45 ± 4	20	2,0	148 ± 6

É interessante destacar que a resistência de folha do Si-poli decai com o aumento da temperatura na faixa de 950 °C a 1100 °C indicando que a difusão de boro foi mais intensa nas temperaturas maiores. Por outro lado, a concentração volumétrica de boro tende a aumentar com a diminuição da resistência de folha como era de se esperar. Observe que o P_{poli} ficou inferior ao limite de solubilidade sólida do boro no Si-poli (4.10^{20} at.cm⁻³). Também, é importante chamar a atenção para o fato da “ R_{sh} ” do silício reduzir progressivamente com o aumento da temperatura de difusão. Tal fato indica que o boro além de atingir o SiO₂ de porta também chega a difundir no substrato de silício.

A escolha da receita de difusão deve apresentar:

- a. Menor valor de " R_{sh} " do Si-poli;
- b. Dopagens tais que eliminem o efeito da depleção do Si-poli;
- c. Eficiência da barreira de oxinitreto de silício contra a difusão do boro, ao utilizar uma fonte infinita de dopante.

A camada nitretada junto à interface Si-poli/SiO₂ irá impedir com eficiência a difusão de átomos de boro implantados no Si-poli até a temperatura de 1050 °C de forma a obter concentrações de boro acima de 1.10^{20} at/cm³. Observe-se que sem a camada nitretada a receita de difusão a 1100 °C provoca uma variação de 30% na " R_{sh} " do Si (tabela 5.1).

Para avaliar a eficiência da camada nitretada como barreira à difusão de boro, processamos amostras implantadas com nitrogênio como indicado nas tabelas 5.2 e 5.3. O perfil de boro foi obtido ao longo do Si-poli conforme procedimento descrito no item 3.3.1.1. Nas tabelas 5.2 e 5.3 são apresentados os valores médios da " R_{sh} " ao longo do Si-poli e na superfície do Si, respectivamente, para as quatro doses de nitrogênio implantadas. A difusão do boro, para a dopagem do Si-poli, foi realizada a 1050 °C por 30 min difusão. Utilizando as eq.(3.4) e eq.(3.5), obteve-se a concentração volumétrica de boro no Si-poli (P_{poli}). Para cada uma das doses foram feitas dez medidas para cada camada removida, aonde foi adotado um tempo de 20 min de corrosão que corresponde a $(42,2 \pm 1,3)$ nm de Si-poli removido, totalizando oito pontos. Utilizando as eq.(3.4) e eq.(3.5), foi feito um gráfico da concentração de boro ao longo do filme de Si-poli, conforme apresenta a figura 5.1.

Tabela 5.2 - Profundidade removida e valor de R_{sh} para cada uma das quatro doses utilizadas.

Dose/ Profundidade [nm]	1.10^{13} at/cm² R_{sh} [ohm/quad]	1.10^{14} at/cm² R_{sh} [ohm/quad]	1.10^{15} at/cm² R_{sh} [ohm/quad]	5.10^{15} at/cm² R_{sh} [ohm/quad]
340	70 ± 4	75 ± 5	80 ± 5	105 ± 11
298	45 ± 6	49 ± 7	52 ± 8	57 ± 9
256	53 ± 10	57 ± 8	60 ± 10	66 ± 11
213	63 ± 11	68 ± 10	72 ± 10	80 ± 10
171	78 ± 9	85 ± 7	89 ± 10	99 ± 10,1
129	105 ± 8	113 ± 8	118 ± 7	132 ± 7
87	156 ± 10	168 ± 10	175 ± 10	188 ± 9
45	173 ± 10	174 ± 9	176 ± 10	197 ± 10
2,4	183 ± 11	190 ± 11	199 ± 9	205 ± 11

Após o último ponto, foi feita a remoção do restante do Si-poli utilizando a solução de 1 DLV/50 HNO₃/20 H₂O seguido por um enxágüe em água DI terminando em um “dip” em BHF. Após a remoção do SiO₂, foram realizadas dez medidas de “ R_{sh} ” na superfície do Si e nas costas a fim de avaliar quanto boro difundiu para o Si. A tabela 5.3 apresenta os valores médios para cada caso.

Tabela 5.3 - Medida de R_{sh} na superfície do Si e nas costas para cada uma das quatro doses utilizadas.

Dose	1.10^{13} at/cm² R_{sh} [ohm/quad]	1.10^{14} at/cm² R_{sh} [ohm/quad]	1.10^{15} at/cm² R_{sh} [ohm/quad]	5.10^{15} at/cm² R_{sh} [ohm/quad]
Na superfície do Si	148,8 ± 2,6	166,4 ± 1,1	180,9 ± 2,2	182,9 ± 1,9
costas	150,9 ± 2,6	168,7 ± 4,3	185,3 ± 4,5	185 ± 4,7

Figura 5.1 - Gráfico da concentração de boro ao longo do Si-poli. A mobilidade adotada foi de $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Analisando os resultados apresentados na tabela 5.2 e com o auxílio da figura 5.1 podemos notar que as concentrações de boro ao longo do Si-poli (P_{poli}) são superiores a $5.10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$. Uma outra observação que pode ser feita é que, quanto maior a dose de nitrogênio menor é P_{poli} ao longo do Si-poli devido possivelmente a uma degradação na mobilidade com o aumento da dose de nitrogênio a qual não foi contabilizada. Utilizamos em todos os cálculos do gráfico da figura 5.1 uma mobilidade de $20 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ (SETO, 1975, RODRIGUES, 2006). Próximo à interface Si-poli/ SiO_2 ocorreu um aumento abrupto na concentração de boro, devido também a degradação da mobilidade. Por outro lado, observa-se na tabela 5.3, que os valores de " R_{sh} " na superfície do Si permaneceram idênticos aos das costas. Considerando os desvios das medidas, podemos afirmar que não ocorreu difusão do boro para a o Si, a partir do Si-poli.

5.1.2 Medidas C- V_{AF}

Nas medidas C- V_{AF} é interessante reparar a dispersão nos valores da capacitância máxima (C_{MAX}), da tensão de banda plana (V_{FB}) e da capacitância (C_{MIN}). As figuras 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5 apresentam as curvas C- V_{AF} para cada uma das doses de nitrogênio empregadas.

Figura 5.2 - Curvas C- V_{AF} para a dose de $1.10^{13} \text{ at.cm}^{-2}$.

Figura 5.3 - Curvas C- V_{AF} para a dose de 1.10^{14} at.cm⁻².

Figura 5.4 - Curvas C- V_{AF} para a dose de 1.10^{15} at.cm⁻².

Figura 5.5 - Curvas C - V_{AF} para a dose de $5 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$.

Através das figuras (5.2 a 5.5) analisando as dispersões em “ C_{MAX} ”, “ C_{MIN} ” e “ V_{FB} ” podemos afirmar que as mesmas são pequenas como indicado nas figuras. A dispersão em “ C_{MAX} ” deve-se a flutuações na espessura do SiO_2 . A dispersão em “ C_{MIN} ” deve-se a pequenas variações na dopagem. A variação em “ V_{FB} ” e na carga efetiva do SiO_2 depende da implantação de nitrogênio, como ficará mais claro a seguir.

Foi observado que o valor médio da tensão de banda plana varia com a dose de nitrogênio (veja figuras de 5.2 a 5.5). A figura 5.6 mostra as curvas C - V_{AF} típicas para cada dose de nitrogênio com “ V_{FB} ” próximo da média, também para cada dose. Isto é, foram selecionadas curvas típicas com “ V_{FB} ” em cada média.

Figura 5.6 - Medidas C- V_{AF} representativas para as quatro doses de nitrogênio empregadas.

Montamos a tabela 5.4 onde estão indicados “EOT”, “ N_A ”, “ V_{FB} ” e ΔV_{FB} para cada dose de nitrogênio empregada.

Tabela 5.4 - Parâmetros extraídos das curvas C- V_{AF} .

Doses [at.cm ⁻²]	EOT [nm]	N_A [1.10 ¹⁵ at.cm ⁻³]	V_{FB} [V]	ΔV_{FB} [V]
1.10 ¹³	2,9	7,7	0,18 ± 0,13	0,25
1.10 ¹⁴	2,9	4,9	0,02 ± 0,09	0,18
1.10 ¹⁵	2,9	2,9	-0,08 ± 0,1	0,20
5.10 ¹⁵	2,9	0,95	-0,11 ± 0,07	0,13

Uma primeira consideração a ser feita é que a grande maioria dos capacitores MOS medidos (> 30/lâmina) apresentaram valores de “ V_{FB} ” reprodutíveis e valores de “ C_{MAX} ” (capacitância máxima) e “ C_{MIN} ” (capacitância mínima) com patamares bem estáveis.

Para as curvas $C-V_{AF}$ típicas, levantadas para as diferentes doses de nitrogênio, observa-se que quanto maior a dose de nitrogênio utilizada menores serão os valores de " N_A " dos capacitores MOS (tabela 5.4). A explicação para esse fenômeno reside no fato, de que, a concentração de nitrogênio ao longo das interfaces Si-poli/SiO₂ e SiO₂/Si aumenta com a dose de nitrogênio, o que possivelmente resulta tanto em maior quantidade de defeitos na rede como menor quantidade de dopantes ativos na rede. Observe que essa comparação se torna válida já que os valores de R_{sh} no substrato de Si (ou das costas) das quatro lâminas utilizadas são próximos (~20 % de variação), conforme tabela 5.3.

Observa-se que as curvas C-V estão deslocadas para a esquerda com o aumento da dose de nitrogênio o que indica que, quanto maior a dose de nitrogênio, mais negativo torna-se " V_{FB} ". Esse fenômeno pode ser justificado pelo aumento de " Q_{ss} " no corpo do dielétrico de porta devido ao aumento da concentração de nitrogênio nas proximidades da interface SiO₂/Si.

5.1.3 Medidas C- V_{BF}

Nas medidas C- V_{BF} é importante também observar a dispersão nos valores da capacitância máxima (C_{MAX}), tensão de banda plana (V_{BF}) e da capacitância mínima (C_{MIN}). As figuras 5.7, 5.8, 5.9 e 5.10 apresentam as curvas C- V_{AF} para cada uma das doses de nitrogênio empregadas.

Figura 5.7 - Medidas C- V_{BF} para a dose de $1.10^{13} \text{ at/cm}^2$.

Figura 5.8 - Medidas C- V_{BF} para a dose de $1.10^{14} \text{ at/cm}^2$.

Figura 5.9 - Medidas C- V_{BF} para a dose de $1.10^{15} \text{ at/cm}^2$.

Figura 5.10 - Medidas C- V_{BF} para a dose de $5.10^{15} \text{ at/cm}^2$.

Destacamos que para a extração das curvas de capacitância versus tensão em alta frequência, existe no equipamento HP4280 uma ferramenta que permite que sejam compensadas eventuais capacitâncias parasitas permitindo assim uma extração mais precisa. No entanto, o mesmo não ocorre no HP4140. Portanto, fizemos o casamento das regiões de acumulação e banda plana das curvas capacitância versus tensão de alta e baixa frequência. Tal implementação permitiu a extração da densidade de estados de interface. De forma a corrigir a capacitância parasita da curva de baixa frequência, consideramos a capacitância em acumulação da curva em alta frequência como correta de forma que a curva em baixa frequência foi deslocada de um certo valor de modo a obter um casamento perfeito, conforme apresenta a figura 5.11.

Figura 5.11 - Curvas $C-V_{AF}$ e $C-V_{BF}$ do capacitor MOS. A curva $C-V_{BF}$ foi corrigida da capacitância parasitária.

Assim como no caso das curvas de alta frequência, foi observado que o valor médio da tensão de faixa plana varia com a dose de nitrogênio (veja figuras 5.7 a 5.10). A figura 5.12 mostra as curvas $C-V_{BF}$ típicas para cada dose de nitrogênio com “ V_{FB} ” próximo da média, também para cada dose. Isto é, foram selecionadas curvas típicas com “ V_{FB} ” perto de cada média.

Figura 5.12 - Medidas C- V_{BF} representativas para as quatro doses de nitrogênio empregadas.

Tabela 5.5: Parâmetros extraídos das curvas C- V_{BF} .

Doses [at.cm ⁻²]	EOT [nm]	D_{IT} [$1.10^{10} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$]	V_{FB} [V]	ΔV_{FB} [V]
1.10^{13}	2,9	2,25	$0,28 \pm 0,12$	0,23
1.10^{14}	2,9	1,63	$0,12 \pm 0,06$	0,11
1.10^{15}	2,9	1,32	$0,04 \pm 0,09$	0,18
5.10^{15}	2,9	0,78	$0,01 \pm 0,11$	0,21

Comparando as tabelas 5.4 e 5.5, observam-se valores de “ V_{FB} ” médios distintos extraídos das curvas C- V_{AF} e C- V_{BF} , para cada dose de nitrogênio sendo que a diferença fica maior para maiores doses de nitrogênio porque possivelmente os defeitos introduzidos pela implantação no óxido de porta e no silício induzem valor efetivo de carga que depende da frequência da medida C-V.

5.1.4 Medidas I-V

Os resultados das curvas I-V para capacitores com porta de Si-poli P⁺ implantados com nitrogênio, são apresentados na figura 5.13, nas condições de acumulação ou inversão. Das curvas I-V foi extraído o campo elétrico de ruptura (E_{BR}) das medidas.

Tabela 5.6 - Dados de E_{BR} para 30 capacitores em cada uma das doses de nitrogênio empregadas.

Capacitor MOS com porta de Si-poli P ⁺	E_{BR} [MV/cm] Valores médios
Doses de Nitrogênio [cm ⁻²]	
1.10^{13}	$14,3 \pm 5$
1.10^{14}	$16,5 \pm 3$
1.10^{15}	$19,3 \pm 2$
5.10^{15}	$21,0 \pm 2$

Neste trabalho não se constatou diferença substancial no valor de “ E_{BR} ” quanto ao tipo de polarização empregada para a realização da medida I-V (acumulação ou inversão), conforme apresenta a figura 5.13. Ou seja, as duas interfaces Si-poli/SiO₂ e a SiO₂/Si apresentam características muito boas quanto à rugosidade. Uma outra constatação, que pode ser verificada pela tabela 5.6 é que quanto maior dose de nitrogênio empregada maiores são os valores de “ E_{BR} ”.

Figura 5.13 - Medidas I-V típicas em capacitores com Si-poli P⁺ com diferentes doses de nitrogênio, polarizados na acumulação ou inversão.

5.2 Medidas C-V e I-V em capacitores MOS com Si-poli N⁺

Optando pelo mesmo modo de análise feito para as curvas C-V com a estrutura Si-poli P⁺, iremos também reparar nas medidas C-V_{AF} a dispersão nos valores da capacitância máxima (C_{MAX}), na dispersão na tensão de banda plana (V_{BF}) e na dispersão dos valores da capacitância (C_{MIN}). As figuras 5.14 e 5.15 apresentam as curvas C-V_{AF} e C-V_{BF} representativas para capacitores MOS com porta de Si-poli N⁺.

Os resultados para os capacitores MOS com porta de Si-poli N⁺ são:

Figura 5.14 - Curvas C-V_{AF} para capacitores MOS fabricados com porta de Si-poli N⁺.

Figura 5.15 - Curvas C- V_{FB} para capacitores MOS fabricados com porta de Si-poli N^+ .

Através das figuras 5.14 e 5.15 analisando as dispersões em “ C_{MAX} ” nas curvas C- V_{AF} , podemos afirmar que ΔC_{MAX} é bem menor do que as curvas C- V_{BF} observadas para os capacitores MOS com porta de Si-poli P^+ (figuras 5.2 a 5.5). E as dispersões em V_{FB} estão próximos da função trabalho (Φ_{MS}).

Observou-se também que a maioria dos capacitores MOS medidos (> 30) apresentaram valores “ C_{MAX} ” (capacitância máxima) e “ C_{MIN} ” (capacitância mínima) com patamares bem estáveis. A tabela 5.7 apresenta os parâmetros extraídos das curvas C- V_{AF} (EOT, N_A e ΔV_{FB}) e C- V_{BF} (D_{it}). Também nesta tabela consta o valor médio do campo elétrico de ruptura, extraído das curvas I-V, conforme apresenta a figura 5.16.

Comparando a tabela 5.7 com os dados da tabela 5.6 percebemos que somente a dose de nitrogênio de $5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ se compara com os resultados dos capacitores produzidos com porta de Si-poli N^+ , essa comparação também se estende ao parâmetro “ D_{it} ” para essa mesma dose de nitrogênio mencionada.

Figura 5.16 - Medidas I-V em capacitores MOS com porta de Si-poli N⁺ polarizados na acumulação.

Tabela 5.7 - Parâmetros extraídos das curvas C-V_{AF}, C-V_{BF} e I-V.

Medidas	EOT [nm]	N _A [1.10 ¹⁵ cm ⁻³]	ΔV _{FB} [V]	V _{FB} [V]	D _{it} [1.10 ¹⁰ eV ⁻¹ .cm ⁻²]	E _{BR} [MV/cm]
Médias	2,6	2,1	0,22	-0,1± 0,08	1,11	20

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 Conclusões

Neste trabalho foram estudadas as características elétricas das estruturas Si-poli $P^+/\text{SiO}_2/\text{Si}$, previamente implantada com nitrogênio, e a estrutura Si-poli $N^+/\text{SiO}_2/\text{Si}$ através das medidas I-V, C-V e resistência de folha, pelo método de quatro pontas. Tomou-se um imenso cuidado com as etapas iniciais para a fabricação da estrutura Si-poli/ SiO_2 /Si bem como na etapa de limpeza de pré-oxidação. Com relação à limpeza química, utilizamos a receita RCA com algumas modificações em relação à receita padrão, a fim de promover a menor rugosidade na superfície do Si. Na seqüência, foi realizado o processo de oxidação térmica do Si em um ambiente que produz óxidos ultrafinos ($\sim 2,6$ nm) com excelentes propriedades físico-químicas, que é a oxidação pirogênica.

Neste trabalho realizamos o estudo das receitas de difusão térmica do boro, a fim de avaliar a receita que resulta em menores valores da resistência de folha na superfície do Si, menor carga de boro inserida no substrato do Si após o processo de difusão de boro no Si-poli. Neste ponto, há uma diferenciação importante deste trabalho com os demais até agora reportados: a dopagem do Si-poli foi realizada com SOG de boro, que implica em uma fonte supersaturada de boro, onde utilizamos uma receita de difusão que permite num teste efetivo da barreira de oxinitreto de silício. Os outros trabalhos aplicam o processo de implantação iônica para realizar a dopagem do Si-poli.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como continuidade aos estudos realizados, propomos fabricar transistores PMOS de modo a avaliar outros parâmetros relevantes incluindo mobilidade, transcondutância, corrente na região de sublimiar, etc.

Outros pontos importantes a serem estudados são:

- a) estudo da influência da dose de implantação de nitrogênio na mobilidade do transistor PMOS;
- b) estudo da influência da dose de implantação de nitrogênio na reprodutibilidade da tensão de limiar;
- c) estudo da reprodutibilidade da dopagem do Si-poli utilizando implantação iônica de boro ao invés de *SOG* de boro imediatamente após implantação iônica de nitrogênio;
- d) repetição dos itens mencionados acima para óxidos de porta SiO_2 com espessura de 1 nm.

BIBLIOGRAFIA

AKERMAK, T. **Molecular atomic oxygen as the transported species in oxidation of silicon**. Journal of the Electrochemical Society, Pennington, v.147, n.5, p.1882-1887, 2000.

ALBERTIN, K.F. **Estudo e Fabricação de capacitores MOS com camada isolante de SiO_xN_y depositada por PECVD**. Dissertação (Mestrado), EPUSP, 2003.

APTE, P.P; KUBOTA, T; SARASWAT, K.C. **Constant current stress breakdown in ultra thin SiO_2 films**. Journal of the Electrochemical Society, v.140, n.3, p.770-773, 1993.

ARORA, N.D; RIOS, R; HUANG, C.L. **Modeling the polysilicon depletion effect and its impact on submicrometer CMOS circuit performance**. IEEE Transactions on Electron Devices, v.42, n.5, p.935-943, 1995.

BAUER, J. Cho. et al. **Implantation of nitrogen into polysilicon to suppress boron penetration through the gate oxide**. Int. Conf Ion Implantation Technol Proc, Kyoto, Japan. p.30, 1998.

BAUMVOL, I.J.R **Effects of the surface deposition of nitrogen on the thermal oxidation of silicon in O_2** . Journal of Applied Physic, Woodbury, v.83, n.10, p.5579-5581, 1998.

BRAGA, A.B. **Spreading resistance probing**. Monografia, UNICAMP, setembro, 1990.

BROWN, D.M; CHEZZO, M; PIMBLEY, J. **Trends in advanced process technology – Submicrometer CMOS device design and process requirements**. Proceedings of the IEEE, v.74, n.12, p.1678-1702, 1986.

BUCHANAN, D.A; LO, S.H. Growth, characterization and the limits of ultrathin SiO₂ based dielectrics for future CMOS applications. In: Massoud, H.Z et al. **The physics and chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface**. Pennington: The Electrochemical Society, v.3, p.3-14, 1996.

BUCHANAN, D.A. **Scaling the dielectric: materials, integration and reliability**. IBM Journal of Research and Development, Armonk, v.43, n.3, p.245-264, 1999.

CEILER, M.F. et al. **Plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperatures**. Journal Electrochemical Society, v.142, n.6, 1995.

CHOI, Chang-Hoon et al: **Gate length dependent polysilicon depletion effects**. IEEE Electron Device Letters, v.23, n.4, p.224-226, 2002.

CLERC, R. et al. **Capacitance-Voltage (C-V) characterization of 20 Å thick gate oxide: parameter extraction and modeling**. Microelectronics Reliability, v.40, n.4-5, p.571-575, 2000.

DEAL, B.E; GROVE, A.S. **General relationship for the thermal oxidation of silicon**. Journal of Applied Physics, New York, v.36, n.12, p.3770-3778, 1965.

DECLERK, G; VAN OVERSTRAETEN; BROUX, G. **Measurement of low densities of surface states at the Si-SiO₂-interface**. Solid State Electronics, v.16, p.1451-1460, 1973.

DEPAS, M. et al. **Determination of tunneling parameters in ultra-thin oxide layer poly-Si/SiO₂/Si structures**. Solid-State Electronics, v.38, n.8, p.1465–1471, 1995.

DIMITRIJEV, S. **Understanding semiconductor devices**. New York: Oxford University Press, 2000.

DOMÍNGUEZ, C; et al. **The effect of rapid thermal annealing on properties of plasma enhanced CVD silicon oxide films**. Thin Solid Films, v.346, p.202-206, 1999.

FELDMAN, L.C; GUSEV, E.P; GARFUNKEL, E. Ultrathin dielectrics in silicon microelectronics: an overview. In: GARFUNKEL, E.L. et al. **Fundamentals aspects of ultrathin dielectrics on Si-based devices**. Dordrecht: Kluwer, p.1-24, 1998.

FELDMAN, L.C. **Fundamental aspects of silicon oxidation**. Berlin: Springer-Verlag, (Springer series in materials science, v.46) 2001, cap.1, p.1-11.

FERREIRA, E. C. **Obtenção e caracterização de filmes de silício policristalino para aplicação em tecnologia MOS porta de silício**. Dissertação (Mestrado), Unicamp, 1987.

FRANK, D.J. et al. **Device scaling limits of Si MOSFETs and their application dependencies**. Proceedings of the IEEE, New York, v.89, n.3, p.259-288, 2001.

GHIBAUDO, G. et al. **Gate dielectrics for ultimate CMOS technologies – limitations and alternative solutions**. Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences Paris, v.1, n.7, p.911-927, 2000.

GREEN, M.L. et al. Thermal routes to ultrathin oxynitride. In: GARFUNKEL, E.L et al. **Fundamentals aspects of ultrathin dielectrics on Si based devices**. Dordrecht: kluwer, p.181-190, 1998.

Green, M. L. **Ultra thin (< 4 nm) SiO₂ and Si-O-N gate dielectric layers of silicon microelectronics: Understanding the processing structure, and physical and electrical limits**. J. App. Phys, Applied Physics Review, v.90, n.5, p.2057-2121, 2001.

GUSEV, E.P. et al. **Growth and characterization of ultra thin nitrided silicon oxide films**. IBM Journal of Research and Development, Armonk, v.43, n.3, p.265-286, 1999.

GUSEV, E.P. et al. **High-resolution depth profiling in ultrathin Al₂O₃ films on Si**. Applied Physics Letters, Melville, v.76, n.2, p.176-178, 2000.

HABAS, P.; SELBERHERR, S. **On the effect of non-degenerate doping of polysilicon gate in thin oxide MOS device – analytical modeling.** Solid State Electronics, v.33, n.12, p.1539-1544, 1990.

HAMANN, D.R. **Diffusion of atomic oxygen in SiO₂.** Physical Review Letters, Woodbury, v.81, n.16, p.3447-3450, 1998.

HARARI, E.J. **Conduction and trapping of electrons in highly stressed ultra thin films of thermal SiO₂.** App. Phys. Lett, v.30, n.11, p.601, 1977.

HATTANGADY, S.V. et al. **Ultrathin nitrogen profile engineered gate dielectric films.** In: International Electron Devices Meeting, 1996, San Francisco, Technical digest. New York: IEEE, p.495-498, 1996.

HERDEN, M. et al. **Suppression of boron penetration through thin gate oxide by nitrogen implantation into the gate electrode.** Solid State Electronics, v.45, p.1251-1256, 2001.

HIROSE, M. et al. **Fundamental limit of gate oxide thickness scaling in advance MOSFETs.** Semiconductor Science and Technology, Bristol, v.15, n.5, p.485-490, 2000.

HUANG, et al. **Measurements and modeling of MOSFETs I-V characteristics with polysilicon depletion effect.** IEEE Electronics Letters, v.40, n.12, p.2330-2337, 1993.

IMAI, M. et al. **The change of surface microroughness on epitaxial growth process.** ECS 1998, Spring Meeting, n.508, 1998.

Intel Corp. Disponível em <http://www.intel.com/research/silicon> (Acesso: 21/05/2008)

JOSHI, D. P; SRIVASTAVA, R. S. **A model of electrical conduction in polycrystalline silicon.** IEEE, Trans. Elect. Devices, EDL 31, n.7, p.920-927, 1984.

KAGESHIMA, H; SHIRAISHI, K; UEMATSU, M. **Universal theory of silicon oxidation rate and importance of interfacial Si emission.** Japanese Journal of Applied Physics, Tokyo, v.38, n.9A/B, p.L971-L974, 1999.

KAMINS, T. I. **Polycrystalline silicon for integrated circuit and displays**. Kluwer Academic Publishers, 2° ed, 1998.

KINGON, A. I; MARIA, J. P; STREIFFE, S. K.: **Alternative dielectrics to silicon of dioxide for memory and logic devices**. Nature, v.406, p.1302; 2000.

KRAFT, R. et al. **Surface nitridation of silicon dioxide with a high density nitrogen plasma**. Journal of Vacuum Science and Technology B, Woodbury, v.15, n.4, p.967-970, 1997.

LEE, W.C; HU, C. **Modeling CMOS tunneling currents through ultrathin gate oxide due to conduction and valence-band electron and hole tunneling**. IEEE Transactions on Electron Devices, v.48, n.7, p.1366-1373, 2001.

LEI, T.F. et al. **Characterization of polysilicon oxide thermally grown and deposited on electronics roughness**. IEEE Trans. On Electron Devices, v.45, n.4, 1998.

LIN, C. et al. **Reliability of gate oxide grown on nitrogen implanted Si substrates**. Applied Physics Letters, Woodbury, v.69, n.24, p.3701-3703, 1996.

LIOU, J.J. et al. **Influence of polysilicon-gate depletion on the subthreshold behavior of submicron MOSFETs**. Microelectronics Reliability, v.42, n.3, p.343-347, 2002.

LO, S-H; BUCHANAN, D.A; TAUR, Y. **Modeling and characterization of quantization, polysilicon depletion, and direct tunneling effects in MOSFETs with ultrathin oxides**. IBM Journal of Research and Development, v.43, n.3, p.1-9, 1999.

LU, N.C.C.; GERZBERG, L.; MEINDL, J.D. **A quantitative model of the effect of grain size on the resistivity of polycrystalline silicon resistors.** IEEE Trans. Electron Device. EDL 1, n.3, p.38-41, 1980.

LU, N. C. C; GEZRBERG, L; LU, C. H; MEINDL, J. D. **A new conduction model for polycrystalline silicon films.** IEEE, Trans. Elect. Devices, ed.2, n.4, p.95-98, 1981.

LU, C.Y. et al. **Anomalous C-V characteristics of implanted poly MOS structure in n+/p+ dual gate CMOS technology.** IEEE Electron Device Letters, v.10, n.5, p.192-194, 1989.

LU, Q. et al. **Molybdenum metal gate MOS technology for post SiO₂ gate dielectrics.** Technical Digest of the IEDM, p.641-644, 2000.

LUCOVSKY, G; TSU, D.V. **Plasma enhanced chemical vapor deposition – differences between direct and remote plasma excitation.** Journal Vacuum Sci. Technology, v.A5, n.4, p. 2231, 1987.

MANERA, G.A. **Dielétricos de porta de oxinitreto de silício obtidos por plasma ECR.** Dissertação (Mestrado), UNICAMP, 2004.

MERTENS, P. W. et al. **Advanced cleaning growth of ultra thin gate oxide,** Microelectronic Engineering, p.48, 1999.

MEURIS, P.; et al; **The relationship of the silicon surface roughness and gate oxide integrity in NH₄OH/H₂O₂ Mixture.** Jpn. J. Appl. Phys, v.31, part 2, 1992.

MIAN, C.S; YIN, I.S.F. **Nitrogen in ultrathin gate oxide: its profile and functions.** Solid-State Electronics, v.43, p.1997-2003, 1999.

MOGAMI, T. et al. **Hot carrier effects in surface-channel PMOSFETs with BF₂ or boron implanted gates.** IEDM Tech Dig 1991, p.533-536.

MOORE, G.E. **Cramming more components onto integrated circuits.** Electronics, New York, v.38, n.8, p.114-117, 1965.

MULLER, D.A. et al. **The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides.** Nature, London, v.399, n.6738, p.758-761, 1999.

NGUYEN, T. et al. **New leakage mechanism in sub-5 nm oxynitride dielectrics.** App. Phys. Lett., v.63, n.14, p.1972, 1993.

NICOLLIAN, E. H; BREWS, J. R. **MOS physics e technology**; New York, Wiley Interscience Publication, EDL 2; 1982.

NOGUEIRA, W.A. **Obtenção de óxidos de porta MOS ultrafinos: influência da limpeza química e estudo da ruptura dielétrica.** Tese (Doutorado), EPUSP, 2003.

ONO, Y.; MA, Y.; HSU, S.T. **Ultra thin gate oxide with shallow nitrogen implants as effective barriers to boron diffusion.** In: Huff, H.R. et.al. (Eds). **Ultra thin SiO₂ and high k materials for ULSI gate dielectrics.** Warrendale: Materials Research Society, 1999, p.39-44, MRS Symposium proceedings, v.567.

PASQUARELLO, A; GRIFFIN, P.B; PLUMMER, J.D. **Interface structure between silicon and its oxide by first principles molecular dynamics.** Nature, London, v.396, n.5, p.58-60, 1998.

PEDRINE, A.G. **Deposição de silício policristalino por LPCVD.** Dissertação (Mestrado), USP, 1993.

PFIESTER, J. et al. **The effect of boron penetration on p⁺ polysilicon gated PMOS device.** IEEE Trans Electron Devices, v.37, p.1842, 1990.

PLUMMER, J.D. **Oxidation kinetics: from Deal-Grove to VLSI process models.** In: MASSOUD, H.Z et al. **The physics and chemistry of SiO₂ ant the Si-SiO₂ interface.** Pennington: The Electrochemical Society, v.3, p.129-142, 1996.

Plummer, J.D.; Griffin, P.B. **Proceedings of IEEE.** v.89, n.3, 2000.

Plummer, J.D.; Griffin, P.B. **Material and process limits in silicon VLSI technology**. Proceedings of the IEEE, New York, v.89, n.3, p.240-258, 2001.
 PRETORIUS, R; STRYDOM, W; MAYER, J.W; COMBRIE, C. **^{31}Si tracer studies of the oxidation of Si, CoSi_2 and PtSi**. Physical Review B, New York, v.22, n.4, p.1885-1891, 1980.

RANGEL, Elidiane Cipriane. **Implantação iônica em filmes finos depositados por PECVD**. Tese (doutorado), Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, 1999.

RIOS, R.; ARORA, N.D.; HUANG, C.L. **An analytic polysilicon depletion effect model for MOSFETs**. IEEE Electron Device Letters, v.15, n.4, p.129-131, 1994.

ROBERTSON, J. **Electronic structure and band offsets of high-dielectric-constant gate oxides**. MRS Bulletin, Pittsburgh, v.27, n.3, p.217-221, 2002.

RODRIGUES, Michele. **Caracterização elétrica de capacitores obtidos através de tecnologia ultra-submicrométrica**. Dissertação (Mestrado), EPUSP, 2006.

RUDOLPH Research Ind. Auto EI MS manual (NIR - 3), 1989.

SCHUEGRAF K.F. and HU C. **Hole injection SiO_2 breakdown model for very low voltage lifetime extrapolation**. IEEE Trans. On Electron Device, v.41, n.5, p.761, 1994.

SCHULZ, Max. **The end of the road for silicon**. Nature, v.399, p.729, 1999.

SETO, J. Y. W. **The electrical properties of polycrystalline silicon films**. J. App. Physics Lett, v.46, n.12, p.5247-5254, 1975.

SHIMADA, H. et al. **Threshold voltage adjustment in SOI MOSFETs by employing tantalum for gate material.** International Electron Devices Meeting, p.881-884, 1995.

SMITH, J. P.; ECCLESTON, W.; BROWN, P. D.; HUMPREYS, C. J. **Electronic and structural properties of partially crystallized silicon produced by solid-phase crystallizations of as-deposited amorphous silicon.** J. Electrochemical. Soc, v.146, 1999.

SOLEIMANI, H.R.; DOYLE, B.S.; PHILIPPOSIAN, A. **Formation of ultra thin nitrided SiO₂ oxides by direct nitrogen implantation into silicon.** Journal of the Electrochemical Society, Pennington, v.142, n.8, p.L132-L134, 1995.

SOLOMON, P.M.E. **Scaling CMOS to the limit.** IBM Journal of Research and Development, Armonk, v.46, n.2/3, p.119-120, (Special issue) 2002.

STATHIS, J.H. **Reliability limits for the gate oxide insulator in CMOS technology.** IBM Journal of Research and Development, Armonk, v.46, n.2/3, p.265-286, 2002.

STONEHAM, A.M; GROVENOR, C.R.M; CEREZO, A. **Oxidation and structure of silicon/oxide interface.** Philosophical Magazine B, London, v.60, n.2, p.189-212, 1987.

TEIXEIRA, R.C. et al. **Deposition and characterization of LPCVD polycrystalline silicon.** Proceedings of COBEM, v.19, p.62-70, 2001.

THOMPSON, S; PACKAN, P; BOHR. **MOS scaling: Transistor challenges for the 21st century.** Intel Technology Journal, v.2, n.3, 1998.

TOQUETTI, Leandro Zeidan. **Estudo teórico-experimental da obtenção de oxinitreto de silício de porta MOS ultrafinos.** Tese (doutorado), Engenharia Elétrica, USP, 2005.

WILK, G.D; WALLACE, R.M; ANTHONY, J.M. **High-k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations**. Journal of Applied Physics, v.89, n.10, p.5243-5275, 2001.

WONG, H.S.P. **Beyond the conventional transistor**. IBM journal of research and development, Armonk, v.46, n.2/3, p.133-168, 2002.

WONG, Hei; IWAI, Hiroshi: **"On the scaling issues and high-k replacement of ultra thin gate dielectrics for nanoscale MOS transistors"**. Microelectronic Engineering, v.83, p.1867-1904, 2006.

WU, Y; LUCOVSKY, G. **Ultrathin nitride/oxide (N/O) gate dielectrics for p $\pm$ polysilicon gated PMOSFETs prepared by a combined remote plasma enhanced CVD/thermal oxidation process**. IEEE Electron Dev Lett, v.19, n.10, p.367-369, 1998.

WU, Y; LUCOVSKY, G. **Improvement of gate dielectrics reliability for p $^+$ poly MOS devices using remote PECVD top nitride deposition on ultra-thin (2.4-6 nm) gate oxides**. Microelectronics Reliability, v.39, p.365-372, 1999.

XUAN, P.; BOKOR, J. **Investigation of NiSi and TiSi as CMOS gate materials**. IEEE Electron Device Letters, v.24, n.10, p.634-636, 2003.

YARON, G; FROHMAN-BENTCHKOWSKY, D. **Capacitance voltage characterization of poly Si-SiO₂-Si structures**. Solid State Electronics, v.23, n.5, p.433-439, 1980.

ZHOU, J.H. et al. **Transport properties of microelectronics silicon at low temperatures**. Semiconductors, v.32, n.8, p.807-811, 1998.

APÊNDICE A - EXTRAÇÃO DE PARÂMETROS DA CURVA C-V

A.1 - Parâmetros da curva C-V_{AF}

Este item apresenta uma pequena revisão sobre o equacionamento para a caracterização de capacitores MOS (NICOLLIAN, 1982). Os parâmetros importantes extraídos neste trabalho foram:

1. A espessura do óxido ($t_{ox} \sim EOT$)

Uma vez conhecendo a área do capacitor, é possível obter a espessura do óxido, através da eq.(a.1).

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox} \cdot \epsilon_o \cdot A}{t_{ox}} = C_{MAX} \quad (a.1).$$

2. Dopagem do substrato (N_A)

Primeiramente deve-se obter a capacitância do silício (C_{Si}) da curva C-V_{AF} conjuntamente com a eq.(a.2). Em seguida, deve-se obter a largura (W) na situação de inversão através da eq.(a.3). Após, deve-se realizar interações com a eq.(a.4) pois o potencial de superfície (ψ_s) descrito na eq.(a.5) também depende de " N_A ". A eq.(a.6) é resultado da manipulação das eq.(a.4) e eq.(a.5) para a obtenção de " N_A ".

$$C_{Si} = \frac{1}{A} \cdot \left(\frac{C_{MAX} \cdot C_{MIN}}{C_{MAX} - C_{MIN}} \right) \quad (a.2)$$

$$C_{Si} = \frac{\epsilon_s \cdot \epsilon_o}{W} \quad (a.3)$$

$$W = \sqrt{\frac{2 \cdot \epsilon_{Si} \cdot \epsilon_o \cdot 2\psi_s}{qN_A}} \quad (a.4)$$

$$\psi_B = \frac{KT}{q} \cdot \ln \frac{N_A}{n_i} \quad (\text{a.5})$$

$$N_A = \frac{2 \cdot \epsilon_s \cdot \epsilon_o}{qW^2} \cdot \frac{2 \cdot KT}{q} \cdot \ln \frac{N_A}{n_i} \quad (\text{a.6})$$

3. Tensão de banda plana (V_{FB})

A obtenção da capacitância de banda plana (C_{FB}), na eq.(a.7), se dá após a obtenção da espessura do óxido (t_{ox}) na eq.(a.1) e a dopagem do substrato (N_A) na eq.(a.6).

$$C_{FB} = A \cdot \frac{\epsilon_o \cdot \epsilon_{ox}}{t_{ox} + \frac{\epsilon_{ox}}{\epsilon_s} \cdot \sqrt{\frac{KT \cdot \epsilon_s}{q^2 \cdot N_A}}} \quad (\text{a.7})$$

Tendo C_{FB} pode se obter V_{FB} na curva C- V_{AF} .

4. Carga no óxido (Q_{ss})

Tendo os valores de " V_{FB} ", a função trabalho do material de porta e a função trabalho do semicondutor, pode-se obter " Q_{ss} " utilizando a eq.(a.8). Deve-se lembrar que, para material de porta de silício policristalino N^+ a diferença da função trabalho (Φ_{MS}) é dado pela eq.(a.9) para material de porta de silício policristalino P^+ a diferença da função trabalho é dada pela eq.(a.10). Os valores de Q_{ss} não foram extraídos neste trabalho, já que, por se tratar de um óxido ultrafino, faz com que a diferença ($\Phi_{MS} - V_{FB}$) seja maior do que realmente o é.

$$\frac{Q_{ss}}{q} = \frac{(\phi_{MS} - V_{FB})}{q} \frac{\epsilon_o \cdot \epsilon_{ox}}{t_{ox}} \quad (\text{a.8})$$

$$\phi_{MS} = \phi_{Si\_poliN^+} - \psi_S = -0,55 - \psi_S \quad (\text{a.9})$$

$$\phi_{MS} = \phi_{Si\_poliP^+} - \psi_S = +0,55 - \psi_S \quad (\text{a.10})$$

A.2 Extração de D_{it} na curva $C-V_{BF}$

O valor da densidade de armadilhas de interface próximo ao meio da banda proibida pode ser obtido pela eq.(a.11) (DECLERK, 1973).

$$D_{it} = \left(\frac{\frac{C_{MIN_{BF}}}{C_{MAX_{BF}}} - \frac{\sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{N_A}{n_i} + \frac{n_i}{N_A} \right)} \cdot 1,26 \cdot 10^3 \cdot t_{ox}}{1 - \frac{C_{MIN_{BF}}}{C_{MAX_{BF}}} + 0,542 \cdot \ln \left(\frac{N_A}{ni} \right) - 0,0115 \cdot \left(\ln \left(\frac{N_A}{ni} \right) \right)^2}} \right) \cdot \frac{\epsilon_o \cdot \epsilon_{ox}}{q t_{ox}} \quad (a.11)$$

onde $C_{MAX_{BF}}$ e $C_{MIN_{BF}}$ são respectivamente a capacitância máxima e mínima observada na curva de capacitância versus tensão de baixa freqüência, conforme mostra a figura A.1.

Figura A.1 - Curva $C-V_{BF}$ apresentando os parâmetros C_{MAX} e C_{MIN} a serem extraídos da curva.

APÊNDICE B - SIMULAÇÃO SRIM

O SRIM (*Stopping and Range of Ions Matter*) é um conjunto de programas que calcula a distribuição dos íons nas camadas da matéria (sólida ou gasosa) além dos danos por espalhamento, ionização, produção de fônons e uma descrição detalhada dos átomos no alvo, através do uso da mecânica quântica de colisões dos íons. A base destes cálculos é eficiente, pois levam em consideração as interações destes íons com a matéria através de algoritmos estatísticos, descrevendo em detalhes os fenômenos físicos das interações íon-matéria envolvidos.

O programa SRIM simula, numa estrutura qualquer, até oito camadas, com as mais diversas constituições de materiais e estados físicos (sólido e/ou gasoso). Para essas camadas, devem ser fornecidos a espessura, a densidade de cada elemento utilizado, a composição estequiométrica e os respectivos pesos atômicos para cada material utilizado na camada, conforme apresenta a figura B.1. É necessário informar também qual o elemento a ser implantado, bem como os respectivos parâmetros como o peso atômico, número atômico, número de íons (no máximo 10^7 íons) energia dos íons (na faixa de 10 eV a 2 GeV/íon) e o ângulo de incidência.

Os parâmetros de entrada apresentados na figura B.1 foram utilizados neste trabalho. O SRIM permite a escolha da saída de dados desejados. Neste trabalho, optou-se por utilizar a distribuição de íons implantados, onde se obtém a profundidade e o número de íons ao longo da estrutura, gerando um gráfico 3D dos átomos/volume x átomos/superfície, conforme apresenta as figuras 4.2 e B.2. Com essa distribuição, pode se obter a concentração volumétrica de nitrogênio no alvo apenas multiplicando a átomos/volume x átomos/superfície (valores apresentados no eixo y) pela dose desejada. O valor de energia 110 keV resulta no pico mais nitrogênio mais próximo da interface Si-poli/SiO₂.

TRIM Input

TRIM (Monte Carlo Ranges)

Type of TRIM Calculation

DAMAGE Ion Distribution and Quick Calculation of Damage ?

Basic Plots Ion Distribution with Recoils projected on Y-Plane ?

ION DATA

Symbol: **PT** N Nitrogen Atomic Number: 7 Mass (amu): 14.003 Energy (keV): 110 Angle of Incidence: 0

TARGET DATA

Input Elements to Layer 1

Layers: Add New Layer ?

Layer Name	Width	Density (g/cm ³)	Compound Corr	Gas
X Sipoli	3409 Ang	2.31	1	
X SiO2	26 Ang	2.33	1	
X Si	5000 Ang	2.33	0	

Add New Element to Layer ?

Compound Dictionary ?

Symbol	Name	Atomic Number	Weight (amu)	Atom Stoich or %	Damage (eV) Disp	Latt	Surf
X PT	Si	14	28.08	1	100	15	2 4.7

Special Parameters

Name of Calculation: N (110) into Sipoli+SiO2+Si

Stopping Power Version: SRIM-2003 ?

AutoSave at Ion #: 10000

Total Number of Ions: 99999

Random Number Seed:

Plotting Window Depths: Min: 0 Å Max: 8435 Å

Output Disk Files

☒ Ion Ranges ?

☒ Backscattered Ions ?

☒ Transmitted Ions ?

☒ Sputtered Atoms ?

☒ Collision Details ?

☐ Resume saved TRIM calc. ?

☐ Use TRIM-96 (DOS) ?

Save Input & Run TRIM

Calculate Quick Range Table

Main Menu

Problem Solving **Clear All** **Quit**

Figura B.1 - Painei de entrada de parâmetros para a simulação SRIM utilizada neste trabalho.

Figura B.2 - Painel de saída de dados para a simulação SRIM. Desses dados, somente o gráfico (*Ion Range*) é utilizado neste trabalho.