MARCO ISAÍAS ALAYO CHÁVEZ

ESTUDO E OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E ELÉTRICAS DE PELÍCULAS DE SiO_xN_y DEPOSITADAS POR PECVD PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS MOS, MICROESTRUTURAS E GUIAS DE ONDA

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

São Paulo

2000

MARCO ISAÍAS ALAYO CHÁVEZ

ESTUDO E OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E ELÉTRICAS DE PELÍCULAS DE SiO_xN_y DEPOSITADAS POR PECVD PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS MOS, MICROESTRUTURAS E GUIAS DE ONDA

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração:
Microeletrônica

Orientadora:
Prof[a]. Dr[a]. Inés Pereyra

São Paulo
2000

DEDICATÓRIA

A minha querida esposa Gabriela por seu incansável apoio e abnegação.

Aos meus queridos pais: Eustaquio e Carolina.

Aos meus irmãos: Marlon, César e Nilton.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer a minha orientadora, a Profª. Drª. Inés Pereyra, pela amizade e incentivo que em todo momento me brindou e pelas inúmeras e valiosas sugestões ao longo de todo este trabalho.

Ao Dr. Marcelo Carreño pela amizade e apoio incondicional e constante em todos os momentos da realização deste trabalho.

Ao Centro Nacional de Microeletrônica de Barcelona, em especial ao Dr. Carlos Domínguez e Andreu Llobera pelo inestimável apoio na fabricação e caraterização das guias de onda.

À Dra. Isabel Alonso pelas medidas de índice de refração espectral.

Ao Dr. José Augusto pelas sugestões e apoio na realização das corrosões RIE.

Ao colega Wanderlã pelas proveitosas discussões e medidas de RBS.

Aos colegas Alexandre e Ricardo pela ajuda e disposição na preparação das amostras.

Ao colega Alessandro de Oliveira pela ajuda nas correções deste trabalho.

Ao pessoal técnico do Laboratório de Microeletrônica (LME) Tereza, Rita, João, Marcos, Cristina, etc. pelo inestimável apoio no processamento das lâminas.

Ao Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI), que permitiu a utilização dos seus equipamentos na caracterização das amostras.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro.

A todos que embora não citados explicitamente, contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras
Lista de tabelas
Resumo
Abstract

Capítulo 1 Considerações iniciais 1
1.1.- Introdução 1
1.2.- Objetivo 5
1.3.- Histórico 5
1.4.- Estrutura da Tese 6

Capítulo 2 Estado da arte e metodologia 9
2.1.- Introdução 9
2.2.- Estado da Arte 9
2.2.1.- Limpeza e passivação da superfície de silício 10
2.2.2.- Processos de recozimentos após a deposição 12
2.2.3.- Estudo da estrutura local das ligações Si-O 13
2.2.4.- Deposição de películas espessas de SiO_2 e SiO_xN_y 14
2.3.- Metodologia do Trabalho 15

Capítulo 3 Sistema de PECVD e técnicas de caracterização experimentais 17
3.1.- Introdução 17
3.2.- Técnica de PECVD 18
3.2.1.- Sistema de PECVD do Laboratório de Microeletrônica 19
3.3.- Técnicas de Caracterização Físicas 21
3.3.1.- Perfilometria 21
3.3.2.- Elipsometria 23
3.3.3.- Elipsometria Espectral 25
3.3.4.- Sistema de medida da tensão mecânica total 26
3.3.5.- Espectroscopia de absorção na região de infravermelho 28
3.3.6.- Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford (RBS) 31
3.4.- Técnicas de Caracterização Elétricas 32
3.4.1.- Fabricação dos Capacitores MOS 32
3.4.2.- Determinação das curvas C-V dos capacitores 34

3.5.- O guia ARROW 35
3.5.1.- Guias convencionais e guias Arrow 35
3.5.2.- Caracterização óptica dos guias fabricados 37

Capítulo 4 Filmes finos de SiO_2 para aplicações em microeletrônica 41
4.1.- Introdução 41
4.2.- Filmes de SiO_2 depositados com fluxo de SiH_4 de 1 sccm 42
4.3.- Processos de limpeza e passivação *in situ* 46
4.3.1.- Capacitores MOS sem nenhum tratamento de passivação 47
4.3.2.- Capacitores MOS fabricados a partir de um processo de passivação com plasma de hidrogênio 49
4.3.3.- Capacitores MOS fabricados a partir de um processo de passivação com plasma de SF_6 51
4.4.- Efeito dos processos de recozimento após a deposição e do tipo de metalização nas características elétricas de dispositivos MOS-PECVD 52
4.5.- Estudo da influência do processo de oxidação *in situ* antes da deposição e do processo de hidrogenação *in situ* após a deposição da película de SiO_2 59
4.5.1.- Resultados elétricos de capacitores MOS sem nenhum tratamento 60
4.5.2.- Resultados elétricos do capacitor com tratamento de pré-oxidação *in situ* 65
4.5.3.- Resultados elétricos do capacitor com tratamento de pós-hidrogenação *in situ* 68
4.6.- Estudo da estrutura local das ligações Si-O 72
4.7.- Influência do tempo de deposição nas características físicas dos filmes de SiO_2-PECVD 78

Capítulo 5 Filmes espessos de SiO_xN_y para aplicações em óptica integrada e MEMS 84
5.1.- Introdução 84
5.2.- Determinação das condições de deposição para a obtenção de filmes espessos de SiO_xN_y e SiO_2 85
5.3.- Estudos preliminares para aplicação dos filmes de SiO_xN_y em guias de onda e microestruturas 92
5.4.- Fabricação de microestruturas 96

5.5.- Estudo de novas condições de deposição para a diminuição das reações em fase gasosa 104
5.6.- Medidas do índice de refração 107
5.7.- Medidas da tensão mecânica total 112
5.8.- Medidas do índice de refração espectral 114
5.9.- Fabricação e caracterização dos guias ARROW-B 115

Capítulo 6 Considerações finais 122
6.1.- Conclusões 122
6.1.1.- Conclusões do estudo de filmes finos de SiO_2 para aplicação em dispositivos MOS 123
6.1.2.- Conclusões do estudo de filmes espessos de SiO_xN_y para aplicação em guias de onda e microestruturas 125
6.2.- Sugestões para trabalhos futuros 126

Trabalhos Publicados 128

Referências Bibliográficas 130

Apêndice A : Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho (FTIR).

Apêndice B : Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford (RBS).

Apêndice C : Método de realimentação de carga para a determinação de C-V a baixa freqüência.

Apêndice D : Equações básicas para a determinação das características elétricas a partir das curvas C-V em alta e baixa freqüência.

Apêndice E : Guias ARROW.

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Espectro de absorção na região de infravermelho de um SiO_2 depositado por DPECVD a baixas temperaturas. Como podemos apreciar, o valor do pico de *stretching* da ligação Si-O está em ~1072 cm^{-1}. 13

Figura 3.1 - Representação esquemática do reator PECVD existente no Laboratório de Microeletrônica. 19

Figura 3.2 - Diagrama de blocos da estrutura interna de um perfilômetro..... 22

Figura 3.3 - Diagrama esquemático de um elipsômetro do tipo *nulling*. 24

Figura 3.4 - Diagrama do método óptico utilizado para a medida do rádio de curvatura de substratos de silício. 27

Figura 3.5 - Espectro de absorção na região de infravermelho de uma amostra de SiO_2 crescida termicamente 29

Figura 3.6 - Esquema do posicionamento dos capacitores sobre a lâmina de silício e estrutura geométrica de cada capacitor 33

Figura 3.7 - Diagrama de uma estrutura TIR convencional para guiamento de luz 35

Figura 3.8 - Sistema de enfrentamento que permite posicionar as fibras de injeção e detecção frentes às faces de entrada e saída dos guias ARROW [81]..... 38

Figura 3.9 - Montagem experimental para a medida da atenuação em função da largura do guia utilizando um comprimento de onda fixo. 39

Figura 3.10 - Montagem experimental para a medida da atenuação do guia ARROW em função do comprimento de onda [81]. 40

Figura 4.1 - Índice de refração em função da relação de fluxos N_2O/SiH_4. 44

Figura 4.2 - Número de onda da ligação *stretching* Si-O em função da relação de fluxos N_2O/SiH_4. 45

Figura 4.3 - Curvas típicas de (a) capacitância e (b) condutância vs. tensão de porta de um capacitor MOS sem nenhum tratamento de passivação *in situ* prévio à deposição do óxido. 48

Figura 4.4 - Curvas típicas de (a) capacitância e (b) condutância vs. tensão de porta de um capacitor MOS utilizando um tratamento de passivação *in situ* com plasma de hidrogênio prévio à deposição do óxido..... 50

Figura 4.5 - Curva típica de capacitância vs. tensão de porta de um capacitor MOS utilizando um tratamento de passivação *in situ* com plasma de SF_6 prévio à deposição do óxido. 51

Figura 4.6 - Curvas C-V de alta (AF) e baixa (BF) freqüência do capacitor MOS sem nenhum tratamento de pré e pós deposição *in situ* antes e depois do processo *Bias-Temperature*. 61

Figura 4.7 - Curva inicial de condutância vs. tensão de porta do capacitor MOS sem nenhum tratamento de pré e pós deposição *in situ*. 63

Figura 4.8 - Curva da densidade de armadilhas na interface Si/SiO_2 em função da energia para o dispositivo sem nenhum tratamento de pre e pós deposição *in situ*. 63

Figura 4.9 - Curva de Q/t em função da tensão de porta do capacitor MOS sem nenhum tratamento de pré e pós deposição *in situ* 64

Figura 4.10 - Curva C-V de alta (AF) e baixa freqüência (BF) do capacitor MOS submetido a um processo de pré-oxidação *in situ* antes e depois do processo *Bias-Temperature*. 66

Figura 4.11 - Curva da densidade de armadilhas na interface Si/SiO_2 em função da energia para o dispositivo com tratamento de pré-oxidação *in situ*. 67

Figura 4.12 - Curva C-V de alta (AF) e baixa freqüência (BF) do capacitor MOS submetido a um tratamento de pós-hidrogenação *in situ* antes e depois do processo *Bias-Temperature*. 68

Figura 4.13 - Curva de condutância em função da tensão de porta do capacitor MOS submetido a um tratamento de pós-hidrogenação *in situ* inicial e após B-T(2). 69

Figura 4.14 - Curva da densidade armadilhas na interface Si/SiO_2 em função da Energia do capacitor MOS submetido a um tratamento de pós-hidrogenação *in situ* inicial e após B-T(2). 70

Figura 4.15 - Curva de Q/t em função da tensão de porta do capacitor MOS submetido a um tratamento de pós-hidrogenação *in situ* inicial, após B-T(1) e após B-T(2). 70

Figura 4.16 - Diagrama da freqüência do modo vibracional de *stretching* da ligação Si-O em função da temperatura de recozimento para as amostras Ox-16, Ox-58 e para um óxido crescido termicamente. 73

Figura 4.17 - Amplitude normalizada do pico de *stretching* da ligação Si-O em função da temperatura de recozimento para as amostras Ox-58 e Ox-16. 75
Figura 4.18 - Diagrama do valor da largura a meia altura (FWHM) em função da temperatura de recozimento para as amostras Ox-58 e Ox-16. 75
Figura 4.19 - Valor da amplitude integrada normalizada em função da temperatura de recozimento para as amostras Ox-16 e Ox-58. 76
Figura 4.20 - Índice de refração em função da freqüência de *stretching* da ligação Si-O para as amostras Ox-58 e Ox-16 e para as amostras reportadas na literatura os quais correspondem a um índice de refração medido a 632.8 nm, para uma amostra depositada por RPECVD e uma amostra crescida termicamente [58]. 77
Figura 4.21 - Espessura e amplitude da ligação *stretching* Si-O em função do tempo de deposição para filmes depositados com (a) 1 sccm de fluxo de silano e (b) 3 sccm de fluxo de silano....79
Figura 4.22 - Índice de refração (a) e taxa de deposição (b) em função do tempo de deposição....80
Figura 4.23 - Amplitude do pico de *stretching* da ligação Si-O em função da espessura....82
Figura 4.24 - Influência do tempo de deposição na freqüência do modo vibracional de *stretching* da ligação Si-O de amostras depositadas com fluxos de 1 sccm e 3 sccm de silano....83
Figura 5.1 - Comportamento da taxa de deposição e do índice de refração dos filmes de SiO_2 e SiO_xN_y depositados com diferentes fluxos de silano....87
Figura 5.2 - Espectros de absorção normalizados das películas Ox-100 e Ox-101. 89
Figura 5.3 - Espessura em função do tempo de corrosão para a amostra Ox-100 como depositada (a) e recozida (b)....91
Figura 5.4 - (a) Fotografia MEV de uma estrutura definida por RIE em um filme de SiO_xN_y de 3 μm de espessura. (b) Fotografia MEV mostrando a superfície do filme de SiO_xN_y mostrado em (a)....93
Figura 5.5 - Imagem TEM de uma película de SiO_xN_y. 94
Figura 5.6 - Fotografia MEV para um filme de oxinitreto de 10 μm de espessura....94

Figura 5.7 - Fotografias MEV de filmes de SiO_xN_y auto-sustentados. 95
Figura 5.8 - Fotografias MEV de filmes de SiO_2 auto-sustentados. 96
Figura 5.9 - Diagrama esquemático das máscaras utilizadas para a fabricação de membranas auto-sustentadas de SiO_xN_y. (a) Frente da máscara e, (b) costas da máscara.....97
Figura 5.10 - (a) Fotogravação nas costas, (b) Fotogravação na frente e (c) Estrutura final após a corrosão do silício com KOH. 98
Figura 5.11 - Fotografias de microscopia eletrônica de varredura da região que contêm os quadrados maiores (500 μm de lado) (a) Vista total da região com os quadrados maiores, (b) ampliação de um dos quadrados e (c) vista inclinada de um dos quadrados. 99
Figura 5.12 - Fotografias MEV da região que contém os quadrados de 100 μm (a) Vista total da região e (b) ampliação da região central para observar com maior detalhe o bloco de silício. 100
Figura 5.13 - Fotografia MEV desde a parte frontal da lâmina da região com os quadrados de 100 μm.....101
Figura 5.14 - Fotografias MEV mostrando o filme de SiO_xN_y auto-sustentado. (a) Bloco de silício sustentado pela malha de SiO_xN_y e (b) detalhe lateral do bloco de silício. 103
Figura 5.15 - Fotografias MEV das partículas brancas produzidas dentro da câmara devido às reações em fase gasosa.....103
Figura 5.16 - Espectros de absorção na região de infravermelho para amostras com diferentes relações de fluxo N_2O/SiH_4.....105
Figura 5.17 - Freqüência de *stretching* Si-O em função da relação de fluxos de N_2O/SiH_4 de amostras com diferentes espessuras. 109
Figura 5.18 - Razão de oxigênio e nitrogênio nas amostras com diferentes relações de fluxo N_2O/SiH_4. (■) x em SiO_xN_y grossa, (□) x em SiO_xN_y fina, (▲) y em SiO_xN_y grossa, (△) y em SiO_xN_y fina, (●) x+y em SiO_xN_y grossa, (○) x+y em SiO_xN_y fina. 110
Figura 5.19 - Freqüência de *stretching* em função da concentração de oxigênio nos filmes depositados com diferentes relações de fluxo N_2O/SiH_4 e diferentes espessuras. 111
Figura 5.20 - Tensão mecânica total de filmes depositados com diferentes relações de fluxo N_2O/SiH_4.....113

Figura 5.21 - Índice de refração em função da energia para amostras depositadas com diferentes relações de fluxo N_2O/SiH_4. 115
Figura 5.22 - Diagrama geral do processo para fabricação do guia ARROW-B. 116
Figura 5.23 - Diagrama esquemático da máscara utilizada para fotogravação dos guias de onda ARROW-B. 118
Figura 5.24 - Atenuação dos guias ARROW-B em função da largura do guia. 119
Figura 5.25 - Atenuação do guia ARROW-B em função do comprimento de onda 120
Figura 5.26 - Atenuação dos guias ARROW-B para comprimentos de onda na região do infravermelho. 120

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Principais modos vibracionais do SiO_x e suas respectivas freqüências de ressonância. 30
Tabela 4.1 - Condições de deposição de amostras depositadas com diferentes relações de fluxos N_2O/SiH_4 e fluxo de SiH_4 constante de 1 sccm. 43
Tabela 4.2 - Condições dos processos de passivação *in situ* realizados nas lâminas de silício antes da deposição da película de SiO_2. 46
Tabela 4.3 - Condições de deposição das películas de SiO_2 depositadas após o processo de passivação *in situ* da superfície de silício. 47
Tabela 4.4 - Resultado das caracterizações elétricas de um capacitor MOS sem nenhum tratamento de passivação *in situ* prévio à deposição do óxido. 48
Tabela 4.5 - Parâmetros extraídos das características elétricas de um capacitor MOS fabricado com tratamento de passivação *in situ*, por plasma de H_2, prévio à deposição do óxido. 50
Tabela 4.6 - Condições de deposição das películas de SiO_2 utilizadas para o estudo da influência dos processos de recozimento. 52
Tabela 4.7 - Resultados das caracterizações físicas de películas fabricadas com diferentes fluxos de silano. 53
Tabela 4.8 - Condições de deposição utilizadas para a fabricação da camada dielétrica ativa dos capacitores MOS. 54
Tabela 4.9 - Condições de passivação *ex situ* utilizadas após a deposição da película de SiO_2. 54
Tabela 4.10 - Testemunhas utilizadas para a análise por FTIR. 55
Tabela 4.11 - Resultados do FTIR de lâminas que passaram por diferentes processos de passivação *ex situ* após a deposição de SiO_2. 56
Tabela 4.12 - Características elétricas mais importantes dos capacitores MOS estudados nesta seção. 57
Tabela 4.13 - Condições de deposição da película de SiO_2 utilizada como dielétrico de porta nos capacitores MOS. 59
Tabela 4.14 - Tipo de processo *in situ* aos quais foram submetidas cada uma das lâminas. 60
Tabela 4.15 - Condições utilizadas nos processos de pré-oxidação e pós-hidrogenação *in situ*. 60

Tabela 4.16 - Resultados das caracterizações elétricas do capacitor MOS sem nenhum tratamento de pré e pós deposição *in situ*. 64
Tabela 4.17 - Resultados das caracterizações elétricas do capacitor MOS submetido a um tratamento de pós-hidrogenação *in situ* inicial e após B-T(2). 71
Tabela 4.18 - Condições de deposição das amostras utilizadas para o estudo de relaxamento térmico. 72
Tabela 4.19 - Índice de refração, espessura e pico de *stretching* das amostras Ox-16 e Ox-58 em função da temperatura de recozimento. 73
Tabela 4.20 - Condições de deposição das películas de SiO_2 utilizadas para o estudo da influência do tempo de deposição. 78
Tabela 4.21 - Tempo de deposição utilizado para cada uma das amostras. 78
Tabela 4.22 - Resultados das caracterizações físicas das películas fabricadas com diferentes tempos de deposição. 79
Tabela 5.1 - Condições de deposição utilizadas na obtenção dos filmes de SiO_2 e SiO_xN_y do primeiro estágio. Para todas as amostras a temperatura de deposição foi de 320 °C. 86
Tabela 5.2 - Condições de deposição para os filmes de SiO_2 e SiO_xN_y do segundo estágio. 87
Tabela 5.3 - Resultados do FTIR e medidas de espessura dos filmes espessos de SiO_2 e SiO_xN_y do segundo estágio. 89
Tabela 5.4 - Espessura, índice de refração e parâmetros de FTIR para as amostras Ox-100 como depositada e recozida. Na última fila é mostrada também a variação relativa de cada parâmetro. 90
Tabela 5.5 - Propriedades de nossos filmes de SiO_2 finos e espessos comparadas às do material crescido termicamente, e às de filmes espessos reportados na Ref. 31. 91
Tabela 5.6 - Condições de deposição da película de SiO_xN_y utilizada para a fabricação da microestrutura. A temperatura de deposição foi de 320 °C. 98
Tabela 5.7 - Condições de deposição da película de SiO_xN_y utilizado para a fabricação das microestruturas. Temperatura de deposição de 320 °C e fluxo de SiH_4 de 15 sccm. 105
Tabela 5.8 - Resultados do FTIR, medidas de espessura e taxa de deposição para os filmes com diferentes relações de fluxo N_2O/SiH_4. 106

Tabela 5.9 - Índice de refração de amostras de SiO_xN_y depositadas com diferentes relações de fluxo N_2O/SiH_4 e espessuras de aprox. 100 nm 108

Tabela 5.10 - Resultados do FTIR dos filmes com diferentes relações de fluxo N_2O/SiH_4. 108

Tabela 5.11 - Resultados da análise de RBS nas amostras com diferentes relações de fluxo N_2O/SiH_4 e com diferentes espessuras. 109

Tabela 5.12 - Espessura calculada e constantes da função de dispersão tipo *Sellmeier* obtidos do ajuste da curva de índice de refração. 114

Tabela 5.13 - Condições de deposição das películas utilizadas para a fabricação dos guias ARROW-B 117

RESUMO

Neste trabalho apresentamos um estudo sobre a otimização das propriedades físicas, mecânicas e elétricas de películas de dióxido de silício (SiO_2) e oxinitreto de silício (SiO_xN_y) depositadas pela técnica de deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD). O objetivo principal é a obtenção, em baixas temperaturas, de materiais com propriedades adequadas para sua utilização em optoeletrônica, sistemas micro eletromecânicos (MEMS) e na fabricação de dispositivos Metal-Óxido-Semicondutor (MOS).

Para os dispositivos MOS, fabricados utilizando como dielétrico filmes de SiO_2 desenvolvidos anteriormente, e que mostraram excelentes propriedades estruturais e composicionais, foi realizado um estudo visando diminuir a carga efetiva no volume do isolante e na interface isolante/semicondutor.

Para o desenvolvimento de MEMS, foram pesquisadas as condições ideais que permitam obter filmes espessos, acima de 1 μm, com uma alta resistência à corrosão em KOH e com mínimas tensões mecânicas internas. Assim, a viabilidade de utilizar este material em MEMS foi demonstrada pela fabricação de membranas auto-sustentadas de até 0,8 cm^2.

Finalmente, visando sua utilização em optoeletrônica, desenvolvemos um estudo das condições de deposição que permitam um controle acurado do índice de refração pois este é o parâmetro fundamental na fabricação de guias de onda. Determinadas estas condições, foram fabricados alguns guias de onda (do tipo ARROW-B) com baixas atenuações.

ABSTRACT

In this work we present a study on the optimization of the physical, mechanical and electrical properties of silicon dioxide (SiO_2) and silicon oxynitride (SiO_xN_y) films deposited by the plasma enhanced chemical vapor deposition technique (PECVD). The main goal is obtain, at low temperatures, materials with adequate properties for application on Metal-Oxide-Semiconductor devices, optoelectronics and micro-electro-mechanical systems (MEMS).

For the MOS devices fabricated utilizing the SiO_2 films developed previously, which have shown excellent structural and compositional properties, a study in order to decrease the effective charge in the bulk of the gate dielectric as well as at the insulator/semiconductor interface was performed.

For developing of MEMS, a study was accomplished to optimize deposition conditions for the growth of thick films, above 1 μm, with high resistance to KOH etch and with minimal mechanical stress. The feasibility of application of the developed material was demonstrated by the fabrication of self-sustained membranes up to 0.8 cm^2 in area.

Finally for applications in optoelectronics, a study in order to obtain an accurate control of the refractive index, fundamental for waveguide fabrication was performed. With the established set of optimized deposition parameters low attenuation ARROW-B waveguides were fabricated and characterized.

Capítulo 1

Considerações Iniciais

1.1.- Introdução

A fabricação de lâminas de silício de grande tamanho para utilização na tecnologia de ultra-alta escala de integração (ULSI), atualmente de 8", e projetadas para incrementar a 10", e possivelmente para 12" num futuro próximo, tem servido para redirecionar muitos aspectos relacionados com a fabricação de dispositivos a base de silício mudando a concepção do processamento de grupos de lâminas para o processamento de uma lâmina só mas de grande tamanho. Porém, este aumento de tamanho das lâminas de silício não implica num aumento proporcional do tamanho dos dispositivos semicondutores, muito pelo contrário as dimensões destes componentes reduzem-se em proporções cada vez mais surpreendentes, resultando diretamente num incremento constante do número de componentes por chip. Este fenômeno tende a ser popularmente quantificado como "Lei de Moore", a qual prediz que o número de componentes por chip dobra a cada 18 meses [1].

Ademais, a redução contínua do tamanho dos dispositivos (aumento em densidade) tem levado pelo próprio processo de escalamento, à redução do tamanho vertical (em espessura), isto é, à fabricação de dispositivos ultra-finos onde as interfaces e as camadas intermediárias são cada vez mais importantes no desempenho do dispositivo. Para cumprir com este requerimento resulta essencial que

os materiais usados na fabricação destes dispositivos sejam feitos a baixas temperaturas (para evitar o incremento das difusões laterais e o aumento do estresse térmico dos substratos) e com taxas de crescimento relativamente baixas (para um melhor controle da espessura). Particularmente esta necessidade por novos materiais crescidos em baixas temperaturas pode ser notada ao estudar o dióxido de silício (SiO_2).

O SiO_2 é um material importantíssimo na tecnologia de silício, pois foi ele o responsável pelo desenvolvimento da tecnologia planar, além do mais, é ele o dielétrico por natureza do silício: O silício pode reagir com o oxigênio de maneira controlada formando um isolante (SiO_2) com excelentes propriedades mecânicas, elétricas e dielétricas. Este dielétrico é usado como material principal em dois tipos de dispositivos que representam o coração da indústria semicondutora de silício: como dielétrico nos capacitores usados para armazenagem nas memórias dinâmicas de acesso aleatório (DRAMs), e como dielétrico de porta nos transistores de efeito de campo CMOS [2].

Porém, a fabricação das películas de SiO_2 para as aplicações mencionadas acima se está convertendo num fator limitante para o avanço tecnológico na integração dos dispositivos semicondutores. Isto é ocasionado fundamentalmente porque a técnica convencional utilizada para o crescimento deste material (crescimento térmico) requer temperaturas elevadas (~1000 °C) para a difusão do oxigênio através do substrato originando com isto os problemas de difusão lateral e estresse térmico já mencionados em parágrafos anteriores.

Todos estes fatores têm estimulado o interesse na implementação de processos de crescimento a baixas temperaturas visando substituir muitos dos passos de oxidação utilizados atualmente no processo convencional de fabricação de componentes semicondutores [3,4,5,6]. Entre eles a deposição de películas dielétricas pela técnica de Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma (PECVD) está se mostrando de grande interesse tecnológico para a fabricação de circuitos integrados a base de silício e dispositivos de Arsenieto de Gálio (AsGa) fundamentalmente pelas baixas temperaturas utilizadas [7,8,9,10].

A técnica de PECVD para a fabricação de películas de SiO_2 e SiO_xN_y já está sendo extensivamente utilizada e contínuos estudos estão sendo realizados para aplicar estas películas como camada de passivação, dielétrico de porta em estruturas MOS, substrato isolante e dispositivos ópticos [11,12,13,14]. Entre as principais vantagens desta técnica, além da baixa temperatura de deposição (~300 °C) já

mencionada anteriormente, nós podemos destacar a possibilidade de controlar as propriedades mecânicas, ópticas e de composição química dos filmes depositados através do ajuste adequado dos parâmetros de deposição [15,16,17,18].

Porém, pelo mesmo fato de serem depositados a baixas temperaturas, estes filmes também apresentam um grande número de ligações indesejáveis como Si-H, Si-OH, NH, etc. que prejudicam suas propriedades dielétricas [19,20] inviabilizando a sua utilização em dispositivos semicondutores.

Atualmente já tem sido propostas diversas técnicas para reduzir este tipo de ligações indesejáveis e, hoje vários trabalhos, inclusive do nosso grupo, tem reportado a obtenção de SiO_2 com propriedades físicas similares às do material crescido termicamente [21,22,23,24]. Não obstante, poucos estudos tem sido realizados no que diz respeito à utilização deste material na fabricação de dispositivos semicondutores onde a interface Si/SiO_2 tem um efeito importante, sobretudo se falarmos dos dispositivos com camadas ultra-finas. Estudos preliminares realizados no mestrado [25] de dispositivos MOS que utilizavam estes óxidos como isolante de porta mostraram a presença de grande quantidade de carga efetiva e armadilhas na interface Si/SiO_2. Isto foi a motivação para estudar a origem destas cargas e posteriormente analisar possíveis modificações nas condições de deposição e tratamentos específicos da superfície do silício prévio à deposição da camada de óxido [26,27,28]. Assim, neste trabalho realizaremos vários estudos para o aprimoramento das propriedades elétricas e de interface do SiO_2 depositado pela técnica de PECVD com o silício cristalino, para aplicação em tecnologias MOS de alta escala de integração. Estudos de processos de limpeza e passivação *in situ* antes e depois da deposição da camada dielétrica de porta, serão testadas no intuito de fabricar dispositivos MOS com baixas densidades de carga efetiva. Outrossim, em ordem a obter um maior conhecimento físico e estrutural do SiO_2 depositado por PECVD várias técnicas serão utilizadas para caracterizar este material.

Outra linha de pesquisa também desenvolvida nesta tese e com resultados bastantes satisfatórios é a deposição de filmes espessos de SiO_xN_y e SiO_2 pela técnica de PECVD.

A fabricação de filmes espessos de SiO_xN_y e SiO_2 é hoje em dia de grande interesse para muitas aplicações tais como: camadas de cobertura, substratos isolantes, microestruturas e dispositivos ópticos [29,30,31,32].

Em particular, a utilização de películas de SiO_2 e SiO_xN_y depositadas por PECVD para a fabricação de dispositivos ópticos está se mostrando bastante atrativa

pois permite a integração de dispositivos ópticos e elétricos num só chip [33,34,35]. Ao mesmo tempo, o conhecimento bastante avançado que se tem na utilização destes materiais no campo da microeletrônica facilitaria em sobremaneira a transferência desta tecnologia para o campo dos dispositivos ópticos [13,36,37].

A técnica de PECVD possui a grande vantagem de permitir o crescimento de películas de SiO_2 e SiO_xN_y com altas taxas de deposição [29,32,38] fazendo destes materiais, obtidos com esta técnica, excelentes candidatos não só para a fabricação de guias de onda mas também para o desenvolvimento e fabricação de sistemas micro eletromecânicos (MEMS), onde filmes espessos são requeridos normalmente.

Porém, como foi mencionado anteriormente estas películas muitas vezes apresentam incorporação de hidrogênio na forma de Si-OH, NH e Si-H [17,39,40] devido principalmente às baixas temperaturas de deposição e às inumeráveis reações que podem ocorrer dentro do plasma. Estas ligações incrementam significativamente às perdas de condução da luz na faixa de comprimentos de onda utilizada normalmente para os dispositivos ópticos [41]. Outrossim, alguns autores tem reportado que películas obtidas por PECVD apresentam tensões mecânicas grandes, o qual pode induzir à fragmentação dos filmes e prevenir a obtenção de películas com espessuras maiores que 5 μm [31,42]. Estas tensões mecânicas em filmes espessos depositados sobre substratos de silício estão relacionadas às propriedades das películas tais como densidade e tensão mecânica intrínseca e de interface originadas pelas diferentes constantes de rede e coeficientes de expansão térmica entre o silício e a película propriamente dita.

Por todas estas razões, no presente trabalho estudamos as condições de deposição de filmes espessos de películas de SiO_2 e SiO_xN_y e mostramos que a mesma técnica de PECVD pode ser utilizada com êxito para produzir filmes espessos com altas taxas de deposição, preservando as excelentes propriedades dos filmes finos de SiO_2 e SiO_xN_y.

Finalmente, alguns guias de onda foram fabricados demonstrando a viabilidade de utilizar estes materiais em óptica integrada. Ainda mais, devido às baixas tensões mecânicas que estes filmes apresentam, algumas membranas auto-sustentadas foram fabricadas com sucesso abrindo portas para a utilização destes materiais em sistemas micro eletromecânicos.

1.2.- Objetivo

O presente trabalho tem por objetivo estudar e otimizar as propriedades físicas e elétricas das películas de dióxido de silício (SiO_2) e oxinitreto de silício (SiO_xN_y) depositadas pela técnica de deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD) a temperaturas tão baixas quanto 320 °C, visando a sua utilização na fabricação de dispositivos MOS, transistores de filme fino, guias de onda à base de compostos de silício e microestruturas.

1.3.- Histórico

O interesse em depositar camadas isolantes pela técnica de PECVD surgiu, primeiramente, no decorrer da década do 70 em relação à sua aplicação em dispositivos de filme fino, sendo o material mais pesquisado na época o nitreto de silício amorfo hidrogenado [43]. Posteriormente a alta escala de integração fez com que o requerimento de uma camada dielétrica, obtida a temperaturas menores que 400 °C, fosse importante também para o desenvolvimento das tecnologias MOS. Também o desenvolvimento de uma tecnologia MOS utilizando AsGa exigia a obtenção de um isolante de porta compatível com processamento a baixas temperaturas e que apresentasse boas propriedades dielétricas. Assim o dióxido de silício, depositado por PECVD surge como candidato promissor e a partir de 1986 encontramos na literatura vários trabalhos estudando e otimizando este material [8,9,10,44]. As primeiras dificuldades encontradas referem-se ao grande número de ligações indesejáveis como SiH, Si-OH, NH, etc. que apresentavam estes materiais os quais prejudicavam as suas propriedades dielétricas [19].

As pesquisas continuaram no intuito de conseguir materiais com propriedades físicas similares às do material crescido termicamente e bons resultados foram atingidos [21,22,23,25]. Não obstante, dispositivos MOS fabricados utilizando óxidos de baixa temperatura como isolante de porta mostraram altas densidades de carga efetiva na interface Si/SiO_2 de modo que atualmente vários grupos estão trabalhando na resolução deste problema e na literatura recente podemos encontrar diversas formas de atacar este problema, entre as que podemos destacar:

- Efeito de diluição em hélio [26].
- Incorporação controlada de nitrogênio na superfície do óxido de porta [45].

- Oxidação do silício a baixa temperatura assistida por plasma [46].
- Combinação de deposição a baixa temperatura com recozimento térmico rápido [47].
- Utilização de camadas dielétricas duplas ou triplas [48].

Estudos realizados nos últimos anos também tem mostrado o interesse em depositar oxinitretos com altas taxas de deposição para aplicações em guias de onda fundamentalmente pelo fato de permitirem a integração de dispositivos ópticos e microeletrônicos num só chip [36,37].

Para isto é preciso realizar um estudo das condições de deposição que permitam a obtenção de películas grossas de SiO_xN_y com índices de refração controláveis. A literatura mostra ainda poucos estudos ao respeito [31,38] sendo num futuro próximo de grande interesse por parte da comunidade científica.

Estes mesmos materiais poderiam ser estudados em ordem a obter baixas tensões mecânicas o qual permitiria conseguir fabricar sistemas micro eletromecânicos entrando assim em um campo de interesse mundial.

Tudo isto mostra que o estudo desenvolvido neste trabalho é atual e de grande interesse científico.

1.4.- Estrutura da Tese

Para uma melhor compreensão dos assuntos aqui descritos nós temos dividido o trabalho em seis capítulos.

No primeiro capítulo damos uma breve introdução sobre o tema que vai ser desenvolvido ao longo do trabalho, definimos os objetivos que se desejam atingir com a realização desta tese, e apresentamos um histórico da evolução da pesquisa relacionada com este trabalho.

No capítulo 2 se apresentará o estado da arte referente ao estudo das películas de SiO_2 e SiO_xN_y depositadas por PECVD dando especial ênfase nas diversas soluções dadas pela literatura no intuito de solucionar problemas comuns que afetam a este tipo de materiais quando utilizados na fabricação de dispositivos MOS, guias de onda e microestruturas. A continuação na seção 2.3 se descreverá a metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho.

No capítulo 3 serão proporcionados os fundamentos teóricos básicos da técnica de deposição por plasma e das técnicas de caracterização experimentais utilizadas ao longo deste trabalho. Na seção 3.2 explicaremos a técnica de deposição por PECVD e mostraremos o funcionamento do sistema utilizado neste trabalho. A seguir descreveremos em detalhe as técnicas de caracterização físicas (seção 3.3) e elétricas (seção 3.4), e os equipamentos e procedimentos usados para a realização das medidas. Finalmente na seção 3.5 definiremos alguns conceitos teóricos básicos da estrutura anti-ressonante ARROW adotada neste trabalho para a fabricação dos guias de onda e detalharemos o sistema óptico de medida utilizado para a caracterização destes dispositivos.

As atividades desenvolvidas para o estudo e otimização das características físicas e elétricas de películas de SiO_2 depositadas por PECVD para sua utilização em dispositivos MOS serão descritas no capítulo 4. Começaremos com um estudo das características físicas das películas de SiO_2 para diferentes relações de fluxo N_2O/SiH_4 e fluxos de silano constantes de 1 sccm (seção 4.2). A seguir serão mostrados os resultados da influência dos processos de limpeza e passivação e *in situ* (seção 4.3) do substrato antes da deposição das películas de SiO_2-PECVD. Um estudo da influência do processo de passivação *ex situ* a altas temperaturas em ambientes de nitrogênio e oxigênio será descrito na seção 4.4. Na seqüência serão apresentados os resultados do estudo da influência do processo de oxidação *in situ* com gás de N_2O e passivação *in situ* com gás de H_2 (seção 4.5). Na seção 4.6 é apresentado um estudo da estrutura local das ligações de Si-O de nosso material e, por fim, na seção 4.7 detalha-se o estudo da influência do tempo de deposição nas características físicas das películas de SiO_2.

No capítulo 5 apresentaremos todas as atividades que foram desenvolvidas visando conseguir películas espessas de SiO_xN_y e SiO_2 estáveis mecanicamente e adequadas para sua utilização na fabricação de guias de onda e sistemas micro eletromecânicos. Começaremos com um estudo das condições de deposição que permitem a obtenção de filmes espessos de SiO_2 e SiO_xN_y com altas taxas de deposição (seção 5.2). Estudos preliminares de corrosão com a finalidade de fabricar guias de onda à base de silício e microestruturas serão explicados na seção 5.3. A seguir, detalhes da fabricação de algumas microestruturas são apresentadas na seção 5.4. Dentro deste capítulo, foram realizadas também algumas outras atividades no intuito de afiançar o nosso conhecimento no que diz respeito às propriedades mecânicas e ópticas destes materiais, entre elas podemos mencionar a medida da

tensão mecânica total de amostras depositadas com diferentes relações de fluxo N_2O/SiH_4 (seção 5.7) e a medida do índice de refração em função do comprimento de onda do feixe incidente (seção 5.8). Na seção final deste capítulo descreveremos a fabricação dos guias de onda ARROW-B baseados nos filmes de SiO_xN_y depositados por PECVD e apresentaremos os resultados das medidas ópticas destes dispositivos.

Finalmente, no capítulo 6 são reportadas as principais conclusões obtidas neste trabalho, bem como os assuntos que ficaram em aberto e que poderiam ser a base para o início de novos trabalhos de pesquisa.

Capítulo 2

Estado da Arte e Metodologia

2.1.- Introdução

Neste capítulo apresentamos o estado da arte referente ao estudo das películas de SiO_2 e SiO_xN_y depositados por PECVD para sua aplicação em dispositivos MOS, guias de onda e microestruturas. A seguir descrevemos a metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho.

2.2.- Estado da Arte

A apresentação do estado da arte tem sido dividida em quatro seções. A primeira trata sobre os últimos avanços feitos no estudo dos processos de passivação de superfícies antes da deposição do óxido de silício. A segunda faz um resumo dos melhores resultados elétricos obtidos atualmente com processos de ligas após a oxidação e após a metalização utilizando baixas pressões e diferentes misturas gasosas. A terceira resume os últimos avanços alcançados com respeito ao estudo da estrutura local das ligações Si-O. Finalmente, a quarta resume os resultados referentes à deposição e caracterização de filmes espessos de SiO_2 (acima de 1 μm) para a fabricação de guias de onda e microestruturas.

2.2.1.- Limpeza e passivação da superfície de silício

Certas características particulares são observadas na interface Si/SiO_2-PECVD. Na oxidação térmica, por exemplo, a interface Si/SiO_2 é continuamente regenerada à medida que se realiza o crescimento do óxido, enquanto que na técnica de PECVD, a interface Si/SiO_2 é formada bem no começo da deposição localizando-se entre a superfície original do silício, que muitas vezes possui uma camada fina superficial de óxido nativo (20 Å), e o óxido depositado. Assim, as propriedades elétricas (densidade de carga efetiva dentro do óxido, tensão de banda plana, campo máximo de ruptura, etc.) dos dispositivos MOS fabricados com a técnica de PECVD, as quais estão intimamente relacionados com a interface Si/SiO_2, são mais sensíveis aos estados químicos presentes na superfície do silício antes da deposição que as dos dispositivos que utilizam óxidos crescidos termicamente [8,49,50].

Neste sentido, Ma et al. [51] verificaram a grande dependência das propriedades elétricas, e particularmente da densidade de armadilhas na interface Si/SiO_2, com os processos de limpeza e passivação da superfície do silício antes da deposição do óxido nas estruturas MOS-PECVD. Seus estudos foram realizados utilizando diferentes processos de limpeza e/ou passivação de superfícies, incluindo:

- Limpeza *ex situ* utilizando o processo RCA convencional com a posterior exposição da superfície em uma solução de ácido fluorídrico/Fluoreto de amônia (HF/NH_4F)
- Exposição da superfície a um plasma de hidrogênio atômico
- Exposição da superfície a um plasma de oxigênio atômico

O estudo de passivação utilizando um tratamento de limpeza química *ex situ* de HF/NH_4F foi realizado pelo grupo de Ma [52] em lâminas de silício com dois tipos de orientação: (100) e (111). Eles determinaram que à medida que se diminui o pH da solução de HF/NH_4F, a densidade de armadilhas na interface D_{it} nos dispositivos MOS fabricados sobre lâminas de silício (111) incrementa. O aumento do D_{it}, segundo eles, pode estar relacionado a um incremento da rugosidade na superfície do silício, e a uma maior contaminação superficial, antes da formação da interface $SiO_2/Si(111)$. Por outro lado, os dispositivos MOS fabricados sobre silício de orientação (100) tratadas com diferentes soluções de HF/NH_4F não apresentaram mudanças significativas do D_{it}. Assim, o espectro de D_{it} das interfaces $SiO_2/Si(100)$ independem da solução

particular de HF/NH_4F usada para completar a limpeza química inicial *ex situ* das lâminas.

O processo de limpeza e passivação *in situ* utilizando plasma de hidrogênio já tem provado ser eficiente na remoção de contaminação por átomos de carbono (C) [53,54], mas o tempo de exposição da superfície ao plasma de hidrogênio não está ainda definido e depende dos processos *ex situ* prévios à limpeza, utilizando-se atualmente tempos na faixa de 30 seg. até os 2 min.

Yasuda et al. [53] e Fenner et al. [54] determinaram que a utilização do plasma de hidrogênio, independente do tempo de exposição, não elimina a contaminação residual por átomos de oxigênio (O) na superfície do silício. Mais ainda, a exposição da superfície de silício ao plasma de hidrogênio, imediatamente depois da limpeza com HF da lâmina de silício, produz a corrosão da superfície de silício devido à formação de subprodutos de $Si\text{-}H_n$. Isto origina uma rugosidade em escala atômica da superfície de silício que incrementa à medida que aumenta o tempo de exposição no plasma de hidrogênio. Esta rugosidade produz a degradação das propriedades elétricas dos dispositivos MOS fabricados nestas condições, em particular, incrementa a densidade de armadilhas na interface Si/SiO_2.

A relação entre o incremento da rugosidade e o aumento da densidade de armadilhas na interface Si/SiO_2 pode ser devido a dois aspectos [51]:

- A área efetiva para uma superfície rugosa é maior que para uma superfície lisa, então a probabilidade de aparecer armadilhas na interface incrementa na superfície rugosa.
- A maior quantidade de inclinações abruptas observadas na superfície rugosa aumenta a formação de armadilhas na interface Si/SiO_2.

Ma et al. [51] mostraram que um processo alternativo eficiente para a limpeza e passivação da superfície de silício é a exposição da superfície de silício a um plasma de oxigênio atômico antes da deposição da camada de SiO_2. Isto permite várias vantagens, entre as quais pode-se mencionar:

- Remoção da contaminação por átomos residuais de carbono.
- O crescimento de uma camada fina de SiO_2 (~6 Å) a qual serve como uma plataforma para a posterior deposição do óxido por PECVD.

- A obtenção de dispositivos MOS com melhores características elétricas devido a que promove a formação de uma interface Si/SiO_2 com baixa densidade de armadilhas.
- Previne a incorporação incontrolável de átomos de nitrogênio, provenientes do plasma de N_2O, na interface Si/SiO_2 durante a deposição, evitando, portanto o incremento do D_{it}.

Este novo processo de oxidação *in situ* a baixas temperaturas está sendo investigado por muitos pesquisadores [46,55,56] com resultados bastante promissores.

2.2.2.- Processos de recozimentos após a deposição

Processos de recozimentos após a deposição também tem sido estudados e reportados na literatura, mostrando resultados muito interessantes. Entre estes, nós podemos destacar os reportados por Sano et al. [57]. Estes autores realizaram ligas em óxidos depositados por PECVD utilizando ambientes de nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2) e água (H_2O) a baixas pressões e temperaturas (~270 °C). As pressões utilizadas em cada uma das ligas para os diferentes gases foram de 600 torr para o N_2, 600 torr para o O_2 e 50 torr para o H_2O.

As conclusões mais importantes às quais chegaram Sano et al., são dadas a seguir:

- Processos de liga após a metalização utilizando um ambiente de vapor de água são mais efetivos que os realizados em ambiente de N_2 e de O_2 para melhorar as características estruturais e elétricas do SiO_2 e da interface Si/SiO_2 nas estruturas MOS-PECVD a temperaturas menores que 300 °C, levando a valores de D_{it} de ~ 10^{10} cm^{-2} eV^{-1} e de densidade de carga efetiva de ~ 10^9 cm^{-2}.
- Processos de liga após a oxidação num ambiente de H_2O por 60 minutos permitiram deslocar o pico de absorção do modo vibracional de *stretching* da ligação Si-O desde 1055 até 1070 cm^{-1}. Este deslocamento está relacionado com uma melhora estequiométrica e também com um aumento do ângulo da ligação. Por outro lado ligas feitas em vácuo, N_2, e O_2 a baixas temperaturas não produziram nenhum efeito nas características estruturais do filme.

É muito importante mencionar aqui que nossos filmes de SiO_2 depositados pela técnica de DPECVD já apresentam, sem nenhum processo de recozimento, um espectro de absorção muito parecido ao do SiO_2 crescido termicamente sem traços de ligações Si-OH, NH ou Si-H e com freqüências do modo vibracional de *stretching* da ligação Si-O em até 1072 cm^{-1}, tal como pode ser apreciado na Figura 2.1. Isto em certo sentido comprova as excelentes características estruturais de nosso material. Mesmo assim, estudos sobre a influência dos processos de liga utilizando O_2, H_2, e N_2 após a deposição do filme são realizados neste trabalho para verificar as mudanças estruturais e elétricas em nossas películas.

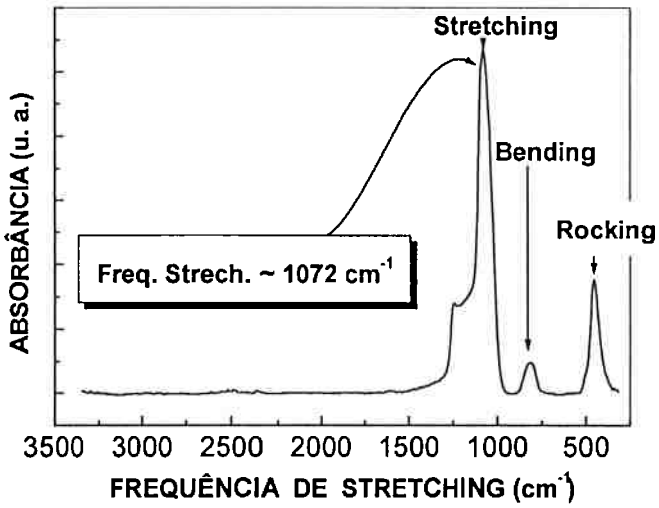


Figura 2.1 - Espectro de absorção na região de infravermelho de um SiO_2 depositado por DPECVD a baixas temperaturas. Como podemos apreciar, o valor do pico de *stretching* da ligação Si-O está em ~1072 cm^{-1}.

2.2.3.- Estudo da estrutura local das ligações Si-O

Como foi mencionado anteriormente, o pico de *stretching* da ligação Si-O está relacionado com a estequiometria do filme e também com o ângulo da ligação. Assim tratando-se de filmes estequiométricos a freqüência desta vibração fornecerá importantes informações respeito à estrutura atômica local e da sua relação com propriedades macroscópicas do material como o índice de refração. Um incremento na freqüência de vibração corresponde a um aumento do ângulo e consequentemente deveria acarretar uma diminuição do índice de refração (relação de Claussius-Mossotti). Lucovsky et al. [58,59] realizaram experiências de relaxamento térmico em películas de SiO_2 obtidas por deposição química a vapor assistida por plasma remoto

(*Remote enhanced chemical Vapor Deposition*, RPECVD) a temperaturas na faixa de 300 a 350 °C, e também de óxidos crescidos termicamente a altas temperaturas (850 - 1100 °C). Eles submeteram às amostras a uma série de tratamentos térmicos a temperaturas variando entre 200 e 1100 °C e observaram o comportamento do índice de refração (*n*) e da freqüência da vibração de *stretching* da ligação Si-O (ν). O material crescido termicamente mostrou o comportamento esperado, *n* decrescendo para valores crescentes de ν, o material crescido por RPECVD porém teve um comportamento diferente mostrando valores de *n* aumentando para valores de ν crescentes e a partir de um certo valor de *n* próximo ao do material crescido termicamente passa a ter o comportamento previsto pela relação de Claussius-Mossotti. Outros trabalhos do próprio Lucovsky et al. [60] e Landheer et al. [61] mostraram resultados similares. Estes resultados mostram que o material obtido por PECVD tem uma natureza muito diferente da do óxido térmico. Lucovsky et al. concluem que o material sofre uma transição de fase a aproximadamente 600 °C.

Estudos relacionados ao comportamento de nossos óxidos, relacionando-os com os reportados pela literatura, serão realizados neste trabalho.

2.2.4.- Deposição de películas espessas de SiO_2 e SiO_xN_y

A fabricação de filmes espessos de SiO_xN_y e SiO_2 é hoje em dia de grande interesse para muitas aplicações tais como camadas de cobertura, substratos isolantes, microestruturas e dispositivos ópticos [29,30,31,32]. Também, sendo estes materiais compostos à base de silício, estes filmes permitem a integração de dispositivos ópticos e microeletrônicos, viabilizando a fabricação de circuitos optoeletrônicos. Por outro lado, a fabricação destas películas utilizando o processo convencional de oxidação térmica do silício a altas temperaturas (acima de 1000 °C) resulta inviável devido aos longos tempos de crescimento e às altas tensões térmicas que estes materiais têm que suportar durante a fabricação. Neste sentido a técnica de deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD) a baixas temperaturas e com altas taxas de deposição é uma alternativa promissora para a obtenção de películas de SiO_xN_y e SiO_2 de boa qualidade.

Em trabalhos prévios [24,25] nós temos demonstrado que é possível obter filmes finos de SiO_2 (<1 μm) de alta qualidade pela técnica de PECVD a temperaturas tão baixas quanto 320 °C. Em resultados anteriores teve-se também indícios que a relação de fluxos de N_2O/SiH_4 e/ou fluxo de SiH_4 estariam controlando a quantidade de

nitrogênio na composição da película. Sendo que o incremento do conteúdo de nitrogênio está acompanhado por um aumento no índice de refração, nós teríamos assim uma forma de controlar eficientemente o índice de refração da película, o qual é um requerimento fundamental para a fabricação de guias de onda [20,29].

Outrossim, alguns autores tem reportado que películas obtidas por PECVD apresentam tensões mecânicas grandes, o qual pode induzir à fragmentação dos filmes e prevenir a obtenção de películas com espessuras maiores que 5 μm [31,42]. Estas tensões mecânicas em filmes espessos depositados sobre substratos de silício estão relacionadas às propriedades das películas tais como densidade e tensão mecânica intrínseca e de interface originadas pelas diferentes constantes de rede e coeficientes de expansão térmica entre o silício e a película propriamente dita. Neste sentido, é preciso correlacionar as condições de deposição com as características físicas e mecânicas das películas.

2.3.- Metodologia do Trabalho

Todos os trabalhos mencionados anteriormente nos deram um caminho para poder iniciar a nossa pesquisa na obtenção de filmes de SiO_2 com as melhores características físicas e elétricas.

Para melhorar as características dos filmes de SiO_2 visando à sua utilização na fabricação de dispositivos convencionais MOS e transistores de filmes finos (TFT's), estudos relacionados com os processos de passivação e limpeza antes da deposição serão realizados. Para isto, analisaremos os processos de limpeza e passivação de superfícies antes da deposição do SiO_2 no melhoramento das características físicas e elétricas dos dispositivos MOS, tais como: A exposição da superfície do substrato a um plasma de hidrogênio atômico e oxigênio atômico. O estudo deste último processo é de grande interesse pois muitos autores já reportaram bons resultados com esta técnica. No intuito de corroer o óxido nativo da superfície do substrato (responsável pela baixa qualidade elétrica dos dispositivos MOS-PECVD) antes do processo de deposição de SiO_2, estudos relacionados à influência da exposição da superfície da lâmina a um plasma de SF_6 serão também realizados.

Processos de recozimentos após a deposição do filme de SiO_2 serão realizados dentro do próprio sistema de deposição a temperaturas não maiores que 400 °C. Recozimentos em fornos convencionais a temperaturas acima de 1000 °C serão também avaliados.

Ainda mais, estudos de relaxamento térmico dos filmes depositados por PECVD serão realizados, comparando-os com os reportados na literatura.

Como foi mencionado anteriormente, resultados prévios nossos [24,25,62,63] demonstram que é possível obter filmes finos estequiométricos de SiO_2 com propriedades estruturais e índice de refração comparáveis ao óxido crescido termicamente. Porém, quando este material é utilizado na fabricação de dispositivos MOS, as características elétricas são influenciadas também por parâmetros como: O metal de porta e a técnica de metalização utilizada. Neste sentido, fabricaremos capacitores MOS-PECVD utilizando diferentes técnicas de metalização para a obtenção dos contatos e analisaremos o comportamento elétrico destes dispositivos.

Por outro lado, com a finalidade de conseguir filmes espessos de SiO_2 e SiO_xN_y visando à sua utilização na fabricação de guias de onda e microestruturas otimizaremos as condições de deposição com o intuito de aumentar as taxas de deposição. Realizaremos também um estudo da morfologia da superfície destes filmes e alguns processos de corrosão, necessários para a fabricação de guias de onda de SiO_2/SiO_xN_y e de microestruturas.

Resultados reportados na literatura assim como dados obtidos em trabalhos prévios [16,40] sugerem que a relação de fluxos de N_2O/SiH_4 controla o conteúdo de nitrogênio na composição do filme (obtendo desde SiO_2 estequiométrico até SiO_xN_y) que por sua vez está relacionado com a variação do índice de refração [24,25]. Um estudo mais detalhado será realizado neste trabalho para confirmar este assunto. Isto permitirá controlar eficientemente o índice de refração da película, o qual é um requerimento fundamental para a fabricação de guias de onda.

Finalmente, tendo determinado as condições de deposição adequadas para a fabricação de filmes espessos de SiO_2 e SiO_xN_y estáveis mecanicamente partiremos à fabricação de alguns guias de onda e microestruturas com o intuito de demonstrar a viabilidade da utilização destas películas na fabricação de dispositivos optoeletrônicos e MEMS.

Capítulo 3

Sistema de PECVD e Técnicas de Caracterização Experimentais

3.1.- Introdução

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos básicos da técnica de deposição por plasma e das técnicas de caracterização experimentais utilizadas ao longo deste trabalho.

Na primeira seção deste capítulo damos uma breve explicação sobre a técnica de deposição por PECVD. A seguir explicamos o funcionamento do sistema utilizado para a deposição das películas deste trabalho, descrevemos as partes que compõem este reator e detalhamos os sub-sistemas que controlam cada parâmetro de processo.

Na seguinte seção descrevemos em detalhe as técnicas de caracterização utilizadas em todo o nosso trabalho, os equipamentos utilizados e os procedimentos usados para a realização das medidas de cada uma das amostras deste trabalho. Outrossim, proporcionamos também a teoria básica utilizada para a determinação das diversas propriedades estruturais, de composição e elétricas de nossos filmes.

Finalmente são dados alguns conceitos teóricos básicos da estrutura anti-ressonante ARROW, adotada neste trabalho para a fabricação dos guias de onda a

base de películas de SiO_xN_y depositadas por PECVD. São detalhados também os sistemas ópticos de medidas utilizados para a caracterização destes dispositivos.

3.2.- Técnica de PECVD

A técnica de deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD) é uma variante da técnica de deposição química a vapor (CVD) e permite a deposição de películas sólidas não voláteis sobre um substrato através da reação de gases químicos (reagentes) que contêm os constituintes requeridos para a formação de um determinado material. A energia necessária para realizar as quebras dos gases reagentes é fornecida, além da temperatura de processo, por um campo elétrico (que pode ser contínuo ou alternado) que excita os gases iniciando e mantendo uma descarga luminosa dentro da câmara de processo. Os elétrons excitados, altamente energéticos suprem suficiente quantidade de energia às moléculas dos gases reagentes, transformando-as em várias espécies ativas que ao reagir quimicamente resultam na formação da película. A formação destas espécies ativadas pelo plasma facilita assim a deposição do filme a temperaturas baixas, da ordem de 300 °C.

As técnicas de PECVD podem ser classificadas em função do tipo de excitação utilizada: campo elétrico contínuo ou campo elétrico alternado. Dentro das técnicas com campo elétrico alternado podemos distinguir aquelas que utilizam baixa freqüência, rádio freqüência (rf) ou microondas. O tipo mais utilizado para a deposição de filmes finos amorfos é a técnica com campo elétrico de rf. Dentro deste tipo podemos distinguir também algumas classificações em função da forma do acoplamento do campo elétrico (ou potência) de rf: reatores com eletrodos externos e acoplamento indutivo e reatores com eletrodos internos e acoplamento capacitivo [25].

Outro tipo de classificação da técnica PECVD considera o tipo de gás reagente a ser excitado na deposição e a localização do plasma com respeito ao substrato; assim, podemos distinguir duas categorias: Excitação por plasma direto (DPECVD ou PECVD propriamente dito) e excitação por plasma remoto (RPECVD) [64]. A diferença básica entre estas duas categorias fundamenta-se na possibilidade existente no RPECVD de selecionar o gás reagente a ser excitado pelo plasma. Isto é, com este tipo de sistema nem todos os gases participantes no processo de deposição serão excitados pelo plasma. Detalhes desta classificação já foram abordados em trabalhos prévios mostrando as vantagens e desvantagens de cada uma destas variantes [25].

3.2.1.- Sistema de PECVD do Laboratório de Microeletrônica

Todos os filmes estudados neste trabalho foram depositados no reator de PECVD No. 2 do Laboratório de Microeletrônica. O sistema é do tipo DPECVD com configuração do tipo tríodo, acoplamento capacitivo e porta-substrato invertido [65]. Na Figura 3.1 apresentamos um diagrama esquemático do sistema de controle e acesso dos gases.

O sistema permite controlar vários parâmetros de deposição, tais como: potência de rf, fluxo dos gases, pressão do processo e temperatura do porta-substrato.

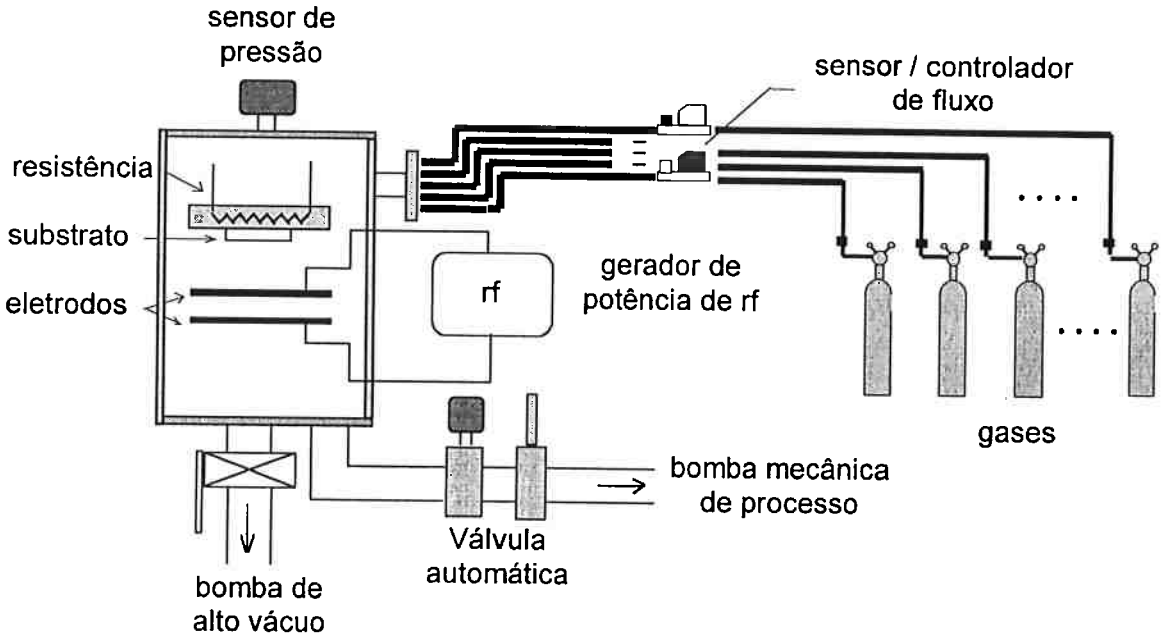


Figura 3.1 - Representação esquemática do reator PECVD existente no Laboratório de Microeletrônica.

O reator conta com dois sistemas de bombeamento de vácuo, um para processo de limpeza da câmara (alto vácuo através da bomba turbo molecular) e o outro para a etapa de deposição (bomba mecânica de processo).

A etapa de alto vácuo tem como função garantir que a deposição seja tanto quanto possível isenta de contaminantes prejudiciais às características dos filmes, sendo ativada horas antes de realizar a deposição. Este sistema é composto por uma bomba turbomolecular modelo V-450, assistida por uma bomba rotatória de pré-vácuo modelo SD-300 ambas fabricadas pela *Varian*. Isto permite que se atinjam pressões em torno de 10^{-7} torr no interior da câmara de processo. A monitoração da pressão é realizada através de um medidor de ionização do tipo *Bayard-Alpert* (*Ion-Gauge*), capaz de medir entre 10^{-3} e 10^{-9} torr.

O sistema de vácuo para a etapa de deposição é composto por uma bomba mecânica rotatória de duplo estagio modelo TRIVAC-D65-B em série com outra do tipo *Roots* modelo Ruvac-WAU-251-US, ambas de fabricação *Leybold-Heraeus*. O controle da pressão de deposição pode ser realizado manualmente através de uma válvula tipo borboleta ou com uma válvula automática (*throttle valve*) controlada por um equipamento de fabricação MKS. A monitoração da pressão para esta etapa é realizada através de um medidor do tipo pressão absoluta (sistema capacitivo, Baratron-122A-MKS) que permite medidas entre 10 e 10^{-3} torr. Este medidor, de tipo baratron, é um manômetro cujo funcionamento independe da espécie gasosa, realizando a medida através da variação da capacitância devido à influência da pressão sobre uma das placas do capacitor.

A câmara de deposição é constituída por um recipiente de forma cúbica de aço inoxidável de 52 cm de lado.

O sistema de geração de rf é composto por uma fonte modelo RFX-600, *Advanced Energy Corp.*, operando na freqüência de 13,56 MHz com uma potência máxima permitida de 600 watts e por um caçador de impedâncias. Este sinal de rádio freqüência é transferido à mistura gasosa através de um acoplamento capacitivo composto por duas grades de 400 cm^2 de área (20 cm x 20 cm). O sistema utiliza o método de separação espacial do plasma (sistema tipo tríodo) no qual os gases são decompostos numa região afastada do substrato diminuindo o bombardeamento de íons e/ou elétrons sobre a película que está sendo depositada.

O porta-substrato é de cobre e encontra-se em posição invertida sendo assim mais apropriado para fabricação de dispositivos desde que evita o acúmulo de partículas sólidas no substrato durante a deposição pelo efeito da gravidade.

O sistema de aquecimento do porta-substrato é do tipo resistivo com uma temperatura máxima de operação da ordem de 600 °C. A monitoração da temperatura é feita via um termopar tipo K que está em contato direto com o porta-substrato.

Os gases são encaminhados através de linhas de aço inoxidável eletropolidas de 1/4" de diâmetro que ligam as garrafas com a câmara de deposição. Antes de alcançarem a câmara, esses gases passam por duas válvulas, uma de abertura variável para o controle eletrônico do fluxo (controladora de fluxo de massa, *Mass Flow Controlers*) e outra pneumática de corte instantâneo (tipo 2258, fabricado pela MKS). A válvula controladora de fluxo de massa, que efetua a regulação e monitoração do fluxo, não é capaz de obstruir totalmente a passagem do gás, sendo por isto necessária a atuação da válvula pneumática que executa a função de *on/off*.

Os reguladores de fluxo são controlados através de unidades de controle PID. As válvulas pneumáticas necessitam de um sistema de ar comprimido, que inclui filtros, reguladores de pressão e válvulas solenóide, que possibilitam a automatização do processo de entrada dos gases.

3.3.- Técnicas de Caracterização Físicas

Uma vez depositadas as películas é necessário determinar as características estruturais e de composição destas amostras com a finalidade de correlacionar estas características com as condições de deposição utilizadas. Para isto utilizamos diferentes técnicas de caracterização físicas que nos permitem a determinação das diferentes propriedades estruturais e de composição das películas depositadas. Entre elas podemos mencionar: perfilometria, elipsometria espectral, medida óptica da curvatura de lâminas, espectroscopia de absorção na região de infravermelho e espectroscopia por retroespalhamento Rutherford. Nesta seção explicaremos brevemente o método utilizado por cada uma destas técnicas para a obtenção das diferentes propriedades físicas das películas em estudo.

3.3.1.- Perfilometria

O perfilômetro é um instrumento eletromecânico que mede o perfil de superfícies de materiais sólidos através do movimento horizontal de uma agulha sobre a superfície da amostra. Esta agulha encontra-se acoplada mecanicamente ao núcleo de um transformador diferencial linearmente variável (*Linear Variable Differential Transformer*, LVDT). O alto grau de precisão do equipamento permite que a agulha caminhe sobre a superfície da amostra detectando variações ou defeitos na superfície do material que causam translações verticais na agulha, e consequentemente, mudanças na posição do núcleo do LVDT. Estas mudanças no LVDT produzem um sinal proporcional ao deslocamento vertical da agulha. O sinal correspondente ao percurso da agulha sobre a superfície é armazenado para posterior visualização.

A Figura 3.2 representa o diagrama de blocos da estrutura interna de um perfilômetro típico que permite a medição da espessura de diversos materiais.

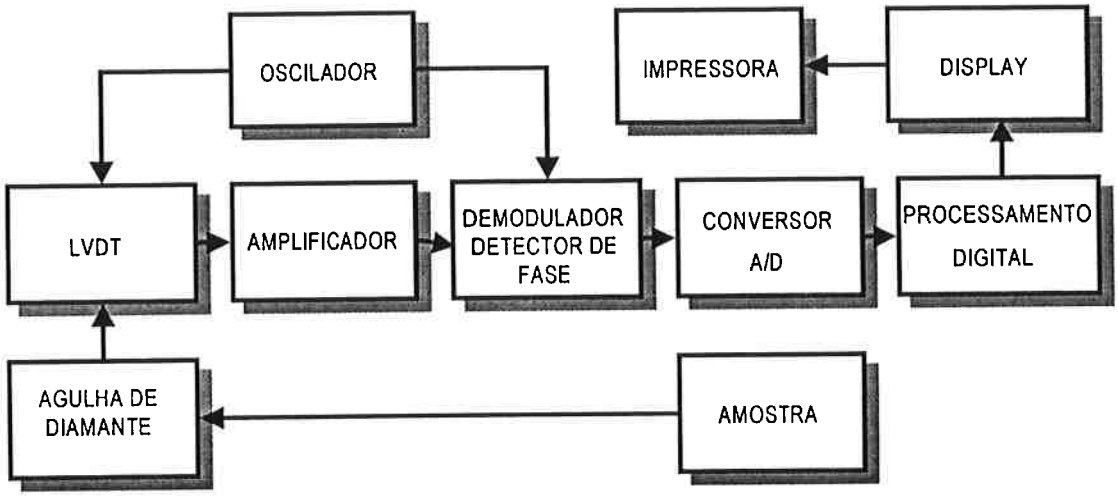


Figura 3.2 - Diagrama de blocos da estrutura interna de um perfilômetro.

O próprio método utilizado por esta técnica para a medida da espessura, obriga a que este equipamento seja operado numa área que apresente um mínimo de vibrações mecânicas, já que estas podem causar erros apreciáveis na medida.

Para as medidas da espessura das películas utilizadas neste trabalho utilizamos o perfilômetro *Alpha Step* 500 da *Tencor* existente em nosso Laboratório. Para esta medida os filmes foram depositados sobre substratos de silício onde parte dele é coberta com uma máscara mecânica que evita a deposição do filme numa região selecionada do substrato. Desta maneira define-se um degrau na amostra que possibilita a medida da espessura com o perfilômetro. Em algumas de nossas amostras definiu-se o degrau posteriormente à deposição utilizando corrosão úmida com DLV no intuito de comparar os resultados com estas duas técnicas.

O perfilômetro utilizado permite realizar medidas de espessura com uma margem de erro de ± 10 nm. A agulha utilizada para a medida é de diamante com um diâmetro de 12,5 μm. Para obter a máxima precisão o equipamento foi operado numa área livre de vibrações excessivas e montado sobre uma mesa de isolamento vibratório para evitar fontes de ruídos externas que afetem o processo de medida. Mesmo assim, este equipamento só foi utilizado para fazer medidas de amostras com espessuras acima de 100 nm, pois para espessuras menores o equipamento não executa medidas muito confiáveis, sendo que outras técnicas tais como a técnica de elipsometria são utilizadas. Os resultados desta medida foram também confirmados pela técnica de elipsometria, para as amostras com espessuras acima de 100 nm.

3.3.2.- Elipsometria

O elipsômetro é um instrumento óptico que mede mudanças no estado de polarização de feixes colimados de luz monocromática polarizada causadas pela reflexão em superfícies. Uma medição elipsométrica envolve a incidência de um feixe colimado elípticamente polarizado de luz monocromática sobre a superfície de uma amostra e a posterior determinação do estado de polarização do feixe refletido. Os parâmetros ópticos obtidos a partir da diferença entre os estados de polarização dos feixes incidente e refletido, em combinação com teoria física nos permitem determinar o valor do índice de refração e da espessura da amostra medida.

Cabe destacar aqui que o índice de refração de um determinado material é definido como a relação entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz dentro do material, sendo proporcional à raiz quadrada da permissividade do material. Quando a densidade do material aumenta, a velocidade da luz no material diminui e, portanto, o índice de refração aumenta. Similarmente, um incremento na polaridade das moléculas dentro do material diminui a velocidade da luz no material e aumenta o índice de refração e a constante dielétrica. Este conceito será muito importante para poder analisar os resultados que apresentaremos posteriormente.

A elipsometria tem certas vantagens sobre outros métodos de medição de espessuras e de índice de refração do filme pelos seguintes motivos:

- Permite a determinação do índice de refração em filmes finos com espessuras desconhecidas.
- Não requer ambientes ou condições especiais, tais como lugares altamente limpos ou altas temperaturas, para a realização da medida.
- O elipsômetro tipo *nulling* (tal como o que vamos a utilizar para este trabalho) tem a vantagem que as quantidades medidas são ângulos azimutais (ângulo de fase das componentes de polarização) os quais podem ser medidos com alta resolução e precisão. Isto também elimina completamente os erros causados pela variação da intensidade da luz incidente, variação na refletância total das amostras sendo medidas, e variações do sistema detector-amplificador usado para medir a intensidade do feixe refletido.

O diagrama esquemático de um elipsômetro tipo *nulling* é mostrado na Figura 3.3. Este equipamento, apresenta dois eixos ópticos, um eixo correspondente ao feixe incidente e outro correspondente ao feixe refletido, os quais permitem ajustar convenientemente o ângulo de incidência com respeito à amostra localizada na interseção dos eixos.

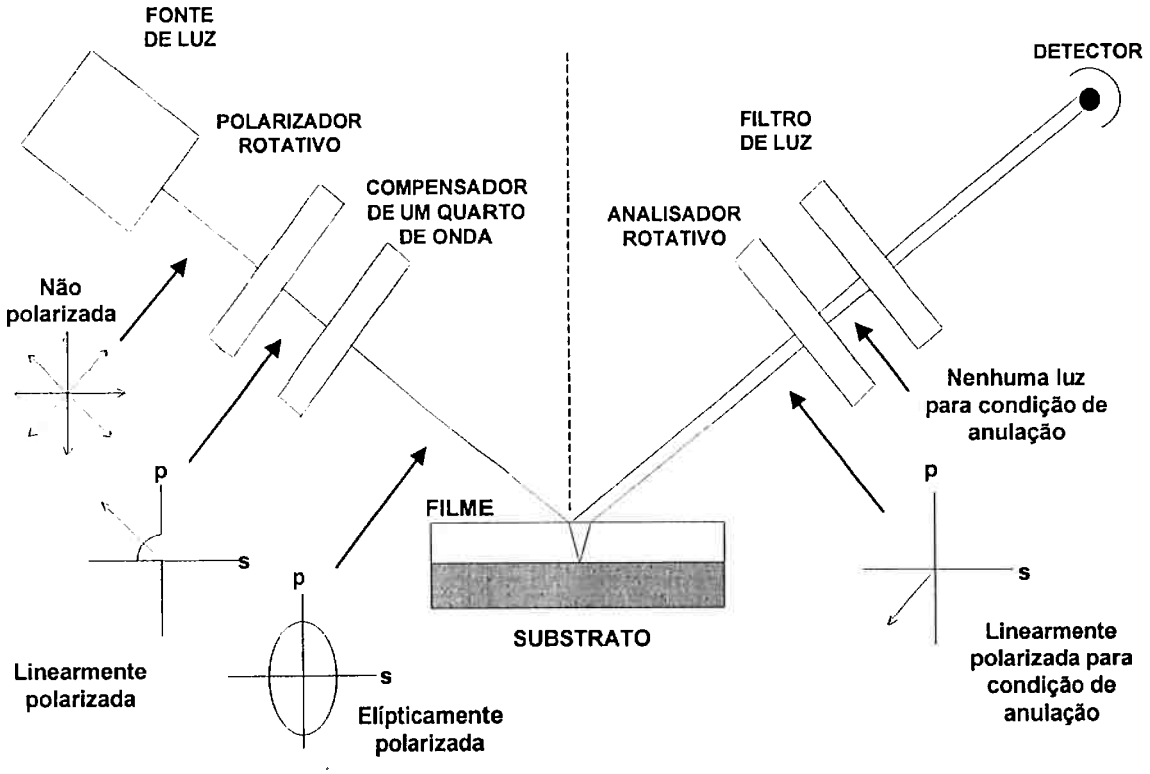


Figura 3.3 - Diagrama esquemático de um elipsômetro do tipo *nulling*.

Uma fonte de luz colimada, monocromática, não polarizada ou polarizada circularmente é direcionada à superfície da amostra a medir. O feixe de luz colimado passa através do polarizador e do compensador que são montados ao longo do eixo incidente, é refletido na amostra para logo passar pelo analisador e entrar no fotodetector. O polarizador tem como função converter de forma conveniente à luz primária não polarizada numa luz linearmente polarizada.

O compensador de um quarto de onda converte a luz linearmente polarizada proveniente do polarizador numa luz elípticamente polarizada. Esta luz posteriormente incidirá sobre a amostra com um ângulo de incidência escolhido.

As propriedades ópticas da amostra mudam o estado de polarização do feixe incidente. O feixe refletido passa ao fotodetector através de um prisma analisador e um filtro de banda limitada. A posição do prisma analisador para o qual se obtém a condição nula ou mínima do feixe refletido no fotodetector, produzirá uma corrente de

saída proporcional ao ângulo de fase das componentes de polarização do feixe. Este parâmetro, assim encontrado, junto com uma análise numérica apropriada, realizada pelo próprio equipamento, permite a determinação do valor do índice de refração e da espessura da amostra medida.

As películas depositadas em substratos de silício monocristalino tipo p, foram utilizadas para a medida do índice de refração e da espessura valendo-se de um elipsômetro *Rudolph Research-Auto EL NIR-3/4D/SS1* existente no Laboratório de Sistemas Integráveis. Para esta técnica utilizou-se um feixe incidente, de 632,8 nm de comprimento de onda, incidido em vários pontos sobre a superfície da amostra. Porém, cabe destacar que para a determinação do índice de refração e da espessura das amostras é preciso dar ao equipamento um valor inicial de espessura próximo ao valor real do filme sendo medido. Este problema é solucionado medindo primeiramente a espessura com a técnica de perfilometria e com este resultado se inicia o processo de medida no elipsômetro. O ingresso de valores iniciais de espessura afastados do valor real pode causar a convergência do programa numérico a valores equivocados.

As principais características deste equipamento são:

- Resolução e precisão máxima de medidas de espessura na faixa de 3 a 10% (para óxido de silício sobre silício).
- Precisão na medida do índice de refração com um erro de ± 0.005 para condições ótimas. Este erro é dependente da espessura da amostra.

3.3.3.- Elipsometria Espectral

O sistema que permite a medida do índice de refração em função do comprimento de onda do feixe incidente utiliza o mesmo princípio elipsométrico já explicado na seção anterior. A diferença fundamental deste equipamento com o anterior é que no elipsômetro espectral incidem sobre a amostra feixes de luz monocromáticos de diferentes comprimentos de onda o que permite obter os parâmetros ópticos em função da energia do feixe incidente . Assim, utilizando estes parâmetros e os modelos ópticos específicos é possível obter a espessura, o índice de refração e o coeficiente de extinção (índice de refração complexo) em função do comprimento de onda aplicado.

Para esta medida utilizamos o elipsômetro espectroscópico com polarizador rotativo modelo ES4G fabricado pela SOPRA existente no *Instituto de Ciencia de Materiales* de Barcelona – Espanha (ICMB).

O ajuste final dos espectros medidos foi realizado na faixa de energias de 1,4 a 5,2 eV supondo-se uma só camada homogênea depositada sobre a lâmina de silício.

O ângulo de incidência foi fixado em φ=70° e utilizaram-se passos de energia de 20 meV.

3.3.4.- Sistema de medida da tensão mecânica total

A medida da tensão mecânica das películas utilizadas neste trabalho foi realizada utilizando uma técnica que mede por métodos ópticos a variação na curvatura do substrato de silício produzida pela deposição do filme.

O sistema, cujo diagrama esquemático é apresentado na Figura 3.4, possui um laser de He-Ne (L) com comprimento de onda de 632,8 nm sendo o feixe incidente redirecionado à lâmina de silício a través do espelho M_1. O feixe refletido no substrato, por outro lado, é redirecionado através dos espelhos M_2 e M_3 sucessivamente em ordem a aumentar o percurso total e assim incrementar a resolução da medida. No final, o feixe refletido incide sobre uma superfície paralela ao porta-substrato onde se mede o deslocamento produzido.

A medição da curvatura é feita transladando a lâmina de silício uma distância conhecida ΔX , ao longo da direção cristalina (100) perpendicular ao feixe incidente e medindo o deslocamento ΔY produzido no feixe refletido. O rádio de curvatura (R_a) da estrutura pode ser calculado como:

$$R_a = 2L\frac{\Delta X}{\Delta Y} \qquad \text{Equação 3.1}$$

Onde L é a distância percorrida pelo feixe após a reflexão na superfície de silício.

Estabelecida a curvatura da estrutura antes e depois da deposição do filme, a tensão mecânica total pode ser calculada usando a seguinte equação [66]:

$$\sigma_{ox} = \frac{E_s}{6(1-\nu)}\frac{D^2}{d}\left[\frac{1}{R_{sf}} - \frac{1}{R_s}\right] \qquad \text{Equação 3.2}$$

Onde:

σ_{ox} = Tensão mecânica do óxido

E_s = Módulo de Young do substrato de silício

γ = Relação de Poisson do substrato de silício

D = Espessura do substrato de silício

d = Espessura do filme

R_{sf} = Rádio de curvatura da estrutura após a deposição de filme

R_s = Rádio de curvatura da estrutura antes da deposição do filme

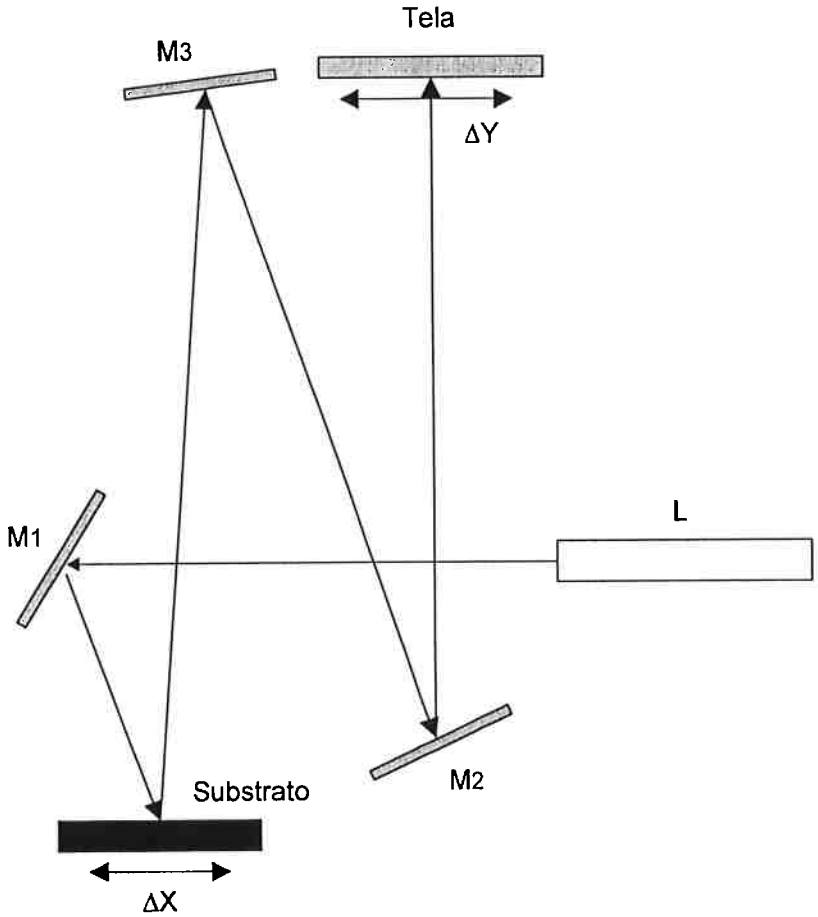


Figura 3.4 - Diagrama do método óptico utilizado para a medida do rádio de curvatura de substratos de silício.

A constante elástica biaxial ($E_s/1-\gamma$) para o silício com orientação (100) é 180,5 Gpa [67]. Este valor é constante para qualquer direção dentro do plano (100). A tensão mecânica total é, por convenção, negativa para amostras convexas (tensão de filme compressivo) e positiva para amostras côncavas (tensão de filmes tensivos).

Para esta medida utilizamos o sistema desenvolvido pelo grupo de óptica do Centro Nacional de Microeletrônica (CNM) de Barcelona – Espanha. A distância L (vide Equação 3.1) neste sistema é de 11,98 m.

3.3.5.- Espectroscopia de absorção na região de infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica analítica importante para o estudo da estrutura molecular de compostos orgânicos e inorgânicos. Seu campo de aplicação compreende muitas disciplinas, desde a identificação de compostos orgânicos até o registro do espectro no infravermelho de cristais simples.

A técnica fundamentalmente consiste na incidência de uma determinada radiação* sobre a película produzindo mudanças vibracionais nas moléculas que compõem o material.

Quando a freqüência de radiação, incidindo sobre uma molécula, coincide com a freqüência de ressonância natural da molécula, ocorrerá uma mudança no estado vibracional, que se for acompanhada por uma mudança no momento dipolar, e portanto na energia da molécula, uma banda de absorção associada com este estado vibracional será observada no espectro de absorção. A intensidade desta absorção dependerá da magnitude da transição do momento dipolar enquanto que a freqüência da absorção, dependerá das massas dos átomos envolvidos e suas posições relativas para a determinada ligação [68,69]. Mais detalhes sobre os princípios básicos desta técnica são anexados no Apêndice A deste trabalho.

A técnica de medição de um espectrômetro infravermelho comum consiste na utilização de um monocromador para selecionar cada comprimento de onda de luz. Um sistema de grades, filtros e fendas separam a luz em diferentes freqüências e cada uma destas regiões ($\Delta\nu$) do espectro de energia é incidida sobre a amostra. A resposta da amostra para cada $\Delta\nu$ é medida no detetor seqüencialmente. Já no caso de um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a luz não é separada em freqüências individuais, mas é modulada por um interferômetro. Todas as freqüências incidem na amostra ao mesmo tempo e a resposta desta amostra para todas as freqüências é detectada simultaneamente. Dado que os resultados dos espectros medidos pelo FTIR não são visualizáveis diretamente, um computador é

---

* A freqüência de radiação está geralmente compreendida na região de infravermelho: 0,77μm~1000μm

usado posteriormente para a manipulação matemática necessária (utilizando transformada rápida de Fourier) para obter o espectro de absorção na região do infravermelho da amostra medida [70].

Esta técnica é de fundamental importância para o nosso estudo de películas de SiO_2, portanto um breve estudo espectral deste material ajudará no entendimento de nossa pesquisa.

Na Figura 3.5 podemos observar o espectro de absorção na região de infravermelho de um óxido crescido termicamente.

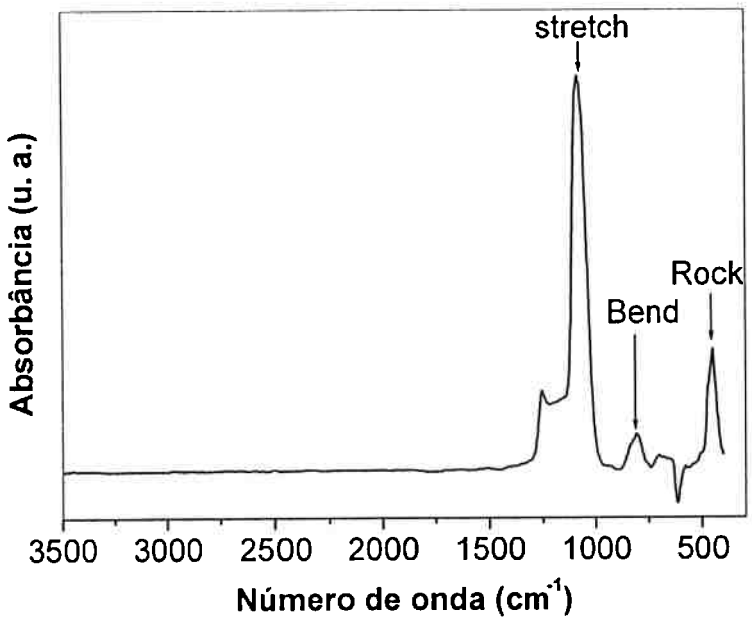


Figura 3.5 - Espectro de absorção na região de infravermelho de uma amostra de SiO_2 crescida termicamente

O espectro de absorção, mostrado na Figura 3.5 mostra uma banda intensa na faixa de 1100 a 1050 cm^{-1} devido ao modo vibracional de *stretching* da ligação silício-oxigênio (Si-O). A intensidade, posição, e forma da banda depende da estequiometria do filme e varia, portanto, com as condições de deposição e parâmetros de processo do filme. Além do modo *stretching* de Si-O, os filmes crescidos termicamente apresentam também os modos *bending* a 800 cm^{-1} e *rocking* a 465 cm^{-1}. A Tabela 3.1 resume os principais picos observados nos espectros das películas de SiO_2 e sua respectiva freqüência de vibração.

Tabela 3.1 - Principais modos vibracionais do SiO_x e suas respectivas freqüências de ressonância.

Freqüência de ressonância para o SiO_2 (cm^{-1})	Modo Vibracional
1150	*Stretch* do Si-O_2 fora de fase
1075	*Stretch* do Si-O_2 em fase
940	*Stretch* do Si-O (Si dopado com oxigênio)
800	*Bend* do Si-O_2
465	*Rock* do Si-O_2

Os espectros de infravermelho de filmes de SiO_x depositados por CVD tem sido usados para obter informação acerca da estrutura local ao correlacionar a quantidade de oxigênio no filme com a freqüência de vibração do modo *stretching* da ligação Si-O. Pai et al. [71], determinaram que a freqüência do modo *stretching* decresce desde 1075 cm^{-1} para filmes de SiO_2 estequiométricos até 940 cm^{-1} para silício amorfo dopado com oxigênio. O decréscimo pode ser atribuído à diferença na freqüência de vibração entre a ligação Si-O e a ligação Si-Si. À medida que a concentração de oxigênio diminui na estrutura do filme, existirá uma maior influência espectral da ligação Si-Si. A largura a meia altura (FWHM) da banda de Si-O e a intensidade do pico observado em 1150 cm^{-1} (*stretching* do Si-O_2 fora de fase) também são dependentes da concentração de oxigênio no filme. Pai et al. concluíram que o alargamento da banda de *stretching* (1075 cm^{-1}) a medida que a concentração de oxigênio diminui é conseqüência da mudança das ligações que ocorrem para o átomo de oxigênio. A fusão do pico de *stretching* em fase (1075 cm^{-1}) com o pico de *stretching* fora de fase (1150 cm^{-1}) a medida que diminui a concentração de oxigênio contribui também para o aumento da largura média.

Os filmes utilizados para esta medida, foram depositados em silício monocristalino tipo de p, de orientação cristalográfica (100) e de 7~13 ohm-cm de resistividade.

Neste trabalho utilizou-se o espectrofotômetro por transformada de Fourier, FTS-40 da marca BIO-RAD existente no Laboratório de Microeletrônica para a obtenção dos espectros de absorção na região de infravermelho. Estes espectros foram corrigidos através da linha de base com a finalidade de fazer uma comparação direta dos espectros das diferentes amostras. Esta medida é simples, reprodutível (posto que não destrói a amostra) e altamente determinativa para uma análise qualitativa e quantitativa do tipo de ligações existentes no filme depositado. Este

equipamento tem a capacidade de medir o espectro de absorção de uma amostra numa faixa de 400 cm^{-1} até 4000 cm^{-1} com uma resolução de até 2 cm^{-1}.

3.3.6.- Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford (RBS)

No retroespalhamento Rutherford, partículas monoenergéticas de um feixe de íons colidem com os átomos de uma amostra, estas são retroespalhadas e detectadas por um detetor que lhes mede a energia. Na colisão, certa energia é transferida da partícula incidente para o átomo estacionário. A taxa de redução da energia da partícula espalhada depende da relação das massas da partícula incidente e do átomo alvo e permite assim determinar a identidade do átomo alvo. Identificado o átomo alvo, sua densidade em átomos/cm^2 no filme pode ser determinada a partir da probabilidade de colisão entre as partículas incidentes e os átomos do alvo medindo-se o número de partículas detectadas A, para um certo número Q de partículas incidentes. Finalmente a profundidade do local (com relação à superfície do material) onde ocorreu a colisão pode ser inferida a partir da perda de energia da partícula em seu percurso no interior da amostra. Quando um íon se move através do material, ele perde energia por meio de inúmeras colisões com os elétrons no filme. Sendo a perda de energia proporcional ao comprimento da trajetória percorrida pela partícula no interior da amostra, é possível estabelecer uma escala de profundidade e associar a energia da partícula detectada ao local em que ocorreu a colisão. O grande sucesso das análises de RBS com feixes de H^+ e He^+ com energia da ordem de 2 MeV, deve-se entre outras coisas à possibilidade de modelar teoricamente os espectros experimentais com excelente precisão a partir de princípios simples de espalhamento clássico [72,73]. Mais detalhes desta técnica são apresentados no Apêndice B deste trabalho.

Para as medidas de RBS de nossas amostras utilizamos o equipamento do Laboratório LAMFI-USP do Instituto de Física da USP. O LAMFI conta essencialmente com um acelerador eletrostático tipo *Pelletron-Tandem*, modelo 5SDH, fornecido pela NEC dos EUA, que alcança 1,7 MV de tensão máxima no terminal. Acopladas ao acelerador existem duas câmaras de alto vácuo sendo que uma delas é para análises de RBS.

A câmara para análise de RBS tem 43 cm de diâmetro interno e 15 cm de altura. O detector de barreira de superfície encontra-se montado com θ=170°. O porta amostras está montado num goniômetro com cinco graus de liberdade, controlado por computador. A aquisição dos dados também é controlado por computador através de um *buffer* multicanal. Para o cálculo e simulação de espectros de RBS utiliza-se o

programa *RUMP*. O tamanho das amostras deve ser da ordem de 1 a 2 cm. A área efetivamente analisada é essencialmente definida pelas dimensões do feixe, em geral de 1 a 4 mm^2 podendo chegar até 10 mm^2.

Especificamente, para a medida de nossos filmes, depositamos um conjunto de amostras sobre carbono amorfo ultradenso (UDAC, *Ultra Dense Amorphous Carbon*) com dimensões de 2 x 2 cm. O feixe utilizado para a medida de RBS foi He^+ com energia de 1,7 MeV, carga de 30 μC, corrente de 30 nA e ângulo de detecção de 170°. Finalmente, com os dados de RBS e utilizando o programa *RUMP* foram determinadas as quantidades de Si, N e O por centímetro quadrado (átomos.cm^2).

3.4.- Técnicas de Caracterização Elétricas

A caracterização elétrica dos filmes de SiO_2 depositados por PECVD a baixas temperaturas envolvem fundamentalmente três passos:

- Fabricação de capacitores MOS utilizando nossa película de SiO_2 como camada dielétrica de porta.
- Medição nos dispositivos MOS fabricados, das curvas C-V em alta e baixa freqüência.
- Correlação dos resultados obtidos com a predição de modelos teóricos básicos.

3.4.1.- Fabricação dos Capacitores MOS

Os capacitores MOS foram fabricados sobre substratos de silício monocristalino de 6,45 cm^2 de área (1 polegada por lado) e de 400 μm de espessura aproximadamente. Estas lâminas são de tipo p, de orientação cristalográfica (100) e com uma resistividade de 7 a 13 ohm-cm.

A fabricação dos capacitores MOS compreende as seguintes etapas:

- Limpeza *ex situ* da lâmina de silício utilizada como substrato (processo RCA normal).
- Deposição da película de SiO_2 por PECVD.

- Deposição de alumínio como metal de porta da estrutura MOS utilizando para isto a técnica de evaporação ou *sputtering*. A área de cada capacitor foi definida utilizando processos de fotogravação.
- Deposição de alumínio nas costas da lâmina e sinterização para a obtenção de um bom contato ôhmico.

A Figura 3.6 mostra um esquema do posicionamento dos capacitores sobre a lâmina de silício e a estrutura geométrica de cada capacitor.

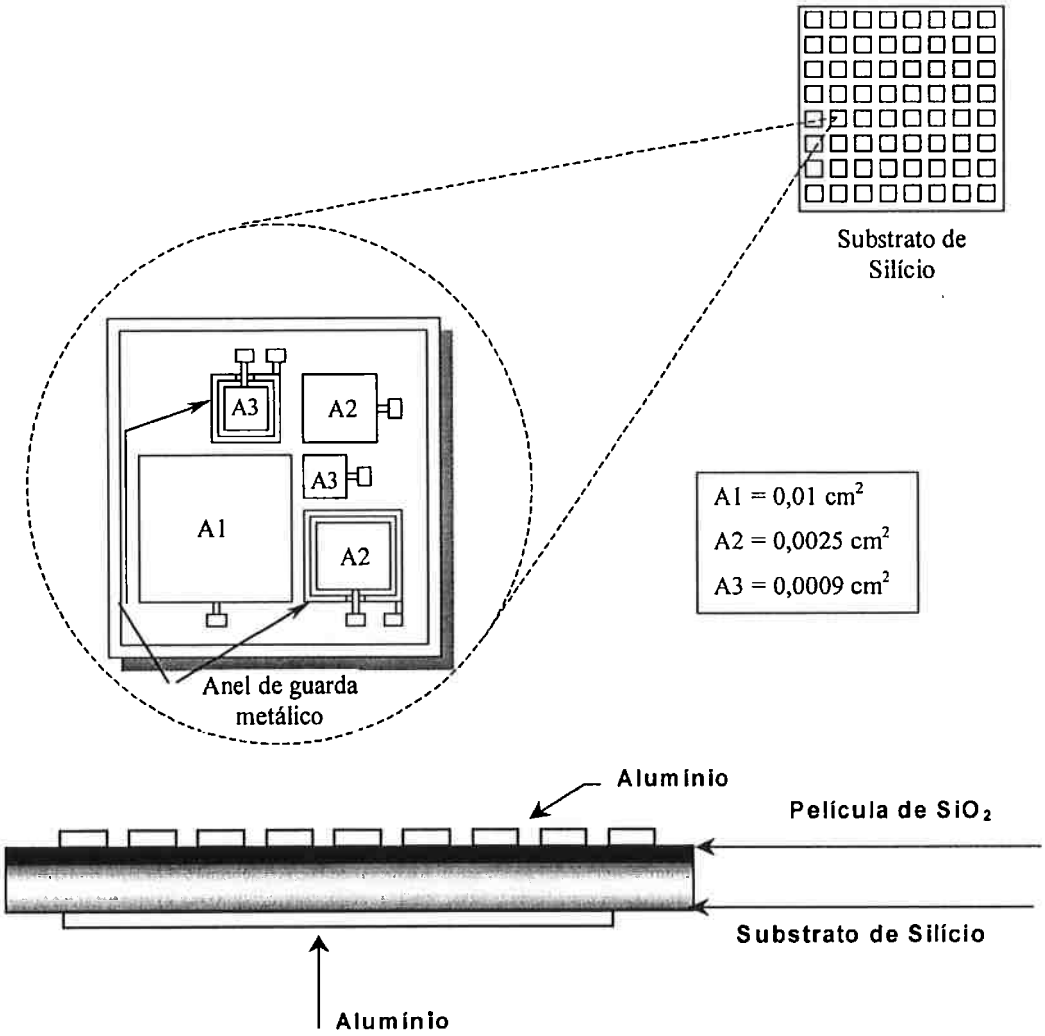


Figura 3.6 - Esquema do posicionamento dos capacitores sobre a lâmina de silício e estrutura geométrica de cada capacitor

Esta máscara permite também a formação do anel de guarda metálico para evitar o fenômeno de inversão lateral [74].

Uma vez fabricado o capacitor MOS, o passo seguinte é a caracterização elétrica do dispositivo.

3.4.2.- Determinação das curvas C-V dos capacitores

Entre as técnicas utilizadas para medir a curva de C-V em baixa freqüência dos capacitores MOS existe a técnica chamada de "realimentação de carga" desenvolvida por Mego [75]. Este método se realiza mediante um amplificador de realimentação, reduzindo com isto os requerimentos de impedância de entrada. Este método permite também a medição e correção da corrente de fuga que possa estar presente no momento da realização da medida do dispositivo. Ainda mais, esta técnica, em princípio, pode ser utilizada simultaneamente com a medição de C-V em alta freqüência. No apêndice C damos maiores detalhes sobre este método.

Para a obtenção da curva de C-V em alta freqüência nós medimos a impedância (tanto o módulo como o ângulo de fase) do capacitor MOS. O valor deste parâmetro permite a obtenção posterior da capacitância e da condutância do dispositivo. Para isto deve-se aplicar uma rampa escalonada de tensão contínua somada a uma tensão alterna de pequeno sinal sobre a porta do dispositivo.

Para a medida das curvas C-V em alta e baixa freqüência, utilizamos o equipamento *Keithley* Série 82 existente no Laboratório de Microeletrônica. Este equipamento calcula a capacitância em alta freqüência gerando uma tensão alterna de 10 milivolts de amplitude à freqüência de 1 MHz sobreposta a uma rampa de tensão contínua programável e mede a capacitância paralela e a condutância paralela do dispositivo. Basicamente, o sistema mede a impedância do dispositivo (módulo e ângulo de fase) e calcula a partir deste dado a capacitância e a condutância paralela. Outrossim, este equipamento tem a capacidade de medir simultaneamente a capacitância em baixa freqüência com o método de realimentação de carga já explicado anteriormente. A obtenção destas curvas C-V permitem a determinação de vários parâmetros elétricos tais como: resistência série, carga efetiva dentro do SiO_2, permissividade dielétrica, e densidade de armadilhas na interface Si/SiO_2 entre outras coisas. Detalhes de como estes parâmetros são obtidos bem como as equações utilizadas para cada caso são apresentadas no apêndice D deste trabalho.

3.5.- O guia ARROW

Além das deposições e caracterizações físicas e elétricas das películas e capacitores MOS, parte de nosso trabalho foi encaminhado também à fabricação de dispositivos ópticos utilizando os materiais de SiO_xN_y fabricados por PECVD. Assim, uma das aplicações que desenvolvemos satisfatoriamente foi a fabricação de guias de onda.

3.5.1.- Guias convencionais e guias Arrow

A estrutura mais utilizada para a fabricação de guias de onda consiste de um núcleo com um índice de refração maior que a cobertura sendo que o guiamento de luz se dá pela reflexão total que acontece nas duas interfaces núcleo-cobertura e núcleo-revestimento, tal como pode ser apreciado na Figura 3.7. Porém, o problema desta estrutura é que requer de uma camada de cobertura de SiO_2 maior de 4 μm para reduzir, a limites aceitáveis, as perdas de radiação devidas à penetração do campo evanescente dentro do substrato de silício de alto índice de refração (n=3,5 - 3,8).

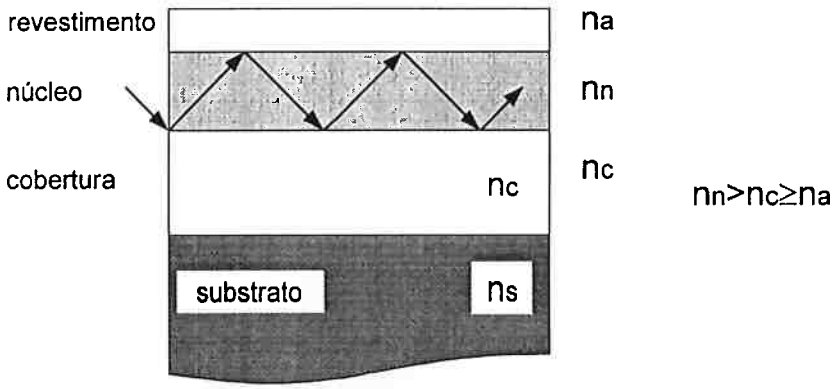


Figura 3.7 - Diagrama de uma estrutura TIR convencional para guiamento de luz

Para solucionar este problema, optamos pelo estudo e fabricação de uma nova estrutura: "Guia óptico de reflexão anti-ressonante (ARROW)".

A palavra ARROW provém da frase *Anti Resonant Reflecting Optical Waveguide* e refere-se a um guia de onda no qual, ao menos em uma das direções, o guiamento de luz se produz por uma reflexão anti-ressonante, isto é, existe uma estrutura de multicamada depositada sobre o substrato de forma que, para diferentes condições de ângulo de incidência (próximas a 90°) e de comprimentos de onda, se produz interferência construtiva no feixe refletido [76,77,78]. Nestas condições, o

coeficiente de reflexão sobre estas camadas atinge um valor próximo à unidade para o comprimento de onda onde as camadas sobre o substrato verificam a condição de quarto de onda, e pode considerar-se que a luz está praticamente guiada. Em conseqüência, as condições necessárias para atingir a refletância máxima, e então, as condições de quase guiado estarão dadas pelas características da estrutura de multicamada.

Uma estrutura guiante convencional tal como a mostrada na Figura 3.7 fabricada sobre um substrato de silício deve de projetar-se de forma que o campo guiado pelo núcleo no atinja o substrato, devido a seu elevado índice de refração e a grande absorção que apresenta este material para comprimentos de onda na faixa da luz visível. Ademais se desejamos que o guia seja monomodal, o qual é conveniente em muitas aplicações, seria necessário cumprir com qualquer destas duas alternativas: Fazer que o índice de refração do núcleo seja alto e portanto sua espessura seja pequena ou fazer que o índice de refração seja muito próximo da cobertura (guias debilmente guiados), o que daria lugar a um núcleo muito espesso. Das duas opções, a primeira não é adequada para o requerimento de compatibilidade com as fibras ópticas, pois como a espessura do núcleo é pequena faria com que a excitação destas estruturas com fibras ópticas possua altas perdas de inserção. A segunda opção representa o caso contrário, pois mesmo que a espessura do núcleo seja grande a pequena diferença dos índices de refração entre o núcleo e a cobertura provoca que o campo evanescente presente na zona do revestimento do substrato decaia exponencialmente de forma lenta requerendo que a espessura da cobertura seja alta para evitar as perdas de absorção ou radiação pelo campo que atinge o substrato de silício.

Os guias ARROW resolvem em grande medida os problemas comentados anteriormente, já que suporta distribuições monomodo na direção transversal às camadas, com uma espessura grande do núcleo (compatível com as fibras ópticas de excitação) e com uma espessura de revestimento relativamente pequena. Este fato traz numerosas vantagens desde o ponto de vista tecnológico dado que depositar camadas com espessuras menores implica em camadas mais homogêneas, processos mais curtos e, portanto, menores defeitos. Outra razão vem motivada pelo fato da tolerância nos parâmetros de fabricação da estrutura ARROW ser muito maior que em estruturas convencionais, o que faz supor, uma maior facilidade na hora de otimizar os processos [79,80,81,82]. Dependendo das características da estrutura multicamada ARROW nós podemos classificar os guias como: ARROW-A e ARROW-

B. Alguns detalhes do funcionamento deste tipo de estruturas são fornecidos no apêndice E deste trabalho.

3.5.2.- Caracterização óptica dos guias fabricados

As medidas realizadas em nossos guias têm sido basicamente de atenuação em função da largura do guia e atenuação em função do comprimento de onda e foram realizadas utilizando a infra-estrutura da *Universidad de Zaragoza* - Zaragoza - Espanha.

O grupo de óptica dessa Universidade tem bastante experiência no que diz respeito à caracterização de guias além de possuir um equipamento bastante sofisticado para este tipo de medidas. A seguir explicaremos brevemente o sistema de caracterização óptica que este grupo possui.

A montagem experimental consta dos seguintes sistemas: O sistema de injeção de luz, o sistema de enfrentamento e o sistema de detecção. O sistema de injeção de luz está formado pela fonte de luz e o sistema de acoplamento à fibra óptica que é utilizada para a inserção da luz dentro do guia que se deseja medir. O sistema de enfrentamento mostrado na Figura 3.8, permite posicionar as fibras de injeção e detecção frente às faces de entrada e saída do guia a ser medido. Este tipo de enfrentamento fibra-guia denomina-se enfrentamento direto (*end-fire coupling*) e é o enfrentamento habitual para dispositivos baseados em óptica integrada. As partes fundamentais deste sistema são os blocos de posicionamento que permitem o movimento relativo das fibras com respeito ao guia sob estudo nos três eixos coordenados. Este bloco está formado por três microposicionadores lineares de precisão com parafusos micrométricos da *Newport-Microcontrole*. Sobre o bloco coloca-se um suporte especial que mantém fixa a fibra durante a medida. O bloco de posicionamento da fibra de injeção apresenta também um sistema de precisão em dois eixos (x e y) baseados em piezelétricos da *Phisik Instrumente*. Este sistema de precisão resulta essencial devido às pequenas dimensões do núcleo da fibra de injeção e do núcleo das guias ARROW e evita as instabilidades que produz um posicionamento manual da fibra de injeção. Os piezelétricos estão acionados por uma fonte de alta tensão desde 0 a 1500 volts, conseguindo-se deslocamentos máximos de 50 μm com uma precisão aproximada de 0,03 μm.

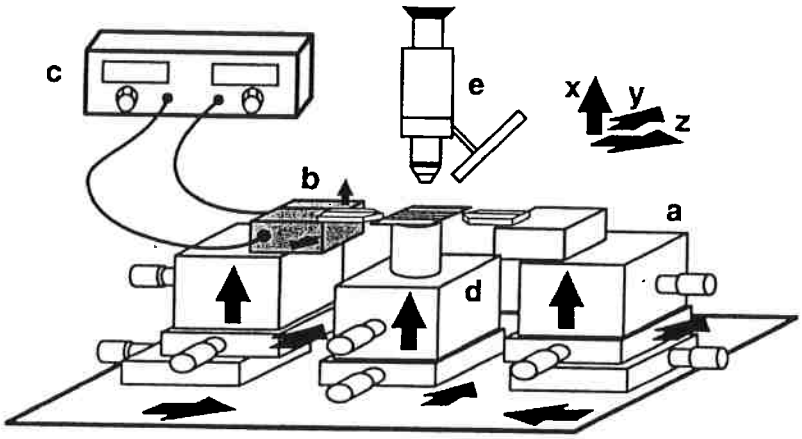


Figura 3.8 - Sistema de enfrentamento que permite posicionar as fibras de injeção e detecção frentes às faces de entrada e saída dos guias ARROW [81].

O dispositivo é colocado sobre outro microposicionador em dois eixos. A máscara que utilizamos para nossos dispositivos possui vários guias de onda com diferentes larguras colocados um ao lado do outro. Assim, o deslocamento na direção *y* é necessário para mudar a medida de um guia a outro da mesma amostra de forma rápida. O deslocamento na direção *x* se utiliza para medir a potência óptica de referência, sem ter que retirar o guia do bloco.

Finalmente, existe um sistema de observação e iluminação dos dispositivos formados por um microscópio de 150 x da *Peak*, a qual leva incorporada uma lâmpada para uma correta iluminação da mesma.

Os gráficos de atenuação em função da largura dos guias para um comprimento de onda fixo realiza-se com uma montagem semelhante à Figura 3.9. O sistema de injeção de luz pode estar constituído por um laser de He-Ne (*Melles Griot*, modelo 05-LHR-151 @633 nm e 5mW de potência, despolarizado) ou por um laser de estado sólido (*GCA Fibreoptics*, modelo GCA-3200-FC-08-Z @670 nm e da ordem de 1 mW de potência) que injetam a luz gerada numa fibra monomodo de comprimento de onda de 600 nm (*Fiber Core*, modelo SM600, diâmetro de núcleo de 3,5 μm e apertura numérica de 0,12). Para o acoplamento entre a fibra e o guia utiliza-se o sistema de enfrentamento já mostrado na Figura 3.8.

Figura 3.9 - Montagem experimental para a medida da atenuação em função da largura do guia utilizando um comprimento de onda fixo.

A luz de saída do guia ARROW é recolhida através de uma fibra multimodo (50/125 μm) padrão de telecomunicações. A detecção se realiza com um medidor de potência óptico manual (*Hewlett-Packard*, modelo HP8140A) a qual tem se colocado uma cabeça óptica (*Hewlett-Packard*, modelo HP81400A, PIN de silício) calibrada ao comprimento de onda de trabalho.

Para a medida de atenuação em função do comprimento de onda utilizam-se outros sistemas de injeção e detecção de luz (Figura 3.10). O sistema de injeção de luz está formado por uma fonte de luz halógena (a) e um monocromador que pode ser de luz visível (*The Optometrics Group*, modelo SDMC1-04) ou de infravermelho (*Bentham*, modelo M300) dependendo da faixa de comprimento de onda de trabalho (b). A luz é modulada em intensidade através de um modulador eletromecânico (*chopper* da *Bentham*, modelo 218H) já que devido aos baixos níveis de potência e às interferências ocasionadas pela luz do ambiente tem sido necessário utilizar detecção síncrona para discriminar a luz proveniente do guia (c). O monocromador possui um motor passo a passo que permite selecionar o comprimento de onda de forma remota (d).

A fibra de injeção para a medida na faixa de comprimentos de onda de luz visível é a mesma utilizada para a montagem anterior (e). Por outro lado, para a medida na faixa de infravermelho utiliza-se uma fibra monomodo (9/125 μm) padrão de telecomunicações devido aos comprimentos de onda maiores de 1100 nm as perdas por curvatura da fibra SM600 são muito elevadas que inviabilizando sua medida.

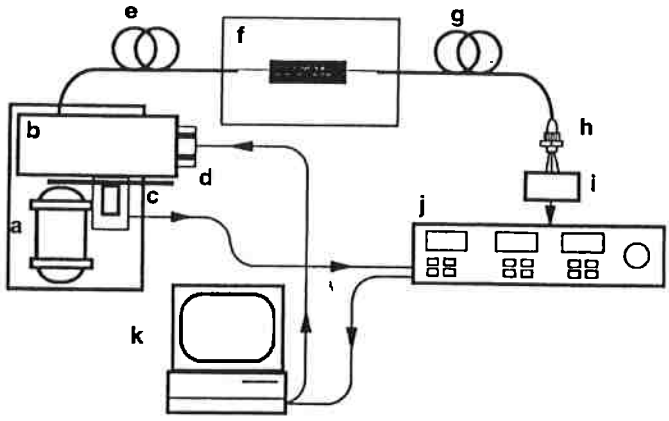


Figura 3.10 - Montagem experimental para a medida da atenuação do guia ARROW em função do comprimento de onda [81].

Devido aos baixos níveis de potência de saída e para evitar a interferência com a luz do meio ambiente, a detecção é do tipo síncrono. Assim, o sistema de detecção está formado por uma fibra (g) multimodo (50/125 μm), e um fotodetector PIN de silício para o caso da faixa de luz visível ou um fotodetector de InGaAs no caso do infravermelho (h), uma etapa pré-amplificadora com uma trans-impedância de 10^7 V/W (i) e um amplificador (j) *Lock-in* (EG&G, modelo 5209). Todo o sistema está conectado a um computador PC que controla o comprimento de onda da luz através do motor passo a passo do monocromador e pega a medida do amplificador *Lock-in* através de um bus GP-IB (k).

Capítulo 4

Filmes Finos de SiO_2 para Aplicações em Microeletrônica

4.1.- Introdução

Neste capítulo descrevemos as atividades que foram realizadas para o estudo e otimização das características físicas e elétricas de películas de SiO_2 depositadas por PECVD para sua utilização em dispositivos MOS.

Nossas atividades se iniciaram com um estudo das características físicas de películas de SiO_2 depositadas com diferentes relações de fluxo N_2O/SiH_4 (R) mantendo o fluxo de silano constante a 1 sccm. Estudos similares foram realizados anteriormente [25] mas utilizando fluxos de silano da ordem de 3 sccm. Dado que naquela época encontrou-se fortes indícios da possibilidade de melhorar as propriedades estruturais do filme diminuindo ainda mais o fluxo de silano e dado que o novo sistema com o qual começamos a trabalhar no doutorado nos permitia fluxos abaixo de 3 sccm optou-se por analisar as películas utilizando um fluxo de silano de 1 sccm.

Como foi mencionado no capítulo 2, os dispositivos MOS que utilizam como camada dielétrica ativa, películas de SiO_2 depositadas por PECVD (MOS-PECVD) resultam ser mais sensíveis aos estados químicos presentes na superfície do silício

antes da deposição que os dispositivos que utilizam óxidos crescidos termicamente. Isto se deve fundamentalmente a que as propriedades elétricas destes dispositivos estão intimamente relacionadas à interface Si/SiO_2. Assim, desde que num dispositivo MOS-PECVD a interface Si/SiO_2 localiza-se na superfície original do silício, as propriedades elétricas deste dispositivo dependerão fortemente do estado inicial da superfície do substrato.

Tendo em consideração este aspecto, foram realizados estudos de limpeza e passivação *in situ* antes da deposição do SiO_2-PECVD no intuito de observar a influência destes processos nas características elétricas dos dispositivos MOS-PECVD.

A continuação se realizou um estudo da influência do processo de passivação *ex situ* a altas temperaturas em ambientes de nitrogênio e oxigênio verificando posteriormente seu efeito nas características elétricas dos dispositivos e nas características dielétricas da película de SiO_2-PECVD. Diferentes processos de metalização para a obtenção dos contatos dos capacitores MOS foram também estudados analisando-se o efeito sobre as características elétricas dos dispositivos. Posteriormente, realizou-se um estudo da influência de processos de oxidação *in situ* utilizando N_2O como gás precursor.

Estudos da influência de processos de passivação *in situ* com hidrogênio, após a deposição das películas de SiO_2 foram também desenvolvidos.

Finalmente, foi realizado um estudo da estrutura local das ligações de Si-O em nosso material e um estudo da influência do tempo de deposição nas características físicas das películas de SiO_2.

É muito importante destacar que ao longo de todo este trabalho foram realizados vários testes de reprodutibilidade das películas depositadas por PECVD mostrando-se em todo momento as características físicas e elétricas destas películas repetitivas quando as mesmas condições de deposição eram utilizadas.

4.2.- Filmes de SiO_2 depositados com fluxo de SiH_4 de 1 sccm

A diminuição do fluxo de silano foi possível porque o novo sistema de PECVD, no qual começamos a trabalhar no início do doutorado, permitia atingir valores menores de fluxos (Isto não era possível anteriormente porque o outro sistema PECVD com o qual trabalhamos não permitia valores de fluxo de silano menores que 3 sccm).

Antes de tudo era preciso determinar a relação de fluxos N_2O/SiH_4 que permitira obter filmes de SiO_2 com as melhores características físicas. Neste sentido depositamos uma série de amostras com diferentes relações de fluxos N_2O/SiH_4 (R).

A Tabela 4.1 mostra as condições de deposição dos filmes de SiO_2 depositados para este estudo.

Tabela 4.1 - Condições de deposição de amostras depositadas com diferentes relações de fluxos N_2O/SiH_4 e fluxo de SiH_4 constante de 1 sccm.

Nome	Fluxo de N_2O (sccm)	Pressão (mtorr)	Relação N_2O/SiH_4
Ox-80	5	4	5
Ox-82	8	5	8
Ox-83	15	8	15
Ox-84	20	9	20

Os outros parâmetros de deposição foram mantidos constantes, sendo a temperatura de deposição estabelecida em 320 °C, o fluxo de silano em 1 sccm e a potência de rf em 100 W.

Os resultados das caracterizações físicas mostraram que a taxa de deposição permanece constante para todas as amostras sendo da ordem de 1,2 nm/min. Este resultado era esperado pois em trabalhos anteriores [25] fora observada a dependência linear da taxa de deposição com o fluxo de silano mesmo para diferentes relações de fluxos N_2O/SiH_4 utilizadas. Isto quer dizer que todas as moléculas de silana são aproveitadas no processo de deposição. Logicamente se aumentarmos o fluxo de silano, aumentamos a quantidade de moléculas de silício reativas e aumentamos, portanto a taxa de deposição. Por outro lado se mantivermos constante o fluxo de silano e a pressão é baixa o suficiente para não gerar as reações em fase gasosa* então a taxa de deposição permanecerá constante.

O índice de refração de todas estas amostras foi medido e os resultados são visualizados na Figura 4.1. Nesta mesma figura colocamos, para fins de comparação, a curva correspondente aos filmes depositados com fluxo de silano de 3 sccm apresentados já em trabalhos anteriores [24,25].

---

* As reações em fase gasosa consomem os radicais de silano sem contribuir ao aumento da espessura do filme no substrato.

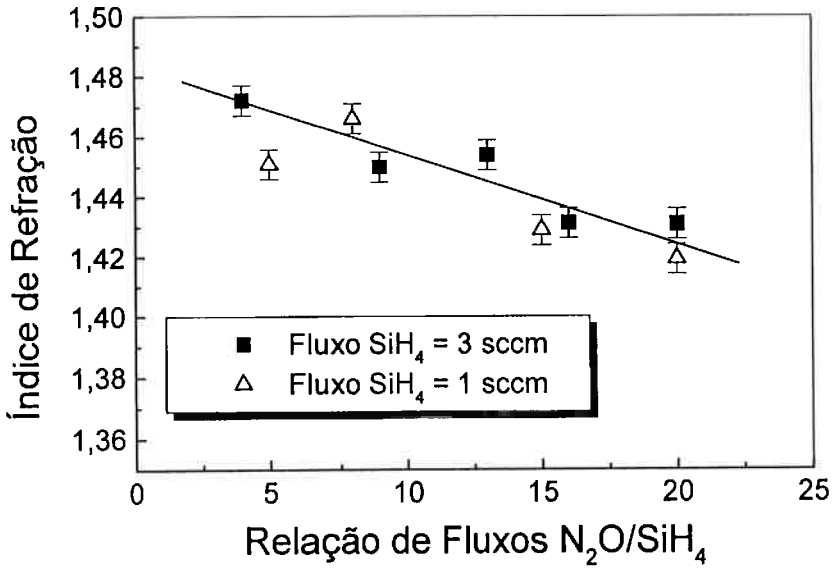


Figura 4.1 - Índice de refração em função da relação de fluxos N_2O/SiH_4.

Tal como podemos apreciar na figura existe uma leve diminuição do índice de refração à medida que incrementamos a relação de fluxos N_2O/SiH_4. Este fato pode ser devido a duas causas, uma diminuição da densidade ou a uma melhora estequiométrica. Porém, dado que a taxa de deposição permaneceu constante em toda a faixa de estudo concluímos então que a diminuição do valor do índice de refração se deve talvez a um aumento da estequiometria mais do que a mudanças morfológicas*. Também é observado que o comportamento do índice de refração é similar para as duas curvas levando-nos a concluir que este parâmetro independe do fluxo de silano utilizado.

A Figura 4.2 apresenta o número de onda do modo vibracional de *stretching* da ligação Si-O em função da relação de fluxos N_2O/SiH_4. É colocado também o comportamento dado para um fluxo de silano de 3 sccm que foi determinado já em trabalhos anteriores [24,25].

Esta figura mostra que para os dois fluxos de silano estudados, há um incremento do número de onda do modo vibracional de *stretching* da ligação Si-O a medida que aumentamos R aproximando-se cada vez mais do valor correspondente ao SiO_2 crescido termicamente (1080 cm^{-1}). Este aumento pode estar relacionado com uma melhora estequiométrica*, sendo esta afirmação completamente compatível com os resultados que obtivemos do comportamento do índice de refração e da taxa de

* No próximo capítulo os resultados de RBS confirmarão esta conclusão.

deposição para diferentes R. Podemos concluir então que para a obtenção de filmes de SiO_2 estequiométricos é necessário utilizar altas relações de fluxo N_2O/SiH_4.

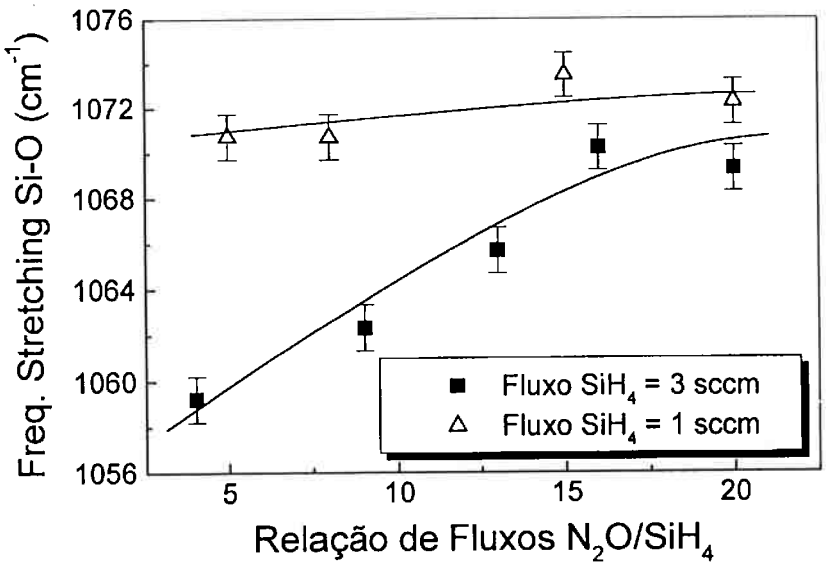


Figura 4.2 - Número de onda da ligação *stretching* Si-O em função da relação de fluxos N_2O/SiH_4.

Porém, o mais importante que devemos destacar aqui é que o aumento do número de onda do modo vibracional de *stretching* da ligação Si-O a medida que aumentamos a relação de fluxos N_2O/SiH_4 é dependente do fluxo de silano utilizado sendo os filmes depositados com 1 sccm os que atingem números de onda maiores. Esta diferença nos números de onda torna-se desprezível quando os dois materiais tendem à estequiometria (altas relações de fluxos N_2O/SiH_4).

Da Figura 4.2, observa-se também que a curva que foi determinada com 3 sccm de silano apresenta uma inclinação maior que a correspondente para o fluxo de 1 sccm. Isto pode ser devido a que ao diminuir o fluxo de SiH_4 diminuímos a quantidade de moléculas por unidade de tempo que se encontram na câmara. Esta diminuição faz com que a potência efetiva por molécula seja maior. Assim, um aumento da potência efetiva por molécula origina um incremento das quebras das moléculas de N_2O e com isto um incremento de radicais de oxigênio "ávidos" de se recombinar com os radicais de silício produzindo então filmes mais próximos de estequiometria [24,25].

Resumindo, filmes afastados da estequiometria depositados com fluxos de silano diferentes e com a mesma relação de fluxos N_2O/SiH_4 mostrarão diferentes

estruturas e/ou composições, sendo o filme feito com o menor fluxo de silano o que possuirá as melhores características físicas.

Dos resultados vistos anteriormente determinamos que, para um fluxo de silano de 1 sccm, a relação de fluxos N_2O/SiH_4 que produz filmes de SiO_2 com a melhor estequiometria é a de 15 (desde que o número de onda obtido para esta relação é a mais próxima da correspondente ao SiO_2 crescido termicamente).

4.3.- Processos de limpeza e passivação *in situ*

Estudos relacionados à passivação da superfície de silício com plasma de H_2 e SF_6 estão sendo realizados no intuito de melhorar a interface Si/SiO_2 [53,54]. Com este objetivo decidimos observar também o efeito destes processos nos dispositivos MOS fabricados por nós. Assim, para este estudo fabricamos capacitores MOS com diferentes processos de passivação *in situ* na superfície do substrato antes da deposição da camada dielétrica. A Tabela 4.2 apresenta os processos aos quais fora submetida cada amostra. Cabe destacar que todas estas lâminas passaram por um processo de limpeza *ex situ* com RCA convencional e imediatamente carregadas em nosso sistema para a realização do processo de passivação *in situ* e a posterior deposição da película de SiO_2.

Tabela 4.2 - Condições dos processos de passivação *in situ* realizados nas lâminas de silício antes da deposição da película de SiO_2.

Nome	Tipo de passivação	Gás utilizado	Fluxo (sccm)	Pressão (mtorr)	Potência rf (watts)	Tempo (seg)
Ox-92	Nenhum processo de limpeza e/ou passivação *in situ*					
Ox-93	Plasma de H_2	H_2	100	28	10	120
Ox-94	Plasma de SF_6	SF_6	*	500	50	60

As condições utilizadas para o processo de limpeza e/ou passivação com plasma de hidrogênio estabeleceram-se em função de parâmetros utilizados por outros autores [50,51]. Por outro lado, as condições utilizadas para o processo de limpeza e/ou passivação com plasma de SF_6 se basearam em estudos prévios

* Nosso sistema não possui um controlador de fluxo na linha que conecta a garrafa de SF_6 à câmara. Neste sentido para o controle deste gás nos baseamos na pressão que ele gera no sistema para uma determinada abertura da garrafa. Desta forma a garrafa foi aberta o suficiente como para gerar uma pressão na câmara de 12 mtorr. Posteriormente

realizados por nosso grupo que nos permitiram determinar a taxa de corrosão em função das condições de processo.

Após estes processos de passivação *in situ* se depositou em cada uma das lâminas a película dielétrica de SiO_2 com as condições mostradas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Condições de deposição das películas de SiO_2 depositadas após o processo de passivação *in situ* da superfície de silício.

Fluxo SiH_4 (sccm)	Relação N_2O/SiH_4	Pressão (mtorr)	Potência rf (watts)	Tempo (min)
1	15	7	100	20

A temperatura de deposição foi de 320 °C a qual, como demonstrado em trabalhos prévios, é a temperatura ótima para evitar a incorporação de ligações indesejáveis de Si-H, NH, Si-OH, etc. na composição do filme [24].

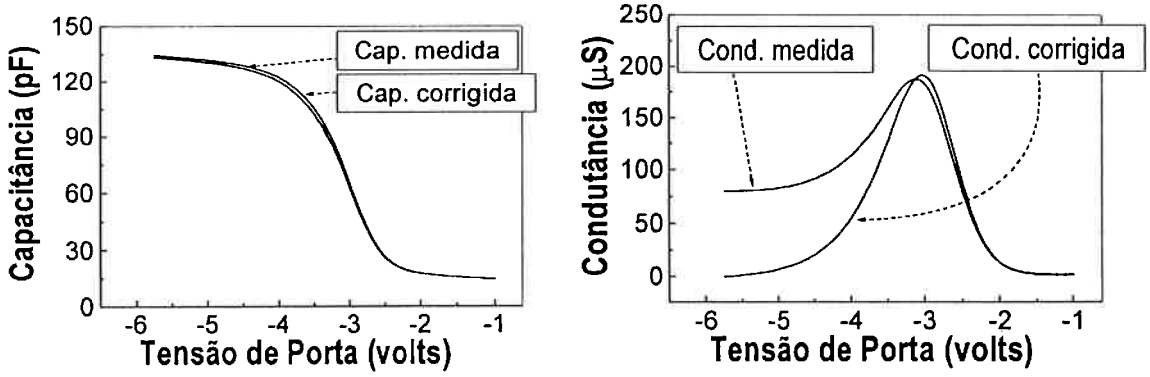
Procedeu-se a continuação com a deposição da camada metálica utilizando a técnica de *Magnetron-Sputtering* com alvo de Al/Si ao 1%. A espessura do alumínio depositado foi da ordem de ~300 nm. As costas das lâminas também foram metalizadas com a técnica de evaporação com a finalidade obter um bom contato ôhmico. Para a definição da área da porta dos capacitores MOS utilizamos a máscara mostrada na Figura 3.6. Finalmente, a liga de pós-metalização foi realizada num ambiente de gás verde por 30 min a 450 °C.

4.3.1.- Capacitores MOS sem nenhum tratamento de passivação

A Figura 4.3 mostra as curvas típicas de C-V e G-V em alta freqüência de um capacitor MOS de área pequena ($9x10^{-4}$ cm^2) utilizando as condições de deposição da Tabela 4.3. Nesta lâmina não se realizou nenhum tratamento de passivação *in situ* prévio à deposição do SiO_2 conforme foi mencionado na Tabela 4.2 (Ox-92). Apresenta-se também nestes mesmos gráficos a curva de capacitância e condutância corrigida por resistência série calculada a partir da condutância e capacitância em acumulação [83].

---

incrementou-se a pressão na câmara até os 500 mtorr utilizando-se a válvula automática que conecta a bomba de vácuo com a câmara.



(a) (b)

Figura 4.3 - Curvas típicas de (a) capacitância e (b) condutância vs. tensão de porta de um capacitor MOS sem nenhum tratamento de passivação *in situ* prévio à deposição do óxido.

Tal como pode ser apreciado no diagrama, a influência da resistência série na medida de capacitância em alta freqüência é quase desprezível enquanto que na curva de condutância o efeito desta resistência é mais significativo. A existência desta resistência tem a ver com muitos fatores, entre elas: correntes de fuga no dispositivo, mal contato elétrico na medição e principalmente à resistência da própria lâmina de silício utilizada como substrato.

Tabela 4.4 - Resultado das caracterizações elétricas de um capacitor MOS sem nenhum tratamento de passivação *in situ* prévio à deposição do óxido.

Parâmetro	Valor
Capacitância Teórica (pF) ± 2 pF	135
Resistência Série (ohm)	114
Capacitância corrigida por Resistência Série (pF)	134
Permissividade Dielétrica do SiO_2 ± 0,03	3,88
Concentração de Portadores Extrínsecos (cm^{-3})	$2,56 \times 10^{15}$
Resistividade do Silício (ohm-cm)	4,88
Potencial de Fermi (volts)	-0,31
Capacitância de Banda Plana (pF)	62
Tensão de Banda Plana (volts)	-2,97
Densidade de Carga Efetiva dentro do SiO_2 (cm^{-2})	$1,9 \times 10^{12}$

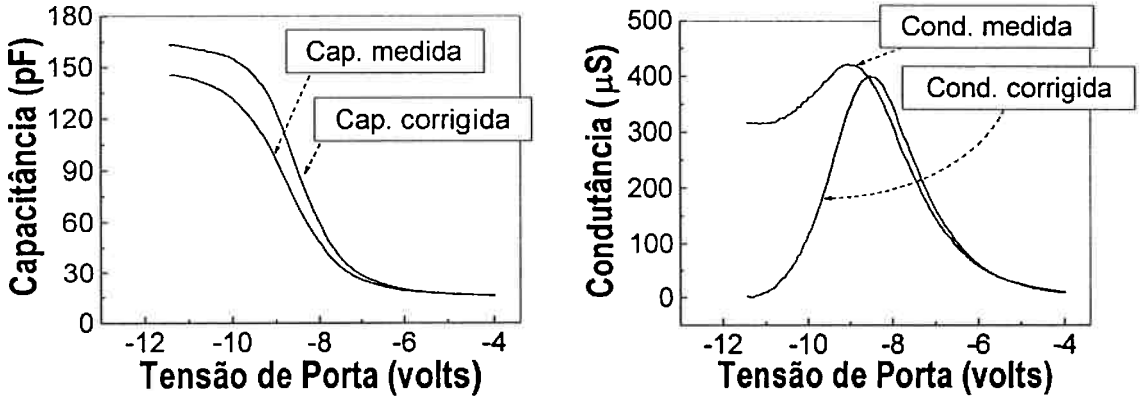
Na Tabela 4.4 mostramos os resultados das características elétricas deste dispositivo utilizando as curvas de condutância e capacitância em alta freqüência da Figura 4.3 e as equações matemáticas do Apêndice D.

O valor da resistência série é calculado a partir da capacitância e condutância medida em acumulação. Por outro lado, a capacitância teórica foi calculada utilizando a permissividade dielétrica ideal e a espessura medida com a técnica de elipsometria. O erro incluído no C_{ox} teórico decorre justamente da técnica utilizada para medir a espessura.

Como pode ser observado, a capacitância medida (corrigida por resistência série) em alta freqüência é praticamente igual à capacitância teórica. Similarmente, a permissividade dielétrica do SiO_2 calculada é igual à do óxido crescido termicamente (ε_{ox}~3,9). Também, o valor de resistência série é próximo ao valor da resistência devido ao substrato (calculada a partir da resistividade do substrato e da área do capacitor ~160 ohm). O fato da resistência do substrato ser maior que a resistência série é devido fundamentalmente ao problema de inversão lateral que apresentam nossos capacitores produzindo um aumento da área efetiva do capacitor e consequentemente a diminuição da resistência série calculada. Ainda mais, a resistividade do silício, obtida da medida de capacitância em alta freqüência, bate perfeitamente com as especificações do substrato fornecidas pelo fabricante. Porém, a densidade de carga efetiva do SiO_2 apresentou-se bastante alta para sua utilização em dispositivos MOS.

4.3.2.- Capacitores MOS fabricados a partir de um processo de passivação com plasma de hidrogênio

A Figura 4.4 mostra as curvas típicas de C-V e G-V em alta freqüência de um capacitor MOS de área pequena ($9x10^{-4}$ cm^2) utilizando as condições de deposição da Tabela 4.3. Nesta lâmina se realizou um tratamento de passivação *in situ* com plasma de hidrogênio prévio à deposição do SiO_2 conforme mostrado na Tabela 4.2 (Ox-93). Apresenta-se também nestes mesmos gráficos as curvas de capacitância e condutância corrigidas por resistência série.



(a) (b)

Figura 4.4 - Curvas típicas de (a) capacitância e (b) condutância vs. tensão de porta de um capacitor MOS utilizando um tratamento de passivação *in situ* com plasma de hidrogênio prévio à deposição do óxido.

Tal como pode ser apreciado no diagrama, a influência da resistência série na medida de capacitância e condutância em alta freqüência já é considerável e não pode ser desprezada na determinação dos parâmetros elétricos.

Na Tabela 4.5 mostramos os resultados das características elétricas deste dispositivo.

Tabela 4.5 - Parâmetros extraídos das características elétricas de um capacitor MOS fabricado com tratamento de passivação *in situ*, por plasma de H_2, prévio à deposição do óxido.

Parâmetro	Valor
Capacitância Teórica (pF) ± 2 pF	138
Resistência Série (ohm)	338
Capacitância corrigida por Resistência Série (pF)	163
Permissividade Dielétrica do SiO_2 ± 0,03	4,6
Concentração de Portadores Extrínsecos (cm^{-3})	$3,19 \times 10^{15}$
Resistividade do Silício (ohm-cm)	3,91
Potencial de Fermi (volts)	-0,32
Capacitância de Banda Plana (pF)	72
Tensão de Banda Plana (volts)	-8,21
Densidade de Carga Efetiva dentro do SiO_2 (cm^{-2})	$7,36 \times 10^{12}$

Como pode ser observado, a capacitância de acumulação medida em alta freqüência é diferente à capacitância teórica. Similarmente, a permissividade dielétrica

do SiO_2 calculada difere muito da correspondente ao óxido crescido termicamente (ε_{ox}~3,9). Outrossim, podemos observar que o valor da resistência série está afastado do valor da resistência devido ao substrato (~160 ohm).

Todos estes resultados nos levam a pensar que este dispositivo apresenta uma resistência de fuga no SiO_2 que contribui ao valor da resistência total do capacitor. Cabe destacar que embora chegaram-se a obter resultados das características elétricas deste dispositivo (mostrados na Tabela 4.5), não necessariamente estes resultados são confiáveis, pois desde que existe resistência de fuga no capacitor o modelo elétrico do dispositivo varia, e as equações utilizadas perdem validade. Assim por exemplo, a permissividade dielétrica do SiO_2 obtida a partir do modelo convencional apresentasse neste dispositivo muito alta. Porém, as condições de deposição desta película foram as mesmas do dispositivo Ox-92 da seção anterior. Neste sentido, é pouco provável de que estas películas sejam tão diferentes como para produzir tal mudança na permissividade dielétrica.

4.3.3.- Capacitores MOS fabricados a partir de um processo de passivação com plasma de SF_6

A Figura 4.5 mostra as curvas típicas de C-V e G-V em alta freqüência de um capacitor MOS de área pequena ($9x10^{-4}$ cm^2) utilizando as condições de deposição da Tabela 4.3. Nesta lâmina se realizou um tratamento de passivação *in situ* com plasma de SF_6 prévio à deposição do SiO_2 conforme mostrado na Tabela 4.2 (Ox-94).

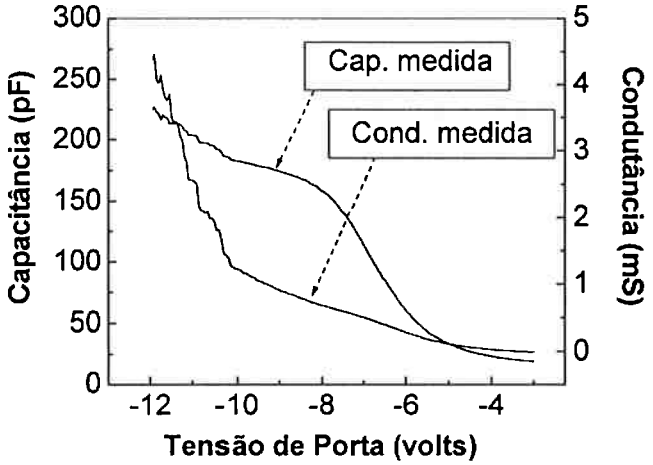


Figura 4.5 - Curva típica de capacitância vs. tensão de porta de um capacitor MOS utilizando um tratamento de passivação *in situ* com plasma de SF_6 prévio à deposição do óxido.

Não foi possível atingir o valor da capacitância de acumulação devido a que a tensão de porta necessária para atingir essa condição produz a quebra dielétrica do óxido depositado (observar a curva de condutância em função da tensão de porta). Este fato impossibilitou a obtenção das características elétricas do material.

Todos estes resultados demonstram que a passivação com plasma de hidrogênio piora as características elétricas dos dispositivos MOS. Resultados similares foram observados por outros autores [53,54] atribuindo-o à corrosão da superfície de silício pelo plasma de H_2 devido à formação de subprodutos de SiH_n. Isto origina uma rugosidade em escala atômica da superfície de silício que incrementa à medida que aumenta o tempo de exposição no plasma de hidrogênio. Esta rugosidade produz a degradação das propriedades elétricas dos dispositivos MOS fabricados nestas condições, em particular, origina o incremento da densidade de armadilhas na interface Si/SiO_2. Por outro lado, o plasma de SF_6 comporta-se da mesma maneira que o plasma de H_2, corroendo a superfície do silício e piorando com isto as características dielétricas do dispositivo e do material incrementando tanto a densidade de carga efetiva dentro do óxido, quanto a densidade de armadilhas na interface Si/SiO_2.

4.4.- Efeito dos processos de recozimento após a deposição e do tipo de metalização nas características elétricas de dispositivos MOS-PECVD

O estudo da influência dos processos de recozimento após a deposição foi realizado em películas depositadas com dois fluxos de SiH_4 diferentes: 3 e 1 sccm. Antes de tudo foi preciso realizar um estudo preliminar das características físicas das películas que seriam utilizadas na fabricação dos dispositivos MOS-PECVD. A Tabela 4.6 apresenta as condições de deposição das amostras utilizadas para este estudo. Novamente a temperatura de deposição manteve-se constante em 320 °C.

Tabela 4.6 - Condições de deposição das películas de SiO_2 utilizadas para o estudo da influência dos processos de recozimento.

Nome	Pressão (mtorr)	Fluxo SiH_4 (sccm)	Potência rf (watts)	Relação N_2O/SiH_4	Tempo (min)
OX-116	29	3	100	13	120
OX-118	16	1	100	15	180

Os filmes foram fabricados com tempos de deposição diferentes com a finalidade de obter espessuras quase semelhantes. Esta condição é fundamental pois, como veremos nas seções seguintes, o deslocamento do pico de *stretching* também está relacionado com a espessura do material; assim, para poder comparar diretamente as características físicas destas duas amostras é preciso que ambas tenham a mesma espessura.

A Tabela 4.7 apresenta os resultados das caracterizações físicas realizadas sobre estas amostras:

Tabela 4.7 - Resultados das caracterizações físicas de películas fabricadas com diferentes fluxos de silano.

Fluxo SiH_4 (sccm)	**Espessura ± 2 nm**	***n* ± 0,005**	**A.N.S. (x 10^{-4}) ± 0,2x10^{-4}**	**Stretch. Si-O ± 2 cm^{-1}**	**T_{dep} (nm/min)**
3	151	1,476	1,29	1071	1,3
1	146	1,472	1,3	1071	8

Tanto a intensidade normalizada quanto a freqüência do pico de *stretching* Si-O permaneceram constantes o qual era esperado pois ambos filmes estão próximos à estequiometria (depositados com altas relações de fluxo N_2O/SiH_4) e portanto nenhuma mudança na composição e/ou estrutura deve ser observada (vide Figura 4.2). Outrossim, o valor do índice de refração para ambas amostras foi semelhante o qual também era esperado pois como foi observado na Figura 4.1 o índice de refração independe do fluxo de silano utilizado desde que seja utilizada a mesma R (Estas amostras apresentam uma relação de fluxos N_2O/SiH_4 muito parecidas). A taxa de deposição por outro lado, diminuiu como era esperado pois, já é sabido que o fluxo de silano é o responsável direto pelo crescimento do filme [51].

Conhecidas as características físicas de nossos materiais partimos para a fabricação dos capacitores MOS que nos permitiriam a caracterização elétrica do dispositivo e da película de SiO_2 a través das medidas de C-V em alta e baixa freqüência. A medida da densidade de carga móvel dentro do óxido também foi realizada utilizando a técnica *Bias-Temperature* explicada no Apêndice D deste trabalho.

A camada dielétrica de porta destes capacitores foi fabricada utilizando as mesmas condições da Tabela 4.6 mas com menores tempos de deposição de forma a obter espessuras aproximadas de 30 nm. Antes destas deposições os substratos passaram por um processo de limpeza RCA convencional e a continuação foram

carregados no sistema de PECVD para a deposição imediata do material dielétrico. A Tabela 4.8 apresenta os nomes das lâminas e os tempos de deposição utilizados.

Tabela 4.8 - Condições de deposição utilizadas para a fabricação da camada dielétrica ativa dos capacitores MOS.

Nome das Amostras	Condição de deposição Utilizada	Tempo de deposição (min.)
C22...c26	Ox-116 [F(SiH_4) = 3 sccm]	24
C28...c32	Ox-118 [F(SiH_4) = 1 sccm]	37

Para cada condição de deposição utilizamos 6 lâminas pois algumas passarão por processos de densificação e oxidação como mencionaremos posteriormente.

Duas testemunhas foram separadas antes de continuar com os seguintes processos em ordem a analisar o tipo de ligações existentes nestas películas (FTIR).

A Tabela 4.9 mostra os processos aos quais foram submetidas cada umas das lâminas após a deposição da película de SiO_2.

Tabela 4.9 - Condições de passivação *ex situ* utilizadas após a deposição da película de SiO_2.

Condição de Deposição	Nome da Lâmina	Processo *ex situ* após a deposição	Processo de metalização de Alumínio
Ox-116 Fluxo SiH_4=3 sccm	c22	Nenhuma	Evaporação
	c23	Densificação	*Sputtering*
	c24		Evaporação
	c25	Oxidação	*Sputtering*
	c26		Evaporação
Ox-118 Fluxo SiH_4=1 sccm	c28	Nenhuma	Evaporação
	c29	Densificação	*Sputtering*
	c30		Evaporação
	c31	Oxidação	*Sputtering*
	c32		Evaporação

Para o processo de densificação utilizou-se um forno de oxidação à pressão atmosférica com as seguintes condições:

- Gás = N_2
- Fluxo = 1,5 l/min

- Temperatura = 1000 °C
- Tempo = 1 hora

Para o processo de oxidação utilizou-se também o mesmo forno com as seguintes condições:

- Gás = O_2
- Fluxo = 1,5 l/min
- Temperatura = 1000 °C
- Tempo
  a) 5 min em N_2 (Carregamento das lâminas)
  b) 2 min em O_2 (Processo de Oxidação propriamente dito)
  c) 5 min em N_2 (Descarregamento das lâminas)

Nesta etapa, novamente foram separadas quatro testemunhas como mostrado na Tabela 4.10 com a finalidade de realizar sobre elas uma análise por espectroscopia de absorção na região de infravermelho (FTIR).

Tabela 4.10 - Testemunhas utilizadas para a análise por FTIR.

Nome	Condições de Deposição	Processo após a deposição
Testemunha 1	Fluxo SiH_4 = 1 sccm	Densificação
Testemunha 2		Oxidação
Testemunha 3	Fluxo SiH_4 = 3 sccm	Densificação
Testemunha 4		Oxidação

Na seqüência depositou-se alumínio em todas as lâminas para a formação do metal de porta do dispositivo MOS. Esta metalização foi realizada utilizando duas técnicas: a técnica de evaporação e a técnica de *sputtering*. A espessura de alumínio depositada com ambas técnicas foi da ordem de ~300 nm. Esta experiência nos permitirá saber se o método de metalização utilizado influi na quantidade de carga efetiva no material dielétrico.

Após a metalização de porta, a superfície metalizada da frente de todas as lâminas foi coberta com fotorresiste e procedeu-se a corroer com DLV o óxido crescido nas costas. Eliminado este óxido se removeu o fotorresiste e se depositou alumínio,

por evaporação térmica, nas costas da lâmina para a obtenção de um bom contato ôhmico. Procedeu-se finalmente à fotogravação do alumínio de porta, para a definição das áreas dos capacitores MOS, e à sinterização do metal em ambiente de gás verde por 30 min a 450 °C.

Os espectros de absorção das testemunhas: como depositadas, densificadas e oxidadas apresentaram um deslocamento no pico de *stretching* da ligação Si-O tal como pode ser apreciado na Tabela 4.11, sendo mais pronunciado nas amostras oxidadas.

Tabela 4.11 - Resultados do FTIR de lâminas que passaram por diferentes processos de passivação *ex situ* após a deposição de SiO_2.

Condição de Deposição	**Processo de passivação *ex situ***	**Stretch. Si-O ± 2 cm^{-1}**	**Amplitude pico *stretching* Si-O ±0,01**
Ox-116 $F(SiH_4)$ = 3 sccm	Nenhuma	1066	3,80
	Após Densificação	1074	3,71
	Após Oxidação	1075	5,13
Ox-118 $F(SiH_4)$ = 1 sccm	Nenhuma	1067	2,81
	Após Densificação	1073	2,80
	Após Oxidação	1076	3,80

Pode ser apreciado também que a amplitude do pico de *stretching* manteve-se constante após o processo de densificação. Isto não aconteceu com as amostras oxidadas que sofreram um incremento em sua amplitude de quase 38%. O deslocamento do pico de *stretching*, nas amostras densificadas, pode estar relacionado com um ordenamento estrutural, originando uma mudança no ângulo da ligação Si-O aproximando-se este ao correspondente do óxido crescido termicamente. Por outro lado, a permanência do valor da amplitude do pico manifesta que não teve perda de material, posto que a quantidade de ligações Si-O permaneceu a mesma. Por outro lado, o deslocamento do pico de *stretching*, nas amostras oxidadas, indicaria uma melhora estequiométrica além do ordenamento estrutural que também estaria acontecendo aqui, enquanto que o aumento da amplitude do pico indica um incremento de ligações Si-O. Isto era esperado pois o material permaneceu num ambiente oxidante. Cabe destacar que por ser filmes finos é impossível ter certeza do valor de espessura do filme antes e depois da densificação. Este resultado confirmaria o efeito do reordenamento estrutural de nosso material mais do que a compactação.

A Tabela 4.12 apresenta as características elétricas mais importantes de todos os capacitores estudados nesta seção e que nos permitirá fazer as comparações entre os diferentes processos. Nesta tabela são apresentadas a densidade de carga efetiva, a densidade de carga móvel e a densidade de armadilhas na interface por unidade de energia (calculado no ponto meio da banda proibida). Também, é apresentada a densidade total de armadilhas na interface, calculada como a integral da curva D_{it} para os valores negativos de energia (em eV).

Tabela 4.12 - Características elétricas mais importantes dos capacitores MOS estudados nesta seção.

Lâmina	Processo aplicado		N_{eff} (cm^{-2})	N_{ox} (cm^{-2})	D_{it} (eV^{-1} cm^{-2})	D_{it} total (cm^{-2})
	Passivação	Metalização				
C22	Nenhuma	Evaporação	$6,57 \times 10^{12}$	x	X	x
C23	Densificação	*Sputtering*	$9,83 \times 10^{11}$	x	$1,48 \times 10^{11}$	$4,41 \times 10^{10}$
C24		Evaporação	$2,61 \times 10^{12}$	$5,15 \times 10^{11}$	$3,55 \times 10^{11}$	$1,53 \times 10^{11}$
C25	Oxidação	*Sputtering*	$5,1 \times 10^{11}$	$1,85 \times 10^{10}$	$8,84 \times 10^{10}$	$2,6 \times 10^{10}$
C26		Evaporação	$1,54 \times 10^{12}$	$3,03 \times 10^{11}$	$1,51 \times 10^{11}$	$5,74 \times 10^{10}$
C28	Nenhuma	Evaporação	$9,38 \times 10^{12}$	x	X	x
C29	Densificação	*Sputtering*	$7,77 \times 10^{11}$	$2,21 \times 10^{10}$	$1,38 \times 10^{11}$	$4,47 \times 10^{10}$
C30		Evaporação	$1,4 \times 10^{12}$	x	$2,32 \times 10^{11}$	$8,8 \times 10^{10}$
C31	Oxidação	*Sputtering*	$4,5 \times 10^{11}$	$5,78 \times 10^{10}$	$1,12 \times 10^{11}$	$3,57 \times 10^{10}$
C32		Evaporação	$1,68 \times 10^{12}$	$5,67 \times 10^{11}$	$1,28 \times 10^{11}$	$7,21 \times 10^{10}$

Da Tabela 4.12 nós podemos chegar às seguintes conclusões:

- A utilização da técnica de evaporação para a metalização do alumínio de porta nos dispositivos MOS produz a incorporação de maior quantidade de carga efetiva (tanto de densidade de carga móvel quanto de densidade de armadilhas da interface) dentro do SiO_2 (entre 2 a 4 vezes maior) com relação à técnica de *sputtering*. Isso foi o que aconteceu tanto para as amostras depositadas com 3 sccm de fluxo de silano, quanto para as amostras depositadas com 1 sccm. Este efeito percebeu-se também entre as amostras densificadas e entre as amostras oxidadas. O aumento da densidade de cargas móveis notou-se claramente pelo deslocamento das curvas C-V que apresentaram os capacitores metalizados por evaporação após o processo *Bias-Temperature*. O aumento da carga efetiva é provavelmente devido a que nosso sistema de evaporação é tecnologicamente

menos eficiente que o nosso equipamento de *sputtering*. Por exemplo, a pressão de alto vácuo atingida com o evaporador é menor em quase uma ordem de grandeza com relação ao *sputtering*. Por outro lado, o próprio processo de deposição que o evaporador utiliza pode originar o incremento da carga efetiva do óxido: O alumínio é colocado em pedaços dentro do sistema e se procede à evaporação. No início desta evaporação podem se desprender partículas que ficaram aderidas à superfície do metal originando com isto a contaminação da interface metal/SiO_2.

- Os capacitores fabricados com as películas de SiO_2 densificadas melhoraram significativamente com relação às amostras sem nenhum tratamento após a deposição. Isto pode ser devido ao reordenamento estrutural que devem ter sofrido as películas pela alta temperatura (1000 °C) utilizada para o processo de densificação. Estes resultados são compatíveis com o deslocamento do pico de *stretching* observado na análise física destas películas já vistas anteriormente.

- Os capacitores fabricados com as películas de SiO_2 que passaram pelo processo de oxidação tiveram melhores características elétricas com relação às amostras sem nenhum tratamento após a deposição, e às amostras densificadas. Isto pode ser devido a que estes filmes, além de ter sofrido o reordenamento estrutural (devido à alta temperatura utilizada), compensaram as vacâncias de oxigênio (responsáveis pela carga fixa no óxido) pelo ambiente saturado de O_2 ao qual estiveram expostos.

- As amostras que não sofreram nenhum tratamento após a deposição tiveram as piores características elétricas.

- Os capacitores com as melhores características elétricas foram aqueles que utilizaram películas com tratamento de oxidação após a deposição e com porta de alumínio metalizada por *sputtering*.

- Finalmente, os capacitores fabricados com fluxo de 1 sccm de silano apresentaram características elétricas levemente melhores que os fabricados com 3 sccm de fluxo de silano.

4.5.- Estudo da influência do processo de oxidação *in situ* antes da deposição e do processo de hidrogenação *in situ* após a deposição da película de SiO_2

Na seção anterior demonstrou-se que é possível conseguir dispositivos MOS com boas propriedades elétricas (baixa quantidade de cargas móveis, fixas e armadilhas na interface Si/SiO_2) desde que a película dielétrica de SiO_2 seja submetida a um processo de densificação *ex situ* (em ambiente de N_2) ou oxidação *ex situ* (em ambiente de O_2) a altas temperaturas. Isto resultou ser uma excelente alternativa para a otimização elétrica do dispositivo e do material. Porém, o nosso trabalho se enriqueceria mais se lográssemos obter estas mesmas características mas utilizando só processamentos *in situ* a baixas temperaturas (~350 °C).

Tendo esse objetivo, decidimos realizar estudos de processos de pós-hidrogenação *in situ*. Estudos similares tem sido realizados por outros autores [57] mas utilizando H_2O como tratamento de pós deposição *in situ*. Em paralelo a estas atividades realizamos também o estudo do processo de pré-oxidação *in situ*, utilizando plasma de N_2O.

Para a fabricação dos capacitores MOS utilizamos substratos de silício cristalino de orientação cristalográfica (100) e resistividade entre 7-13 ohm-cm. A camada dielétrica de porta destes capacitores foi fabricada utilizando nosso material com as condições de deposição mostradas na Tabela 4.13. Antes da deposição os substratos de silício foram submetidas a um processo de limpeza RCA normal para a continuação serem carregados imediatamente no sistema de PECVD.

Tabela 4.13 - Condições de deposição da película de SiO_2 utilizada como dielétrico de porta nos capacitores MOS.

Fluxo SiH_4 (sccm)	Pressão (mtorr)	Potência rf (watts)	Relação N_2O/SiH_4	Tempo (min)
3	22	100	13	30

Basicamente foram fabricados 3 conjuntos de capacitores com diferentes processos de pré e pós deposição tal como mostrado na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Tipo de processo *in situ* aos quais foram submetidas cada uma das lâminas.

Nome da lâmina	Tipo de processo submetido	Descrição do processo	Tempo (min)
Ox-158	Nenhum	-	-
Ox-157	Pré-oxidação *in situ*	Plasma de N_2O	30 min
Ox-160	Pós-hidrogenação *in situ*	Ambiente de H_2	60 min

Os processos de pré-oxidação e pós-hidrogenação são descritos em maior detalhe na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 - Condições utilizadas nos processos de pré-oxidação e pós-hidrogenação *in situ.*

Tipo de processo	Tipo de gás (mtorr)	Fluxo (sccm)	Potência rf (watts)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Pré-oxidação *in situ*	N_2O	39	100	320	30
Pós-hidrogenação *in situ*	H_2	100	-	320	60

Estas 3 lâminas foram posteriormente metalizadas com alumínio para a formação da porta dos dispositivos MOS. A metalização foi realizada utilizando a técnica de *Magnetron-Sputtering*, pois já foi comprovada que é a mais adequada para evitar a incorporação de cargas no dispositivo (seção 4.4). A espessura desta camada metálica foi da ordem de 300 nm. Finalmente, depois da deposição do alumínio nas costas com a técnica de evaporação procedeu-se à fotogravação do alumínio para a definição final dos capacitores e a sinterização para a obtenção de um bom contato ôhmico.

4.5.1.- Resultados elétricos de capacitores MOS sem nenhum tratamento

A Figura 4.6 mostra uma curva típica de C-V em alta freqüência, corrigida por resistência série, e uma curva típica de C-V em baixa freqüência de um capacitor MOS de área pequena (9×10^{-4} cm^2) sem nenhum tratamento de pré e pós deposição da película dielétrica de SiO_2.

Nesta mesma figura são mostradas as curvas de C-V em alta e baixa freqüência do mesmo capacitor depois de ter passado pelo processo *Bias-Temperature* para a determinação da carga móvel (vide apêndice D).

As curvas que levam o nome de B-T(1) foram medidas depois que o capacitor permanecera a 100 °C durante 5 min e posteriormente esfriado submetendo-se-lhe durante todo esse tempo a uma tensão de polarização suficiente para levá-lo à condição de acumulação (-3 volts). Outrossim, a curva com o nome de B-T(2) foi medida depois que o capacitor permanecera a 100 °C durante 10 min e posteriormente esfriado submetendo-se-lhe durante todo o processo a uma tensão de polarização suficiente para levá-lo à condição de inversão forte (0 volts).

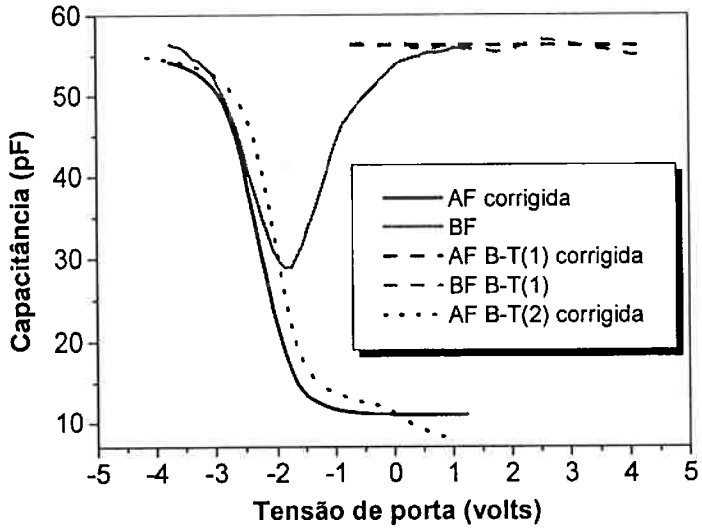


Figura 4.6 - Curvas C-V de alta (AF) e baixa (BF) freqüência do capacitor MOS sem nenhum tratamento de pré e pós deposição *in situ* antes e depois do processo *Bias-Temperature*.

Nesta figura podemos observar o deslocamento para a direita da curva inicial depois de ter sido submetido ao processo B-T(1) e o retorno da curva a sua posição inicial após o processo B-T(2) indicando a presença de grande quantidade de cargas móveis em nosso material. Em todo momento mantivemos a faixa de polarização dos capacitores entre –4 e 4 volts com a finalidade de não ultrapassar o campo dielétrico de ruptura de nosso material (1 x 10^6 v/cm). É por esta razão que as curvas após o processo B-T(1) só mostram parte da região de acumulação. Por outro lado, a curva C-V de baixa freqüência após B-T(2) não logrou ser medida possivelmente pelo aumento da corrente de fuga dentro do material ocasionado pelas sucessivas tensões térmicas às que este fora submetido.

O deslocamento das curvas de C-V para o lado direito após o processo B-T(1) pode ser devido a dois motivos: À presença de cargas móveis negativas ou à presença de dois tipos de cargas, cargas fixas negativas e cargas móveis positivas.

Considerando a primeira hipótese: Na medida inicial das curvas C-V todas as cargas móveis negativas encontram-se na interface metal/SiO_2, isto é, não influem na determinação dos parâmetros elétricos deste capacitor. Após o processo B-T(1) todas aquelas cargas se deslocam à interface Si/SiO_2 originando o deslocamento das curvas para o lado direito (situação onde se produz a maior influência destas cargas na extração dos parâmetros elétricos). Finalmente, após o processo B-T(2) novamente estas cargas se deslocam à interface metal/SiO_2 voltando à posição que estava num princípio. A quantidade de cargas móveis negativas não pode ser medida posto que precisamos da tensão de banda plana da curva após B-T(1) mas dá para perceber a grande quantidade de cargas no material. Carga negativa móvel no óxido é pouco conhecida, pois as técnicas convencionais para a fabricação deste material dificilmente originam este tipo de carga. No entanto, com a fabricação de SiO_2 utilizando PECVD cargas negativas são factíveis de serem encontradas pois o material fica submetido a bombardeamento iônico durante todo o processo de deposição.

No caso da segunda hipótese assumimos a existência de carga negativa localizada na interface Si/SiO_2 (produto da carga fixa negativa no óxido mais a carga em armadilhas na interface Si/SiO_2) e carga móvel positiva. No início toda a carga móvel positiva encontra-se na interface Si/SiO_2 compensando a carga negativa. Nesta situação não existe influência destes dois tipos de cargas, pois ambas se compensam (cargas com diferente sinal). Após o processo B-T(1) toda a carga móvel positiva se desloca para a interface metal/SiO_2 resultando em uma carga efetiva negativa na interface que origina o deslocamento para a direita das curvas de C-V. Após o processo B-T(2) novamente as cargas móveis se deslocam para a interface Si/SiO_2 compensando as cargas negativas localizadas na interface e voltando, portanto à posição das curvas iniciais.

A Figura 4.7 mostra a condutância inicial medida no mesmo capacitor mostrado anteriormente. Apresenta-se também a curva da condutância corrigida por resistência série.

Como já se tem observado em medidas anteriores, o efeito da resistência série é mais significativo na curva de condutância em alta freqüência. Como explicado no apêndice D, a resistência série está relacionada diretamente com a resistividade do substrato de silício além das possíveis correntes de fuga que poderiam vir a existir no material dielétrico. Realizada a correção por resistência série logra-se determinar a condutância máxima do dispositivo.

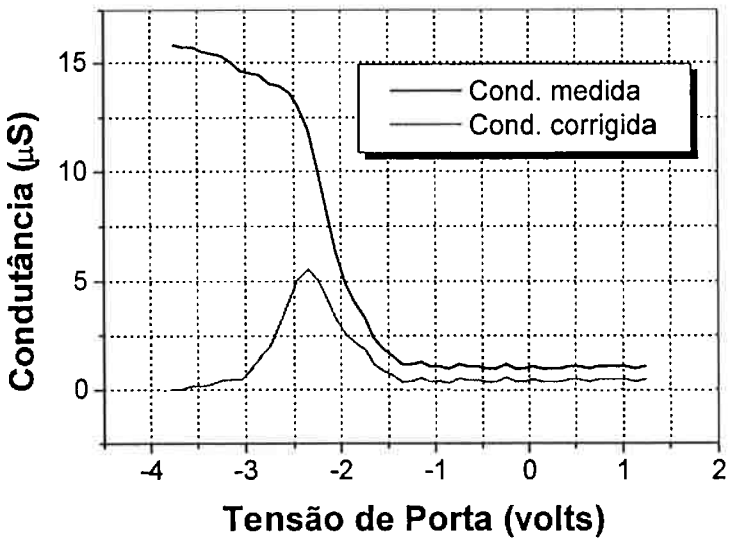


Figura 4.7 - Curva inicial de condutância vs. tensão de porta do capacitor MOS sem nenhum tratamento de pré e pós deposição *in situ.*

Na Figura 4.8 mostra-se a densidade de armadilhas na interface Si/SiO_2 em função da energia (em relação ao valor médio da banda proibida) calculada a partir das curvas de C-V em alta e baixa freqüência como explicado no Apêndice D.

A concentração de armadilhas na interface Si/SiO_2 não é uniforme ao longo da banda proibida e incrementa para energias positivas (regiões próximas à banda de condução).

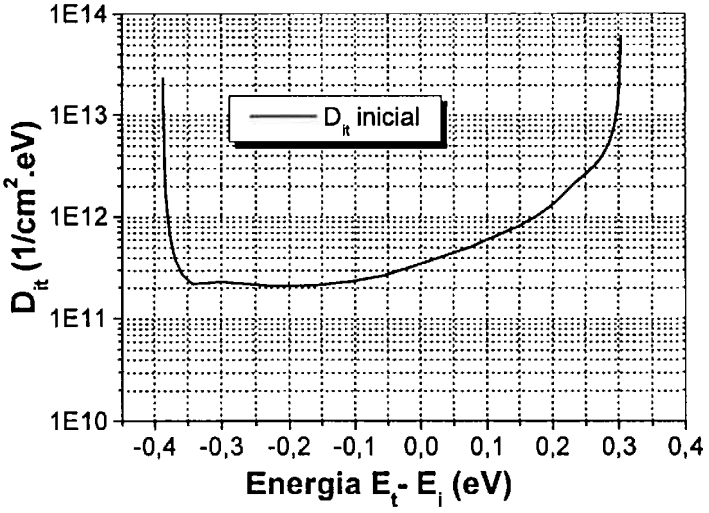


Figura 4.8 - Curva da densidade de armadilhas na interface Si/SiO_2 em função da energia para o dispositivo sem nenhum tratamento de pre e pós deposição *in situ.*

A Figura 4.9 mostra a corrente Q/t medida no capacitor em função da tensão de porta. Esta curva é uma medida intermediária que é utilizada pelo modelo de

realimentação de carga para o cálculo final da curva C-V de baixa freqüência (vide Apêndice D) e que está relacionado com a corrente de fuga do dispositivo.

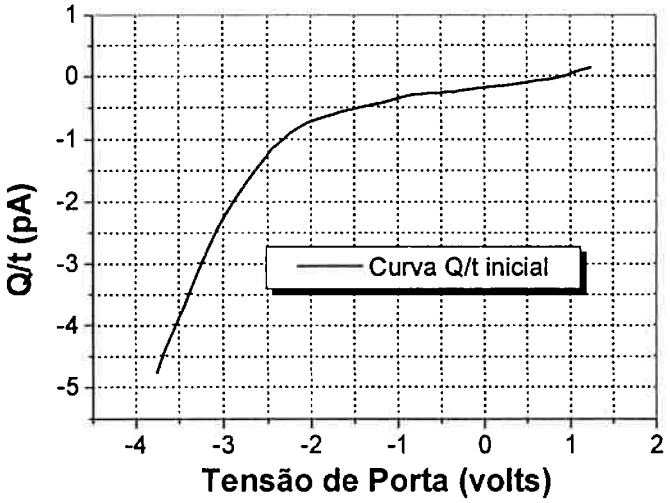


Figura 4.9 - Curva de Q/t em função da tensão de porta do capacitor MOS sem nenhum tratamento de pré e pós deposição *in situ*

Como podemos apreciar na figura a corrente Q/t permanece quase constante até aproximadamente -2,5 volts a partir do qual este parâmetro aumenta devido possivelmente à proximidade com o campo dielétrico de ruptura o que origina o incremento da corrente de fuga.

Tabela 4.16 - Resultados das caracterizações elétricas do capacitor MOS sem nenhum tratamento de pré e pós deposição *in situ*.

Parâmetro	Valor
Resistência Série (ohm)	137
Capacitância corrigida por Resistência Série (pF)	54
Espessura calculada do SiO_2 (A)	574
Capacitância de depleção (pF)	12
Concentração de Portadores Extrínsecos (cm^{-3})	$1,72 \times 10^{15}$
Potencial de Fermi (volts)	-0,31
Capacitância de Banda Plana (pF)	34,44
Tensão de Banda Plana (volts)	-2,34
Densidade de Carga Efetiva dentro do SiO_2 (cm^{-2})	$5,39 \times 10^{11}$
Corrente Q/t (pA)	-0,5
Densidade de Armadilhas na Interface Si/SiO_2 (eV^{-1} cm^{-2})	$3,3 \times 10^{11}$

Na Tabela 4.16 mostramos os resultados das características elétricas deste dispositivo utilizando as curvas de condutância e capacitância em alta e baixa freqüência e as equações matemáticas apresentadas no apêndice D. Foi calculada também a resistência do substrato de silício (A partir da resistividade dada pelo fabricante) resultando aproximadamente em 160 ohm para o capacitor de área pequena (9×10^{-4} cm^2).

Como podemos observar da tabela a resistência série calculada no dispositivo provém fundamentalmente da resistividade da própria lâmina de silício.

O valor da densidade de armadilhas na interface Si/SiO_2 mostrado na tabela é obtido no ponto médio da banda proibida, isto é, trata-se do valor correspondente à energia zero da Figura 4.8. Os resultados mostram que dispositivos MOS que utilizam SiO_2 sem nenhum tratamento de pré e pós deposição apresentam alta carga efetiva e alta densidade de armadilhas na interface Si/SiO_2.

4.5.2.- Resultados elétricos do capacitor com tratamento de pré-oxidação *in situ*

A Figura 4.10 mostra uma curva típica de C-V em alta freqüência, e uma curva típica de C-V em baixa freqüência de um capacitor MOS de área pequena (9×10^{-4} cm^2) com tratamento de pré-oxidação *in situ* conforme foi indicado na Tabela 4.14.

Nesta mesma figura se colocaram as curvas de C-V em alta e baixa freqüência do mesmo capacitor depois de ter sido submetido ao processo *Bias-Temperature*.

Como tínhamos falado anteriormente, mantivemos a faixa de polarização dos capacitores entre –4 e 4 volts com a finalidade de não ultrapassar o campo dielétrico de ruptura de nosso material. É por esta razão que as curvas iniciais só mostram parte da região de inversão. Indicando a presença de uma alta tensão de banda plana (sinal negativo) e, portanto de uma grande quantidade de carga efetiva positiva. As curvas que levam o nome de B-T(1) foram medidas depois de que o capacitor fora mantido a 100 °C durante 10 min e a seguir esfriado submetendo-se-lhe durante todo o processo a uma tensão de polarização suficiente para levá-lo à condição de acumulação (-2 volts). Agora, nestas novas curvas só observamos parte da região de acumulação indicando que as cargas positivas vistas num princípio são móveis e se deslocaram para a interface metal/SiO_2 (situação onde se produz a mínima influência destas cargas na extração dos parâmetros elétricos). Além disto, as curvas se deslocaram para o lado direito indicando também a presença de carga negativa. Quer dizer estamos com dois tipos de cargas que, para uma determinada situação é possível que

se compensem. Procurando um ponto intermediário entre as duas curvas anteriores submetemos o capacitor ao mesmo processo *Bias-Temperature* mas utilizando menor tempo (tensão de 0 volts por 1 min à temperatura de 100 °C). Estas curvas são apresentadas com o nome de B-T(2).

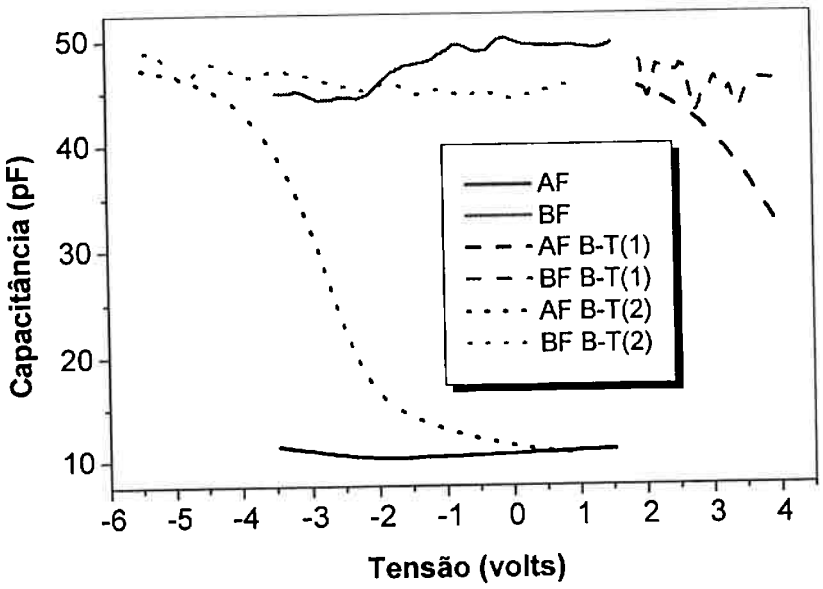


Figura 4.10 - Curva C-V de alta (AF) e baixa freqüência (BF) do capacitor MOS submetido a um processo de pré-oxidação *in situ* antes e depois do processo *Bias-Temperature*.

Novamente, este comportamento pode ser explicado considerando as duas hipóteses mencionadas na análise do capacitor anterior.

Na primeira hipótese considerarmos que nosso dispositivo apresenta cargas positivas e negativas móveis. Na primeira medida das curvas C-V todas as cargas móveis negativas encontram-se na interface metal/SiO_2, isto é, não influem na determinação dos parâmetros elétricos deste capacitor sendo só observado o efeito das cargas móveis positivas. Após o processo B-T(1) todas as cargas negativas se deslocam à interface Si/SiO_2 enquanto que as cargas positivas vão para a interface metal/SiO_2 originando o deslocamento das curvas para o lado direito (situação onde só se observa a influência das cargas negativas). Finalmente, após o processo B-T(2) nos encontramos em uma situação intermediária onde o efeito produzido pelas cargas positivas é compensado pelo efeito das cargas negativas.

No caso da segunda hipótese assumimos a existência de cargas negativas na interface Si/SiO_2 e carga móvel positiva em maior quantidade que a carga fixa negativa. No início parte da carga positiva compensa a carga negativa e o restante produz o deslocamento das curvas para a esquerda. Após o processo B-T(1) toda a

carga móvel positiva se desloca para a interface metal/SiO_2 observando-se só a influência da carga fixa negativa que deslocam as curvas C-V para a direita. Por outro lado, no processo B-T(2) as poucas cargas que se deslocaram devido ao curto tempo de polarização serviram para compensar todas as cargas negativas deslocando assim as curvas próximas à tensão de 0 volts. Este modelo é mais razoável na explicação do comportamento de nosso dispositivo.

Na Figura 4.11 apresentamos a densidade de armadilhas na interface Si/SiO_2 em função da energia dentro da banda proibida calculado das curvas de C-V em alta e baixa freqüência após o processo B-T(2) como explicado no Apêndice D.

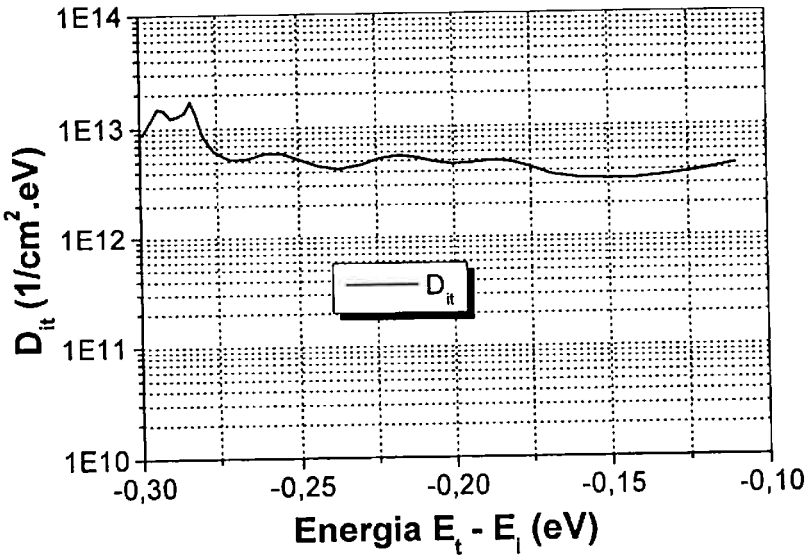


Figura 4.11 - Curva da densidade de armadilhas na interface Si/SiO_2 em função da energia para o dispositivo com tratamento de pré-oxidação *in situ*.

Observa-se uma elevada quantidade de armadilhas na interface Si/SiO_2 da ordem de 3 x 10^{12} cm^{-2} eV^{-1}, maior que a encontrada no capacitor sem nenhum tratamento de passivação.

Todos estes resultados mostram que o processo de oxidação *in situ* aumenta a densidade de armadilhas de interface e a carga móvel positiva. Pesquisas realizadas recentemente por outros autores [56] mostram resultados compatíveis aos que nós temos encontrado atribuindo o aumento de carga efetiva à possível formação de defeitos introduzidos pela oxidação com plasma de N_2O.

4.5.3.- Resultados elétricos do capacitor com tratamento de pós-hidrogenação *in situ*

A Figura 4.12 mostra uma curva típica de C-V em alta freqüência, corrigida por resistência série, e uma curva típica de C-V em baixa freqüência de um capacitor MOS de área pequena (9×10^{-4} cm^2) com tratamento de pós-hidrogenação *in situ* após a deposição da película de SiO_2.

Nesta mesma figura colocou-se as curvas de C-V em alta e baixa freqüência do mesmo capacitor depois de ter sido submetido ao processo *Bias-Temperature*.

As curvas com o nome de B-T(1) foram medidas depois de que o capacitor permaneceu em 100 °C durante 10 min e foi esfriado mantendo-se durante todo esse tempo com uma tensão de polarização suficiente como para levar ao capacitor a acumulação (-2 volts). Outrossim, a curva com o nome de B-T(2) foi medida depois de que o capacitor permaneceu em 100 °C durante 10 min e foi esfriado mantendo-se durante todo esse tempo com uma tensão de polarização suficiente como para levar ao capacitor a inversão (-0,5 volts).

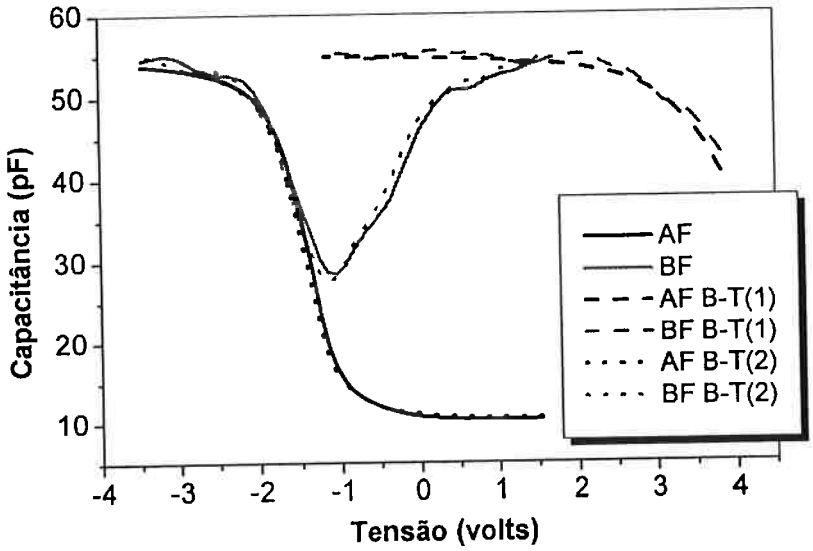


Figura 4.12 - Curva C-V de alta (AF) e baixa freqüência (BF) do capacitor MOS submetido a um tratamento de pós-hidrogenação *in situ* antes e depois do processo *Bias-Temperature*.

Nesta figura podemos observar o deslocamento para a direita da curva inicial após ter sido submetido ao processo B-T(1) e o retorno da curva a sua posição inicial após o processo B-T(2) indicando a presença de cargas móveis em nosso material. Como nos casos anteriores, mantivemos a faixa de polarização dos capacitores entre

–4 e 4 volts com a finalidade de não ultrapassar o campo dielétrico de ruptura de nosso material. É por esta razão que as curvas após o processo B-T(1) só mostram parte da região de acumulação.

O deslocamento das curvas de C-V para o lado direito após o processo B-T(1) pode ser explicado também pelas duas hipóteses já mencionadas anteriormente. Isto é, presença de cargas móveis negativas ou presença de dois tipos de cargas, cargas negativas e cargas móveis positivas.

A Figura 4.13 mostra as condutâncias inicial e após o processo B-T(2) medidos no mesmo capacitor mostrado anteriormente. Apresenta-se também a curvas das condutâncias corrigidas por resistência série.

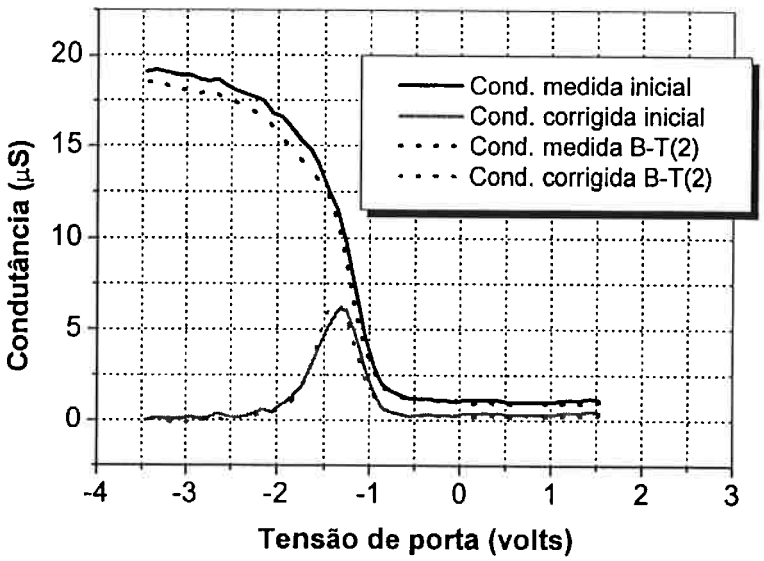


Figura 4.13 - Curva de condutância em função da tensão de porta do capacitor MOS submetido a um tratamento de pós-hidrogenação *in situ* inicial e após B-T(2).

Tal como pode ser apreciado, este dispositivo mostrou-se bastante reprodutível mesmo após ter passado pelo processo de aquecimento *Bias-Temperature.*

Na Figura 4.14 mostramos a densidade de armadilhas na interface Si/SiO_2 em função da energia (em relação ao valor médio da banda proibida) calculada a partir das curvas de C-V em alta e baixa freqüência.

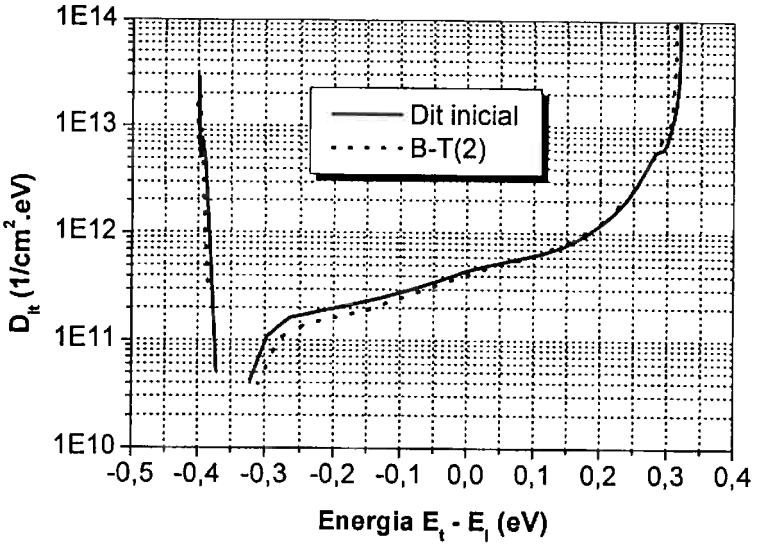


Figura 4.14 - Curva da densidade armadilhas na interface Si/SiO_2 em função da Energia do capacitor MOS submetido a um tratamento de pós-hidrogenação *in situ* inicial e após B-T(2).

Esta concentração de armadilhas na interface Si/SiO_2 não é uniforme ao longo da banda proibida e incrementa para energias positivas (regiões próximas à banda de condução).

A Figura 4.15 mostra a corrente Q/t, medida no capacitor, em função da tensão de porta.

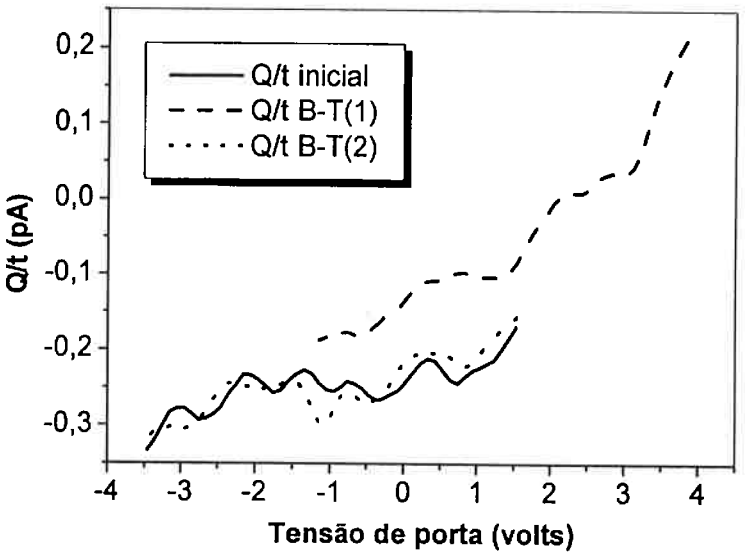


Figura 4.15 - Curva de Q/t em função da tensão de porta do capacitor MOS submetido a um tratamento de pós-hidrogenação *in situ* inicial, após B-T(1) e após B-T(2).

Como podemos apreciar na figura os valores de Q/t deste dispositivo são relativamente baixos quando comparados aos obtidos na lâmina sem nenhum tratamento de passivação. Estes valores são indicativos da baixa corrente de fuga na camada dielétrica do dispositivo.

Na Tabela 4.17 mostramos os resultados das características elétricas deste dispositivo utilizando as curvas de condutância e capacitância em alta e baixa freqüência e as equações matemáticas apresentadas no apêndice D.

Tabela 4.17 - Resultados das caracterizações elétricas do capacitor MOS submetido a um tratamento de pós-hidrogenação *in situ* inicial e após B-T(2).

Parâmetro	inicial	B-T(2)
Resistência Série (ohm)	167	162
Capacitância corrigida por Resistência Série (pF)	54	54
Espessura calculada do SiO_2 (A)	577	577
Capacitância de depleção (pF)	13	13
Concentração de Portadores Extrínsecos (cm^{-3})	$1,46 \times 10^{15}$	$1,52 \times 10^{15}$
Potencial de Fermi (volts)	-0,30	-0,30
Capacitância de Banda Plana (pF)	33,3	33,58
Tensão de Banda Plana (volts)	-1,42	-1,49
Densidade de Carga Efetiva dentro do SiO_2 (cm^{-2})	$1,94 \times 10^{11}$	$2,2 \times 10^{11}$
Corrente Q/t (pA)	-0,25	-0,25
Densidade de Armadilhas na Interface Si/SiO_2 ($eV^{-1}\ cm^{-2}$)	$5,17 \times 10^{11}$	$4,05 \times 10^{11}$
Densidade de carga móvel (cm^{-2})	$1,04 \times 10^{12}$	

A resistência série calculada a partir das curvas C-V e G-V é compatível com a resistência do substrato de silício (~ 160 ohm) mostrando assim a baixa corrente de fuga que apresenta este dispositivo.

Por outro lado, a densidade de armadilhas na interface Si/SiO_2 resultou ser maior que a encontrada no dispositivo sem nenhum tratamento de passivação.

Foi calculada também a densidade de carga móvel. Para isto extrapolamos a curva de C-V em alta freqüência medida após B-T(2) com a finalidade de determinar a tensão de banda plana daquela curva. Com este valor (V_{fb}=-4,2) e com o valor de tensão de banda plana da curva inicial foi possível determinar o valor de carga móvel.

Como conclusão final podemos mencionar que se bem é certo que as amostras que passaram por um processo de pós-hidrogenação *in situ* apresentaram

altas cargas móveis, elas tem carga total efetiva comparáveis aos dispositivos com passivação *ex situ* (seção 4.4). Quer dizer, que é possível a fabricação de dispositivos com baixa carga total efetiva utilizando processos simples de passivação *in situ* a baixas temperaturas. Por outro lado o valor alto da densidade de armadilhas na interface Si/SiO_2 está relacionado com o processo inicial de limpeza do substrato de silício. Este parâmetro escapa um pouco de nosso controle pois depende fundamentalmente das condições e qualidade da sala limpa onde se realiza a limpeza das lâminas. Melhores resultados se conseguiriam com uma melhor infra-estrutura de sala limpa mas que infelizmente não temos condições de consegui-la.

4.6.- Estudo da estrutura local das ligações Si-O

Duas amostras depositadas com diferentes relação de fluxos N_2O/SiH_4 foram submetidas a uma sucessão de recozimentos e a seguir caracterizadas para estudar os processos de relaxamento térmico por meio da análise da evolução do pico de absorção do modo vibracional de *stretching* da ligação Si-O, e do índice de refração dos filmes. Na Tabela 4.18 apresentamos o nome e as condições de deposição das amostras estudadas nesta seção.

Tabela 4.18 - Condições de deposição das amostras utilizadas para o estudo de relaxamento térmico.

Nome	Temperatura (°C)	Pressão (mtorr)	Fluxo SiH_4 (sccm)	Potência rf (mW/cm^2)	Relação N_2O/SiH_4
Ox-16	320	8	3	60	4
Ox-58	320	17	3	100	13

A amostra Ox-16 foi propositadamente depositada com uma baixa relação de fluxos de N_2O/SiH_4 visando obter uma película afastada da estequiometria para assim poder perceber o efeito do tratamento térmico sobre amostras não estequiométricas. O caso contrário, foi realizado na amostra Ox-58 onde as condições de deposição produzirão um material quase estequiométrico.

Os tratamentos térmicos foram realizados num forno convencional Kokusai num ambiente saturado de N_2 a diferentes temperaturas por períodos de 90 minutos. As temperaturas utilizadas foram: 600, 700, 800, 900 e 1000 °C.

Depois de cada etapa de recozimento, as amostras foram caracterizadas por elipsometria e por espectroscopia de absorção na região de infravermelho.

Na Tabela 4.19 mostramos os resultados do índice de refração, espessura e valor do pico de *stretching* da ligação Si-O obtido para cada amostra após cada tratamento térmico.

Tabela 4.19 - Índice de refração, espessura e pico de *stretching* das amostras Ox-16 e Ox-58 em função da temperatura de recozimento.

Temperatura (°C)	**Ox-16 (não estequiométrica)**			**Ox-58 (estequiométrica)**		
	n ± 0,005	Espessura (nm)	Stretch. Si-O (cm^{-1})	*n* ± 0,005	Espessura (nm)	Stretch. Si-O (cm^{-1})
320	1.451	210	1052	1.48	312	1075
600	1.448	209	1068	1.475	313	1080
700	1.442	210	1072	1.47	315	1082
800	1.441	212	1075	1.47	315	1084
900	1.435	214	1078	1.466	317	1086
1000	1.433	214	1079	1.469	317	1086

Na Figura 4.16 mostramos o comportamento do valor da freqüência de *stretching* em função dos tratamentos térmicos para as duas amostras analisadas. Neste mesmo gráfico adicionamos os resultados obtidos para uma amostra de SiO_2 crescida termicamente, com espessura de aproximadamente 178 nm, para fins de comparação.

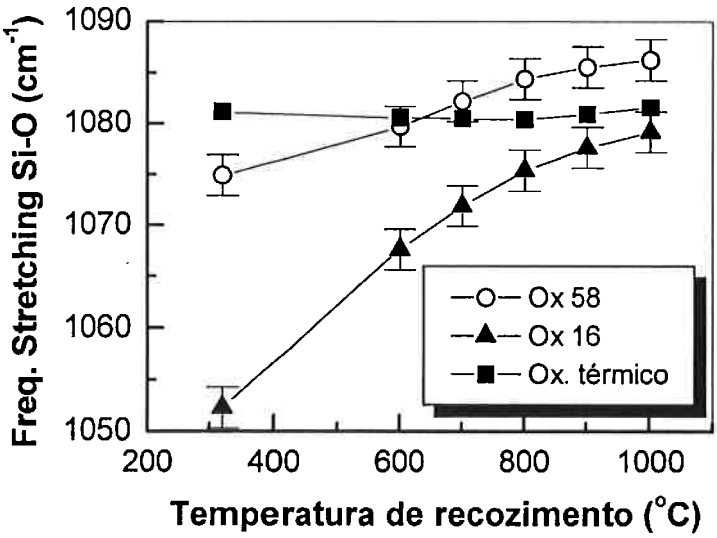


Figura 4.16 - Diagrama da freqüência do modo vibracional de *stretching* da ligação Si-O em função da temperatura de recozimento para as amostras Ox-16, Ox-58 e para um óxido crescido termicamente.

Nós observamos que as nossas amostras depositadas com uma relação de fluxos de 4 (Ox-16) apresentam um aumento do valor da freqüência de *stretching*, aproximando-se cada vez mais aos valores do SiO_2 crescido termicamente, à medida que aumenta a temperatura de recozimento. Isto indica um aumento do ângulo da ligação Si-O-Si e/ou um reordenamento estrutural da película. Inclusive, a inclinação da curva da Ox-16 (R=4) é mais pronunciada que a da amostra depositada com relação de fluxos N_2O/SiH_4 de 13 (Ox-58), o qual era esperado pois esta amostra foi depositada propositadamente com menor estequiometria e assim o efeito da temperatura levando-a para a um material mais ordenado deveria ser então mais significativo. Isto não aconteceu com a amostra Ox-58 pois ela já estava próxima da estequiometria como depositada (e portanto com melhor ordenamento estrutural) e o efeito de recozimento é menos apreciável. Estes resultados são também compatíveis com a diminuição dos valores do índice de refração ante o incremento da temperatura de recozimento. Por outro lado, a amostra depositada com a relação de fluxo de 13 apresenta um valor da freqüência de *stretching* da ligação Si-O maior que a do óxido crescido termicamente. Isto, como será visto na próxima seção deste trabalho, tem a ver com a diferença de espessuras entre estas duas amostras onde se conclui que películas com espessuras maiores apresentarão freqüências de *stretching* maiores apesar de apresentarem a mesma composição. Assim, como a amostra Ox-58 é quase estequiométrica e como tem maior espessura que o óxido térmico é esperado então que ela tenha maior valor de freqüência de *stretching* da ligação Si-O.

Na Figura 4.17 nós mostramos a evolução da amplitude normalizada do pico de *stretching* da ligação Si-O (A.N.S.) para as diferentes temperaturas de recozimento. Nós observamos que ambas amostras (Ox-16 e Ox-158) apresentam um aumento das amplitudes a medida que aumenta a temperatura de recozimento, o qual, como pode ser observado na Figura 4.18 está acompanhado por uma diminuição da largura a meia altura (*Full Width at Half Maximum*, FWHM) indicando com isto um incremento da ordem estrutural das películas.

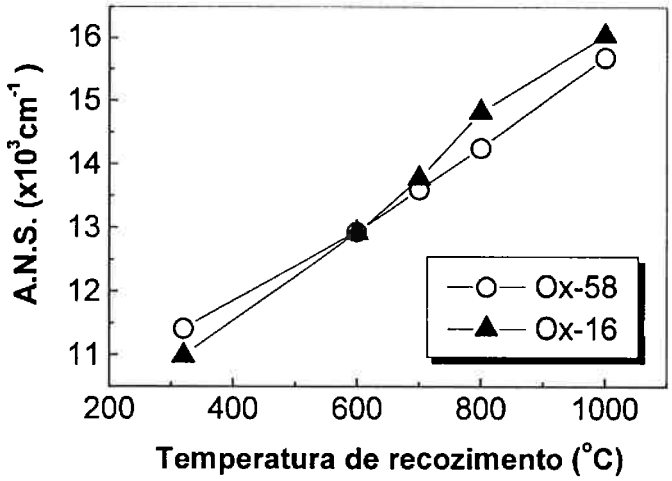


Figura 4.17 - Amplitude normalizada do pico de *stretching* da ligação Si-O em função da temperatura de recozimento para as amostras Ox-58 e Ox-16.

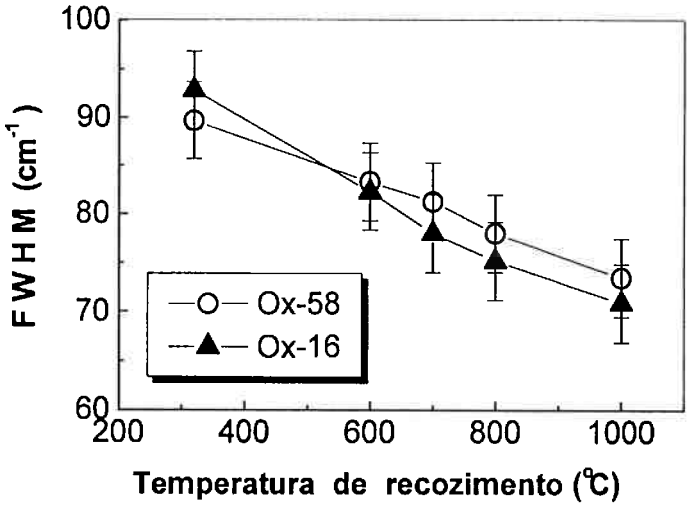


Figura 4.18 - Diagrama do valor da largura a meia altura (FWHM) em função da temperatura de recozimento para as amostras Ox-58 e Ox-16.

Na Figura 4.19 mostramos a amplitude integrada normalizada do pico de *stretching* da ligação Si-O para as diferentes temperaturas de recozimento. Este parâmetro é calculado multiplicando a amplitude normalizada do pico de *stretching* pela largura a meia altura. Este produto nos dá uma idéia da área efetiva total da banda de *stretching* da ligação Si-O a mesma que está relacionada com a quantidade de ligações Si-O existentes no material.

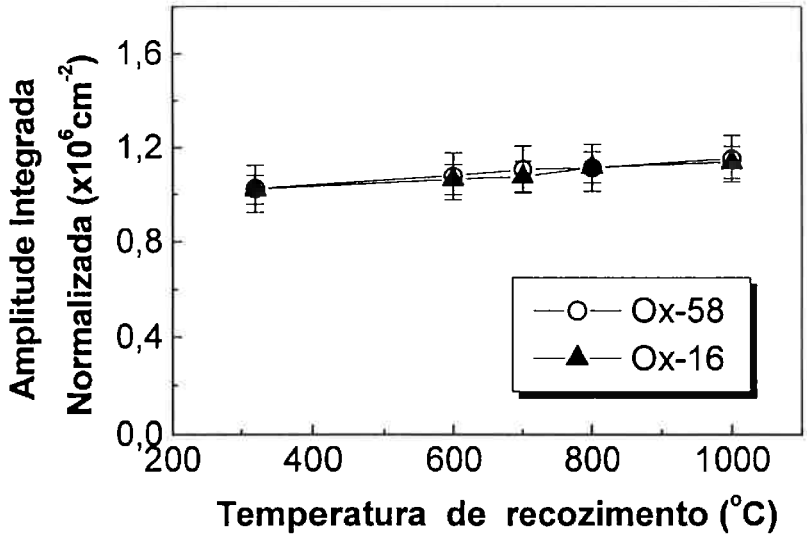


Figura 4.19 - Valor da amplitude integrada normalizada em função da temperatura de recozimento para as amostras Ox-16 e Ox-58.

Como pode ser apreciado, a amplitude normalizada integrada permanece quase constante para as diferentes temperaturas de recozimento. Este resultado era esperado pois nenhum aumento da quantidade de ligações de Si-O deveria acontecer pois o tratamento foi feito em um ambiente saturado de N_2.

Concluindo, o recozimento de N_2 a diferentes temperaturas produz nas películas depositadas de SiO_2 por PECVD um deslocamento do pico de *stretching* da ligação Si-O (sem o aumento da quantidade de ligações Si-O) produto de um reordenamento estrutural no material.

Finalmente, na Figura 4.20 mostramos o valor do índice de refração em função do valor da freqüência de *stretching* para cada temperatura de recozimento. Neste mesmo gráfico mostramos também, para fins de comparação, os resultados reportados por Lucovsky [58].

Já é muito conhecido que a freqüência de *stretching* da ligação Si-O está relacionada com o ângulo de ligação (variação estrutural) ou com a estequiometria do material (variação composicional). Quando variações composicionais acontecem no material como por exemplo um aumento da concentração de silício na película (materiais ricos em silício) deslocamentos da freqüência de *stretching* da ligação Si-O para números de onda menores são observados atingindo até os 940 cm^{-1} em silício amorfo dopado com oxigênio [71]. No entanto o comportamento observado no oxido térmico não se deve a variações composicionais, mas bem está relacionado a variações no ângulo da ligação Si-O-Si [58]: aumentos do ângulo Si-O-Si produzem incrementos na freqüência de *stretching* e aumentos na distância interatômica Si-Si.

Dado que a densidade é inversamente proporcional à distância interatômica Si-Si então, um aumento nesta distância produzirá uma diminuição da densidade da película e portanto uma diminuição do índice de refração. Também, tem sido mostrado que o relaxamento térmico dos filmes depositados por RPECVD é muito diferente dos filmes crescidos termicamente [58]. Porém, os nossos filmes mostraram um comportamento diferente aos reportados por Lucovsky e similar aos observados no óxido térmico o que demonstra que as nossas películas apresentam uma variação da freqüência de *stretching* da ligação Si-O, não por efeito da variação composicional mas por efeito da variação do ângulo Si-O-Si (reordenamento estrutural). Assim, a amostra com uma relação de fluxos de 4 relaxou da mesma forma que o material térmico, isto é, o índice de refração diminuiu continuamente para incrementos de freqüência. A amostra Ox-58, com relação de fluxos de 13 também mostrou um comportamento similar, mas o valores das freqüências foram maiores que as do óxido crescido termicamente para temperaturas elevadas. Este resultado como foi explicado anteriormente está relacionado com a diferença de espessura das películas estudadas.

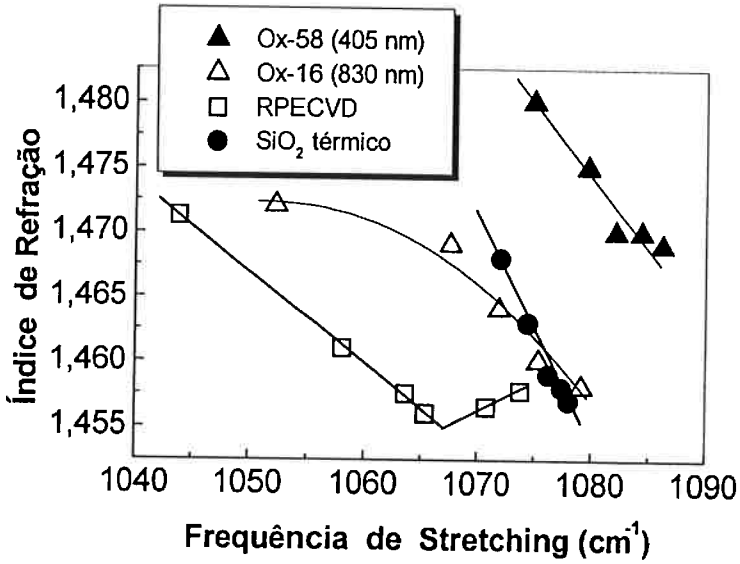


Figura 4.20 - Índice de refração em função da freqüência de *stretching* da ligação Si-O para as amostras Ox-58 e Ox-16 e para as amostras reportadas na literatura os quais correspondem a um índice de refração medido a 632.8 nm, para uma amostra depositada por RPECVD e uma amostra crescida termicamente [58].

4.7.- Influência do tempo de deposição nas características físicas dos filmes de SiO_2-PECVD

Ao longo de nosso trabalho tínhamos encontrado alguns indícios de que o tempo de deposição afeta as características físicas dos filmes de SiO_2 depositados por PECVD. Com o objetivo de estudar este efeito decidimos fabricar uma série de amostras com as mesmas condições de deposição, mas com diferentes tempos de processamento. Este estudo foi feito tanto para películas depositadas com um fluxo de SiH_4 de 3 sccm quanto de 1 sccm. Os parâmetros de deposição são os apresentados na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 - Condições de deposição das películas de SiO_2 utilizadas para o estudo da influência do tempo de deposição.

Nome	Pressão (mtorr)	Fluxo SiH_4 (sccm)	Potência rf (mW/cm^2)	Relação N_2O/SiH_4
A	7	1	100	15
B	17	3	100	13

A Tabela 4.21 mostra os diferentes tempos de deposição estudados.

Tabela 4.21 - Tempo de deposição utilizado para cada uma das amostras.

Condição de deposição	Tempo de deposição (min.)
A $F(SiH_4)$ = 1 sccm	20
	120
	150
	170
	192
B $F(SiH_4)$ = 3 sccm	23
	60
	120

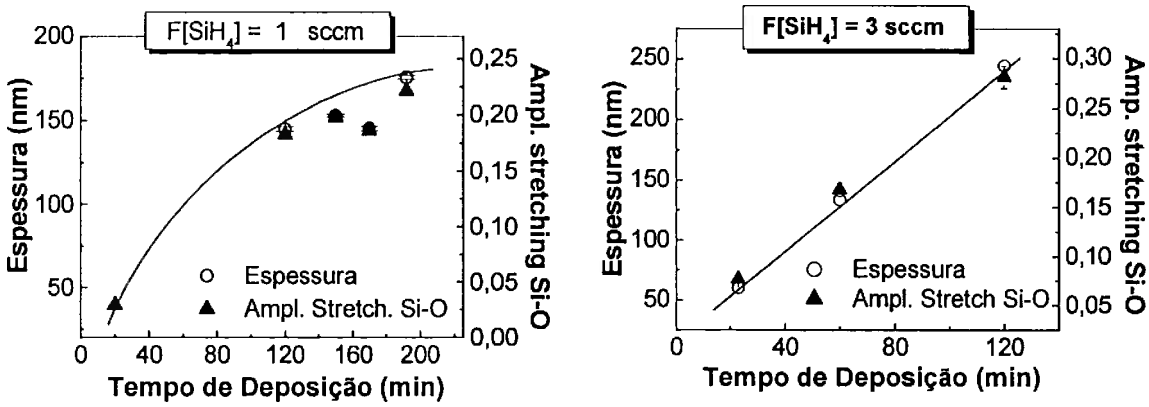
Os resultados das caracterizações físicas são apresentados na Tabela 4.22.

Tabela 4.22 - Resultados das caracterizações físicas das películas fabricadas com diferentes tempos de deposição.

Condição de Deposição	Tempo deposição	Espessura (Å)	Índice Refração	Amplitude *Stretching*	Stretch. Si-O (cm^{-1})	T_{dep} (Å/min)
A $F(SiH_4)$ = 1 sccm	20	*	*	0,0293	1065	*
	120	1451	1,459	0,1831	1070	12
	150	1528	1,474	0,1977	1070	10
	170	1452	1,462	0,1858	1071	9
	192	1758	1,464	0,2218	1072	9
B $F(SiH_4)$ = 3 sccm	23	606	1,487	0,0773	1064	26
	60	1341	1,477	0,1678	1068	22
	120	2441	1,448	0,2809	1069	20

Tal como pode ser apreciado nesta tabela, as amostras depositadas com as mesmas condições de processo, mas com diferentes tempos de deposição apresentam características diferentes, piorando à medida que o tempo diminui (se considerarmos as características físicas do SiO_2 crescido termicamente como as ideais). O comportamento seguido por cada parâmetro físico será mais bem visualizado com os diagramas que mostraremos a continuação.

Na Figura 4.21 podemos apreciar a influência do tempo de deposição na espessura e na amplitude do pico de *stretching* da ligação Si-O tanto para as amostras depositadas com um fluxo de SiH_4 de 1 sccm como de 3 sccm.



(a) (b)

Figura 4.21 - Espessura e amplitude da ligação *stretching* Si-O em função do tempo de deposição para filmes depositados com (a) 1 sccm de fluxo de silano e (b) 3 sccm de fluxo de silano.

---

* Dado que o filme é muito fino (~230 Å), a técnica de elipsometria não nos permite determinar de uma maneira confiável o valor da espessura e do índice de refração

Tal como pode ser apreciado, utilizando um fluxo de 1 sccm de silano, o comportamento da espessura com o tempo de deposição não é exatamente linear pois para deposições acima de 120 min a variação do incremento da espessura diminui. Este efeito não é tão pronunciado na curva resultante das amostras fabricadas com 3 sccm de silano. Isto pode ser devido à influência dos processos de nucleação e de oxidação na estequiometria dos filmes depositados por PECVD. Isto é, para o mesmo tempo de deposição, dado que a taxa de processamento depende do fluxo de silano utilizado, o efeito ocasionado no valor do pico de *stretching* pelos fenômenos de nucleação e oxidação *in situ* será mais importante nos filmes crescidos com menores fluxos de SiH_4.

Porém, o fato mais importante é a perfeita correlação entre a espessura e a amplitude do pico de *stretching* da ligação Si-O observado tanto nas amostras depositadas com fluxo de SiH_4 de 1 sccm quanto de 3 sccm. Isto é extremamente importante porque para espessuras finas, onde o elipsômetro já não é capaz de medir adequadamente, pode ser determinada a espessura, com bastante confiabilidade, só com o conhecimento da amplitude do pico de *stretching* da ligação Si-O.

A Figura 4.22 apresenta o comportamento do índice de refração e da taxa de deposição ante a variação do tempo de deposição. Neste mesmo diagrama incluem-se as barras de erro para cada medida. Estas barras de erro foram calculadas considerando o desvio médio padrão das medidas do índice de refração e da espessura realizadas em 9 pontos diferentes de cada amostra.

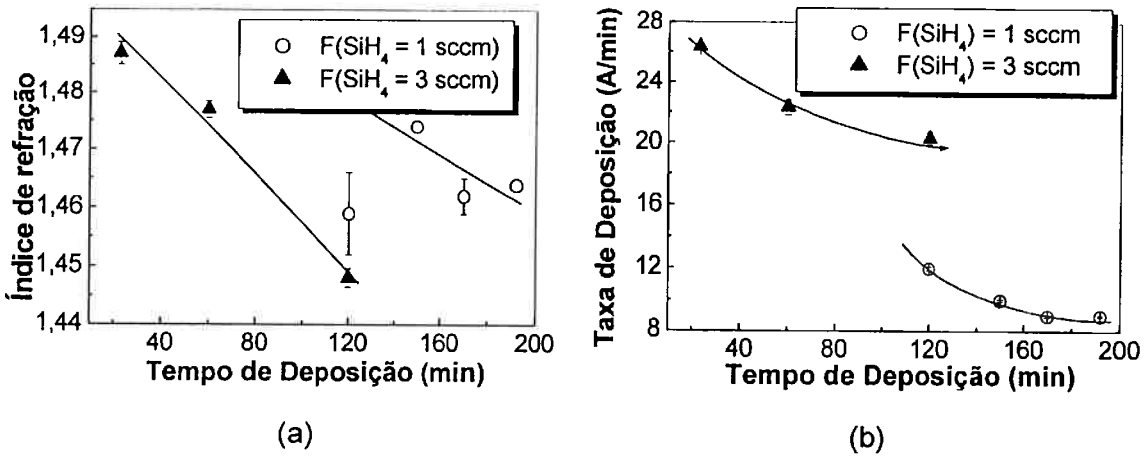


Figura 4.22 - Índice de refração (a) e taxa de deposição (b) em função do tempo de deposição

Como pode ser apreciado na Figura 4.22(a) existe uma diminuição do índice de refração à medida que incrementamos o tempo de deposição. Este comportamento

observou-se nas duas condições de deposição utilizadas. O ponto correspondente ao filme depositado com um fluxo de silano de 1 sccm e tempo de deposição de 120 min. foi descartado por apreciar-se claramente que houve uma falha na medição que muito provavelmente pode ter sido devida à espessura fina que apresenta esta amostra.

Ressaltamos aqui que o índice de refração de um determinado material é definido como a relação entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz dentro do material. Assim, quando a densidade do material incrementa, a velocidade da luz dentro do material diminui e, portanto, o índice de refração aumenta.

Considerando esta definição, nós podemos atribuir a variação do índice de refração a três possíveis causas: Estrutural, relacionada com a variação do ângulo da ligação Si-O-Si que por sua vez está relacionada com a densidade do filme; morfológica, relacionada com a porosidade do material; e composicional, relacionada com a estequiometria do filme. Para determinarmos qual destas causas origina a diminuição do índice de refração dos filmes em estudo é preciso considerar alguns outros resultados.

Na Figura 4.22(b) apreciamos uma leve diminuição da taxa de deposição ante o aumento do tempo de processamento para as duas condições de deposição utilizadas. Este resultado foi bastante interessante desde que sempre nós tínhamos adotado os processos de deposição como sendo de comportamento linear (taxa de deposição constante no tempo). Certamente a variação da taxa com o tempo não é muito grande mas que, em certos casos, esta situação pode originar um erro considerável. Assim por exemplo se assumimos que para estas condições a taxa de deposição seja 20 Å/min (taxa obtida a partir do filme depositado em duas horas) então em 23 min. nós deveríamos obter 460 Å. Porém dos resultados mostrados na tabela 3 podemos observar que para 23 min. de deposição nós obtivemos um filme com 606 Å de espessura (36% de erro na determinação da espessura).

O fato de que a taxa de deposição diminua com o tempo de processamento é um indício de que nossos filmes tendem a ser menos porosos (variação morfológica). Por outro lado, a diminuição do índice de refração observado na Figura 4.22(a) poderia estar relacionada com um aumento da porosidade do filme mas, como observamos na Figura 4.22(b), os nossos filmes tendem a ser menos porosos com o tempo. Esta contradição nos leva a concluir de que a diminuição do índice de refração não é originada pela alteração da porosidade (variação morfológica) mas muito provavelmente por um aumento no ângulo de ligação Si-O-Si (variação estrutural) o mesmo que origina uma diminuição da densidade da película [58,59]. A variação

composicional relacionada com a estequiometria do filme foi descartada pois como será visto no próximo capítulo a composição do filme independe da espessura do filme.

A Figura 4.23 mostra o valor da amplitude do modo vibracional de *stretching* da ligação Si-O em função da espessura.

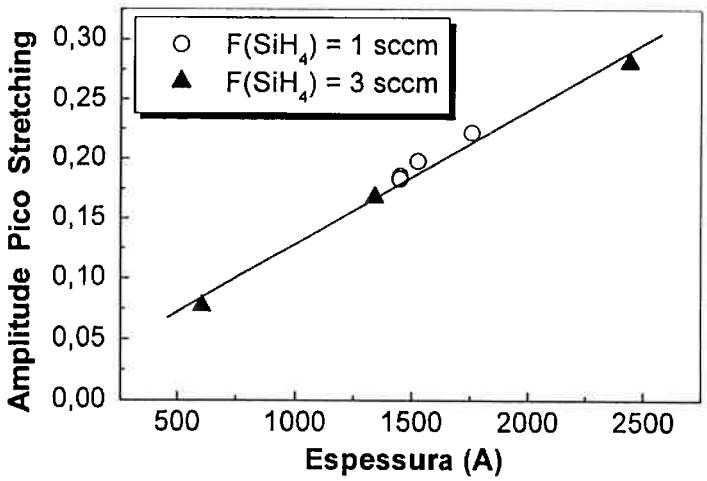


Figura 4.23 - Amplitude do pico de *stretching* da ligação Si-O em função da espessura.

Tal como podemos apreciar, aumentos sucessivos na espessura correspondem exatamente a incrementos proporcionais do número de ligações Si-O-Si dentro do filme. Este comportamento linear é bastante interessante pois confirma a correlação direta entre a espessura e a quantidade de ligações Si-O.

A Figura 4.24 apresenta a freqüência do modo vibracional de *stretching* da ligação Si-O em função do tempo de deposição para as amostras depositadas com os dois fluxos de silano.

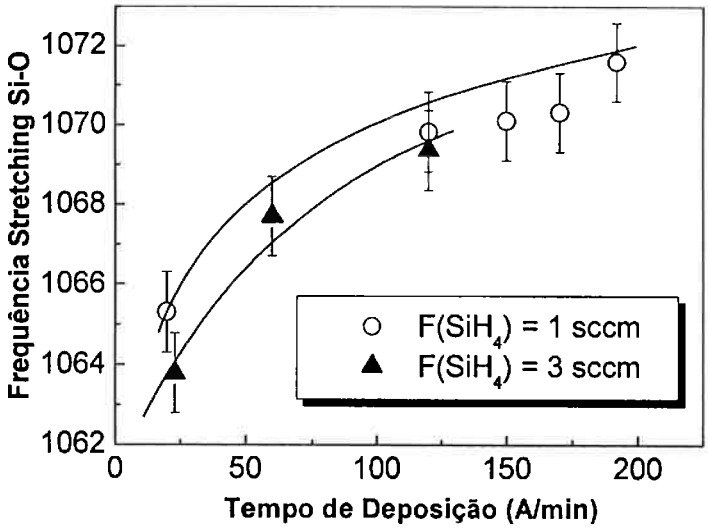


Figura 4.24 - Influência do tempo de deposição na freqüência do modo vibracional de *stretching* da ligação Si-O de amostras depositadas com fluxos de 1 sccm e 3 sccm de silano.

Como podem ser apreciadas ambas as curvas têm um comportamento crescente à medida que incrementamos o tempo de deposição. Isto é um indicativo de que aumentos no tempo de deposição originam aumentos no ângulo de ligação Si-O-Si. Este mesmo efeito foi também observado no SiO_2 crescido termicamente [59] estando também relacionado com mudanças no ângulo da ligação Si-O-Si.

Capítulo 5

Filmes Espessos de SiO_xN_y para Aplicações em Óptica Integrada e MEMS

5.1.- Introdução

No capítulo anterior foram apresentados todos os resultados conseguidos do estudo e aprimoramento das condições de deposição que permitem a obtenção de películas de SiO_2 depositadas por PECVD com propriedades adequadas para sua utilização como camada dielétrica ativa em estruturas MOS. Porém o escopo de nosso trabalho não só se restringiu a tal aplicação mas também nossas atividades foram encaminhadas à fabricação de películas espessas de SiO_xN_y (acima de 1μm) para sua utilização na fabricação de guias de onda e microestruturas visando sua aplicação em optoeletrônica e sistemas micro eletromecânicos (MEMS).

A fabricação de filmes espessos de SiO_xN_y e SiO_2 é hoje em dia de grande interesse para diversas aplicações tais como: camadas de cobertura, substratos isolantes, microestruturas e dispositivos ópticos [29,30,31,38]. Também, por serem materiais compostos à base de silício, permitem a integração de dispositivos ópticos e microeletrônicos, viabilizando a fabricação de circuitos optoeletrônicos. Porém, a

fabricação destas películas utilizando o processo convencional de oxidação térmica do silício a altas temperaturas (acima de 1000 °C) se torna inviável devido aos longos tempos de crescimento e às altas tensões térmicas que estes materiais têm que suportar durante a fabricação. Neste sentido a deposição de películas de SiO_xN_y e SiO_2 de boa qualidade utilizando a técnica de PECVD a baixas temperaturas e com altas taxas de deposição é uma alternativa promissora.

Neste capítulo apresentamos todas as atividades que foram desenvolvidas visando obter películas espessas de SiO_xN_y e SiO_2 estáveis mecanicamente e adequadas para sua utilização na fabricação de guias de onda e microestruturas. Estas atividades serão detalhadas neste capítulo cronologicamente, pois isto nos permitirá explicar as dificuldades que se apresentaram no momento e as soluções encontradas para resolver cada situação.

Começamos este capítulo com um estudo sobre as condições de deposição, que permitem a obtenção de filmes espessos de SiO_2 e SiO_xN_y com altas taxas de deposição. Determinado isto, alguns testes de corrosão foram realizados com a finalidade de fabricar guias de onda à base de silício e microestruturas. A seguir foram fabricadas algumas microestruturas e sua geometria foi analisada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Outras atividades foram realizadas também no intuito de afiançar o nosso conhecimento no que diz respeito às propriedades mecânicas e ópticas destes materiais, entre elas podemos mencionar a medida do índice de refração em função do comprimento de onda do feixe incidente, a medida da composição com a técnica de RBS e a medida da tensão mecânica total de amostras depositadas com diferentes relações de fluxo N_2O/SiH_4 (R).

Finalmente, aproveitando a nossa estadia na Espanha, fabricamos e caracterizamos alguns guias de onda ARROW-B utilizando a infra-estrutura do Centro Nacional de Microeletrônica em Barcelona. Os resultados foram bastante promissores, demonstrando as excelentes propriedades das películas de SiO_xN_y depositadas por PECVD.

5.2.- Determinação das condições de deposição para a obtenção de filmes espessos de SiO_xN_y e SiO_2

O presente estudo foi desenvolvido essencialmente em dois estágios. No primeiro, estabelecemos as condições de deposição apropriadas para a obtenção de

filmes espessos de SiO_2 com altas taxas de deposição. No segundo, depositamos filmes espessos de SiO_2 e SiO_xN_y com os parâmetros selecionados e realizamos análises sobre a morfologia e as propriedades de corrosão destas películas.

Os filmes de SiO_2 e SiO_xN_y para o primeiro estágio foram depositados no reator de PECVD No. 1 do LME. Os parâmetros de deposição para estas amostras são apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Condições de deposição utilizadas na obtenção dos filmes de SiO_2 e SiO_xN_y do primeiro estágio. Para todas as amostras a temperatura de deposição foi de 320 °C.

Nome	Relação N_2O/SiH_4	Fluxo SiH_4 (sccm)	Pressão (mtorr)	Potência rf (watts)
O1	10	1	8	100
O3	10	3.2	16	100
O20	10	20	48	100
O35	10	35	92	100

As películas para o segundo estágio foram depositadas pela mesma técnica, com a mesma mistura gasosa no reator de PECVD No. 2 do LME e as condições de deposição são descritas na Tabela 5.2. Como foi mencionado no capítulo 3, este segundo reator foi escolhido porque possui o porta-substrato invertido, que o torna mais apropriado para a fabricação de dispositivos, evitando o acúmulo de partículas sólidas no substrato durante a deposição. Além deste aspecto ambos sistemas são essencialmente idênticos. Para o filme de SiO_2 repetimos os parâmetros de deposição da amostra com a mais alta taxa de deposição obtida no estágio 1. Por outro lado, para os filmes de oxinitreto, foi necessário diminuir a relação de fluxos N_2O/SiH_4 [24] o qual aumenta o conteúdo de nitrogênio e o índice de refração. Assim, desde que guias de onda convencionais baseadas em SiO_2/SiO_xN_y requerem pequenas diferenças entre o índice de refração do núcleo (SiO_xN_y) e da cobertura (SiO_2), para a deposição do SiO_xN_y usamos uma relação de fluxos de N_2O/SiH_4 levemente menor da usada para os filmes de SiO_2. Esta redução na relação de fluxos permitiu um aumento adicional no fluxo de silano acima do valor máximo utilizado para a amostra de SiO_2 (amostra O35 na Tabela 5.1 ou Ox-100 na Tabela 5.2). Deste modo, esperamos uma taxa de deposição maior para os filmes de SiO_xN_y depositados nestas condições (amostra Ox-101 na Tabela 5.2).

Tabela 5.2 - Condições de deposição para os filmes de SiO_2 e SiO_xN_y do segundo estágio.

Tipo de Amostra	Nome	Rel. Fluxos N_2O/SiH_4	Fluxo SiH_4 (sccm)	Pressão (mtorr)	Potência rf (watts)
SiO_2	Ox-100	10	35	92	150
SiO_xN_y	Ox-101	7	40	122	120

Todos os filmes estudados nesta seção foram depositados sobre substratos de silício cristalino, orientação (100), com resistividade de 7-13 ohm-cm. Outrossim, para a caracterização destas películas, utilizamos a técnica de perfilometria, elipsometria e espectroscopia de absorção na região de infravermelho.

Na Figura 5.1 apresentamos o comportamento da taxa de deposição e do índice de refração para filmes de SiO_2 depositados com a mesma relação de fluxos N_2O/SiH_4 (R =10) mas com diferentes fluxos de silano na mistura gasosa (condições de deposição descritas na Tabela 5.1). Para comparação, são incluídos também os resultados da referência [24], obtidos para uma R=4.

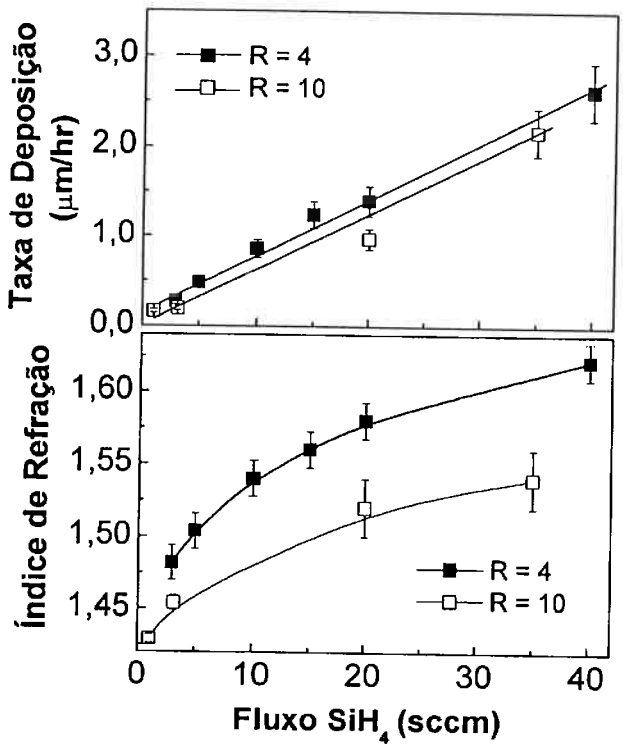


Figura 5.1 - Comportamento da taxa de deposição e do índice de refração dos filmes de SiO_2 e SiO_xN_y depositados com diferentes fluxos de silano.

Como pode ser observado, a taxa de deposição apresenta uma dependência aproximadamente linear com o fluxo de silano. Ainda mais, a taxa de deposição obtida para uma R=10 é quase idêntica à obtida para uma R=4. Conclui-se então que a taxa de deposição não depende da R utilizada, sendo só o fluxo de silano o principal responsável pelo valor deste parâmetro. A vantagem de utilizar uma relação de fluxos mais alta se torna evidente observando o comportamento do índice refração com o fluxo de silano. Como pode ser apreciado, enquanto que para ambas relações de fluxo de N_2O/SiH_4, a taxa de deposição é quase a mesma, o índice refração é sempre mais baixo para a relação de fluxo mais alta. Assim, desde que neste tipo de material, um índice refração mais alto está relacionado com um conteúdo de nitrogênio mais alto, o aumento na taxa de deposição com o fluxo de silano (como observado na Figura 5.1) entende-se que a película tende progressivamente a um material oxinitreto. Isto possivelmente ocorre devido ao fato que aumentando o fluxo SiH_4, mas mantendo todos os outros parâmetros de deposição constantes, aumentamos o número de radicais de SiH_4 por radicais de oxigênio, conduzindo a uma deficiência deste último. Neste sentido, podem começar a acontecer as reações menos favoráveis de silício-nitrogênio. Em outras palavras, para aumentar a taxa de deposição do SiO_2 preservando a estequiometria e a alta qualidade do material, é necessário trabalhar com uma relação de fluxos de N_2O/SiH_4 mais alta. Assim, neste trabalho, com uma R=10, foi possível atingir taxas de deposição de SiO_2 na ordem de 2,1 μm/hr para materiais com um índice de refração de 1,54. Nos resultados prévios (para R=4) a mesma taxa de deposição seria possível só para um material com um índice de refração de ~1,61, que indica já um material mais rico em nitrogênio.

Os resultados para os filmes espessos de SiO_2 e SiO_xN_y depositados no reator No. 2 (segundo estágio), são mostrados na Tabela 5.3. Um fato importante a destacar, é que neste reator, embora o índice de refração e os espectros de infravermelhos tivessem mostrado que o material é o mesmo, as taxas de deposição são menores que no primeiro reator. Isto é comprovado porque a Ox-100 (depositada sob as mesmas condições que a amostra O35 na Tabela 5.1) exibe uma taxa de deposição de 0.88 μm/hr. Para o oxinitreto de silício, crescido com uma R=7 e fluxo de SiH_4 de 40 sccm, a taxa de deposição obtida foi aproximadamente de 3 μm/hr e o índice de refração de ~1.59 (vide Tabela 5.3).

Tabela 5.3 - Resultados do FTIR e medidas de espessura dos filmes espessos de SiO_2 e SiO_xN_y do segundo estágio.

Tipo (Nome)	Stretch. Si-O ± 2 (cm^{-1})	A.N.S. ± 0,12 (u.a.)	FWHM ± 4 (cm^{-1})	*n* ± 0,05	T_{dep} ± 0,05 (μm/hr)	Espessura ± 0,05 (μm)
SiO_2 (Ox-100)	1084	1.47	106	1.54	0.88	1.76
SiO_xN_y (Ox-101)	1068	0.98	114	1.59	2.91	2.91

As propriedades estruturais e de composição destes filmes podem ser apreciados na Figura 5.2 onde são mostrados os espectros de absorção normalizados pela espessura para ambas amostras, Ox-100 e Ox-101.

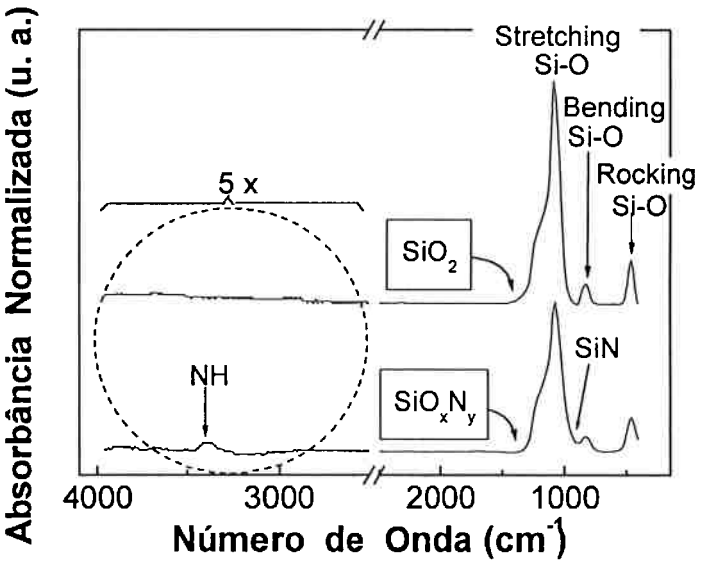


Figura 5.2 - Espectros de absorção normalizados das películas Ox-100 e Ox-101.

Pode ser observado que a amostra Ox-100 apresenta um espectro bem parecido ao SiO_2 crescido termicamente, mostrando só os picos característicos de *stretching, bending* e *rocking* da ligação Si-O. Por outro lado o espectro do oxinitreto apresenta picos de vibração característicos do nitrogênio, tal como a banda em 3400 cm^{-1}, correspondente à vibração de *stretching* da ligação NH. Pode ser apreciado também que a banda de *stretching* da ligação de Si-O apresenta uma largura incrementada e um deslocamento para números de onda menores, normalmente atribuído ao aumento de nitrogênio no filme. É observado que a diminuição da relação de fluxos de N_2O/SiH_4 diminui a amplitude normalizada de *stretching* da ligação Si-O (A.N.S.) e desloca esta banda para freqüências menores (vide Tabela 5.3). É conhecido que a freqüência de *stretching* da ligação Si-O está relacionada à

estequiometria do filme e ao ângulo das ligações Si-O-Si, assim, este deslocamento pode atribuir-se a uma perda de estequiometria da amostra Ox-101. Este resultado é compatível com a diminuição em amplitude, desde que este último parâmetro é proporcional à densidade de ligações Si-O. O resultado implica que a amostra Ox-101 tem menor densidade de ligações Si-O que o SiO_2-PECVD o qual é esperado para um oxinitreto.

Como teste de qualidade o filme de SiO_2 crescido com a taxa de deposição mais alta (amostra Ox-100 na Tabela 5.2) foi submetido a um tratamento térmico num forno de oxidação, a uma temperatura de 1000 °C em atmosfera de N_2 por 1 hr. Um resumo dos resultados de FTIR da amostra como depositada e recozida é mostrado na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Espessura, índice de refração e parâmetros de FTIR para as amostras Ox-100 como depositada e recozida. Na última fila é mostrada também a variação relativa de cada parâmetro.

Ox-100	**Espessura ± 0,05 (μm)**	***n* ± 0,03**	**Stretch. Si-O ± 2 (cm^{-1})**	**A.N.S. ± 0,12 (u.a.)**	**FWHM ± 4 (cm^{-1})**
Como Depositado	1.76	1.54	1084	1.47	106
Densificado	1.35	1.47	1098	1.73	82
Variação relativa (%)	-23.3	-4.5	1.3	17.7	-22.6

Pode ser observado que o recozimento térmico não muda substancialmente a estrutura do material, dando claros indícios de que a película já apresentava uma boa qualidade como depositada. Outros autores tem mostrado variações relativas muito maiores às que nós temos conseguido [31,58]. Como um exemplo, Lucovsky [58] tem reportado uma variação relativa da freqüência de *stretching* da ligação Si-O de até 3,3% nas suas amostras quando recozidas nas mesmas condições. O deslocamento para valores mais altos na freqüência de *stretching* da ligação Si-O entende-se que a amostra recozida tem um ângulo de Si-O-Si maior, enquanto que o aumento na amplitude normalizada do pico de *stretching* é um indicativo do incremento da densidade causado pelo processo recozimento. O incremento da ordem estrutural da amostra recozida também é sugerida pela diminuição da largura à meia altura (FWHM) observado para o mesmo pico.

Testes de corrosão com DLV (NH_4F:HF, 6:1), foram também realizadas nas amostras depositadas e recozidas, com a finalidade de determinar a taxa de corrosão, o qual é considerada também uma boa indicadora da qualidade de óxido. O processo

de corrosão foi realizado em passos de 1 minuto, em diferentes pontos das amostras com a finalidade de computar a taxa de corrosão média. A espessura obtida como uma função do tempo de corrosão é mostrado na Figura 5.3.

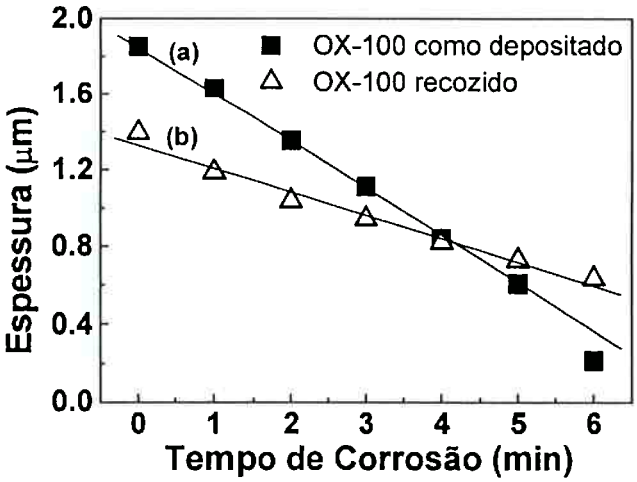


Figura 5.3 - Espessura em função do tempo de corrosão para a amostra Ox-100 como depositada (a) e recozida (b).

A taxa de corrosão foi calculada por regressão linear dando um valor de 15,2 ± 0,4 μm/hr para o SiO_2 como depositado e 7,36 ± 0,6 μm/hr para a amostra recozida (idêntica à taxa de corrosão do SiO_2 térmico testado na mesma solução). Embora o tratamento térmico reduza a taxa de corrosão, é interessante mostrar que a amostra como depositada exibe uma taxa de corrosão só duas vezes maior à do SiO_2 térmico enquanto o valor para outros materiais espessos, obtidos por PECVD, reportado por outros autores é até 7 vezes maior que para o material crescido termicamente [31].

Tabela 5.5 - Propriedades de nossos filmes de SiO_2 finos e espessos comparadas às do material crescido termicamente, e às de filmes espessos reportados na Ref. 31.

Amostra	Taxa Corrosão (Relativo ao Oxido térmico)	FWHM (cm^{-1})	Stretch. Si-O (cm^{-1})	A.N.S. (u. a.)	T_{dep} (μm/hr)
SiO_2 fino térmico	1	74	1081	1,54	--
Nosso filme de SiO_2 PECVD fino (Cap. 4)	~ 1	80	1071	1,37	~ 0,2
Nosso filme de SiO_2 PECVD espesso	~ 2	108	1084	1,47	~ 3
SiO_2 PECVD espesso Ref. 31	~ 7	109	1063	0,85	~6

Todos os resultados mostram que é possível incrementar a taxa de deposição dos filmes de SiO_2 depositados por PECVD, preservando a alta qualidade do material e o controle do índice de refração. Algumas propriedades de nossos filmes finos e espessos são comparadas com as do SiO_2 crescido termicamente na Tabela 5.5.

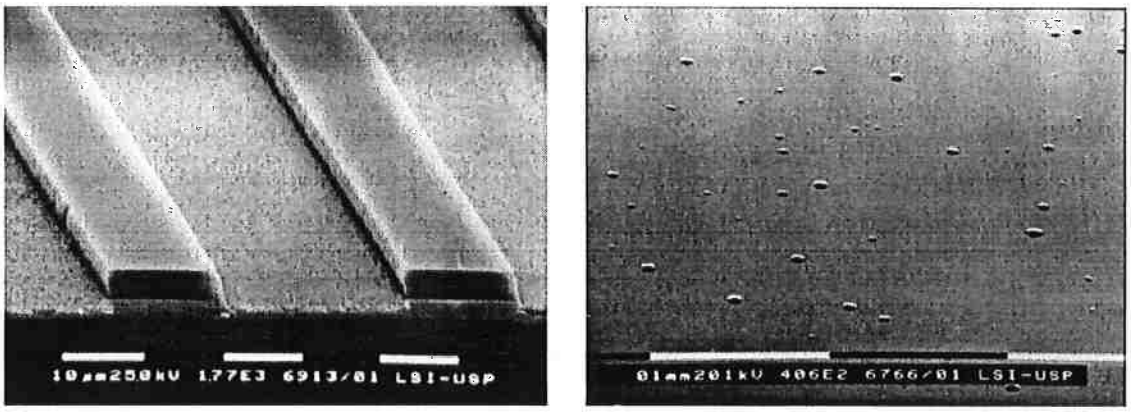
Embora nossos filmes espessos apresentem um FWHM maior que o SiO_2 crescido termicamente e da mesma ordem que os filmes espessos reportados na referência [31], o valor da freqüência de *stretching* evidencia um material estequiométrico e uma amplitude normalizada próxima ao material crescido termicamente e muito mais alto que o reportado por Haque [31]. Este último resultado é compatível com a baixa taxa de corrosão exibida por nossos filmes espessos de SiO_2 o qual é um indicativo de um material de alta qualidade e mais denso.

5.3.- Estudos preliminares para aplicação dos filmes de SiO_xN_y em guias de onda e microestruturas

Filmes espessos de oxinitretos foram depositados sobre substratos de silício cobertos por uma camada de SiO_2-PECVD (com as condições da Ox-100 da Tabela 5.2) com a finalidade de simular um guia de onda (tipo *strip*) para executar experimentos de corrosão por plasma. Estas experiências foram realizados por *Reactive Ion Etching* (modelo Plasmalab 80), operando a uma freqüência de 13,56 MHz, e usando CHF_3 como gás reagente. Foi usada máscara de cromo para definir a geometria desde que as máscaras de alumínio e fotorresiste, também testados, não detinham o processo de corrosão, levando a estruturas mal definidas.

No processo de corrosão por RIE foi observado uma diminuição na taxa de corrosão ao longo do tempo de processo (até 17 nm/min). Este fenômeno é atribuído à formação de polímeros em reações secundárias que acontecem na câmara devido à deficiência de O_2 [84]. Estes resíduos se depositam gradualmente sobre a superfície, perturbando a remoção do oxinitreto. Para filmes finos o efeito é menos pronunciado dado que a formação de polímeros é proporcional ao tempo de corrosão. Para diminuir o efeito deste problema, o processo de corrosão foi realizado em passos de 30 min, precedidos por passos de 2 min de fluxo de O_2. Com esta técnica a taxa de corrosão média aumentou até ~20 nm/min. Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas com a finalidade de avaliar a morfologia da superfície e a qualidade da corrosão por RIE.

A Figura 5.4(a) exibe uma fotografia de MEV da estrutura mencionada anteriormente. Pode ser apreciado que a técnica RIE é eficiente na definição das paredes verticais, o qual é muito importante para a fabricação de guias de onda. Um detalhe do topo da região do núcleo da estrutura é mostrado na Figura 5.4(b), onde poder ser apreciada uma superfície bastante uniforme. Esta característica é muito importante para aplicações em dispositivos.



(a) (b)

Figura 5.4 - (a) Fotografia MEV de uma estrutura definida por RIE em um filme de SiO_xN_y de 3 µm de espessura. (b) Fotografia MEV mostrando a superfície do filme de SiO_xN_y mostrado em (a).

Algumas bolhas isoladas como intrusões são observadas na Figura 5.4, as quais acreditamos que são centros de nucleação provenientes das reações em fase gasosa produzidas pelas condições de deposição utilizadas [25]. A existência das reações em fase gasosa é comprovada pela presença de partículas brancas na câmara depois da deposição. Para confirmar esta hipótese foi preparada uma película, de aproximadamente 20 nm de espessura, com as mesmas condições de deposição da amostra Ox-101 e realizou-se sobre ela uma medida de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) com a infra-estrutura do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron. A fotografia obtida desta medida é apresentada na Figura 5.5.

Esta figura mostra a presença de partículas de seção circular com rádios entre 5 e 10 nm. As microanálises química destas partículas mostraram que elas são compostas de silício, nitrogênio e oxigênio, bem como a matriz onde elas estão dispersas. Estas mesmas partículas poderiam ser as responsáveis pelas intrusões observadas na Figura 5.4(b) . Além do mais, o fato destas partículas ter a mesma composição nos induz a pensar em que elas bem poderiam ter sido originadas nas reações em fase gasosa.

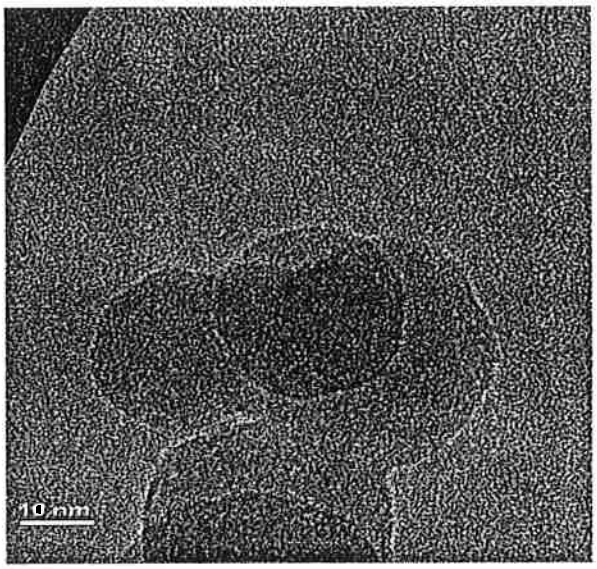


Figura 5.5 - Imagem TEM de uma película de SiO_xN_y.

Um processo que utiliza as mesmas condições de deposição da Ox-101 foi levado a cabo por 3 hrs conduzindo à obtenção de um filme de 10 μm de espessura estável mecanicamente. Esta película foi analisada através do MEV, como mostrado na Figura 5.6.

Dado que tivemos sucesso na obtenção de filmes espessos de SiO_2 e SiO_xN_y, estáveis mecanicamente, o passo seguinte foi tentar a sua aplicação também no desenvolvimento de películas auto-sustentadas e microestruturas. Para isto, já que os filmes de SiO_2 ou SiO_xN_y são depositados sobre substratos de silício, foi necessário corroer totalmente o silício pelas costas da lâmina utilizando como máscara o próprio filme de oxinitreto.

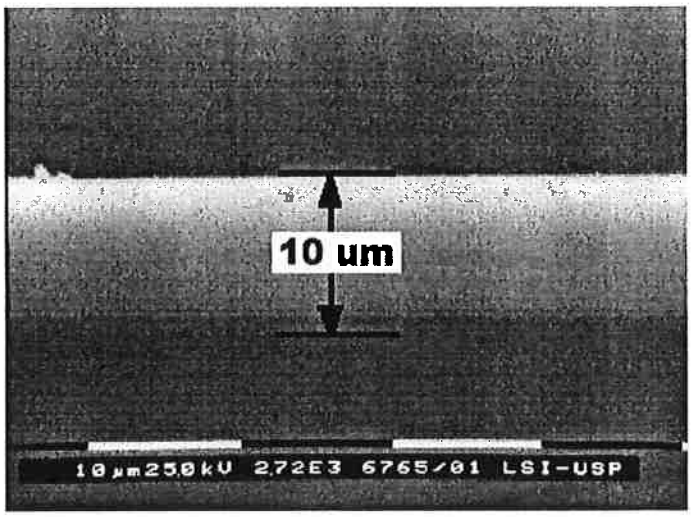


Figura 5.6 - Fotografia MEV para um filme de oxinitreto de 10 μm de espessura.

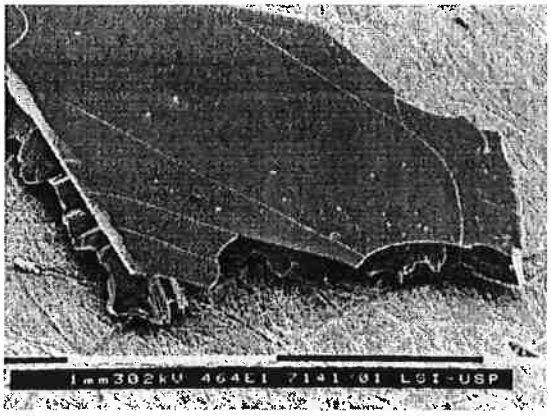
Nossos primeiros testes são mostrados na Figura 5.7. A corrosão do silício foi feita com a seguinte solução:

108 ml H_2O + 51g KOH + 50 ml isopropanol Equação 5.1

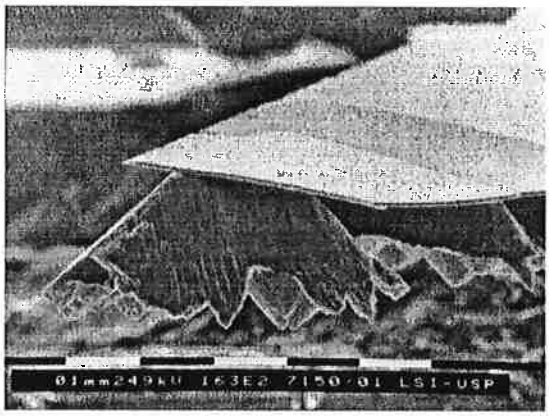
A temperatura da solução utilizada foi de ~80 °C. Tentou-se manter a temperatura estável durante todo o processo, pois é um fator limitante no controle da velocidade de corrosão.

Infelizmente, antes de terminar a corrosão do silício nossa estrutura quebrou. Mesmo assim, ao término do processo sobraram pequenos pedacinhos (Figura 5.7a) flutuando na solução de KOH, que pudemos observar no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

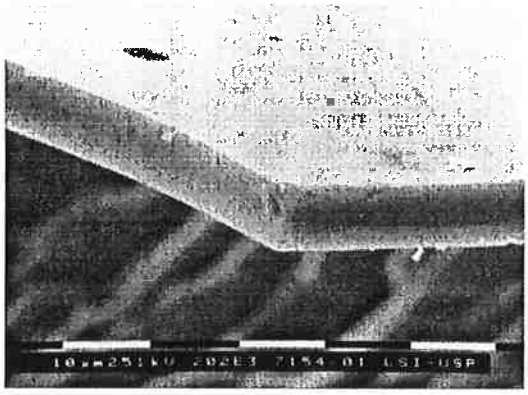
Essas fotografias são muito interessantes pois observamos que a película de SiO_xN_y consegue ficar auto-sustentada em dimensões de até ~0.5 mm (Figura 5.7b). Mais ainda, uma inspeção mais detalhada da superfície do SiO_xN_y mostra que mesmo depois de ~5 hrs em KOH a ~80 °C, este filme quase não foi atacado (Figura 5.7c).



(a)



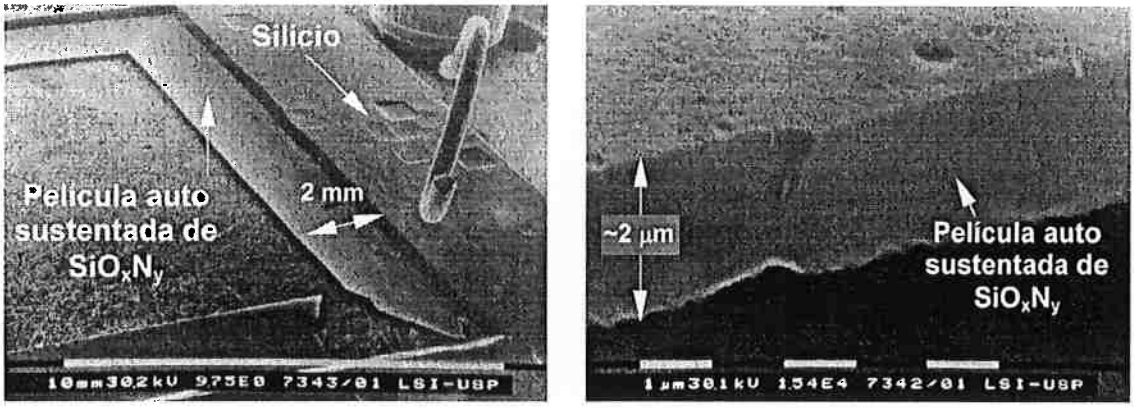
(b)



(c)

Figura 5.7 - Fotografias MEV de filmes de SiO_xN_y auto-sustentados.

Finalmente, novos testes foram realizados sobre películas de SiO_2 (Ox-100 da Tabela 5.2). Na Figura 5.8 observamos as fotografias MEV desta nova estrutura.



(a) (b)

Figura 5.8 - Fotografias MEV de filmes de SiO_2 auto-sustentados.

Na Figura 5.8(a) podemos observar a estrutura fabricada com uma película de SiO_2 de 3 μm de espessura, onde são indicados um anel de silício e a película auto-sustentada de SiO_2. No canto inferior direito da foto podemos ver uma região onde o filme quebrou durante a manipulação. Note que a região auto-sustentada se estende ao longo de toda a região interna (~2 cm) do anel, com uma largura de 2 mm.

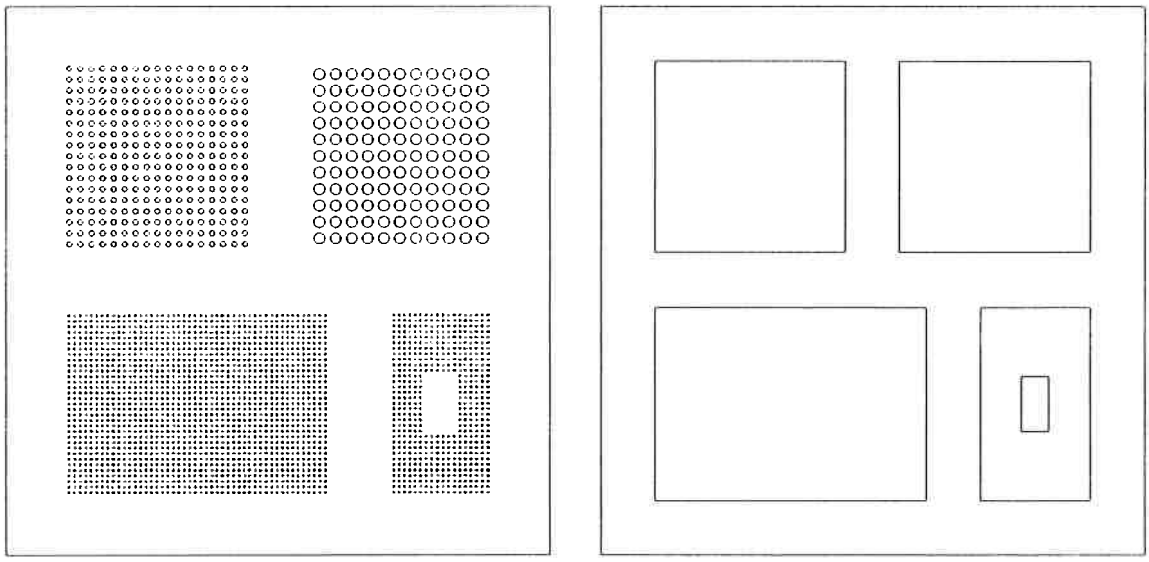
Na Figura 5.8(b) podemos ver que o filme de SiO_2 foi bastante atacado, já que a sua superfície aparece bastante irregular e a sua espessura final é da ordem de 2 μm, sendo que a espessura inicial era de 3 μm. Isto não ocorreu com a corrosão anterior, e foi atribuído ao fato deste filme (Ox-100) ser estruturalmente mais próximo do SiO_2 térmico do que o filme anterior, e portanto mais propenso a ser corroído pela solução.

5.4.- Fabricação de microestruturas

Filmes auto-sustentados são assim chamados por apresentarem resistência mecânica suficiente para definir estruturas como plataformas e membranas de grandes extensões com praticamente nenhum apoio em sua região inferior.

Na seção anterior mostrou-se a possibilidade de depositar filmes espessos (acima de 3 μm) de SiO_xN_y e utilizá-los na fabricação de microestruturas. Nesse sentido foram projetadas algumas máscaras e fabricadas algumas microestruturas que demonstraram a viabilidade da utilização de nosso material nessa área.

O estudo da seção anterior foi realizado utilizando máscaras de *Rubilith* que tem a desvantagem de não permitirem fabricar geometrias menores que 0,5 mm. Nesse sentido como trabalho seguinte foram projetadas e fabricadas máscaras de cromo para definir geometrias menores (quadrados de até 50 μm) que não são possíveis com *Rubilith*. Estas máscaras foram fabricadas no gerador de padrões por feixe óptico existente no LME. Para isso as máscaras tiveram que ser desenhadas pelo software Autocad, o qual logra ser reconhecido pelo nosso gerador de padrões. Estas máscaras permitiram a fabricação de membranas auto-sustentadas de SiO_xN_y como será visto mais adiante. A Figura 5.9 apresenta o diagrama esquemático das máscaras fabricadas.



(a) (b)

Figura 5.9 - Diagrama esquemático das máscaras utilizadas para a fabricação de membranas auto-sustentadas de SiO_xN_y. (a) Frente da máscara e, (b) costas da máscara.

Para este estudo utilizamos substratos de silício cristalino de orientação cristalográfica (100) e resistividade entre 7-13 ohm-cm. As lâminas têm forma quadrada com 2,54 cm (1") de lado. As condições de deposição do filme de SiO_xN_y foram similares às da amostra Ox-101, só foi abaixado o fluxo de silano no intuito de diminuir as reações em fase gasosa. Estas condições são apresentadas na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Condições de deposição da película de SiO_xN_y utilizada para a fabricação da microestrutura. A temperatura de deposição foi de 320 °C.

Nome da amostra	Pressão (mtorr)	Fluxo SiH_4 (sccm)	Potência de rf (watts)	Relação N_2O/SiH_4	Tempo (min)
Ox-139	90	32	200	3	150

A lâmina de silício foi depositada com SiO_xN_y tanto na frente quanto nas costas pois como já foi explicado anteriormente o oxinitreto das costas, fotogravado com a máscara adequada, permitirá criar uma moldura de silício que no fim do processo servirá como suporte para sustentar o filme. A espessura conseguida com estas condições foi de 6,3 μm. Posteriormente iniciou-se a fotogravação com as máscaras de cromo e se realizou a corrosão de silício para a obtenção da microestrutura. O aspecto da estrutura final esperada é mostrada na Figura 5.10.

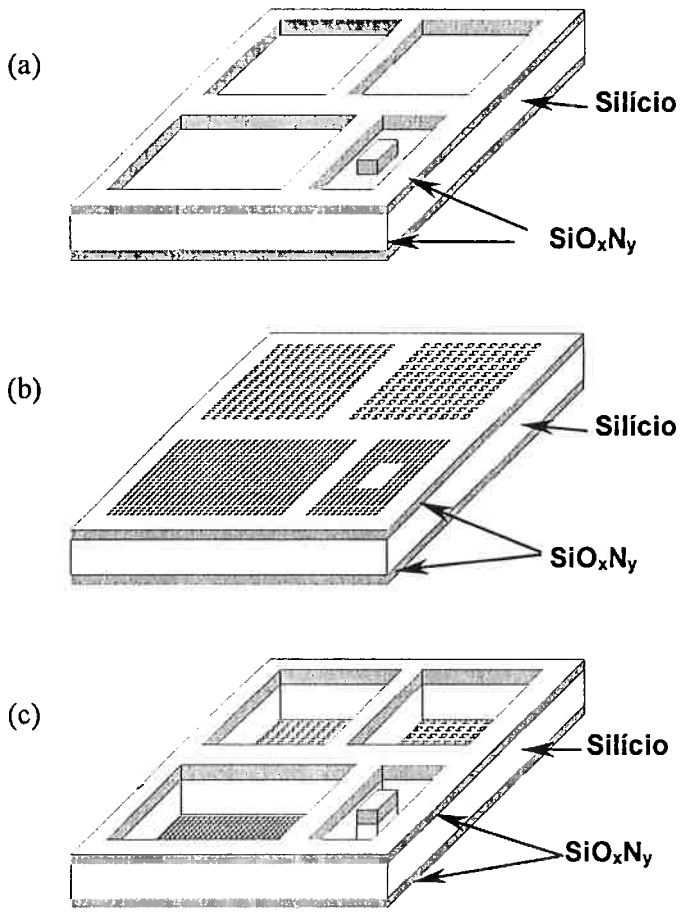
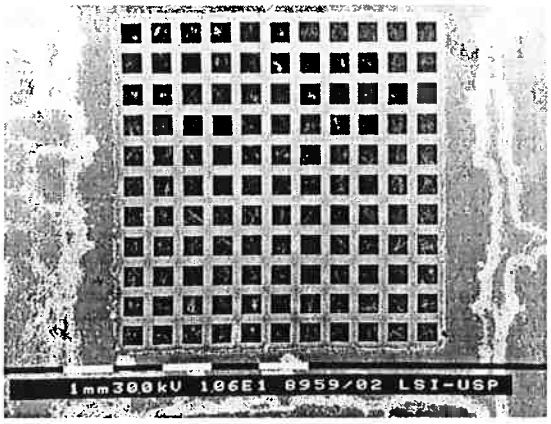


Figura 5.10 - (a) Fotogravação nas costas, (b) Fotogravação na frente e (c) Estrutura final após a corrosão do silício com KOH.

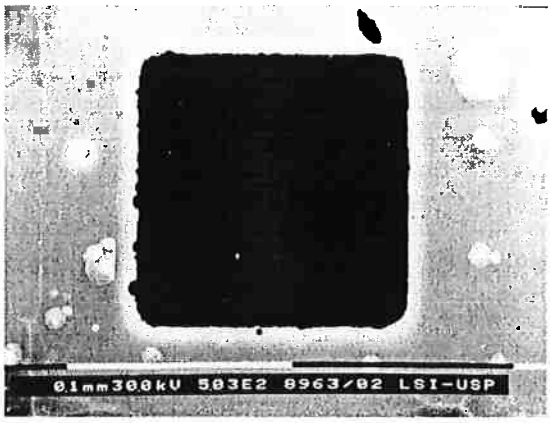
A corrosão do silício foi realizada utilizando a mesma solução da seção anterior (Equação 5.1).

O filme que servia de máscara de proteção à corrosão na superfície polida (face da frente da lâmina), se manteve em excelente estado até o final da corrosão (corrosão realizada num tempo de aprox. 5 horas), mas o filme depositado nas costas da lâmina teve um comportamento diferente. Devido ao fato das costas não ser polida (superfície rugosa) o filme de SiO_xN_y não teve boa aderência e durante a corrosão, em certas áreas, se desprendeu deixando descoberto o silício e portanto expondo esta face para ser corroído pela solução. No final tivemos que interromper a experiência para evitar a corrosão de todo o silício que serviria de sustentação.

A Figura 5.11 apresenta as fotografias MEV tiradas olhando para as costas da lâmina na região com os quadrados maiores (500 μm de lado).



(a)



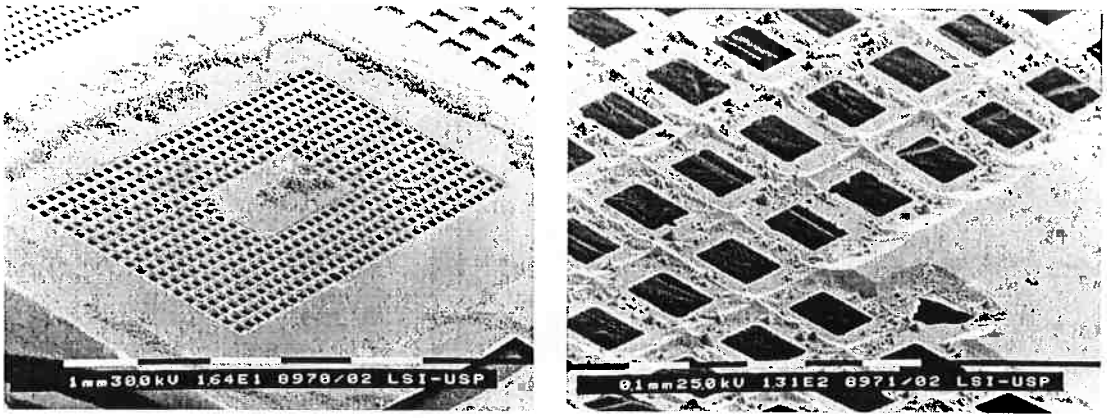
(b)

(c)

Figura 5.11 - Fotografias de microscopia eletrônica de varredura da região que contêm os quadrados maiores (500 μm de lado) (a) Vista total da região com os quadrados maiores, (b) ampliação de um dos quadrados e (c) vista inclinada de um dos quadrados.

A Figura 5.11(a) mostra a região total que contêm os quadrados maiores da máscara (500 μm de lado). Esta região foi a mais corroída e a que praticamente já não apresenta restos de silício. A Figura 5.11(b) mostra uma ampliação de um dos quadrados onde podemos apreciar a boa definição das paredes laterais dos quadrados. A Figura 5.11(c) mostra maior detalhe de um dos vértices deste quadrado. Observa-se nesta figura um declive na parede vertical do quadrado o qual é um indício de que o nosso material também sofreu corrosão pelo KOH, embora em muito menor proporção que o silício, porém a superfície de nosso material permaneceu bastante uniforme e lisa.

A Figura 5.12 mostra as fotografias tiradas olhando para as costas da lâmina na região que apresenta os quadrados de 100 μm de lado. No centro desta região tentou-se deixar propositadamente um bloco de silício o qual ficaria só sustentado pela malha de oxinitreto para testar a resistência mecânica do filme. Devido ao desprendimento da máscara que protegia esta região este bloco terminou por corroer-se ficando com uma espessura muito menor à que esperávamos (~400 μm)

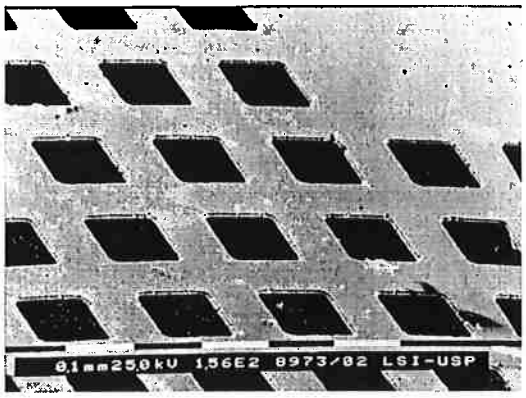


(a) (b)

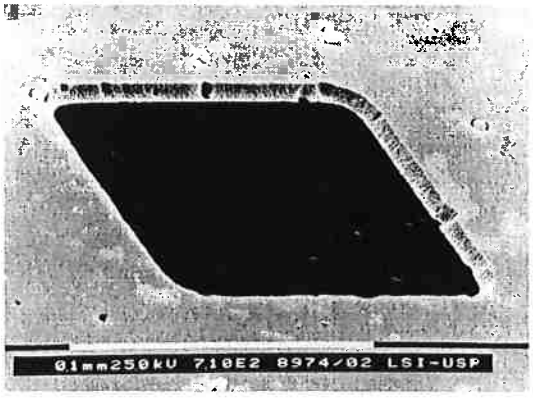
Figura 5.12 - Fotografias MEV da região que contém os quadrados de 100 μm (a) Vista total da região e (b) ampliação da região central para observar com maior detalhe o bloco de silício.

A Figura 5.12(a) mostra a região total onde se encontram os quadrados menores. Por outro lado, a Figura 5.12(b) mostra uma ampliação mais detalhada da região central onde pode ser observado restos de silício não corroídos no meio da malha de oxinitreto e a redução de espessura do bloco de silício ocasionado pelo prematuro desprendimento da máscara que protegia essa região.

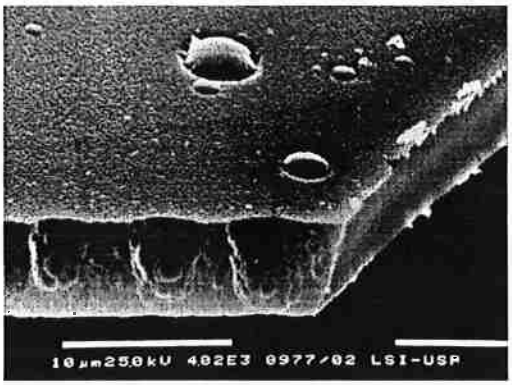
A Figura 5.13 mostra as fotografias tiradas olhando agora para a parte frontal da lâmina na região onde se encontram os quadrados menores.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.13 - Fotografia MEV desde a parte frontal da lâmina da região com os quadrados de 100 µm.

Como pode ser apreciado, o nosso material apresenta boa definição das paredes verticais (Figura 5.13b) e uma superfície bastante uniforme (Figura 5.13c). Da última fotografia é possível determinar aproximadamente a espessura do filme de oxinitreto após ter sido submetido ao processo de corrosão do silício com a solução de KOH. Os cálculos nos indicam uma espessura de 5,6 µm o qual é muito próximo do valor inicial (6,3 µm) indicando que o filme foi pouco afetado pela corrosão.

A experiência anterior nos mostrou a necessidade de que a lâmina de silício seja polida em ambas as faces. Uma das alternativas era fazer o polimento das costas da lâmina utilizando um adequado ataque químico antes de depositar o filme de SiO_xN_y.

Inicialmente foram feitos vários testes de polimento das costas de lâminas de silício tipo p com orientação <100> em solução a base de ácido nítrico, ácido acético e ácido fluorídrico com diferentes concentrações, chegando à conclusão que deveríamos utilizar uma solução com relação de concentrações 2:1:1 (ácido nítrico, acético e fluorídrico, respectivamente) para a redução da espessura da amostra, pois

esta solução causa um maior desbaste (polimento mais grosseiro) e em seguida utilizar a relação de concentrações 3:1:1 (ácido nítrico, acético e fluorídrico, respectivamente) para o acabamento superficial da amostra (superfície espelhada). Uma menor concentração de ácido nítrico na solução promove uma maior abrasão, mas também causa grandes desuniformidades, como o aparecimento de pequenas ondulações na superfície que está sendo atacada. As bordas da amostra são bastante atacadas pela solução, ficando mais finas e onduladas.

Com estas considerações se preparou uma lâmina de silício polindo as costas da lâmina utilizando o ataque químico pesquisado. Para evitar a corrosão da frente da lâmina se aplicou nela uma espessa camada de fotorresiste que serviu como proteção para esta face.

A receita utilizada foi de 12 min. em concentração 2:1:1 e 2 min. em concentração 3:1:1, obtendo uma espessura média final de ~260μm, ou seja, aproximadamente 140μm de silício foram corroídos durante 14 minutos de polimento. A amostra ficou satisfatoriamente polida e fina.

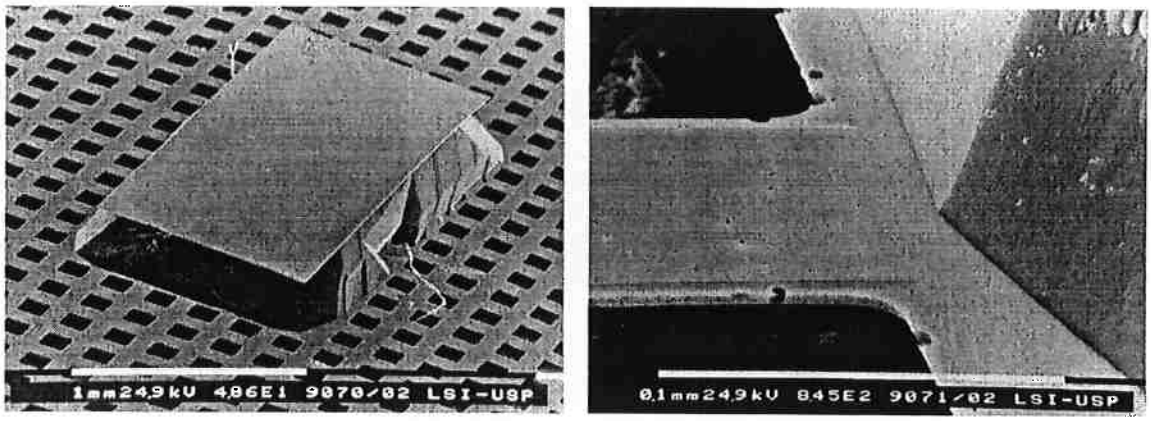
Posteriormente depositou-se o filme de SiO_xN_y com as mesmas condições da Ox-139 (vide Tabela 5.6) tanto na frente quanto nas costas da lâmina de silício. A espessura conseguida com estas condições foi de ~6 μm. Posteriormente iniciou-se a fotogravação com as máscaras de cromo e se realizou a corrosão de silício para a obtenção da microestrutura.

Os filmes que serviam de máscara de proteção para a corrosão de silício tanto na face frontal quanto nas costas mantiveram-se em excelente estado até o final da corrosão. O sucesso da experiência se deveu fundamentalmente ao ataque químico realizado nas costas da lâmina que permitiu o polimento daquela superfície.

A Figura 5.14 apresenta as fotografias MEV, olhando para as costas da lâmina, na região que contêm os furos quadrados de 100 μm e o bloco de silício sustentado pela membrana de oxinitreto.

Estas fotografias são muito interessantes pois observamos que a película de SiO_xN_y consegue ficar auto-sustentada em grandes dimensões. Toda a área que contém os furos quadrados é composta do filme depositado na face frontal da lâmina de silício e não se percebem restos de silício. Observa-se como esta malha de SiO_xN_y se encontra sustentando o volumoso bloco de silício do centro mostrando a boa resistência mecânica do material. As paredes laterais deste bloco de silício ficaram com um declive bastante pronunciado o qual era esperado posto que a solução de KOH utilizada ataca o silício em forma anisotrópica. Uma inspeção mais detalhada da

superfície do SiO_xN_y mostra que mesmo depois de várias horas em KOH a ~80 °C, este filme quase não foi atacado. Foi observado que não só a superfície apareceu bem lisa, como a espessura total do filme não foi alterada significativamente.



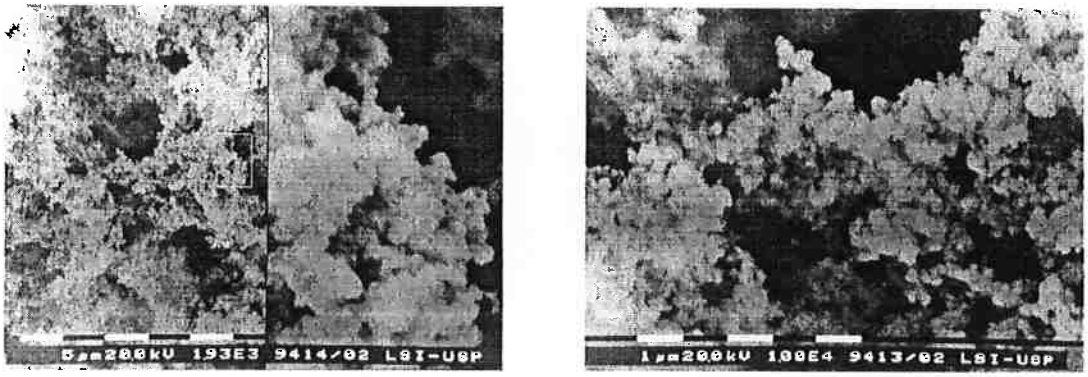
(a) (b)

Figura 5.14 - Fotografias MEV mostrando o filme de SiO_xN_y auto-sustentado. (a) Bloco de silício sustentado pela malha de SiO_xN_y e (b) detalhe lateral do bloco de silício.

Os resultados apresentados acima mostram a viabilidade de usar os filmes de SiO_xN_y obtidos por PECVD para a fabricação de películas grossas auto-sustentadas, que são de grande interesse tecnológico.

Porém cabe destacar, que as condições de deposição utilizadas para a fabricação destes filmes espessos de SiO_xN_y ainda não eram as mais adequadas pois originam grande quantidade de partículas brancas, produzidas pelas reações em fase gasosa, na câmara de deposição.

A Figura 5.15 mostra as fotografias MEV destas partículas brancas.



(a) (b)

Figura 5.15 - Fotografias MEV das partículas brancas produzidas dentro da câmara devido às reações em fase gasosa.

Na figura pode ser apreciada que estas partículas brancas são na verdade conglomerados a base de oxigênio, silício e nitrogênio cuja composição já foi confirmada em parágrafos anteriores (Figura 5.5).

Experiências realizadas à respeito mostraram que a quantidade de partículas brancas dentro da câmara após a deposição está em proporção direta com a pressão de deposição. Foi observado que para pressões maiores que 40 mtorr ao formação de partículas começa a ser apreciável. Assim necessitava-se de condições com pressões de deposição que não ultrapassassem os 40 mtorr.

5.5.- Estudo de novas condições de deposição para a diminuição das reações em fase gasosa

Como havíamos falado anteriormente, a formação de partículas brancas durante a deposição estava intimamente relacionada com as reações em fase gasosa e estas por sua vez com a pressão de deposição utilizada. Altas pressões de deposição originavam a formação de grande quantidade de partículas brancas enquanto que com baixas pressões de deposição (menores a 40 mtorr), a formação das partículas brancas indesejáveis era desprezível.

Sabíamos também que a taxa de deposição do filme depende fundamentalmente do fluxo de silano utilizado. Baixos fluxos de silano produziam baixas taxas de deposição e portanto várias horas de deposição para a obtenção de filmes espessos (acima de 3 μm).

Dado que em todo momento nós sempre utilizamos a menor pressão de deposição para cada condição (válvula que liga a câmara à bomba mecânica em posição totalmente aberta), para poder diminuir a pressão de deposição era necessário diminuir o fluxo de silano. Por outro lado, se diminuirmos muito o fluxo de silano resulta inviável a fabricação de filmes espessos pelas baixas taxas de deposição atingidas. Assim, existia um compromisso entre diminuir a pressão de deposição e diminuir o fluxo de silano.

Neste sentido, procurou-se o máximo fluxo de silano que com uma relação de fluxos N_2O/SiH_4 de 5 (relação para o qual nós sabemos que o filme tem caraterísticas próximas ao do um material de SiO_2) não ultrapasse os 40 mtorr. Esta condição cumpre-se para um fluxo de silano de 15 sccm.

Assim, depositaram-se várias amostras variando a relação de fluxos N_2O/SiH_4 mantendo constante o fluxo de silano em 15 sccm. A Tabela 5.7 apresenta as condições de deposição destas amostras.

Tabela 5.7 - Condições de deposição da película de SiO_xN_y utilizado para a fabricação das microestruturas. Temperatura de deposição de 320 °C e fluxo de SiH_4 de 15 sccm.

Nome da amostra	Relação N_2O/SiH_4	Pressão (mtorr)	Potência de rf (watts)	Tempo (min)
Ox-162	2	22	200	60
Ox-173	2,5	26	200	60
Ox-163	3	29	200	60
Ox-164	4	33	200	60
Ox-165	5	38	200	60

As propriedades estruturais e composicionais destes filmes podem ser apreciados na Figura 5.16 onde são mostrados os espectros de absorção na região de infravermelho para amostras com diferentes relações de fluxo N_2O/SiH_4.

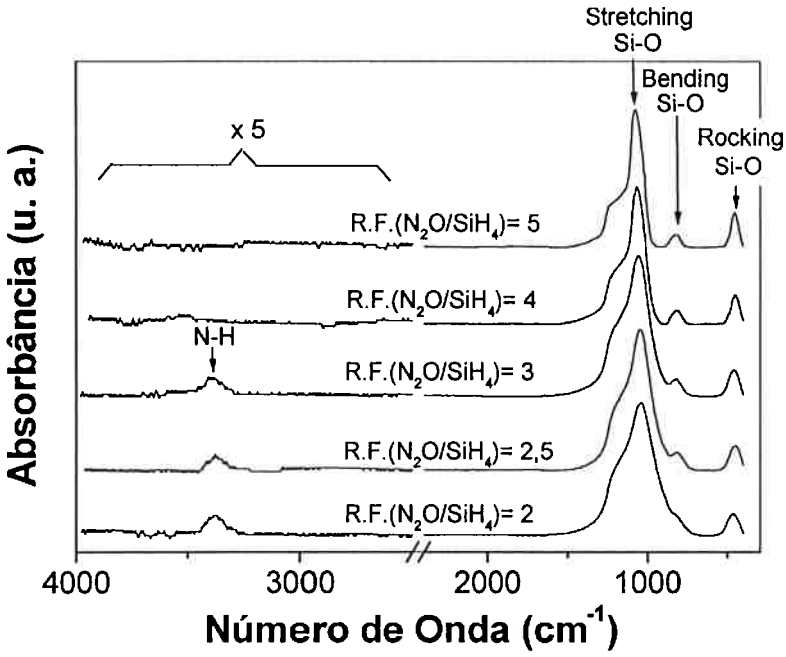


Figura 5.16 - Espectros de absorção na região de infravermelho para amostras com diferentes relações de fluxo N_2O/SiH_4.

Pode ser observado que a amostra Ox-165 (R=5) apresenta um espectro bem similar ao SiO_2 crescido termicamente, mostrando só os picos característicos de

stretching, bending e *rocking* da ligação Si-O. Por outro lado a medida que diminuímos a relação de fluxos observamos um incremento da largura a meia altura (FWHM) da banda de *stretching* da ligação Si-O e um deslocamento deste pico para números de onda menores. Ainda mais, os espectros com valores de relação de fluxos N_2O/SiH_4 menores ou iguais a 3 apresentam picos de vibração característicos do nitrogênio, tal como a banda em 3400 cm^{-1}, correspondente à vibração de *stretching* da ligação NH (a região compreendida entre 2500 e 4000 cm^{-1} foi ampliada 5 vezes com a finalidade de poder apreciar melhor o pico de NH).

O resultado da caracterização por espectroscopia de infravermelho destes espectros são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Resultados do FTIR, medidas de espessura e taxa de deposição para os filmes com diferentes relações de fluxo N_2O/SiH_4.

Relação N_2O/SiH_4	Stretch. Si-O (cm^{-1})	A.N.S. (u. a.)	FWHM (cm^{-1})	Espessura (μm)	T_{dep} (μm/hr)
5	1078	1,25	99	0,59	0,59
4	1075	1,19	127	1,06	1,06
3	1059	0,80	206	1,38	1,38
2,5	1057	0,93	206	1,38	1,38
2	1045	0,75	252	1,32	1,32

Como pode ser apreciado, a diminuição na relação de fluxos de N_2O/SiH_4 reduz a amplitude normalizada de *stretching* da ligação Si-O (A.N.S.) e desloca esta banda para números de onda menores. É conhecido que a freqüência de *stretching* da ligação Si-O está relacionada com a estequiometria do filme, com o conteúdo de nitrogênio e/ou com ângulo das ligações Si-O-Si, assim, este deslocamento para números de onda menores pode indicar uma perda de estequiometria e/ou um aumento do conteúdo de nitrogênio no filme. Este resultado é compatível com a diminuição em amplitude, desde que este último parâmetro é proporcional à densidade de ligações Si-O. O resultado implica que amostras depositadas com menor relação de fluxos apresentarão menor densidade de ligações Si-O que os filmes de SiO_2-PECVD (depositadas com maiores relação de fluxos) o qual é esperado para materiais oxinitretos.

O comportamento observado nestes filmes é similar ao observado nas películas das seções anteriores e portanto os resultados aqui observados também podem ser justificados com a explicação dada na seção anterior (seção 5.2).

Estas novas condições reduziram significativamente as reações em fase gasosa diminuindo assim a presença das partículas brancas na câmara após o processo de deposição. A taxa de deposição por outro lado diminuiu a quase a metade com relação às condições anteriores (Tabela 5.3) porém ainda adequada para a fabricação de películas espessas .

Outrossim, novas membranas auto-sustentadas foram fabricadas com sucesso utilizando as condições da amostra Ox-173 (Tabela 5.7). O motivo de utilizar especificamente esta condição (Ox-173) foi fundamentalmente porque o espectro de infravermelho desta película mostra que ela tem a estrutura muito similar à Ox-139 utilizada anteriormente para fazer as membranas (vide Figura 5.2 e Figura 5.16). Foram feitos também alguns testes para obter membranas auto-sustentadas com as outras condições estudadas, mas com resultados infrutuosos pois as películas de SiO_xN_y, produzidas nessas condições, não suportaram todo o processo de corrosão.

5.6.- Medidas do índice de refração

Resultados confiáveis de índice de refração são conseguidos com a técnica elipsométrica quando os filmes possuem espessuras finas (da ordem de 100 nm). Infelizmente as nossas amostras foram preparadas com espessuras em torno de 1μm, e ao tentar medir o índice de refração o erro médio foi quase de 30%. Dado que a diferença de índice de refração entre amostras é de aproximadamente 3%, concluímos então que estes filmes não nos serviam para este propósito. O erro obtido com estas amostras tem a ver fundamentalmente com problemas de convergência dos cálculos que o equipamento utiliza, pois para espessuras grossas a desuniformidade aumenta diminuindo assim a probabilidade de convergir ao mesmo ponto.

Para conseguir realizar as medidas de índice de refração fizemos então novamente a série de amostras, mas agora com espessuras na ordem de 100 nm. A Tabela 5.9 apresenta os valores de índice de refração, espessura e taxa de deposição deste novo conjunto de amostras.

Tabela 5.9 - Índice de refração de amostras de SiO_xN_y depositadas com diferentes relações de fluxo N_2O/SiH_4 e espessuras de aprox. 100 nm

Nome	Relação N_2O/SiH_4	Índice de refração	Espessura (nm)	T_{dep} (nm/min)
Ox-213	5	1,479	121	12,1
Ox-212	4	1,49	117,7	19,6
Ox-211	3	1,52	110,5	22,1
Ox-210	2,5	1,547	116,1	23,2
Ox-209	2	1,573	117,2	23,4
Ox-218	1,5	1,617	118,1	23,6

A Tabela 5.10 apresenta também alguns parâmetros obtidos da medida de espectroscopia de absorção na região de infravermelho

Tabela 5.10 - Resultados do FTIR dos filmes com diferentes relações de fluxo N_2O/SiH_4.

Relação N_2O/SiH_4	Stretch. Si-O (cm^{-1})	A. N.S. (u. a.)	FWHM (cm^{-1})
5	1062	1,07	87
4	1055	0,90	98
3	1042	0,71	111
2,5	1031	0,66	153
2	1017	0,64	204
1,5	997	0,65	225

A Figura 5.17 mostra o valor da freqüência de *stretching* da ligação Si-O deste novo conjunto de amostras. São colocados também aqui para fins de comparação os valores obtidos para as amostras que foram depositadas com espessuras em torno de 1 μm da seção 5.5.

Como podemos apreciar ambas as curvas tem um comportamento crescente à medida que aumentamos a relação de fluxos de N_2O/SiH_4 o qual está relacionado com o aumento da estequiometria do filme. É interessante observar também que amostras depositadas com as mesmas condições, mas com diferentes tempos de deposição (e portanto, com diferentes espessuras) apresentam diferentes números de onda de *stretching* da ligação Si-O. Este comportamento já tinha sido observado na seção 4.7. Esta característica pode estar relacionada com alguma mudança estrutural ou de composição. Para desvendar este assunto decidimos finalmente realizar

medidas por retroespalhamento Rutherford (RBS) o qual permite uma medida da concentração total de cada elemento presente no filme.

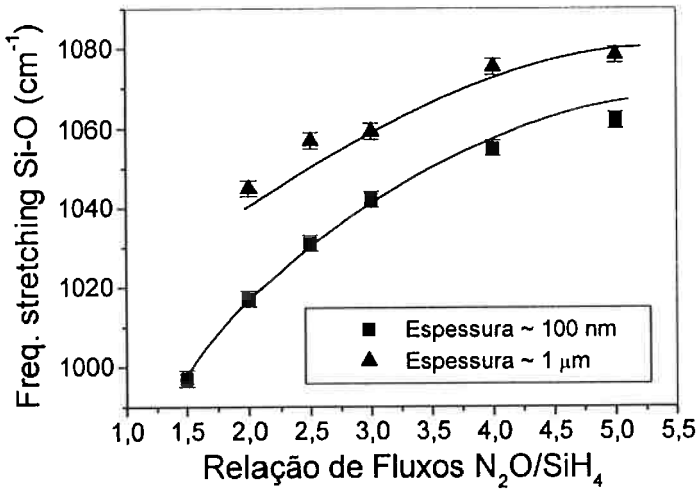


Figura 5.17 - Freqüência de *stretching* Si-O em função da relação de fluxos de N_2O/SiH_4 de amostras com diferentes espessuras.

As medidas de RBS foram realizadas tanto nos filmes com espessuras da ordem de 100 nm (películas finas) quanto nos filmes com espessuras de 1 μm (películas grossas). Com os espectros medidos e utilizando o programa *RUMP* da *Computer Service Graphic* (Programa especialmente desenhado para a análise e simulação de dados de RBS) logrou-se determinar as concentrações de oxigênio e nitrogênio em cada uma das amostras e cujos resultados são apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 - Resultados da análise de RBS nas amostras com diferentes relações de fluxo N_2O/SiH_4 e com diferentes espessuras.

Nome	Relação N_2O/SiH_4	X em SiO_xN_y	Y em SiO_xN_y	X + Y
Películas finas (Espessura ~100nm)	5	1,87	0,05	1,92
	4	1,82	0,09	1,91
	3	1,71	0,18	1,89
	2,5	1,51	0,27	1,78
	2	1,41	0,42	1,83
Películas grossas (Espessura ~1μm)	5	1,85	0,12	1,97
	4	1,80	0,12	1,92
	3	1,64	0,29	1,93
	2,5	1,57	0,34	1,91
	2	1,43	0,57	2,00

Os resultados apresentados da Tabela 5.11 são melhor visualizados na Figura 5.18.

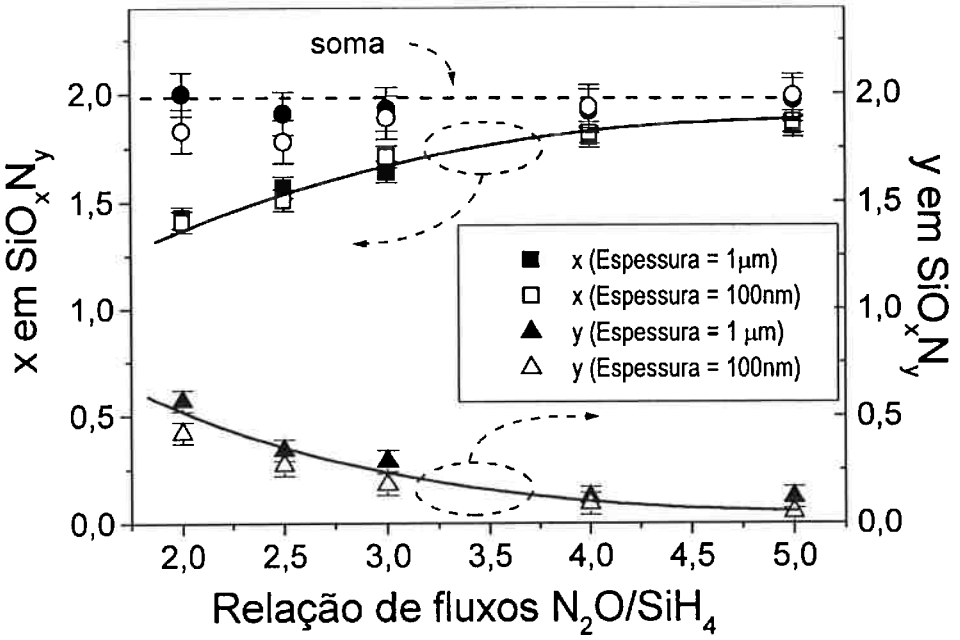


Figura 5.18 - Razão de oxigênio e nitrogênio nas amostras com diferentes relações de fluxo N_2O/SiH_4. (■) x em SiO_xN_y grossa, (□) x em SiO_xN_y fina, (▲) y em SiO_xN_y grossa, (△) y em SiO_xN_y fina, (●) x+y em SiO_xN_y grossa, (○) x+y em SiO_xN_y fina.

Como pode ser apreciado da figura, amostras depositadas com as mesmas condições, mas com diferentes tempos de deposição (e portanto, com diferentes espessuras) apresentam a mesma composição química, isto é, a composição do material independe da espessura do filme. Com este resultado podemos concluir que a diferença no número de onda de *stretching* da ligação Si-O observada na Figura 5.17 para amostras depositadas com diferentes espessuras não é devida a uma mudança da composição do material mas talvez a uma variação do ângulo de ligação Si-O-Si (produzindo uma mudança na densidade). Podemos observar também na Figura 5.18 que a medida que diminuímos a relação de fluxos N_2O/SiH_4 incrementamos o conteúdo de nitrogênio e diminuímos o conteúdo de oxigênio levando-nos para um material do tipo oxinitreto. Nesta figura foi colocada também a soma destas duas concentrações observando-se um comportamento quase constante para cada relação de fluxos N_2O/SiH_4. Neste sentido, pode-se mencionar que existe uma relação complementar entre estas duas concentrações, isto é, um aumento da concentração de oxigênio no material origina uma diminuição, na mesma proporção,

do conteúdo de nitrogênio, e vice-versa. Este comportamento nos permite concluir que o nitrogênio ingressa no filme substituindo as ligações de oxigênio no material. Ainda mais, dado que a soma é aproximadamente 2, nós podemos afirmar que a estrutura do material continua sendo a do dióxido de silício. A concentração de silício em todas estas amostras manteve-se constante o qual é também um indício do comportamento substitutivo do nitrogênio ao ingressar no filme. Conclui-se também da figura que para a obtenção de filmes de SiO_2 estequiométricos é necessário utilizar altas relações de fluxo N_2O/SiH_4. Todas estas afirmações batem perfeitamente com as conclusões qualitativas que nós tínhamos tirado dos resultados de FTIR.

A Figura 5.19 apresenta a freqüência de *stretching* da ligação Si-O em função da concentração de oxigênio no material para as amostras depositadas com diferentes relações de fluxo N_2O/SiH_4 e com diferentes espessuras. Neste mesmo diagrama é colocado também o ponto correspondente à medida de um SiO_2 crescido termicamente com uma espessura de 100 nm.

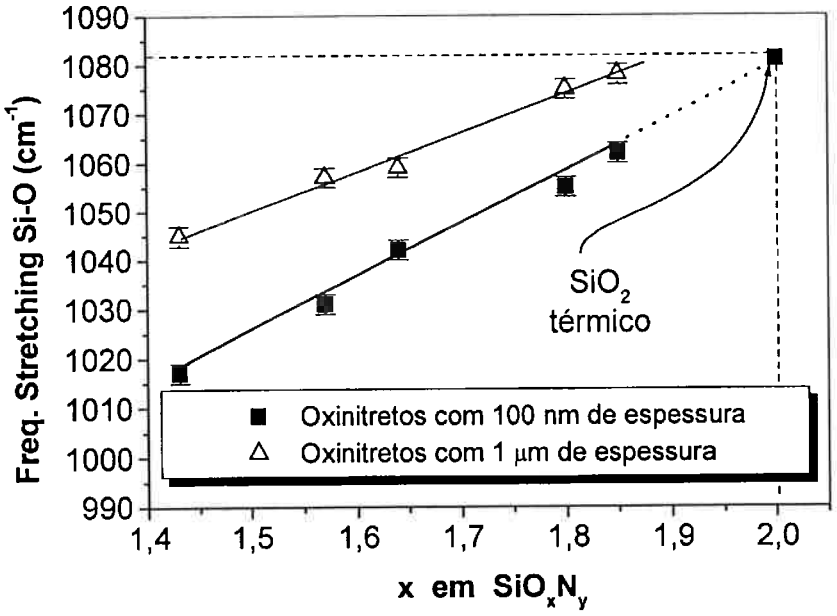


Figura 5.19 - Freqüência de *stretching* em função da concentração de oxigênio nos filmes depositados com diferentes relações de fluxo N_2O/SiH_4 e diferentes espessuras.

Como pode ser observado na figura existe um comportamento linear da freqüência de *stretching* com o conteúdo de oxigênio na composição do filme. Este resultado é bastante importante, pois só observando o deslocamento do pico de *stretching* nós poderíamos ter uma idéia da concentração de oxigênio da película.

Cabe destacar, porém, que existe uma dependência da freqüência de *stretching* com a espessura dos filmes [85] (como visto na Figura 5.17). É por esta razão que os filmes depositados com diferentes espessuras não seguem a mesma reta. E mais, extrapolando as duas linhas só a reta formada pelas amostras com espessuras da ordem de 100 nm atinge o ponto correspondente ao SiO_2. Isto pode ser devido a que a película de óxido térmico também tem uma espessura de 100 nm. É sabido pela literatura [59] que o óxido térmico também apresenta este comportamento (isto é, dependência entre a espessura e o valor do pico de *stretching* da ligação Si-O). Neste sentido, um SiO_2 crescido termicamente e com espessura de 1μm apresentará um valor diferente de freqüência de *stretching* da ligação Si-O e provavelmente seguirá o comportamento dos filmes depositados por PECVD à mesma espessura.

Em resumo podemos concluir que amostras depositadas com diferentes conteúdos de nitrogênio apresentam uma dependência linear com a freqüência de *stretching* do Si-O aproximando-se às características correspondentes do SiO_2 térmico a medida que o conteúdo de nitrogênio tende a zero. Esta aproximação se dá linearmente se as películas depositadas por PECVD possuem espessuras similares à do filme estequiométrico de óxido térmico.

5.7.- Medidas da tensão mecânica total

Para esta medida utilizamos as películas que foram depositadas com espessuras da ordem de 1 μm e cujas características estruturais e de composição já foram detalhadas na seção 5.5. Como foi explicado na seção 3.3.4 para calcular a tensão mecânica total medimos a variação da curvatura do substrato de silício produzida pelo processo de deposição do filme. Logicamente, a deformação produzida pelo filme depositado no substrato de silício será maior enquanto mais espessa seja a película depositada. É por esta razão que decidimos utilizar as nossas películas mais grossas (espessura aproximada de 1 μm).

Temos observado que filmes espessos de oxinitreto de até 10 μm podem ser obtidos, enquanto que filmes grossos depositados por PECVD próximos à estequiometria do SiO_2 tendem a esfarelar para espessuras maiores que 5 μm [38]. Os resultados das medidas da tensão mecânica total para estas películas, mostrados na Figura 5.20, nos dão uma idéia de porque isto ocorre.

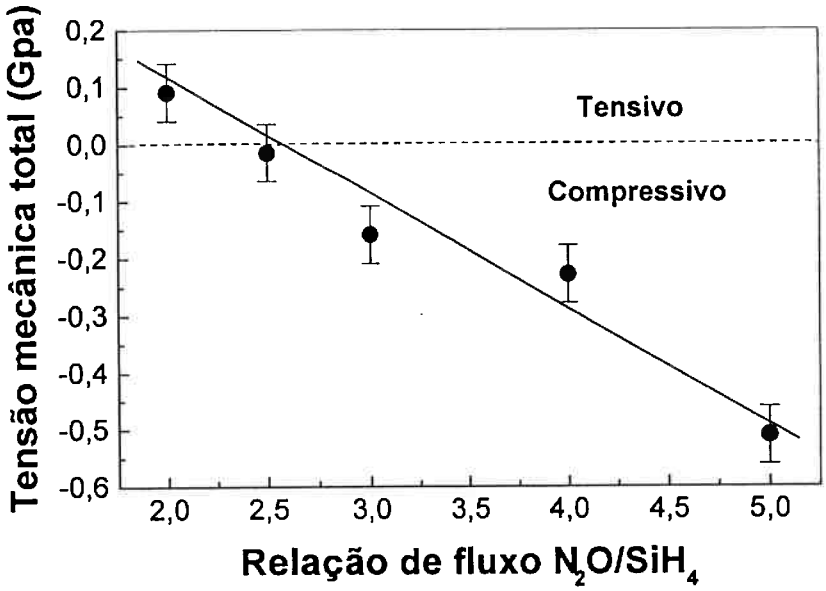


Figura 5.20 - Tensão mecânica total de filmes depositados com diferentes relações de fluxo N_2O/SiH_4.

Observa-se na figura que para uma relação de fluxos N_2O/SiH_4 (R) < 2,5 os filmes apresentam uma tensão mecânica total positiva (tensiva) enquanto que para R > 2,5 estes filmes exibem uma tensão mecânica total negativa (compressiva). Assim, as películas crescidas com altas relações de fluxo N_2O/SiH_4 não só tendem a ser estequiométricas, mas também apresentam altas tensões mecânicas compressivas totais. Por outro lado, as películas crescidas com baixas relações de fluxo N_2O/SiH_4 (material mais rico em nitrogênio) tendem a apresentar tensões mecânicas totais tensivas. A figura mostra também que a fronteira entre estes dois tipos de materiais ocorre para uma R em torno de 2,5, onde o valor absoluto da tensão mecânica total é mínimo. Este resultado explica porque fomos capazes de fabricar filmes de SiO_xN_y espessos de até 10 μm mas o mesmo não foi possível para os materiais próximos da estequiometria. A explicação para isto está provavelmente relacionado com o conteúdo de nitrogênio e hidrogênio nos materiais SiO_xN_y, os quais tendem a relaxar a tensão da rede atômica [86]. De fato, os átomos de hidrogênio comportam-se da mesma forma em películas de silício amorfo hidrogenado, a-Si:H, e em outros tipos de ligas de silício.

5.8.- Medidas do índice de refração espectral

Para esta medida utilizaram-se as películas depositadas sobre substrato de silício com espessuras da ordem de 100 nm e o sistema de medida já explicado na seção 3.3.3.

Os resultados obtidos em função do comprimento de onda foram ajustados a uma função de dispersão tipo *Sellmeier*:

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{A\lambda^2}{\lambda^2 - B} \qquad \text{Equação 5.2}$$

Onde λ está em μm.

Tabela 5.12 - Espessura calculada e constantes da função de dispersão tipo *Sellmeier* obtidos do ajuste da curva de índice de refração.

Relação N_2O/SiH_4	Espessura (nm)	A	B (μm^2)
1,5	122,5 (0,4)	1,5548 (18 x10^{-4})	0,0120 (1 x10^{-4})
2	121,5 (0,1)	1,4146 (14 x10^{-4})	0,0107 (1 x10^{-4})
2,5	120,8 (0,2)	1,3249 (14 x10^{-4})	0,0105 (1 x10^{-4})
3	115,9 (0,1)	1,2291 (11 x10^{-4})	0,0101 (1 x10^{-4})
4	123,2 (0,2)	1,1539 (12 x10^{-4})	0,0091 (1 x10^{-4})
5	126,4 (0,2)	1,1304 (16 x10^{-4})	0,0083 (1 x10^{-4})

A Tabela 5.12 mostra a espessura calculada e as constantes do ajuste de dispersão tipo *Sellmeier* para cada uma das películas. Os números entre parêntesis referem-se aos desvios padrão resultantes da curva ajustada com a curva experimental.

Utilizando a função de dispersão tipo *Sellmeier* podemos fazer o gráfico de índice de refração em função do comprimento de onda das amostras depositadas com diferentes relações de fluxos N_2O/SiH_4 (Figura 5.21).

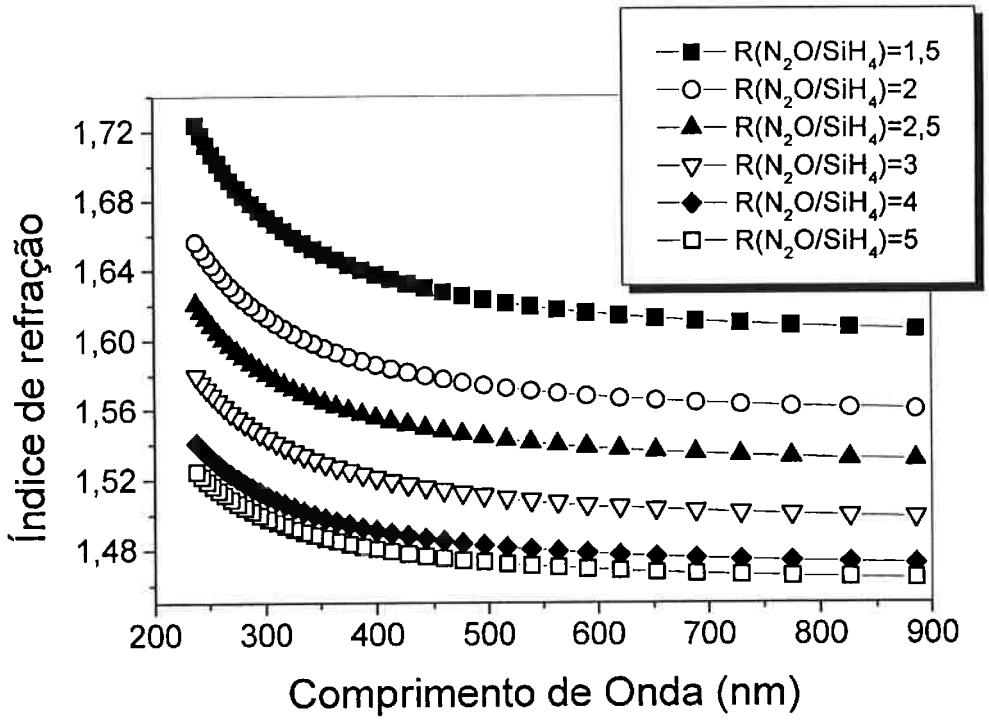


Figura 5.21 - Índice de refração em função da energia para amostras depositadas com diferentes relações de fluxo N_2O/SiH_4.

Como pode ser apreciado o índice de refração diminui à medida que aumentamos o comprimento de onda incidente. Esta diminuição é proporcional em todas as amostras pelo paralelismo observado em todas as curvas.

Este sistema permite calcular também o coeficiente de extinção k ($n+jk$) o qual está relacionado com a quantidade de energia absorvida pelo filme para um determinado comprimento de onda. Para todos os filmes medidos o valor de k foi zero. Só a amostra depositada com uma relação de fluxos N_2O/SiH_4 de 1,5 poderia ter um coeficiente de extinção de aproximadamente 10^{-3}, mas que é ainda pequeno demais para podê-lo diferenciar com precisão do ruído da medida. Este resultado indica que nossos filmes praticamente não absorvem nada na região de 200-900 nm o qual é muito promissor, pois indica que poderiam ser utilizados eficientemente na fabricação de guias de onda em qualquer comprimento de onda dentro dessa faixa sem apresentar perdas por absorção.

5.9.- Fabricação e caracterização dos guias ARROW-B

Nós temos conseguido depositar películas de oxinitreto com índice de refração de até 1,62 utilizando para isto N_2O e SiH_4 como gases precursores [85]. Para

fabricar guias ARROW-A com perdas mínimas seria necessário depositar uma película com um índice de refração da ordem de 2, e que não apresente ligações Si-H nem NH pois estas aumentam consideravelmente as perdas por absorção. Infelizmente durante este trabalho não temos realizado um estudo encaminhado à obtenção de material com índice de refração na faixa de 1,6 até 2. Filmes que cumpram com essas características poderiam ser conseguidos mas utilizando outras condições de deposição e requereria a utilização de NH_3 como gás precursor, dado que a utilização deste gás terminaria por nos afastar do escopo de nosso trabalho optamos por fabricar guias ARROW-B pois os materiais já estudados são apropriados para fabricar este tipo de estruturas com baixas perdas.

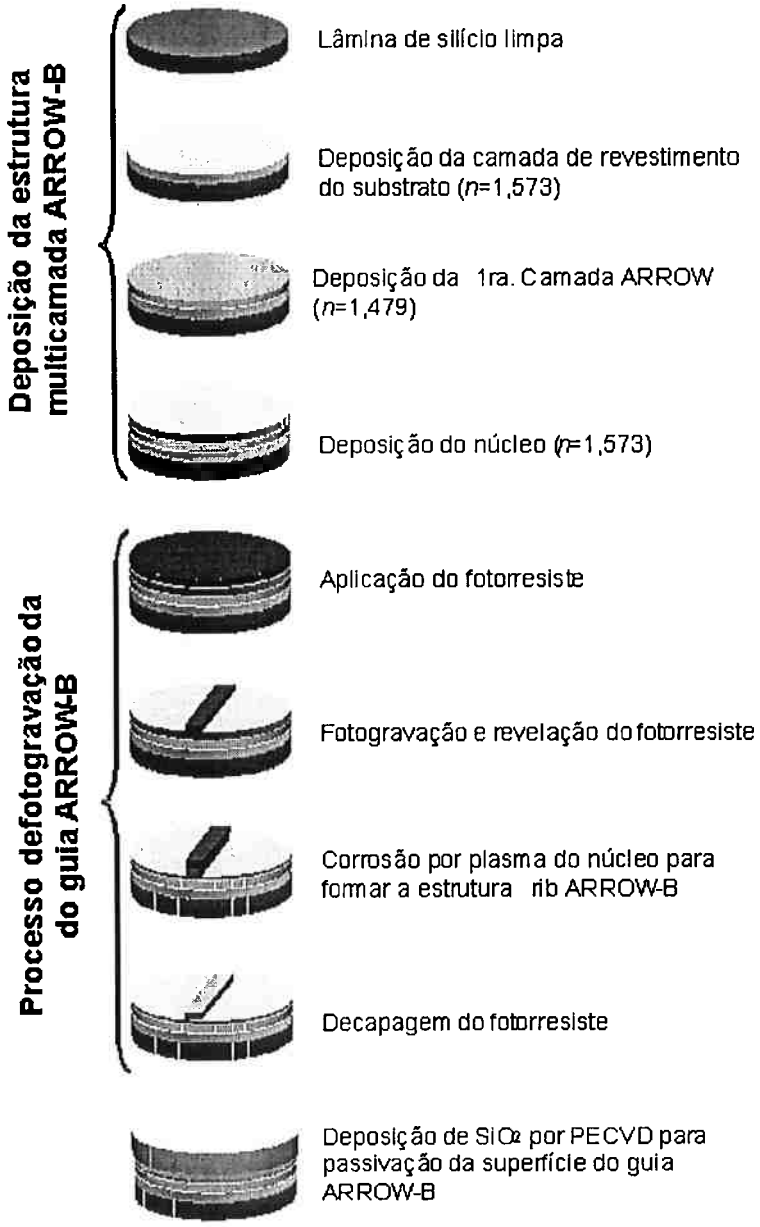


Figura 5.22 - Diagrama geral do processo para fabricação do guia ARROW-B.

A fabricação dos guias ARROW-B consta de várias etapas desde o processo de deposição das camadas até o processo de passivação final da superfície do dispositivo.

A Figura 5.22 mostra um esquema geral da fabricação de um guia *rib* ARROW-B. O substrato inicial utilizado é uma lâmina de silício tipo p de 4 polegadas de diâmetro, 600 μm de espessura e orientação <100>.

As condições para a deposição das películas integrantes do guia de onda ARROW-B são mostrados a continuação (Tabela 5.13):

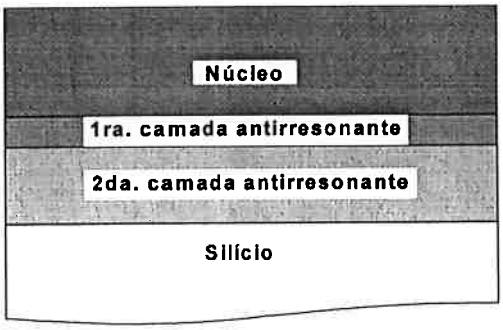


Tabela 5.13 - Condições de deposição das películas utilizadas para a fabricação dos guias ARROW-B

Nome	Fluxo N_2O (sccm)	Relação N_2O/SiH_4	Tempo (min)	Espessura (μm)	Índice
2da Camada anti-ressonante	30	2	65	1,75	1,573
1ra Camada anti-ressonante	75	5	40	0,4	1,479
Núcleo	30	2	130	3,5	1,573

Em todas as deposições utilizou-se fluxo de silano de 15 sccm, temperatura de deposição de 320 °C, e potência de RF de 200 W.

Feita a multicamada fabricou-se a estrutura *rib* para o confinamento lateral da luz. Para isto utilizaram-se os sistemas de fotogravação e corrosão do *Centro Nacional de Microelectrónica* (CNM) de Barcelona. A máscara que eles possuem consta de vários grupos de guias de onda com larguras que vão de 1 até 40 μm. Um diagrama geral desta máscara pode ser observado na Figura 5.23.

Depositado o fotorresiste positivo e feita a cura a 200 °C por 30 min. realizou-se a fotogravação do núcleo na superfície não coberta pelo fotorresiste utilizando corrosão por plasma (RIE, *Reactive Ion Etching*). Este processo de corrosão já está bastante caracterizado pelo grupo de óptica do CNM obtendo taxas de corrosão de aproximadamente 99 nm/min utilizando CHF_3 como gás reagente. Particularmente

para os nossos guias foi utilizado um tempo de corrosão de 18 min 30 seg. dando um degrau de 1,8 μm de espessura.

Posteriormente se eliminou o fotorresiste que serviu de máscara e depositou-se por PECVD uma camada de SiO_2 de 2 μm de espessura para passivar a superfície do guia e isolar o núcleo do meio externo com a finalidade de evitar a variação das condições de propagação da luz no guia ao variar as características ópticas de dito meio externo.

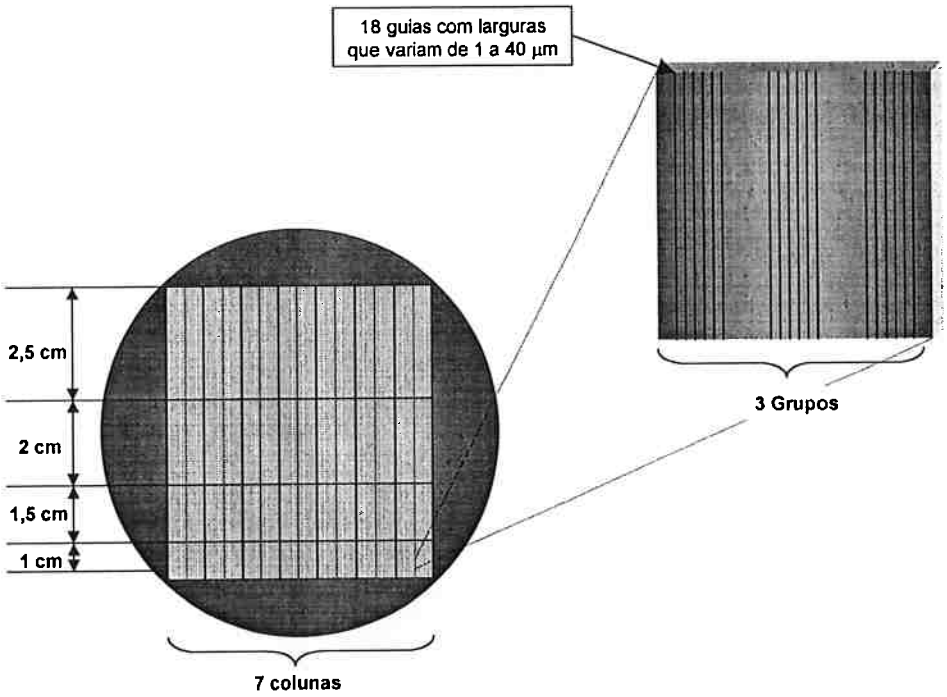


Figura 5.23 - Diagrama esquemático da máscara utilizada para fotogravação dos guias de onda ARROW-B.

Finalmente, esta lâmina de 4 polegadas passou pela cortadora para separar cada um dos grupos de guias e realizou-se o polimento das laterais com a finalidade de diminuir ao máximo as perdas por reflexão e inserção.

A Figura 5.24 apresenta a atenuação em função da largura do guia ARROW para o comprimento de onda de 670 nm.

Como pode ser apreciado na figura perdas de aproximadamente 8 dB/cm são conseguidas para larguras acima de 14 μm. Geralmente as perdas de inserção são de ~3 dB/cm, assim as perdas do nosso guia seriam ~5 dB/cm. Este valor é um pouco elevado para a construção de dispositivos ópticos integrados mas, sendo os primeiros guias fabricados estes resultados resultam prometedores.

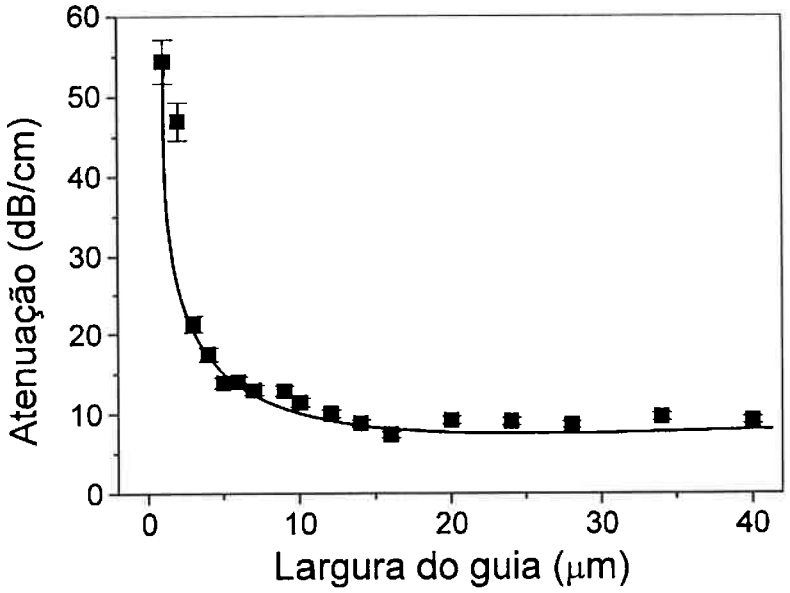


Figura 5.24 - Atenuação dos guias ARROW-B em função da largura do guia.

Podemos observar também que existe um forte incremento da atenuação para larguras de guia menores de 14 μm. Este mesmo efeito já foi observado em guias de onda fabricados pelo grupo de óptica do CNM. A conclusão a que eles têm chegado é que este incremento de atenuação pode ser devido a defeitos microscópicos que podem existir nas paredes verticais dos guias os quais originam perdas por difusão ou talvez devido à pequena profundidade do gravado o que poderia motivar perdas por radiação através da parede vertical do guia *rib*. A explicação para este efeito ainda continua em aberto [82].

Foi medida também a atenuação dos guias de onda ARROW-B em função do comprimento de onda e os resultados são mostrados na Figura 5.25. Utilizamos para esta medida o guia com largura de 16 μm o qual é um dos que apresentam menor atenuação para 670 nm (vide Figura 5.24).

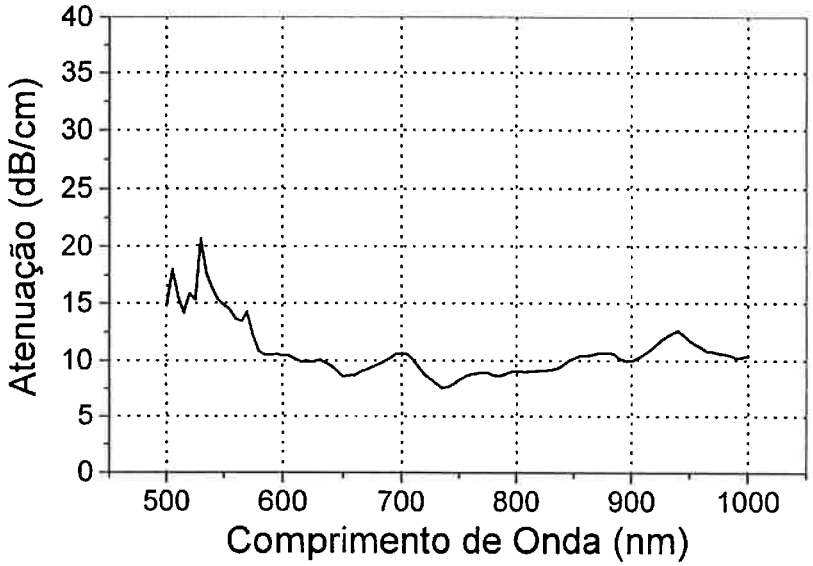


Figura 5.25 - Atenuação do guia ARROW-B em função do comprimento de onda

Como pode ser observado na figura, a atenuação do nosso guia ARROW-B mantém-se constante para quase toda a faixa de comprimentos de onda sob estudo. Observa-se só um pequeno aumento para comprimentos de onda abaixo de 600 nm o qual é devido à aparição do segundo modo da fibra de injeção, dado que para esses comprimentos de onda esta fibra deixa de ser monomodo [81].

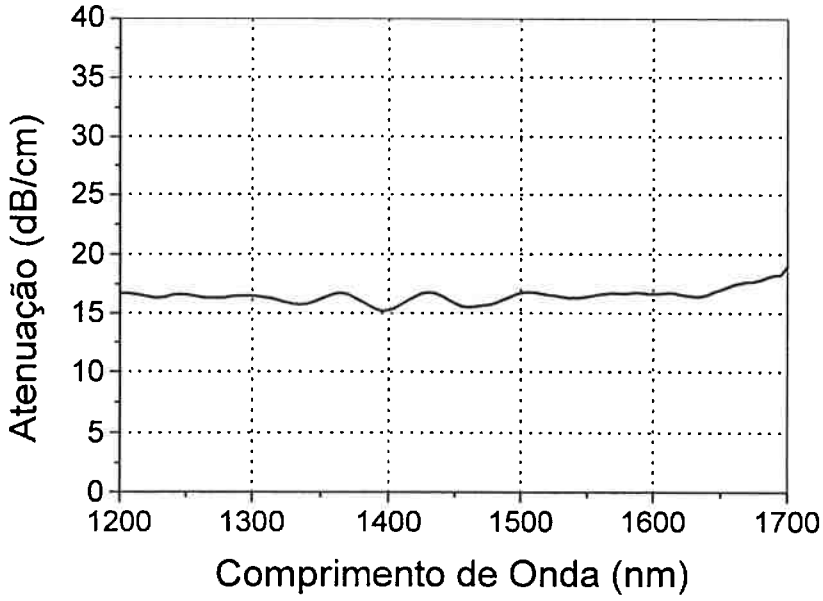


Figura 5.26 - Atenuação dos guias ARROW-B para comprimentos de onda na região do infravermelho.

Finalmente, foi realizada a medida de atenuação dos guias para comprimentos de onda na faixa de 1200 nm a 1700 nm e cujos resultados são apresentados na Figura 5.26. Utilizamos também para esta medida, tal como no caso anterior, o guia com largura de 16 μm. O valor da atenuação absoluta obtida nesta medida é diferente daquela obtida na faixa do visível (Figura 5.25) devido fundamentalmente a que utilizamos para esta medida uma outra fonte de luz e uma outra fibra de injeção, tal como foi descrito na seção 3.5.2.

Como pode ser observado, a atenuação de nossos guias permanece constante para comprimentos de onda na região de infravermelho. Cabe destacar que nesta faixa de estudo é possível detectar se o material que constitui o núcleo do guia possui alguma impureza ou apresenta defeito de oxigênio. O grupo de óptica do CNM tem observado que se o material que conforma o núcleo tem impurezas de hidrogênio formando ligações de Si-H e NH são observados dois picos de atenuação característicos em 1380 e 1500 nm [81,82]. Assim, estes resultados demonstram que nossos materiais têm poucas impurezas (o qual está de acordo com os resultados que temos obtido das medidas de FTIR) e que serviriam para utilizá-los na fabricação de guias de onda que trabalhem em comprimentos de onda maiores tais como em 1500 nm, amplamente utilizado em telecomunicações.

Neste sentido, foi demonstrada a viabilidade de obter, pela técnica de DPECVD, filmes espessos de SiO_2 e SiO_xN_y de alta qualidade e, com um controle preciso do índice de refração. Ainda mais, além do controle de índice de refração, as altas espessuras obtidas (10 μm), a baixa temperatura de deposição (320 °C) e as excelentes propriedades de auto-sustentação fazem estes resultados notáveis para aplicações em guias de onda baseados em SiO_2/SiO_xN_y e em microestruturas.

Capítulo 6

Considerações Finais

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões do trabalho realizado, bem como os assuntos que ficaram em aberto e que poderiam ser a base para o início de novos trabalhos de pesquisa.

6.1.- Conclusões

Todas as atividades realizadas neste trabalho foram desenvolvidas com base a duas linhas de pesquisa:

- Estudo e otimização das características físicas e elétricas das películas de SiO_2 depositadas por PECVD para sua utilização em estruturas MOS e TFT's
- Estudo das condições de deposição para a obtenção de filmes espessos de SiO_xN_y e fabricação e caracterização de guias ARROW-B e microestruturas.

Neste sentido, subdividiremos as principais conclusões alcançadas em duas seções relacionadas com as duas linhas de pesquisa:

6.1.1.- Conclusões do estudo de filmes finos de SiO_2 para aplicação em dispositivos MOS

Este trabalho demonstrou que películas de SiO_2 depositadas por PECVD podem ser eficientemente aplicadas na fabricação de dispositivos MOS sem a presença de grande quantidade de carga efetiva no óxido, nem de armadilhas na interface Si/SiO_2 desde que adequados tratamentos de passivação sejam realizados.

Assim, os capacitores fabricados com as películas de SiO_2 que passaram por um processo de densificação *ex situ* a 1000 °C em ambiente de nitrogênio melhoraram significativamente com relação as amostras sem nenhum tratamento após a deposição. Isto pode ser devido ao reordenamento estrutural que devem ter sofrido as películas pela alta temperatura utilizada para o processo de densificação. Estes resultados são compatíveis com o deslocamento do pico de *stretching* observado na análise física destas películas. Por outro lado, os capacitores fabricados com as películas de SiO_2 que passaram pelo processo de oxidação *ex situ* a 1000 °C em ambiente de oxigênio tiveram melhores características elétricas com relação às amostras sem nenhum tratamento após a deposição, e com relação às amostras densificadas. Isto pode ser devido a que estes filmes, além de ter sofrido o reordenamento estrutural (devido à alta temperatura utilizada), compensaram as vacâncias de oxigênio (responsáveis pela carga fixa no óxido) devido ao ambiente saturado de O_2 ao qual estiveram expostos.

Outrossim, os dispositivos MOS que sofreram um processo de hidrogenação *in situ* após a deposição da camada dielétrica melhoraram as suas características elétricas quando comparadas aos dispositivos sem aquele processamento. Isto pode estar relacionado com a passivação por parte do hidrogênio das vacâncias de oxigênio e/ou armadilhas na interface Si/SiO_2. Estes resultados elétricos são comparáveis a das películas que passaram por um tratamento de oxidação após a deposição com a vantagem de que este processo (hidrogenação *in situ*) é feito a baixa temperatura (320 °C).

Embora os processos de passivação após a deposição do SiO_2 demonstraram ser eficientes, os testes de passivação *in situ* antes da deposição da película de SiO_2 mostraram-se, por outro lado, ser ineficazes e até prejudiciais. Isso foi o que aconteceu por exemplo com o plasma de hidrogênio utilizado como processo de passivação de superfícies antes da deposição do filme de SiO_2 pois não observou-se nenhum efeito significativo nas características físicas e elétricas do filme. Ainda mais, a utilização do plasma de hexafluoreto de enxofre (SF_6) antes da deposição do óxido

promoveu uma piora das características dielétricas do dispositivo aumentando tanto a densidade de carga efetiva quanto a densidade de armadilhas na interface Si/SiO_2. Outrossim, os dispositivos MOS que sofreram um processo de oxidação *in situ* com plasma de N_2O antes da deposição da camada dielétrica apresentaram piores características elétricas quando comparadas aos dispositivos sem aquele processamento. Especificamente, observou-se o aumento da densidade de armadilhas de interface e o incremento da carga móvel positiva. Este comportamento pode estar relacionado ao excessivo bombardeamento iônico que sofre a camada superficial de silício (pelo plasma de N_2O) aumentando assim a densidade de armadilhas na interface Si/SiO_2.

Concluiu-se também que a utilização da técnica de evaporação para a metalização do alumínio de porta nos dispositivos MOS origina uma maior quantidade de carga efetiva dentro do SiO_2 (entre 2 a 4 vezes maior) com relação à técnica de *sputtering*. Este resultado pode estar relacionado pelas diferenças de condições de trabalho entre estas duas técnicas.

Por outro lado, no que diz respeito às caracterizações físicas, foi concluído que os filmes depositados com fluxo de 1 sccm de silano apresentam um índice de refração semelhante aos depositados com 3 sccm quando a mesma relação de fluxos N_2O/SiH_4 é utilizada. Ainda mais, o aumento do número de onda do modo vibracional de *stretching* da ligação Si-O a medida que aumentamos a relação de fluxos N_2O/SiH_4 nestas amostras é dependente do fluxo de silano utilizado sendo os filmes depositados com 1 sccm os que atingem números de onda maiores, tornando-se esta diferença desprezível quando estes dois tipos de materiais tendem à estequiometria (altas relações de fluxos N_2O/SiH_4).

Os resultados do estudo local das ligações Si-O permitiram concluir que as nossas películas de SiO_2 relaxam numa forma similar aos óxidos crescidos termicamente e não apresentaram o comportamento anômalo das amostras depositadas por PECVD reportadas por outros autores. Nós acreditamos que estes resultados estão relacionados com as excelentes propriedades estruturais que apresentam as nossas películas depositadas com relativamente baixos fluxos de silano.

Finalmente, aumentos no tempo de deposição de amostras crescidas com as mesmas condições ocasionam uma diminuição do índice de refração e um aumento da freqüência de *stretching* da ligação Si-O. Estas variações são devidas a

modificações estruturais no filme relacionadas com mudanças no ângulo de ligação Si-O-Si.

6.1.2.- Conclusões do estudo de filmes espessos de SiO_xN_y para aplicação em guias de onda e microestruturas

Neste trabalho foi demonstrada a viabilidade de obter, pela técnica de DPECVD, filmes espessos de SiO_2 e SiO_xN_y de alta qualidade e, com um controle preciso do índice de refração.

Assim, aumentando o fluxo de silano e mantendo a pressão o suficientemente baixa como para evitar as reações em fase gasosa é possível a obtenção de filmes de até 10 μm com altas taxas de deposição. Ainda mais, aumentando a relação de fluxos de N_2O/SiH_4 durante a deposição do filme de SiO_xN_y e mantendo todos os outros parâmetros constantes, ocasionamos o aumento do conteúdo de nitrogênio e a diminuição do conteúdo de oxigênio levando-nos para um material do tipo oxinitreto. Outrossim, o ingresso dos átomos de nitrogênio na composição do filme se dá preferencialmente mediante a substituição dos átomos de oxigênio, isto é, os filmes são do tipo SiO_xN_{2-x}.

A taxa de corrosão destas películas foi duas ordem de grandeza maior que a correspondente ao SiO_2 crescido termicamente a diferença das reportadas por outros autores (~7 vezes maior) o que confirma a excelente qualidade de nossos materiais.

As medidas de tensão mecânica mostraram que as películas de SiO_xN_y crescidas com altas relações de fluxo N_2O/SiH_4 tendem a ser estequiométricas mas apresentam altas tensões mecânicas compressivas totais. Por outro lado, películas crescidas com baixas relações de fluxo N_2O/SiH_4 (películas oxinitretas) tendem a apresentar tensões mecânicas totais tensivas. Ainda mais, as películas de SiO_xN_y que apresentam as mínimas tensões mecânicas totais são aquelas depositadas com relação de fluxos N_2O/SiH_4 igual a 2,5. Este resultado junto às excelentes propriedades de auto-sustentação fazem este material notável para aplicações em MEMS.

Demonstrou-se a possibilidade de controlar acuradamente o índice de refração variando unicamente a relação de fluxos N_2O/SiH_4. Ainda mais, o valor do coeficiente de extinção em função do comprimento de onda do feixe incidente (faixa de 200-900 nm) resultou ser zero, o que viabiliza a utilização eficiente destes materiais na fabricação de guias de onda em qualquer comprimento de onda, dentro daquela faixa, sem apresentarem perdas por absorção. Todos estes resultados permitiram a

fabricação, neste trabalho, de guias de onda ARROW-B demonstrando a viabilidade de aplicação destes materiais em optoeletrônica.

Finalmente, a atenuação destes guias manteve-se constante em toda a faixa de comprimentos de onda sob estudo (500-1000 nm e 1200-1700 nm) demonstrando a pouca dependência de nosso dispositivo com o comprimento de onda de trabalho e as poucas impurezas que nossos materiais apresentam.

6.2.- Sugestões para trabalhos futuros

Com o avanço da ultra-alta escala de integração, filmes de SiO_2 cada vez mais finos estão sendo utilizados como dielétrico de porta em estruturas MOS. Além do mais, a penetração do boro (proveniente do silício policristalino p+ utilizado como porta) através desta camada ultra-fina de SiO_2 devido aos subseqüentes ciclos de processamento térmico pode vir a ocasionar sérios problemas, e deve portanto ser suprimida. Com este objetivo muitas pesquisas direcionadas à utilização de multicamadas de nitreto de silício e oxido de silício [2,87,88] como dielétrico de porta em dispositivos MOS estão sendo realizadas. A vantagem desta nova estrutura radica em que o nitrogênio no dielétrico de porta comporta-se excelentemente como barreira de difusão de boro. Porém os estudos em ordem a determinar a concentração adequada de nitrogênio ainda está em aberto. Assim, vários estudos poderiam ser realizados utilizando estes filmes de oxinitreto (com diferentes concentrações de nitrogênio) em ordem a identificar o material que permita fabricar dispositivos MOS sem problemas de penetração de boro. Os estudos podem estar encaminhados na busca de um material dielétrico com uma determinada concentração de nitrogênio ou à utilização de camadas duplas de SiO_xN_y-SiO_2 (sendo a película de SiO_xN_y muito fina e depositada na interface com o silício).

Este trabalho mostrou ademais a possibilidade de fabricar capacitores MOS com baixa densidade de carga efetiva utilizando películas de SiO_2 depositadas por PECVD como camada dielétrica de porta. Assim, um estudo a ser continuado é a fabricação e caracterização de transistores MOS utilizando estas mesmas películas em ordem a determinar novos parâmetros elétricos e conhecer melhor o comportamento elétrico do material.

Ainda mais, tendo demonstrado a viabilidade de fabricar membranas auto-sustentadas o seguinte passo é a fabricação específica de alguns sistemas micro eletromecânicos (MEMS) em ordem a analisar o comportamento mecânico e termo-

físico do material o que permitiria em um futuro próximo a fabricação de sensores e microatuadores com alta eficiência.

Por outro lado, os primeiros resultados da fabricação de guias ARROW-B mostraram atenuações um pouco altas neste sentido estudos para otimizar os parâmetros de deposição e o processo de fabricação do guia devem ser realizados.

Também, para a fabricação de guias conhecidos como ARROW-A é necessário que o material utilizado como camada ARROW (núcleo) tenha um índice de refração de aprox. 2 ou mais para poder conseguir guias monomodo com baixas perdas. Neste trabalho nós temos conseguido produzir, utilizando N_2O e SiH_4 como gases precursores, filmes de oxinitreto de silício com índice de refração de até 1,6. Variando o parâmetro de deposição nós podemos aumentar mais ainda o índice de refração, porém aumentamos também a quantidade de ligações Si-H (quer dizer, obtemos filmes oxinitretos ricos em silício). Estas ligações são prejudiciais pois, aumentam as perdas de luz por absorção nos guias ARROW. Neste sentido, um estudo que deve ser feito é a otimização dos parâmetros de deposição no intuito de conseguir filmes com índice de refração em torno de 2 mas sem a incorporação apreciável de ligações Si-H. Para isto, de acordo com dados da literatura, teria que ser estudado o efeito de utilizar um novo gás precursor (NH_3)..

Finalmente, as películas de carbeto de silício depositadas por PECVD, amplamente pesquisadas por nosso grupo, também apresentam um índice de refração de 2,2 aproximadamente. Assim, este material também pode ser um ótimo candidato na fabricação dos guias ARROW-A. Porém cabe destacar de que este material também apresenta ligações Si-H. Neste sentido um estudo em ordem a diminuir estas ligações através de recozimentos térmicos a diferentes temperaturas teria que ser feito.

Trabalhos decorrentes

1. "High Quality Low Temperature DPECVD Silicon Dioxide", I. Pereyra and **M.I. Alayo**, Journal of Non Crystalline Solids, 212 (1997) 225.
2. "Improvement of the Structural Properties of Near Stoichiometric PECVD SiO_2", **Marco I. Alayo** and Inés Pereyra, Proceedings of the 8th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, BWSP-8, Águas de Lindóia, SP, Brasil, 1997, pp. 146.
3. **Marco I. Alayo** and Inés Pereyra, Brazilian Journal of Physics, 27/A (1997) 146.
4. "Deposition of Thick SiO_xN_y and SiO_2 Films by PECVD", **M. I. Alayo**, I. Pereyra, and M. N. P. Carreño, Proceedings of the XII SBMICRO - International Conference on Microelectronics and Packaging, Curitiba, PR, Brasil, 1997, pp. 373.
5. "Analysis of the Electrical Characteristics of SiO_2 films deposited by DPECVD", **Marco I. Alayo** and Inés Pereyra, Proceedings of the XII SBMICRO - International Conference on Microelectronics and Packaging, Curitiba, PR, Brasil, 1997, pp. 425.
6. "Thick SiO_xN_y and SiO_2 films obtained by PECVD technique at low temperatures", **M.I. Alayo**, M.N.P. Carreño, and I. Pereyra, Book of Abstracts of the International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF´98, San Diego, California, E.U.A., 1998, pp. 104.
7. **M.I. Alayo**, I. Pereyra, and M.N.P. Carreño, Thin Solid Films, 332 (1998) 40.
8. Caracterização química e morfológica de filmes SiO_xN_y depositados por PECVD, W.L. Scopel, M.C.A. Fantini, **M.I. Alayo** e I. Pereyra, Encontro sobre Diamantes, Carbono Amorfo, Carbeto de Silício e Nitretos, PUC-Rio, Rio de Janeiro, Brasil, 1999, pp. 43.
9. Filmes de SiO_xN_y para aplicações em microestruturas e guias de onda, **M.I. Alayo**, I. Pereyra, M.N.P. Carreño, W.L. Scopel e M.C.A. Fantini, Encontro sobre Diamantes, Carbono Amorfo, Carbeto de Silício e Nitretos, PUC-Rio, Rio de Janeiro, Brasil, 1999, pp. 44.
10. "Electro-Optical and Structural Characterization of Thin Films Deposited by the PECVD Technique", I. Pereyra, **M.I. Alayo** and C.A. Villacorta, Proceedings of the III Workshop on Simulation and Characterization Techniques in Semiconductors – CINVESTAV, México, 1999.

11. "Control of the Refractive Index in PECVD SiO_xN_y Films", **M.I. Alayo**, I. Pereyra, W.L. Scopel, M.C.A. Fantini, XV SBMICRO - International Conference on Microelectronics and Packaging, Manaus, AM, 2000, pp. 323.

12. "Fabrication of Self-Sustained Membranes using PECVD SiO_xN_y Films", A.T. Lopes, **M.I. Alayo**, M.N.P. Carreño, I. Pereyra, XV SBMICRO - International Conference on Microelectronics and Packaging, Manaus, AM, setembro 2000, pp. 327.

13. "ARROW Structures Fabricated with PECVD SiO_xN_y Films", **M.I. Alayo**, A. Llobera, I. Salinas, C. Domínguez, I. Pereyra, N. Garcés, M.I. Alonso, aceito para a 2nd IberoAmerican Conference on Sensors, Buenos Aires, Argentina, Novembro 2000.

Referências Bibliográficas

[1] G.E. Moore, Electronics 38 (1965) 114.

[2] A.I. Kingon, Jon-Paul Maria, S.K. Streiffer, Nature 406 (2000) 1032.

[3] B. Gorowitz, T.B. Gorczyca, and R.J. Saia, Solid State Technol. 28 (1985) 197.

[4] T. Yasuda, Y. Ma, S. Habermehl, and G. Lucovsky, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 434.

[5] G. Lucovsky, J.J. Wortman, T. Yasuda, X-L Xu, V. Misra, S.V. Hattangady, Y. Ma, and B. Hornung, J. Vac. Sci. Technol. B12 (1994) 2839.

[6] G. Lucovsky, A. Banerjee, H. Niimi, K. Koh, B. Hinds, C. Meyer, G Lüpke, and H. Kurz, Appl. Surf. Sci. 117/118 (1997) 202.

[7] J.T. Fitch, S.S. Kim, and G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol. A8 (1990) 1871.

[8] Z. Chen, K. Yasutake, A. Doolittle, and A. Rohatgi, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 2117.

[9] K. Yasutake, Z. Chen, S.K. Pang and A. Rohatgi, J. Appl. Phys. 75 (1994) 2048.

[10] S.S. Han, M. Ceiler, S.A. Bidstrup, P. Kohl, and G. May, IEEE T. Compon. Pack. A17 (1994) 174.

[11] M. Estrada, A. Cerdeira, Y. Matsumoto, F. Melendez, Thin Solid Films 298 (1997) 241.

[12] M.Vogt, M. Kachel, K. Melzer, K. Drescher, Microelectron. Eng. 33 (1997) 349.

[13] E.F. Schipper, A.M. Brugman, C. Dominguez, L.M. Lechuga, R.P.H. Kooyman, J. Greve, Sensors and Actuators B40 (1997) 147.

[14] D. Das, S.M. Iftiquar, D. Das, A.K. Barua, J. Mater. Sci. 34 (1999) 1051.

[15] W.A.P. Claasen, H.A.J.Th.v.d. Pol, A.H. Goemans, A.E.T. Kuiper, J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 1458.

[16] J. Viard, R. Berjoan, J. Durand, J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997) 2001.

[17] A. Sassella, A. Borghesi, F. Corni, A. Monelli, G. Ottaviani, R. Tonini, B. Pivac, M. Bacchetta, and L. Zanotti, J. Vac. Sci. Technol. A15 (1997) 377.

[18] C.F. Lin, W.T. Tseng, M.S. Feng, Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1 37 (1998) 6364.

[19] J. Batey, E. Tierney, J. Stasiak, and T.N. Nguyen, Appl. Surf. Sci. 39 (1989) 33.

[20] C. Domínguez, J.A. Rodríguez, F.J. Muñoz, N. Zine, Vacuum 52 (1999) 395.

[21] S.W. Hsieh, C.Y. Chang, and S.C. Hsu, J. Appl. Phys. 74 (1993) 2638.

[22] D.L. Smith and A.S. Alimonda, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1496.

[23] M.F. Ceiler, Jr., P.A. Kohl, and S.A. Bidstrup, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 2067.

[24] I. Pereyra and M.I. Alayo, J. Non-Cryst. Solids 212 (1997) 225.

[25] "Deposição e Caracterização de Filmes de SiO_2 Crescidos pela Técnica de PECVD a Baixa Temperatura", Marco I. Alayo Chávez, Dissertação de Mestrado, LME - PEE - EPUSP, São Paulo, Brasil, 1996.

[26] Y.C. Park, N.M. Johnson, W.B. Jackson, K.S. Stevens, D.L. Smith, and S.B. Hagstrom, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 695.

[27] S.V. Hattangady, H. Niimi, and G. Lucovsky, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 3495.

[28] G. Lucovsky, K. Koh, B. Chaflin, and B. Hinds, Appl. Surf. Sci. 123/124 (1998) 490.

[29] E.S. Bulat, M. Tabasky, B. Tweed, C. Herrick, S. Hankin, N.J. Lewis, D. Oblas, and T. Fitzgerald, J. Vac. Sci. Technol. A11 (1993) 1268.

[30] A.J. Kenyon, P.F. Trwoga, M. Federighi, and C. Pitt, J. Phys.: Condens. Matter. 6 (1994) L319.

[31] M.S. Haque, H.A. Naseem, and W.D. Brown, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 3864.

[32] M.S. Haque, H.A. Naseem, and W.D. Brown, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 3265.

[33] U. Hilleringmann and K. Goser, Microelectron. Eng. 19 (1992) 211.

[34] M. Tabasky, E.S. Bulat, B. Tweed and C. Herrick, J. Vac. Sci. Technol. A12 (1994) 1244.

[35] A. Borghesi, A. Sassella, B. Pivac and L. Zanotti, Solid State Commun. 100 (1996) 657.

[36] M. Moreno, C. Domínguez, J. Muñoz, J. Calderer and J.R. Morante, Sensors and Actuators A62 (1997) 524.

[37] D. Jiménez, E. Bartolomé, M. Moreno, J. Muñoz and C. Domínguez, Optics Communications 132 (1996) 437.

[38] M.I. Alayo, I. Pereyra, M.N.P. Carreño, Thin Solid Films 332 (1998) 40.

[39] D. Della Sala and G. Fortunato, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 2550.

[40] H.J. Schliwinski, U. Schnakenberg, W. Kindbracke, H. Neff and P. Lange, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 1730.

[41] K. Wörhoff, A. Driessen, P.V. Lambeck, L.T.H. Hilderink, P.W.C. Linders, Th.J.A. Popma, Sensors and Actuators A74 (1999) 9.

[42] D.A.P Bulla and N.I. Morimoto, Thin Solid Films 334 (1998) 60.

[43] W.E. Spear and P.G. Lecomber, J. of Non Cryst. Sol. 8-10 (1972) 727.

[44] A. Banerjee and T. DebRoy, J. Vac. Sci. Technol. A10 (1992) 3395.

[45] G. Lucovsky, H. Niimi, K Koh, M. L. Green, Surf. Rev. Letters 5 (1998) 167.

[46] H. Niimi, K. Koh, G. Lucovsky, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B 127/128 (1997) 364.

[47] G. Lucovsky, H. Niimi, Y. Wu, C.R. Parker, J.R. Hauser, J. Vac. Sci. Technol. A16 (1998) 1721.

[48] Y. D. Wu, G. Lucovsky, IEEE Electron Dev. Lett. 19 (1998) 367.

[49] G. Lucovsky, S. S. Kim, D. V. Tsu, G. G. Fountain, and R. J. Markunas, J. Vac. Sci. Technol. B7 (1989) 861.

[50] S. S. Kim, D. J. Stephens, G. Lucovsky, G. G. Fountain, and R. J. Markunas, J. Vac. Sci. Technol. A8 (1990) 2039.

[51] Yi Ma, T. Yasuda, S. Habermehl, and G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol. A10 (1992) 781.

[52] T. Yasuda, Y. Ma, Y. L. Chen, G. Lucovsky, and D. Maher, J. Vac. Sci. Technol. A1 (1993) 945.

[53] T. Yasuda, Y. Ma, S. Habermehl, and G. Lucovsky, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 434.

[54] D. B. Fenner, D. K. Biegelson, and R. D. Bringas, J. Appl. Phys. 66 (1989) 419.

[55] G. Lucovsky, V. Misra, S. V. Hattangady, T. Yasuda, J. J. Wortman, J. of Non-Cryst Sol. 187 (1995) 60.

[56] M. Bose, D.K. Basa, D.N. Bose, Appl. Surf. Sci. 158 (2000) 275.

[57] N. Sano, M Sekiya, M. Hara, A. Kohno, and T. Sameshima, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 2107.

[58] G. Lucovsky, S.S. Kim, and J.T. Fitch, J. Vac. Sci. Technol B8 (1990) 822.

[59] G. Lucovsky, J. T. Fitch, D. V. Tsu, and S. S. Kim, J. Vac. Sci. Technol. A7 (1989) 1136.

[60] S. V. Hattangady, R. G. Alley, G. G. Fountain, R. J. Markunas, G. Lucovsky, and D. Temple, J. Appl. Phys. 73 (1993) 7635.

[61] D. Landheer, D.-X. Xu, Y. Tao, and G. I. Sproule, J. Appl. Phys. 77 (1995) 1600.

[62] Inés Pereyra and Marco I. Alayo, Proceedings of the X Congress of the Brazilian Microelectronics Society, and I Ibero American Microelectronics Conference, Canela, RS, 1995, vol. I, pp. 729.

[63] Marco I. Alayo and Inés Pereyra, Proceedings of the XI Conference of the Brazilian Microelectronics Society, Aguas de Lindoia, SP, 1996, pp. 347.

[64] G. Luckovsky and D. V. Tsu, J. Vac. Sci. Technol. A5 (1987) 4.

[65] M.N.P. Carreño, J.P. Bottecchia, I. Pereyra, Thin Solid Films 308-309 (1997) 219.

[66] R.W. Hoffman, Phys. Thin Films 3 (1966) 211.

[67] W.A. Brantley, J. Appl. Phys. 44 (1973) 534.

[68] J.C. Decius and R.M. Hexter, "Molecular Vibrations in Crystals", McGraw-Hill, 1977.

[69] E.B. Wilson, Jr., J.C. Decius, and P.C. Cross, "Molecular Vibrations", Dover Publications Inc., New York, 1955.

[70] D.M. Back, in "Physics of Thin Films" vol. 15, (Maurice H. Francombe and John L. Vossen, eds.), Academic Press Inc., New York, 265-312 (1991).

[71] P.G. Pai, S. S. Chao, and Y. Takagi, J. Vac. Sci. Technol., A4 (1986) 689.

[72] W.K. Chu, J.W. Mayer, and M.A. Nicolet, Backscattering Spectrometry, Academic Press, New York, 1978.

[73] M.H. Tabacniks, Análise de filmes finos por PIXE e RBS, Apostila do curso ministrado no Instituto da Física da USP, 1999.

[74] E.H. Nicollian and J.R. Brews, in "MOS Physics and Technology", Wiley-Interscience Publication, New York, 150 (1982).

[75] T.J. Mego, Rev. Scient. Instruments. 57 (1986) 2798.

[76] Y. Kokubun, T. Baba, T. Sakaki, K. Iga, Electron. Lett. 22 (1986) 892.

[77] T.L. Koch, E.G. Burkhardt, F.G. Storz, T.J. Bridges and T. Sizer, IEEE J. Quantum Electron. QE-23 (1987) 889.

[78] T. Baba, Y. Kokubun, T. Sakaki and K. Iga, J. Lightwave Technol. 6 (1988) 1440.

[79] T. Koch, U. Koren, G.D. Boyd, P.J. Corvini, and M.A. Duguay, Electron. Lett. 23 (1987) 244.

[80] R.A. Soref and K.J. Ritter, Opt. Lett. 15 (1990) 792.

[81] "Estudio teórico y desarrollo experimental de guías de onda ópticas em tecnología de silício: aplicación al diseño de sensores optoquímicos", I. Garcés, tese de doutorado apresentado na Universidad de Zaragoza, Zaragoza, Espanha, 1996.

[82] I. Garcés, F. Villuendas, J. Subías, J. Alonso, M. del Valle, C. Domínguez and E. Bartolomé, Opt. Lett. 23 (1998) 225.

[83] E.H. Nicollian and J.R. Brews, in "MOS Physics and Technology", Wiley-Interscience Publication, New York, 224 (1982).

[84] Daniel L. Flamm, Introduction to Plasma Chemistry, Acad. Press, New York, 1989.

[85] "Control of the Refractive Index in PECVD SiO_xN_y Films", M.I. Alayo, I. Pereyra, W.L. Scopel, M.C.A. Fantini, International Conference on Microelectronics and Packaging, Manaus, AM, 2000, pp. 323.

[86] C. Domínguez, J.A. Rodríguez, F.J.Muñoz, and N. Zine, Thin Solids Films 346 (1999) 202.

[87] G. Lucovsky, J. Non-Cryst. Solids. 254 (1999) 26.

[88] H. Niimi, H.Y. Yang, G. Lucovsky, J.W. Keister, J.E. Rowe, Appl. Surf. Sci. 166 (2000) 485.

Apêndice A

Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica analítica importante para o estudo da estrutura molecular de compostos orgânicos e inorgânicos.

Esta técnica consiste na incidência de uma determinada radiação sobre a película produzindo mudanças no estado vibracional das moléculas que compõem o material. A freqüência de radiação necessária para mudar o estado vibracional da molécula está geralmente compreendida na região de infravermelho (0,77μm~1000μm). Durante a vibração de uma molécula, devida por exemplo a uma radiação infravermelha, a distribuição de carga sofre uma mudança periódica, e em geral, como conseqüência o momento dipolar muda também periodicamente. As vibrações moleculares que estão relacionadas com uma mudança no momento dipolar são chamadas de "infravermelho ativo", enquanto que vibrações para as quais a distribuição da carga muda e não altera o momento dipolar, são chamadas de "infravermelho inativo".

Quando a freqüência de radiação, incidindo sobre uma molécula, coincide com a freqüência de ressonância natural da molécula, ocorrerá uma mudança no estado vibracional, que se for acompanhada por uma mudança no momento dipolar (infravermelho ativo), e portanto, na energia da molécula, uma banda de absorção associada com este estado vibracional será observada no espectro de absorção. A intensidade desta absorção dependerá da magnitude da transição do momento dipolar enquanto que a freqüência da absorção dependerá das massas dos átomos envolvidos e suas posições relativas para a determinada ligação [1,2].

É mais conveniente fazer o tratamento do problema vibracional em função de coordenadas internas que descrevem os movimentos dos átomos, tais como: mudanças no comprimento e ângulo das ligações, e nos ângulos de torção. Assim, as bandas no espectro de infravermelho podem ser relacionadas a vibrações longitudinais (*stretching*) ou a vibrações angulares (*bending*) de uma ligação química particular. É importante destacar, porém, que o problema é raramente simples, pois as freqüências das vibrações não dependem somente da natureza das ligações particulares entre dois átomos, mas também da própria molécula e de sua vizinhança. Muitas bandas de absorção no infravermelho são devidas a vibrações acopladas; isto é, vibrações que envolvem mais de um tipo de movimento ocorrendo à mesma freqüência.

Apesar de toda a complexidade, pode-se pensar em primeira aproximação que grupos de freqüências de absorção podem estar relacionados aos movimentos dos átomos individuais que compõem a molécula. Se tivermos um movimento complexo de átomos, este pode ser considerado como uma agregação de um pequeno número de movimentos básicos, os quais são definidos como vibrações fundamentais da molécula. Estas podem ser:

- Vibrações conhecidas como *stretching* (ou de valência) que são movimentos vibracionais periódicos de esticamento e relaxamento, produzindo uma banda distinguível de absorção infravermelha observada para todas as moléculas contidas dentro de um mesmo grupo. Podemos distinguir duas classes de movimentos: a)"movimento simétrico", onde os dois átomos extremos movimentam-se para dentro e fora em fase; b) "movimento assimétrico", onde um movimenta-se para dentro e o outro para fora em forma alternada (Figura 1).

- Vibrações conhecidas como *bending*, onde o movimento vibracional ocorre na direção perpendicular à ligação entre os átomos. Este grupo é freqüentemente subdividido em quatro tipos: a) *scissor* (ou *bending* propriamente dito) onde os movimentos dos átomos estão na direção da mudança do ângulo entre os átomos que formam o grupo; b) *wagging* na qual não há mudança no ângulo entre as ligações do grupo vibrando, isto porque a vibração toma lugar para cima e para baixo do plano, e seus movimentos estão em fase; c) *rocking* onde o ângulo entre os átomos muda em relação ao movimento no plano dos átomos extremos em fase; e d) *twisting* onde os átomos do mesmo grupo movimentam-se no mesmo plano mas em direções opostas de um em relação ao outro (Figura 1).

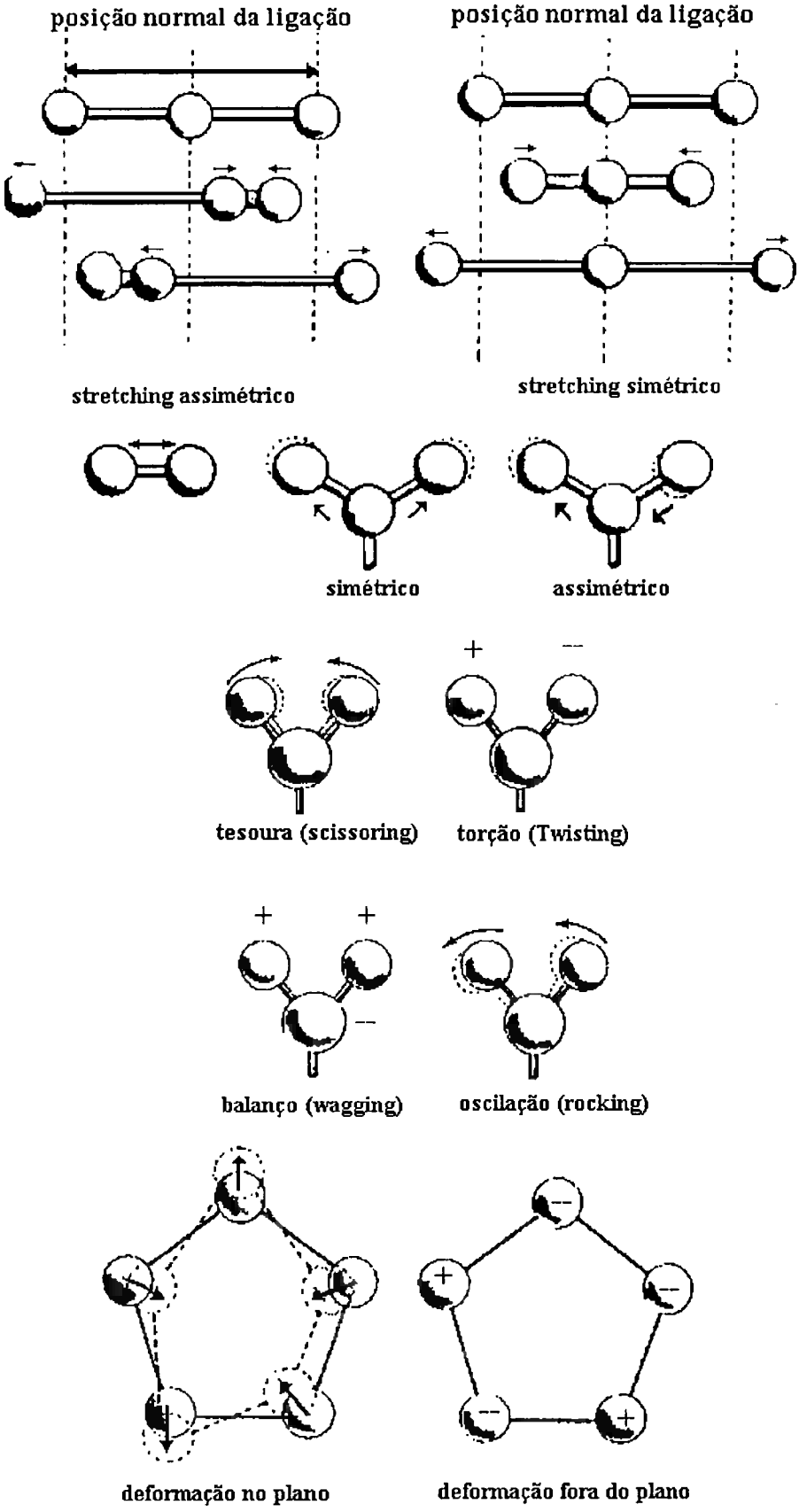


Figura 1 - Representação esquemática dos diferentes tipos de vibrações fundamentais *stretching* e *bending*.

As descrições apresentadas acima sobre a espectroscopia de infravermelho são corretas somente para moléculas totalmente isoladas. Nos materiais reais, raramente ocorre esta situação. Para materiais sólidos, as moléculas interagem, e esta interação influi no espectro de infravermelho. Isto é manifestado como um alargamento ou um deslocamento das bandas ou eventualmente, com a aparição de novas bandas.

Considerando o caso de materiais amorfos, a espectroscopia de infravermelho destes filmes pode ser descrita também da mesma forma que para um material cristalino. No entanto, se comparados localmente com os materiais cristalinos, mesmo tendo um arranjo de primeiros vizinhos muito similar, estes materiais apresentam dispersão tanto na distância da ligação dos elementos presentes, quanto no ângulo das ligações. Isto provoca na espectroscopia de infravermelho de materiais amorfos basicamente um alargamento das bandas de absorção. Isto é, o incremento na desordem de um material amorfo originará mudanças nas ligações químicas dos elementos componentes (variação na distância e ângulo das ligações), causando um deslocamento da frequência de ressonância daquelas estruturas desordenadas dentro do material amorfo, alargando portanto a banda de absorção. Finalmente, uma outra diferença no espectro na região de infravermelho destas amostras pode incluir deslocamentos das freqüências de absorção devido à influência de grupos de átomos próximos.

Referências Bibliográficas:

[1] J.C. Decius and R.M. Hexter, "Molecular Vibrations in Crystals", McGraw-Hill, 1977.

[2] E.B. Wilson, Jr., J.C. Decius, and P.C. Cross, "Molecular Vibrations", Dover Publications Inc., New York, 1955.

Apêndice B

Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford (RBS)

No retroespalhamento Rutherford, partículas monoenergéticas de um feixe de íons colidem com os átomos de uma amostra, estas são retroespalhadas e detectadas por um detetor que lhes mede a energia. Na colisão, certa energia é transferida da partícula incidente para o átomo estacionário (alvo). A taxa de redução da energia da partícula espalhada depende da relação das massas da partícula incidente e do átomo alvo e permite assim determinar a identidade do átomo alvo. Identificado o átomo alvo, sua densidade em átomos/cm^2 no filme pode ser determinada a partir da probabilidade de colisão entre as partículas incidentes e os átomos do alvo medindo-se o número de partículas detectadas A, para um certo número Q de partículas incidentes. A conexão entre A e Q é dada pela seção de choque de espalhamento. Finalmente a profundidade do local (com relação à superfície do material) onde ocorreu a colisão pode ser inferida a partir da perda de energia da partícula em seu percurso no interior da amostra. Quando um íon se move através do material, ele perde energia por meio de inúmeras colisões com os elétrons no filme (devido à reduzida dimensão do núcleo atômico, a probabilidade de espalhamento nuclear é muito pequena quando comparada com a interação com os elétrons, podendo assim ser desprezada). Sendo a perda de energia proporcional ao comprimento da trajetória percorrida pela partícula no interior da amostra, é possível estabelecer uma escala de profundidade e associar a energia da partícula detectada ao local em que ocorreu a colisão. O grande sucesso das análises de RBS com feixes de H^+ e He^+ com energia da ordem de 2 MeV, deve-se entre outras coisas à possibilidade de modelar teoricamente os espectros

experimentais com excelente precisão a partir de princípios simples de espalhamento clássico [1,2].

Na Figura 1 é apresentado um diagrama do arranjo experimental para a medida de RBS. Um feixe monoenergético de He^+, colimado por um conjunto de fendas é dirigido sobre uma amostra a ser analisada. As partículas do feixe espalhadas pela amostra são detectadas pelo detector. Os parâmetros experimentais principais são a energia, a corrente do feixe, o ângulo θ, entre o feixe e o detetor, também chamado de ângulo de espalhamento, e o ângulo sólido de detecção Ω. Na notação a seguir será convencionado o índice "1" para as partículas do feixe e "2" para os átomos alvo.

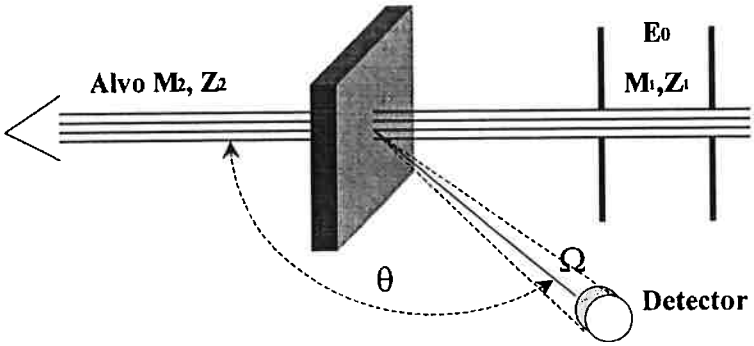


Figura 1 - Espalhamento elástico de um íon de massa M_1 por um átomo de massa M_2.

No RBS, a colisão entre as partículas do feixe e os átomos do alvo pode ser descrita como um espalhamento clássico entre duas massas puntiformes com carga positiva. A cinemática da colisão independe das ligações eletrônicas e portanto é insensível ao estado químico da amostra. Numa colisão elástica, a conservação da energia e do momento linear permitem calcular a relação entre a energia da partícula espalhada, E_1 e sua energia inicial E_0, conhecendo-se esta razão como fator cinemático K_M onde M indica o símbolo do átomo com que a partícula do feixe sofre a colisão.

$$K_M \equiv \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{\left(1-(M_1/M_2)^2 \cdot \mathrm{sen}^2\,\theta\right)^{1/2} + (M_1/M_2)\cdot\cos\theta}{1+(M_1/M_2)} \right]^2 \qquad \text{Equação 1}$$

Por outro lado, como foi mencionado anteriormente, quando um íon do feixe incidente se move para dentro do filme sem sofrer nenhuma colisão com os átomos alvo, ele perde energia devido às inúmeras colisões com os elétrons do material. Esta

perda de energia está relacionada com a distância que o íon percorre dentro do material. Assim a quantidade de energia perdida por unidade de distância é conhecida como poder de freamento, S, cuja representação matemática é dada por:

$$S = -\frac{dE}{dx} \text{ [eV/A]} \qquad \text{Equação 2}$$

Onde x é definido como a distância a partir da superfície do material percorrida pelo feixe. Note o sinal negativo na definição acima, que gera um valor positivo para o poder de freamento uma vez que a energia diminui à medida que *x* cresce.

O poder de freamento é considerado constante nas condições em que se realizam análises RBS. Assim a perda de energia de um feixe de íons em um filme fino com espessura *t* é dada com boa aproximação por:

$$\Delta E(t) = \int^{t} \frac{dE}{dx} dx \cong \left.\frac{dE}{dx}\right|_{in} \cdot t \qquad \text{Equação 3}$$

Onde $dE/dx]_{in}$ é calculado em alguma energia intermediária entre a energia incidente e a energia na profundidade t, E(t).

Outrossim, as partículas espalhadas no interior de uma amostra perdem energia tanto no caminho de entrada como no caminho de saída, rumo ao detetor. Na Figura 2, as partículas de um feixe com energia E_0 incidem com um ângulo θ_1, penetram até a profundidade *x* e emergem com energia E_1 e ângulo θ_2.

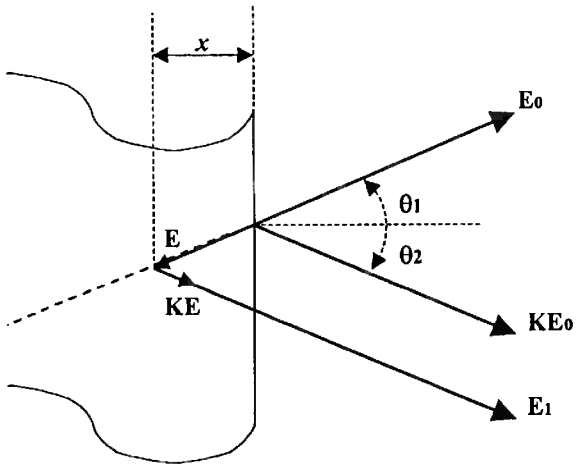


Figura 2 - Esquema e coordenadas para a definição do fator de perda de energia [S].

Assumindo constante o poder de freamento nos percursos de entrada e saída:

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos\theta_1}\left.\frac{dE}{dx}\right|_e \qquad \text{Equação 4}$$

e

$$E_1 = KE - \frac{x}{\cos\theta_2}\left.\frac{dE}{dx}\right|_s \qquad \text{Equação 5}$$

Combinando as equações acima:

$$\Delta E_d = KE_0 - E_1 = [S]\cdot x \qquad \text{Equação 6}$$

Onde:

$$[S] = -\left[\frac{1}{\cos\theta_1}\left.\frac{dE}{dx}\right|_e + \frac{1}{\cos\theta_2}\left.\frac{dE}{dx}\right|_s\right] \qquad \text{Equação 7}$$

ΔE_d é a diferença de energias das partículas detectadas espalhadas na superfície e a uma profundidade x no interior da amostra. [S] é conhecido como fator de freamento e estabelece uma escala linear entre a energia E_1 da partícula detectada e a profundidade de espalhamento *x*.

Interpretação e tratamento de um espectro RBS

Um espectro RBS é um gráfico da intensidade (taxa de contagens) em função da energia das partículas detectadas. Um espectro é na realidade um histograma onde o eixo das energias (abcissa) é dividido em 512 ou 1024 canais. Cada canal corresponde a um pequeno intervalo de energia, da ordem de 5 KeV/canal. O espectro de uma análise RBS de um filme fino de SiO_2, por exemplo, com espessura t = 300 nm, depositado sobre carbono liso pode ser observado na Figura 3.

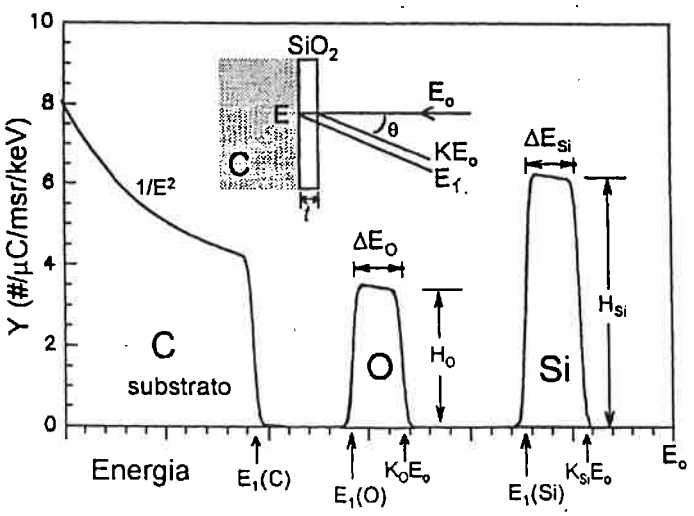


Figura 3 - Espectro RBS de um filme fino de SiO_2 com 300 nm de espessura sobre substrato de carbono.

Conforme o diagrama inserido, o feixe de íons que incide na amostra com energia E_0, é espalhado na superfície com energia K_OE_0 ou $K_{si}E_0$ (conforme Equação 1) dependendo do átomo com que tenha colidido. Ao atingir a interface com o substrato, a energia do feixe é $E=E_0-\Delta E$. O valor de ΔE pode ser calculado com a Equação 3. Acontece que para determinar dE/dx do filme é necessário saber sua estequiometria a qual em geral, é a incógnita do problema. No caso usam-se métodos iterativos e programas de computador que permitem simular espectros de RBS para uma dada composição/estrutura da amostra [3]. Na interface entre o carbono liso e o SiO_2 as partículas do feixe são espalhadas com energia K_CE caso colidam com átomos de carbono, K_OE se colidirem com oxigênio e $K_{Si}E$ se colidirem com átomos de silício. As partículas espalhadas, cada qual com sua energia, são, mais uma vez freadas em seu caminho de saída através do filme rumo ao detector, emergindo respectivamente com energias:

$$E_1(C) = K_C E_0 - [S]\cdot t \quad E_1(O) = K_O E_0 - [S]\cdot t$$
$$E_1(Si) = K_{Si} E_0 - [S]\cdot t$$

Equação 8

Num filme fino como o da Figura 3 a largura dos picos elementares no espectro RBS é dada por:

$$\Delta E_O = [S]_O^{meio}\cdot t \quad \Delta E_{Si} = [S]_{Si}^{meio}\cdot t$$

Equação 9

Onde $[S]_y^{filme}$ indica que no cálculo de [S] usa-se o fator cinemático K_y e o poder de freamento do meio (SiO_2).

A altura Y_k das contagens no canal *k* num espectro multicanal, é o número de eventos acontecidos com energia entre E_k e E_k-δ. Com a Equação 6 nós podemos associar a cada canal (com largura δ) uma "fatia" da amostra com espessura x=δ/[S]. Dessa forma o número de eventos Y_k, coletados num canal é função da espessura da fatia na amostra e do número de unidades espalhadoras (átomos da espécie *i*) na fatia:

$$Y_k = \sigma_i(E_k) \cdot \Omega \cdot Q \cdot N_i \cdot \left(\frac{x_i}{\cos\theta_i} \right) \qquad \text{Equação 10}$$

Onde N_i densidade total do elemento *i*

O número de eventos de espalhamento ocorridos num filme com espessura *t* (Área do pico no espectro RBS) pode ser calculado diretamente pela Equação 10 onde se substitui *x* por *t*:

$$A_0 = \sigma_i(E_0) \cdot \Omega \cdot Q \cdot N_i \cdot \left(\frac{t}{\cos\theta_1} \right) \qquad \text{Equação 11}$$

Essa fórmula permite determinar N_i, sem a introdução do poder de freamento, em geral desconhecido e fonte de considerável incerteza. Conhecidos os parâmetros experimentais Ω, Q e θ_1, pode-se determinar N_i de forma absoluta.

Referências Bibliográficas:

[1] W.K. Chu, J.W. Mayer, and M.A. Nicolet, Backscattering Spectrometry, Academic Press, New York, 1978.

[2] M.H. Tabacniks, Análise de filmes finos por PIXE e RBS, Apostila do curso ministrado no Instituto da Física da USP, 1999.

[3] L.R. Doolittle, Nucl. Instrum. Meth. B9 (1985) 344.

Apêndice C

Método de realimentação de carga para a determinação de C-V a baixa freqüência

A Figura 1 mostra um diagrama simplificado do método de realimentação de carga para a medida de C-V em baixa frequência. A porta do dispositivo MOS se conecta à entrada inversora do amplificador de realimentação (o qual é um integrador) e o pulso de tensão aplica-se ao substrato.

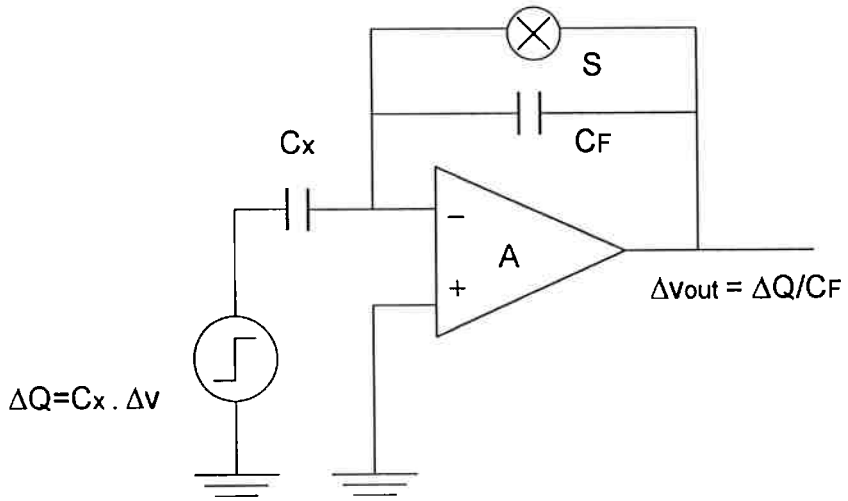


Figura 1 - Esquema básico de medida por realimentação de carga.

Inicialmente, o capacitor de realimentação, C_F, é descarregado pelo fechamento da chave S, o qual está em paralelo com C_F. Quando a medição começa, a chave é aberta, e qualquer carga desde o capacitor à entrada inversora do integrador causará agora uma mudança na saída do integrador como segue:

$$\Delta V_{out} = -Q / C_F \qquad \text{Equação 1}$$

A fonte de tensão é então incrementada por uma pequena quantidade, Δv, o qual causa uma carga a ser transferida a C_x. A carga C_x é proporcional ao cambio de tensão: $dQ=C_x dV$. Esta mesma carga será refletida na saída do integrador. A carga no capacitor de realimentação pode ser determinada medindo a tensão de saída do integrador antes e depois do pulso de tensão na entrada, e fazendo o seguinte cálculo:

$$\Delta Q = -C_F \Delta V_{out} \qquad \text{Equação 2}$$

A capacitância desconhecida, C_x, pode ser calculada a partir da seguinte expressão:

$$C_x = \frac{\Delta Q}{\Delta V} = C_F \frac{\Delta V_{out}}{\Delta V} \qquad \text{Equação 3}$$

Uma estrutura MOS com longo tempo de vida dos portadores minoritários e baixa corrente de fuga, responde variando sua carga como mostrado na Figura 2. Inicialmente o dispositivo está submetido a uma tensão v_1 e esta se incrementa até $v_2 = v_1 + v_s$ onde permanece por um tempo t_p. O ponto t_{z1} é o tempo a partir do qual se abre a chave S.

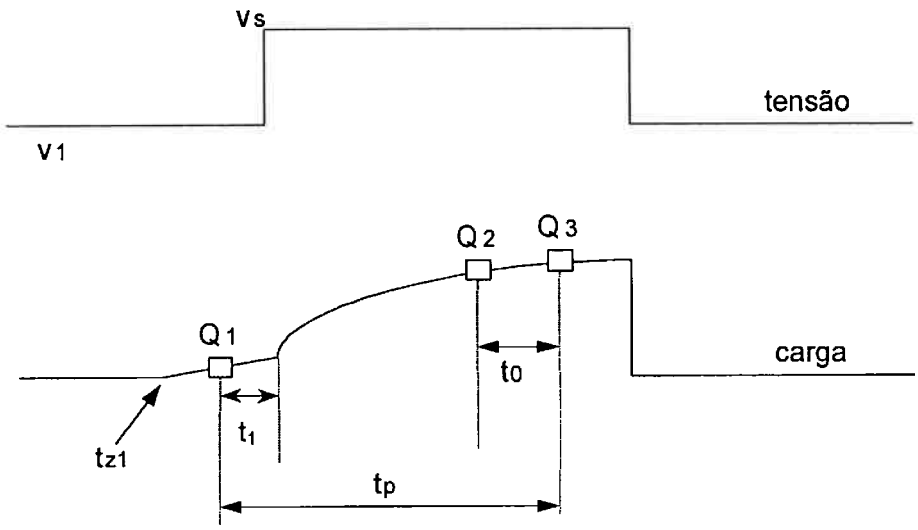


Figura 2 - Curvas de tensão e carga para a medição por realimentação de carga.

A partir de t_{z1} observa-se um incremento da carga Q devido à corrente de fuga do dispositivo. Em um instante de tempo qualquer, antes da aplicação do incremento de tensão v_s, mede-se a carga Q_1. Um tempo t_1 depois, aplica-se o incremento v_s e contando o tempo desde o instante em que se mediu Q_1, mede-se Q_2 para um tempo t_p-t_0. Finalmente mede-se Q_3 no tempo t_p. A capacitância se determina para o valor de tensão v_s, pelas expressões:

$$C_x = \frac{Q_3 - Q_1}{v_s} \qquad Q/t = \frac{Q_3 - Q_2}{t_0}$$

Equação 4

$$C_x(corrigido) = C_x - (Q/t)\frac{t_p}{v_s}$$

A medida da carga Q_2 e Q_3 é utilizado para medir o coeficiente de inclinação da curva da carga. Este coeficiente representa a quantidade de corrente (Q/t) fluindo em C_x durante a porção final da curva, t_0, Q/t representa a corrente de fuga em C_x e/ou do sistema. Com este cálculo pode ser obtido o valor de C_x corrigido, eliminando o efeito da corrente de fuga.

Apêndice D

Equações básicas para a determinação das características elétricas a partir das curvas C-V em alta e baixa frequência

Os diferentes parâmetros elétricos de dispositivos MOS podem ser obtidos correlacionando os resultados das medidas elétricas de C-V em alta e baixa frequência com as predições de modelos teóricos básicos:

a) Tensão de banda plana:

A tensão de banda plana pode ser obtida utilizando os resultados da medida da curva C-V em alta frequência. Nosso primeiro passo é calcular a capacitância de banda plana de acordo com os modelos teóricos básicos por meio da equação mostrada a seguir [1]:

$$C_{fb} = \varepsilon_{ox} \times \varepsilon_o \times \frac{A}{\left(d_{ox} + \frac{\varepsilon_{ox}}{\varepsilon_{si}} \times \sqrt{\frac{KT}{q^2} \times \frac{\varepsilon_{si} \cdot \varepsilon_o}{N}} \right)}$$ Equação 1

Onde:

C_{fb} = Capacitância total do dispositivo para o qual a tensão superficial do silício é igual a zero ($\phi_S = 0$).

e_{ox} = Permissividade dielétrica relativa do SiO_2 (3,9).

e_o = Permissividade dielétrica no vazio (8,854 x 10^{-14} F/cm).

e_{si} = Permissividade dielétrica relativa do silício (11,7).

K = Constante de Boltzmann (8,617 x 10^{-5} ev/K).

q = Constante que indica a carga do elétron (1,6 x 10^{-19} Coulombs).

N = Concentração de dopantes dentro da lâmina de silício.

Utilizando este valor de C_{fb} calculado e com a curva de C-V em alta frequência procuramos a tensão de porta para a qual a capacitância medida tem o valor da capacitância de banda plana calculada. A tensão assim encontrada será a tensão de banda plana (v_{fb}).

b) Densidade de carga efetiva dentro do SiO_2:

É muito importante determinar a densidade de carga dentro do SiO_2, já que esta carga pode originar entre outras coisas a variação do potencial de superfície do silício (ϕ_S), o aumento da tensão de banda plana e a inversão lateral nos capacitores MOS de tipo p [2]. Para o cálculo da carga efetiva dentro do SiO_2 utilizamos os resultados da medida da curva de C-V em alta frequência e a equação apresentada a seguir [3]:

$$N_{eff} = \frac{Cox}{q \times A} \times \left(w_{ms} - v_{fb}\right) \qquad \text{Equação 2}$$

Onde:

N_{eff} = Densidade de carga efetiva dentro do SiO_2.

C_{ox} = Capacitância do SiO_2. Este valor obtém-se da curva experimental de C-V em alta frequência e consiste na capacitância máxima total medida na região de acumulação.

v_{fb} = Tensão de banda plana calculada da forma mencionada anteriormente.

w_{ms} = Diferença de função de trabalho entre o metal e o semicondutor.

Especificamente, a função de trabalho entre o alumínio (metal) e o silício (semicondutor) pode ser obtida mediante a seguinte equação [4]:

$$w_{ms} = -0.6 + \frac{KT}{q} \times \ln\left(\frac{n_i}{N_A}\right)$$ Para tipo p

Equação 3

$$w_{ms} = -0,6 + \frac{KT}{q} \times \ln\left(\frac{N_D}{n_i}\right)$$ Para tipo n

Onde:

w_{ms} = Função de trabalho entre o alumínio e o silício.

T = Temperatura do dispositivo em graus Kelvin.

n_i = Concentração de portadores intrínsecos no silício ($1,45 \times 10^{10}$ cm^{-3}).

N_A = Concentração de aceitadores dentro do silício.

N_D = Concentração de doadores dentro do silício.

c) Resistência Série (R_s):

A resistência série em um dispositivo MOS é um parâmetro elétrico que pode alterar os resultados das medições da curva de C-V em alta frequência, originando sérios erros na extração das características elétricas deduzidas desta curva. O grau de influência destes erros dependerá da tensão aplicada na porta do capacitor e da frequência da medida. Assim para evitar erros na extração dos parâmetros é necessário corrigir a curva experimental medindo o valor da resistência série e logo a incluindo na admitância paralela medida.

A resistência série num capacitor MOS pode ser produzida por quatro diferentes fontes: O contato feito pela ponta de medida na porta do capacitor MOS, o contato feito nas costas da lâmina de silício, a resistência da região quase neutra e da região de depleção da lâmina de silício e a distribuição não uniforme de dopantes na região de silício sob a porta do capacitor.

Para medir a resistência série de um capacitor MOS, polarizamos este dispositivo com uma tensão suficientemente alta, levando-o à região de acumulação forte. Nesta região o circuito equivalente do capacitor MOS consiste na capacitância do SiO_2 em série com R_s. A partir dos valores da capacitância paralela e da condutância paralela medidas podemos obter, então, o valor da resistência série utilizando a equação [5]:

$$R_s = \frac{G_{ma}}{G_{ma}{}^2 + \omega^2 \cdot C_{ma}{}^2}$$ Equação 4

Onde:

R_s = Resistência série do dispositivo MOS.

G_{ma} = Condutância paralela medida.

C_{ma} = Capacitância paralela medida.

w = Frequência de medida.

O modelo utilizado para a determinação desta resistência série é mostrado na Figura 1:

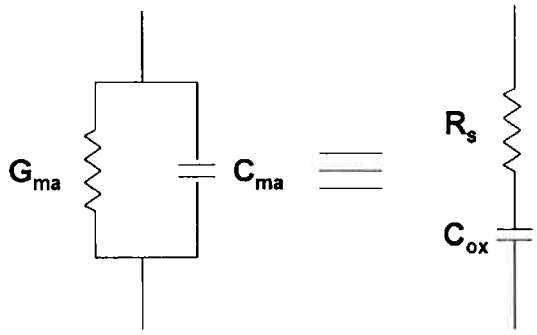


Figura 1 - Modelo básico para o cálculo da resistência série.

Onde:

C_{ox} = Capacitância do óxido.

Conhecendo a resistência série do respectivo capacitor MOS, podemos calcular agora a capacitância e a condutância corrigida para cada ponto de tensão de porta utilizando a seguinte equação [6]:

$$C_c = \frac{\left(G_{ma}{}^2 + \omega^2 \cdot C_{ma}{}^2\right) \times C_{ma}}{a^2 + \omega^2 \cdot C_{ma}{}^2}$$

Equação 5

$$G_C = \frac{(G_{ma}{}^2 + \omega^2 \cdot C_{ma}{}^2) \times a}{a^2 + \omega^2 \cdot C_{ma}{}^2}$$

Onde:

a = $G_{ma} - (G_{ma}^2 + w^2.C_{ma}^2) \times R_s$

C_c = Capacitância corrigida considerando o efeito da resistência série.

G_c = Condutância corrigida considerando o efeito da resistência série.

d) Permissividade dielétrica do SiO_2:

A permissividade é uma medida da polarização do dielétrico dentro de um campo elétrico. Um incremento na polaridade do material (devido, por exemplo, à incorporação do nitrogênio ou hidrogênio na estrutura do filme) incrementa a permissividade do material. Também, um decremento da densidade do filme causa uma diminuição na permissividade assumindo que a qualidade do material permanece constante.

O valor da capacitância corrigida na região de acumulação forte calculada a partir da equação mostrada acima corresponde à capacitância do SiO_2 de porta de nosso dispositivo. Como é sabido, esta capacitância devida ao SiO_2 está relacionada com a permissividade dielétrica da seguinte forma:

$$\varepsilon_{ox} = \frac{1}{\varepsilon_o} \times \frac{C_c \cdot d_{ox}}{A} \qquad \text{Equação 6}$$

Desta maneira, podemos calcular a permissividade dielétrica de nosso material conhecendo simplesmente a capacitância do dispositivo na região de acumulação e conhecendo a espessura do filme com precisão.

e) Armadilhas na interface Si/SiO_2 (D_{it}):

As armadilhas de interface são defeitos localizados na interface Si/SiO_2, cada um dos quais origina um ou mais níveis de energia dentro da banda proibida do semicondutor. Estes defeitos podem trocar carga com o volume da lâmina de silício. Especificamente, eles podem interagir com a banda de condução do silício capturando ou emitindo elétrons e com a banda de valência capturando ou emitindo lacunas.

Para o cálculo dos estados de interface utilizamos os resultados das medidas das curvas de C-V em alta e baixa frequência. De acordo com o modelo desenvolvido por Nicollian [7], a densidade de estados na interface Si/SiO_2 é dado por:

$$D_{it} = \frac{1}{q \times A} \times \left(\frac{1}{C_{lf}} - \frac{1}{C_{ox}} \right)^{-1} - \left(\frac{1}{C_{hf}} - \frac{1}{C_{ox}} \right)^{-1}$$ Equação 7

Onde:

D_{it} = Armadilhas na interface Si/SiO_2.

C_{lf} = Capacitância medida em baixa frequência.

C_{hf} = Capacitância medida em alta frequência.

C_{ox} = Capacitância do SiO_2.

A densidade de armadilhas na interface é diagramado geralmente em função da energia $E = E_f - E_{is}$ que pode ser obtido das seguintes equações:

$$[\psi_s - \psi_0] = \int_{V_{G0}}^{V_G} \left[1 - \frac{C_{lf}(V_G)}{C_{ox}} \right] dV_G$$ Equação 8

$$\psi_s - \phi_B \rightarrow E_f - E_{is}$$

Onde:

$$\phi_B = \left(\frac{k \cdot T}{q} \right) \cdot \ln\left(\frac{N_A}{n_i} \right)$$ Equação 9

E_{is} = Nível de Energia no meio da banda proibida na interface Si/SiO_2.

Para determinar ψ_s utiliza-se a Equação 8 quando $V_G = V_{fb}$. Justamente nesse ponto $\psi_s \cong 0$ e, portanto $\psi_s - \psi_0 \cong -\psi_0$. Este valor é então subtraído a todos os valores $(\psi_s - \psi_0)$:

$$\psi_s = [\psi_s - \psi_0] - [\psi_s - \psi_0](V_G = V_{fb})$$ Equação 10

f) Determinação da carga móvel dentro do SiO_2 (Método *Bias-Temperature*):

As cargas móveis no óxido, se presentes em grandes quantidades, podem afetar significativamente as características elétricas dos dispositivos MOS, como por exemplo, produzir variações da tensão de limiar de um MOSFET com o tempo, variações temporais do potencial de superfície, alterar a tensão de ruptura de avalancha de uma junção p-n, etc. Estas cargas móveis geralmente são causadas pela presença de átomos de metais alcalinos tais como sódio ou potássio. Este tipo de carga está localizado muitas vezes na interface metal/SiO_2, por onde ele ingressa ao óxido, ou na interface Si/SiO_2, a onde se termina deslocando após ter aplicado um campo. Estas cargas são geralmente positivas.

Para a determinação da carga móvel, utiliza-se o fato de que esta carga tende a se deslocar ante a aplicação de um campo superior a 10^5 V/cm a uma temperatura relativamente alta (150 °C).

Os passos que devem de ser realizados para a determinação do valor da carga móvel dentro do SiO_2 são apresentados a continuação:

- Aplicamos à porta do dispositivo MOS uma tensão negativa o suficiente como para levar ao capacitor a acumulação. Incrementa-se a temperatura a 170 °C durante 10 min (tempo suficiente para o deslocamento de cargas à interface metal/SiO_2). A continuação se esfria a amostra mantendo a polarização aplicada e chegado à temperatura ambiente se realiza a medida C-V a alta temperatura. A nova curva medida corresponderá ao caso em que todas as cargas móveis se encontram perto da fronteira metal/SiO_2, ou seja, afetando desprezivelmente no valor da tensão de banda plana.

- Aplicamos agora à porta do dispositivo MOS uma tensão positiva o suficiente como para levar ao capacitor a inversão forte. Novamente, incrementa-se a temperatura a 170 °C durante 10 min (tempo suficiente para o deslocamento de cargas à interface Si/SiO_2). A continuação se esfria a amostra mantendo a polarização aplicada e chegado à temperatura ambiente se realiza a medida C-V a alta temperatura. A nova curva medida corresponderá ao caso em que todas as cargas móveis se encontram perto da fronteira Si/SiO_2, ou seja, incorporando o maior aporte delas ao valor da tensão de banda plana.

– Determinando-se a diferença entre os dois valores de V_{fb} obtidos, pode ser calculada a densidade de cargas móveis no dielétrico a partir da seguinte equação:

$$Q_i = \Delta V_{fb} \cdot C_{ox}$$
$$N_{ox} = \frac{Q_i}{q \cdot A}$$

Equação 11

Esta técnica permite determinar a presença de cargas móveis cuja densidade é superior a 10^{10} cm^{-2}. Geralmente para o controle tecnológico esta cota é suficiente, e esta constitui a técnica mais utilizada.

Referências Bibliográficas:

[1] E.H. Nicollian and J.R. Brews, in "MOS Physics and Technology", Wiley-Interscience Publication, New York, 83 (1982).

[2] E.H. Nicollian and J.R. Brews, in "MOS Physics and Technology", Wiley-Interscience Publication, New York, 150 (1982).

[3] E.H. Nicollian and J.R. Brews, in "MOS Physics and Technology", Wiley-Interscience Publication, New York, 426 (1982).

[4] E.H. Nicollian and J.R. Brews, in "MOS Physics and Technology", Wiley-Interscience Publication, New York, 467 (1982).

[5] E.H. Nicollian and J.R. Brews, in "MOS Physics and Technology", Wiley-Interscience Publication, New York, 223 (1982).

[6] E.H. Nicollian and J.R. Brews, in "MOS Physics and Technology", Wiley-Interscience Publication, New York, 224 (1982).

[7] E.H. Nicollian and J.R. Brews, in "MOS Physics and Technology", Wiley-Interscience Publication, New York, 332 (1982).

Apêndice E

Guias ARROW

A palavra ARROW provém da frase *Anti Resonant Reflecting Optical Waveguide* e refere-se a um guia de onda no qual, ao menos em uma das direções, o guiamento de luz se produz por uma reflexão anti-ressonante, isto é, existe uma estrutura de multicamada depositada sobre o substrato de forma que, para diferentes condições de ângulo de incidência (próximas a 90°) e de comprimentos de onda, se produz interferência construtiva no feixe refletido [1,2,3]. Nestas condições, o coeficiente de reflexão sobre estas camadas atinge um valor próximo à unidade para o comprimento de onda onde as camadas sobre o substrato verificam a condição de quarto de onda, e pode considerar-se que a luz está praticamente guiada. Em conseqüência, as condições necessárias para atingir a refletância máxima, e então, as condições de quase guiado estarão dadas pelas características da estrutura de multicamada.

Existem diferentes formas de fazer a estrutura multicamada apresentar a reflexão anti-ressonante. Dependendo desta estrutura então os guias ARROW podem se subdividir em diferentes tipos. Entre os mais conhecidos nós podemos mencionar os guias ARROW-A e os guias ARROW-B.

A Figura 1 esquematiza uma estrutura ARROW-A plana típica [4]. Neste diagrama a luz fica guiada no núcleo por reflexão total na interface núcleo - meio exterior e por reflexão anti-ressonante na outra interface. Portanto, o meio exterior tem que ter menor índice de refração que o núcleo enquanto que a estrutura multicamada situada entre o núcleo e o substrato tem que verificar a condição de alta refletância para o comprimento de onda de trabalho. A estrutura anti-ressonante está formada por duas camadas, uma de índice de refração muito maior que o núcleo (em torno de 2), habitualmente chamada de camada ARROW, e outra sobre o substrato de índice de

refração similar ao do núcleo conhecido como revestimento do substrato. Tanto a camada ARROW como o revestimento do substrato têm espessuras que para o comprimento de onda de trabalho atuam como lâminas de quarto de onda, produzindo-se sobre elas a reflexão anti-ressonante [4].

Esta condição de quarto de onda para cada uma das camadas da estrutura anti-ressonante é cumprida se a seguinte equação é satisfeita [5]:

$$d.\sqrt{n_i - n_{eff}^{\ 2}} = (2l+1)\cdot\frac{\lambda}{4} \qquad \text{Equação 1}$$

Onde:

d = Espessura da camada

n_{eff} = n_n senθ

n = Índice de refração da camada de quarto de onda

l = Número inteiro

Pode ser notado que a condição de alta refletância verifica-se também para as condições de 3λ/4, 5λ/4, etc.

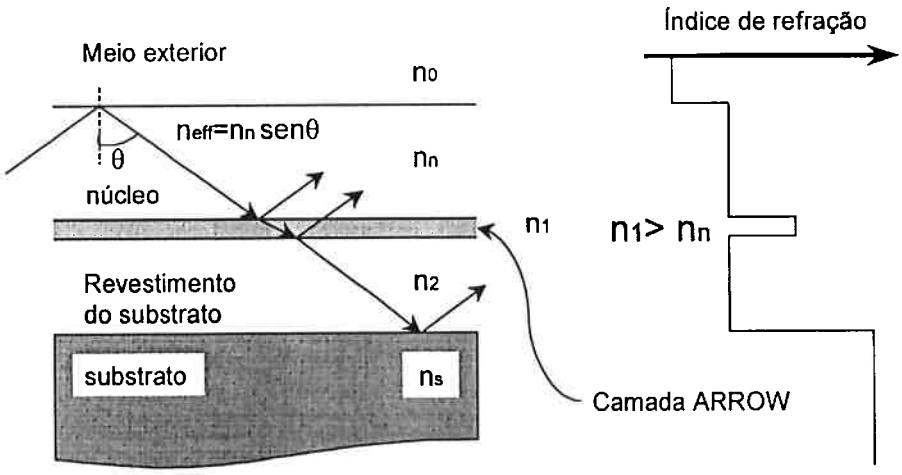


Figura 1 - Diagrama esquemático de uma estrutura ARROW-A.

Uma característica importante da estrutura ARROW-A plana é a dependência da sua atenuação com o comprimento de onda. Ao fabricar a estrutura anti-ressonante, o projeto é feito para um determinado comprimento de onda para o qual as perdas são mínimas, assim as camadas ARROW e revestimento do substrato verificam a condição de quarto de onda para esse comprimento de onda. Ao aumentar ou diminuir o comprimento de onda da luz guiada, as camadas deixam de ser lâminas

de quarto de onda e a atenuação dos guias tende a aumentar devido a que as reflexões já não interferem construtivamente, e a luz se radia e se absorve no substrato. As perdas da estrutura são máximas nos casos em que o comprimento de onda de excitação seja tal que as camadas se comportem como lâminas de meia onda. Nesse caso não existe reflexão anti-ressonante e as perdas por radiação são muito elevadas [6]. Outra característica também importante é que devido ao fenômeno de interferência anti-ressonante que acontece nestas estruturas, estes guias são fortemente dependentes da polarização do feixe incidente. Assim, os modos TE e os modos TM não se comportarão da mesma forma.

Outro tipo de estrutura ARROW é conhecida como ARROW-B [7]. O diagrama esquemático desta estrutura é mostrado na Figura 2.

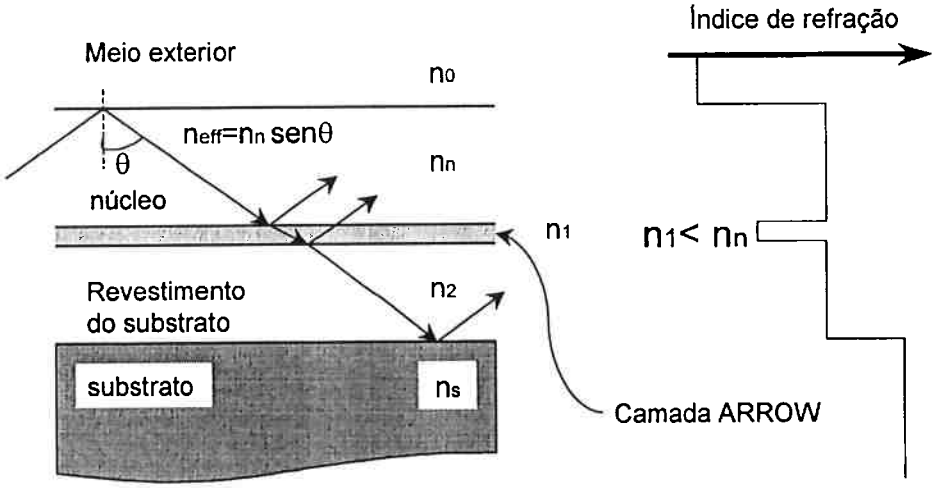


Figura 2 - Diagrama esquemático de uma estrutura ARROW-B

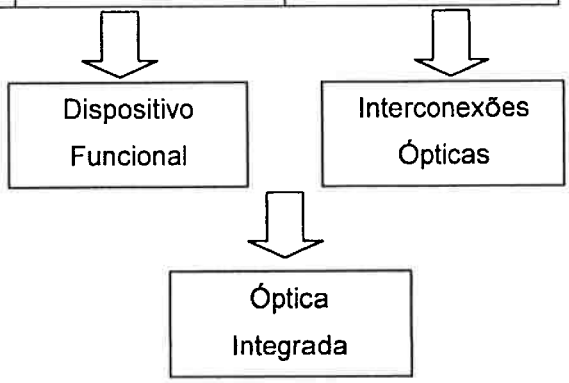
A principal diferença com relação ao guia ARROW-A é que a estrutura anti-ressonante do guia ARROW-B possui uma camada ARROW com um índice de refração menor ao do núcleo [8]. Se a camada ARROW é suficientemente espessa, uma reflexão interna total ocorre na interface entre o núcleo e esta camada e assim esta estrutura se comportaria como um guia TIR convencional. Porém a camada ARROW é projetada para ser fina de tal modo que o campo evanescente atinja a camada de revestimento do substrato. Se a segunda camada (camada de revestimento do substrato) satisfaz a condição de quarto de onda então a reflexão é um tipo de reflexão de interferência anti-ressonante. Modos altos são filtrados devido à baixa refletividade e a propagação de um só modo pode ser alcançada nesta estrutura.

Por outro lado, dado que a reflexão interna total na primeira interface entre o núcleo e a camada ARROW domina praticamente a reflexão da estrutura, a refletividade nos guias ARROW-B é menos dependente da polarização que nos guias ARROW convencionais.

Finalmente podemos mencionar que os guias ARROW-A seriam vantajosos na construção de alguns dispositivos funcionais tais como polarizadores a base de guias de onda ou de-multiplexadores de comprimentos de onda. Por outro lado os guias ARROW-B seriam adequados para aplicações onde a insensibilidade à polarização seja essencial, como por exemplo em interconexões ópticas. Estes guias ARROW serão mais utilizados em óptica integrada na medida em que se melhore e integre estes dois tipos de estruturas [7]. Como resumo a Tabela 1 apresenta as características de cada uma das estruturas.

Tabela 1 - Características de uma guia convencional, ARROW-A e ARROW-B [7].

	Guia Convencional	**ARROW-A**	**ARROW-B**
Perdas	baixas	baixas	Baixas
Espessura da camada de revestimento do substrato	Espesso > 4 μm	Fino ~ 2μm	Fino ~ 2μm
Controle preciso do índice de refração	Necessário	Não necessário	Não necessário
		Fácil fabricação	
Confinamento da luz	pequeno	alto	alto
Dependência da polarização	Não dependente	dependente	Não dependente
Largura da banda espectral (em comprimento de onda) de baixa perda	largo	Largo (altas perdas a um determinado λ)	Largo



Cabe destacar que a diferença do índice de refração entre o núcleo e a camada ARROW necessária para a obtenção de uma estrutura com baixas atenuações é menor em um guia ARROW-B que em um guia ARROW-A. Por exemplo, para obter perdas teóricas da ordem 0,08 dB/cm (obtido através da simulação com um programa específico para guias ARROW) em um guia ARROW-A seria necessário um núcleo com índice de refração de 1,46 e uma camada ARROW com índice de refração de 2 (diferença = 0,54). Esta mesma atenuação pode ser conseguida numa estrutura ARROW-B com um núcleo com índice de refração de 1,63 e com uma camada ARROW de 1,46 (diferença = 0,17).

Referências Bibliográficas:

[1] Y. Kokubun, T. Baba, T. Sakaki, K. Iga, Electron. Lett. 22 (1986) 892.

[2] T.L. Koch, E.G. Burkhardt, F.G. Storz, T.J. Bridges and T. Sizer, IEEE J. Quantum Electron. QE-23 (1987) 889.

[3] T. Baba, Y. Kokubun, T. Sakaki and K. Iga, J. Lightwave Technol. 6 (1988) 1440.

[4] M.A. Duguay, Y. Kokubun, T.L. Koch, L. Pfeiffer, Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 13.

[5] "Estudio teórico y desarrollo experimental de guías de onda ópticas em tecnología de silício: aplicación al diseño de sensores optoquímicos", I. Garcés, tese de doutorado apresentado na Universidad de Zaragoza, Zaragoza, Espanha, 1996.

[6] I. Garcés, F. Villuendas, J. Vallés, C. Dominguez, M. Moreno, J. Ligthwave Technol. 14 (1996) 798.

[7] T. Baba and Y. Kokubun, IEEE Photon. Technol. Lett. 1 (1989) 232.

[8] T. Baba and Y. Kokubun, IEEE J. Quantum Electron. 28 (1992) 1689.