

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Preâmbulo

A ferramenta fundamental da técnica planar, que é a base da tecnologia dos dispositivos integrados monolíticos, é o processo de formação de óxidos nos substratos de silício. Em 1957, Frosch e Derick¹ propuseram que o dióxido de silício teria inúmeras vantagens como elemento que funcionasse como barreira contra a penetração de impurezas no silício. Além desta propriedade de servir como máscara seletiva nas difusões de boro, fósforo ou outras impurezas no silício, o óxido teria a função de isolar o dispositivo do meio ambiente e seria um elemento passivador da superfície². Isto equivale a dizer que os dispositivos passivados ficam imunes à degradação por contaminação química.

Os óxidos na tecnologia dos dispositivos de silício têm sido usados como meio de mascaramento seletivo nas difusões de impurezas doadoras ou aceitadoras, a altas temperaturas, nas várias etapas da fabricação de circuitos integrados, como esquematiza a Fig. 1. Além de fornecer isolamento elétrico, proteção e passivação das superfícies, os óxidos são usados na fabricação de dispositivos, quer ativos ou não, com estruturas MOS (Metal-Óxido-Semicondutor), como mostram as Figs. 2a e 2b.

Estão em uso vários processos de obtenção de camadas de óxido sobre substratos de silício. Esses processos podem ser separados em dois grupos: o dos óxidos depositados - que podem ser obtidos por deposição em vácuo ou por deposição a partir da fase de vapor - e o dos óxidos térmicos, os mais importantes, em que uma camada de dióxido de silício cresce sobre o substrato às custas de silício do próprio cristal, com a intervenção de um agente oxidante em altas temperaturas. Além destes, a tecnologia dos circuitos integrados utiliza um método de obtenção de camadas de óxido por anodização.

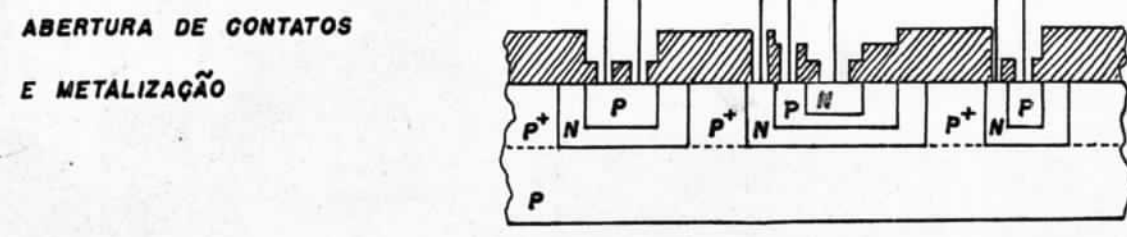
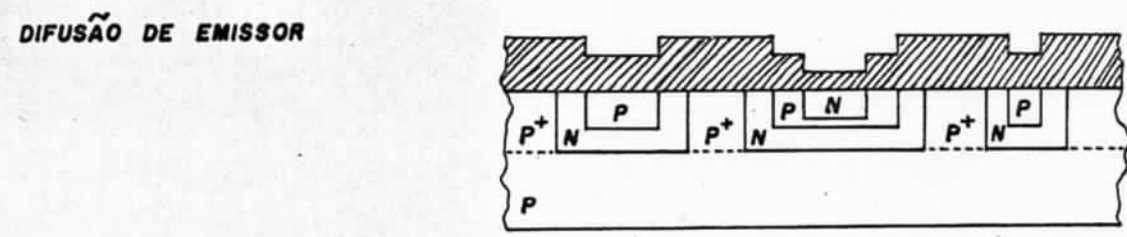
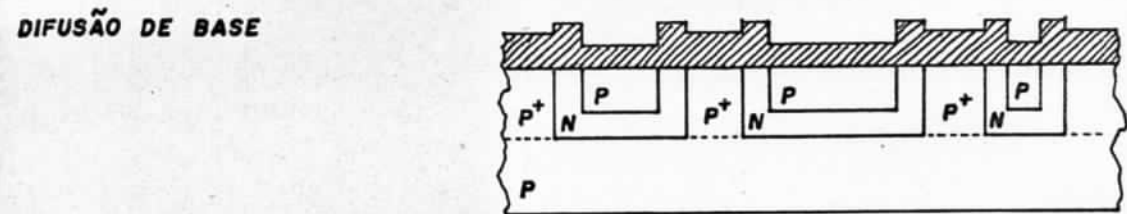
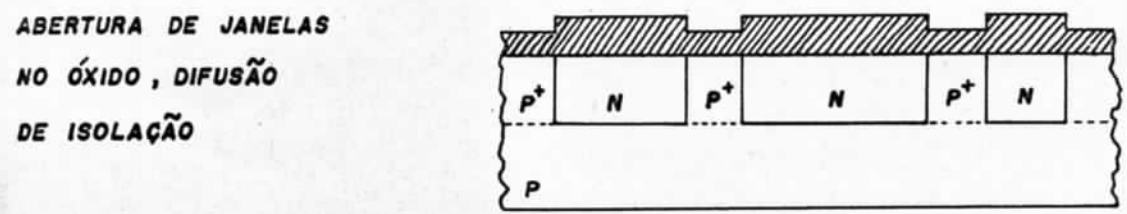
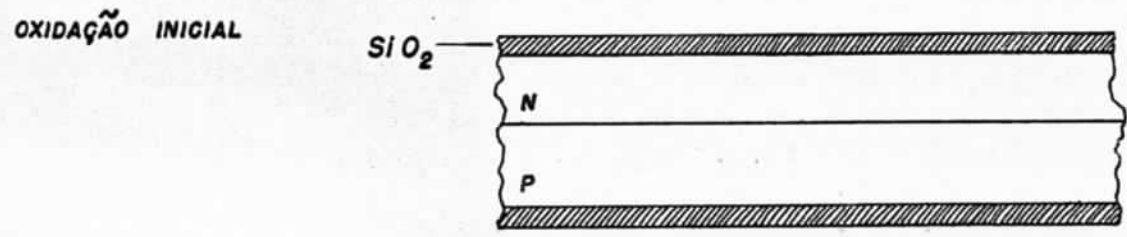
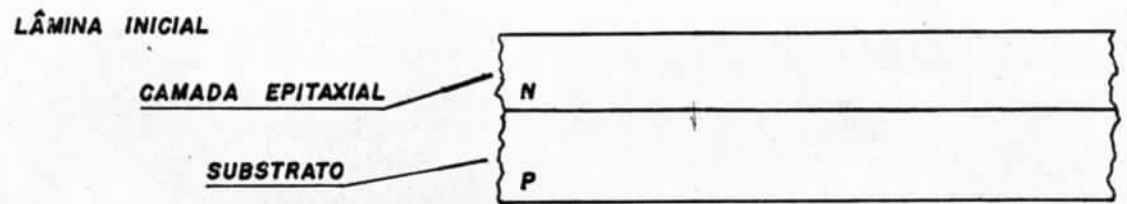


Fig. 1 - Processo planar de duas difusões com isolamento epitaxial-difundida.

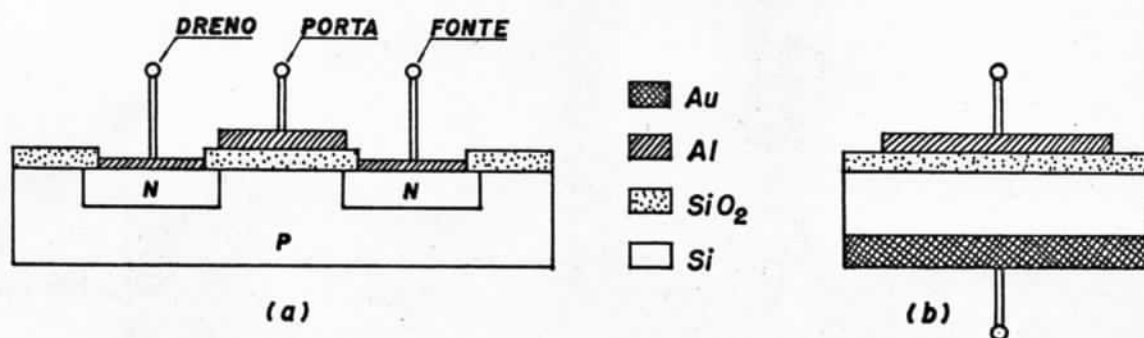


Fig. 2 - a) Corte esquemático de um dispositivo ativo utilizando óxido em sua fabricação - transistor MOS.
b) Capacitor MOS.

1.2 - Óxidos térmicos

Óxidos térmicos são os formados em reações termicamente ativadas do silício com oxigênio, vapor de água ou uma mistura dos dois. Três são os métodos principais de oxidação térmica, cujos processos são semelhantes, diferindo de um para outro no que diz respeito ao oxidante usado.

1.2.1 - Oxidação a vapor à pressão atmosférica

Este método de oxidação é normalmente realizado em fornos de alta temperatura, na faixa de 800 a 1200 °C. Os fornos são do tipo usado para difusão de impurezas em substratos de silício. São, em geral, de aquecimento resistivo, com três zonas de temperatura, controlados com precisão melhor que ± 1 °C. A razão desse controle fino é que a taxa de crescimento do óxido é fortemente dependente da temperatura. A câmara de reação é um tubo cilíndrico de quartzo. O forno é provido de um sistema de alimentação controlada de oxigênio e nitrogênio de alta pureza e de um recipiente para aquecimento de água deionizada de alta pureza, que irá fornecer o vapor para a oxidação. O arranjo é o que se mostra na Fig. 3. Uma descrição mais detalhada deste processo, que constitui a parte principal deste trabalho, será vista em 1.5.

1.2.2 - Oxidação a vapor à altas pressões

Uma variante do método descrito é a oxidação a va-

por em altas pressões, onde o agente oxidante é a água e o aparato para oxidação é outro.

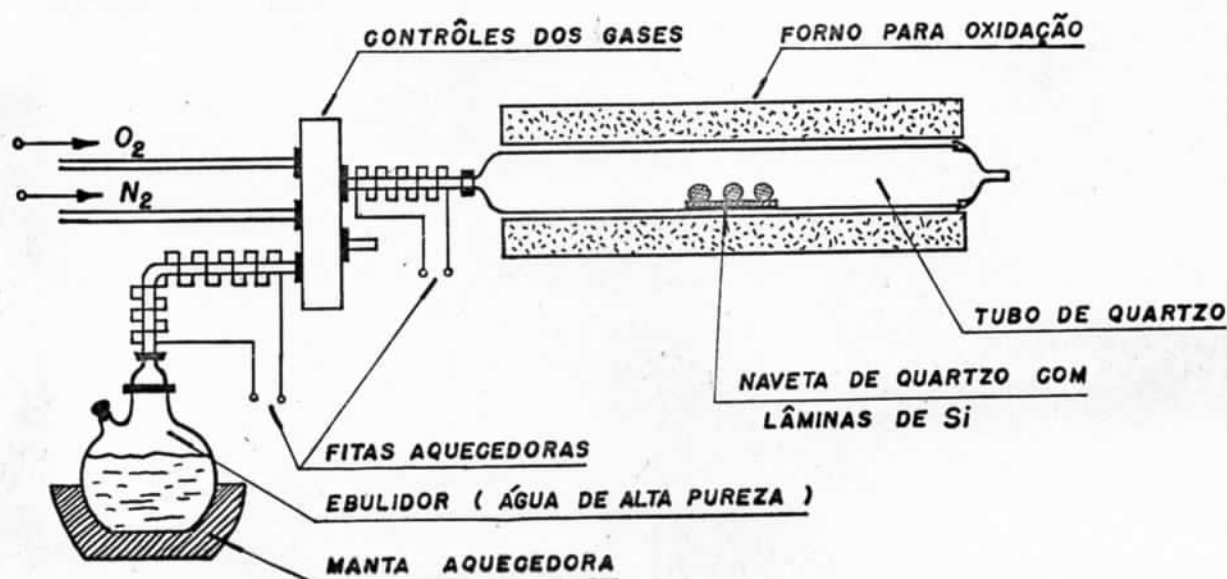


Fig. 3 - Arranjo para oxidação do silício com vapor de água.

A oxidação é feita em recipientes metálicos, geralmente de aço inoxidável com revestimento interno de ouro, para evitar a oxidação do aço pela água a altas pressões e temperaturas. Nesses recipientes são hermêticamente selados o silício a ser oxidado e uma quantidade de água de alta pureza. O recipiente é aquecido até a temperatura de oxidação, ao mesmo tempo que a pressão interna sobe a dezenas e até centenas de atmosferas. O valor da pressão é calculado a partir do volume interno do recipiente e da temperatura. Ligenza³ verificou que, com pressões moderadas, o crescimento da película de óxido é linear com o tempo (Fig. 4) e diretamente proporcional à pressão do vapor. Para pressões elevadas, verifica-se que não há formação de óxido na superfície do silício. Pelo contrário, há uma dissolução do óxido na atmosfera supersaturada de vapor e, em seguida, ataque da superfície do silício. A tabela 1 mostra as temperaturas e pressões acima das quais ocorre esse ataque.

As características dos óxidos crescidos a vapor em altas pressões são semelhantes às dos outros óxidos térmicos, devendo-se notar que a densidade e o índice de refração têm valores ligeiramente superiores, ou seja $2,32 \text{ g cm}^{-3}$ e $1,475$ respectivamente²⁸.

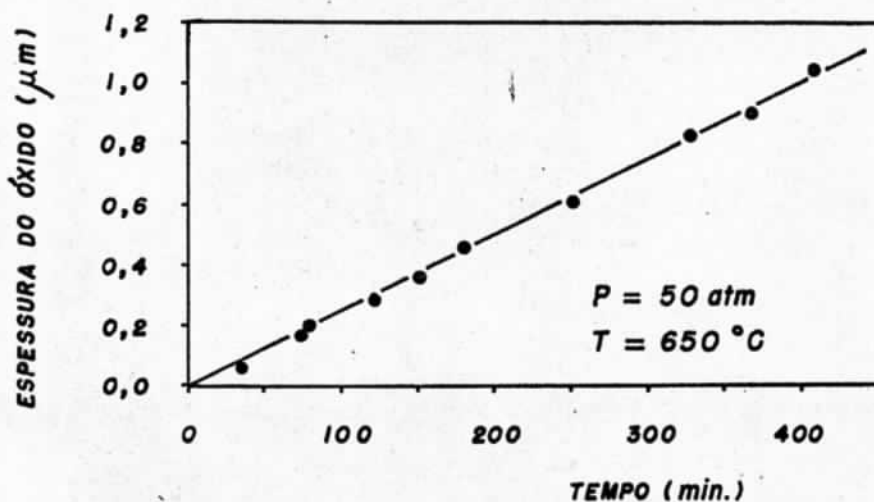


Fig. 4 - Crescimento de dióxido de silício em atmosfera de vapor a alta pressão (Ref. 3).

TABELA 1 - Temperaturas e pressões acima das quais há ataque do silício (Ref. 3).

T (°C)	P (atm)
500	500 ± 50
575	500 ± 50
650	400 ± 50
750	200 ± 50
850	150 ± 50

1.2.3 - Oxidação com oxigênio sêco

O método e o arranjo para oxidação do silício com oxigênio sêco é semelhante ao de oxidação com vapor de água. Utilizam-se fornos com atmosfera controlada, na faixa de temperatura de 800 a 1200 °C, como ilustra a Fig. 5.

O agente oxidante, no caso, é o oxigênio. Jorgensen⁴ mostrou que a reação de oxidação é feita por meio da difusão do oxigênio através do óxido crescido e a reação se dá na interface Si-SiO₂. A molécula de oxigênio seria inicialmente adsorvida na interface gás-óxido e, em seguida, se dissociaria em uma molécula negativamente carregada e uma lacuna, segundo o equilíbrio dinâmico:

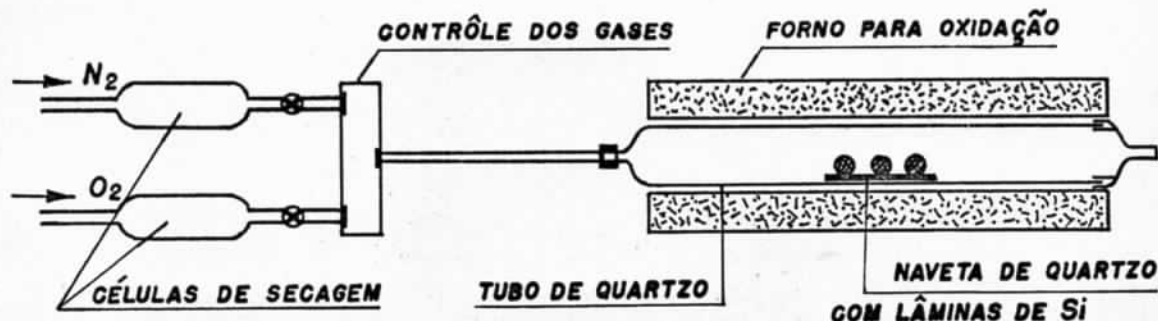
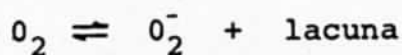


Fig. 5 - Arranjo para oxidação do silício com oxigênio seco.

Ambos se movem através do óxido em direção ao silício; a lacuna mais rapidamente, pela sua maior mobilidade. Há então a formação de um campo elétrico que ajuda a difusão da molécula negativamente carregada. A corrente líquida, através da película de óxido será, entretanto, igual a zero. A Fig. 6 mostra os resultados de oxidações feitas com campo elétrico aplicado ao substrato na mesma direção do crescimento do óxido. Ora o campo é aplicado num sentido, ora noutro. As mesmas oxidações são feitas na ausência de campo, em uma terceira fase do experimento.

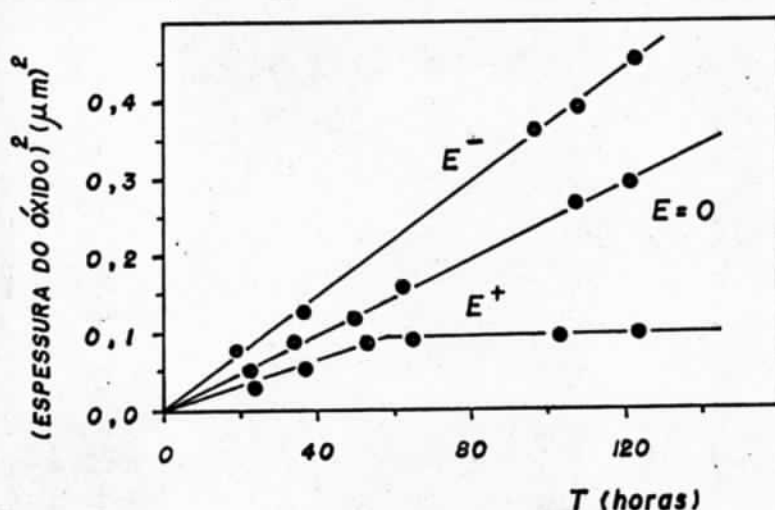


Fig. 6 - O efeito de um campo elétrico externo, aplicado ao substrato durante o crescimento de óxido em atmosfera de oxigênio seco (Ref.4).

P_{O_2} = 760 mm Hg
 T = 850 °C
 E = 10^4 V/cm

O sinal E^- diz respeito ao campo que aumenta a velocidade de crescimento do óxido e tem o sentido da superfície para o interior do substrato. O campo que retarda o crescimento tem o sentido do interior do substrato para a superfície e está designado por E^+ . Os resultados de Jorgensen sugerem que a espécie que se difunde seja oxigênio ionizado. Experimentos similares, realizados recentemente por Laverty & Ryan⁵³, segundo proposição de Raleigh⁸², mostram entretanto que a oxidação se processa predominantemente pela difusão de oxigênio molecular não ionizado. Os resultados destes últimos não excluem, porém, a presença de oxigênio iônico.

Os óxidos obtidos termicamente com oxigênio seco, quando processados com alto grau de limpeza, apresentam boas características para aplicações especiais, como por exemplo na tecnologia dos transistores MOS. As características de ataques químicos por decapantes, índices de refração e outras, são semelhantes às dos demais óxidos térmicos²⁸.

1.2.4 - Oxidação com oxigênio úmido

A oxidação com oxigênio úmido é um método que usa uma mistura de oxigênio e vapor de água como meio oxidante. O oxigênio é borbulhado através de água de alta pureza, aquecida a uma temperatura situada entre ambiente e 95 °C. A quantidade de água disponível na câmara de reação é determinada pelo fluxo de oxigênio e pela temperatura da água. Essa quantidade de água é uma variável muito importante na taxa de oxidação.

A diferença mais notável em relação aos processos vistos anteriormente é que, na oxidação com oxigênio úmido, a concentração dos dois agentes oxidantes é facilmente variável. Na técnica de oxidação a vapor em tubo aberto, a espécie oxidante é a água (grupos hidroxila), a pressão parcial de aproximadamente uma atmosfera. No caso de oxigênio seco, o agente oxidante é oxigênio e sua pressão parcial é aproximadamente uma atmosfera. Na oxidação com oxigênio úmido, o oxidante é uma mistura de água e oxigênio cujas proporções o experimentador pode variar. Em princípio, é possível variar a taxa de oxidação de 100% oxigênio para a de 100% vapor. Acredita-se, e com muita possibilidade de ter ra-

zão, que há dois processos paralelos de oxidação, independentes, cada um com sua taxa, e que estas são aditivas. Os óxidos obtidos com esta técnica apresentam qualidades muito boas, servindo tanto para aplicação em dispositivos bipolares como em unipolares. Deal⁵ mostrou a excelência dos óxidos produzidos por esse método, preferindo-os aos outros óxidos térmicos pelas suas qualidades. Entretanto, hoje utiliza-se mais comumente para a tecnologia bipolar os óxidos crescidos a vapor, cujos processos são mais rápidos, altamente controláveis e reproduzíveis e que além disso apresentam boas características para a tecnologia dos bipolares.

1.3 - Oxidação anódica

Constitui o conjunto de processos em que a oxidação da superfície do silício, montado como um eletrodo, é feita em meios líquidos^{6,74-76} ou gasosos⁷ por transporte de íons móveis induzidos por campo elétrico. Em eletrólitos líquidos, a oxidação do eletrodo recebe o nome de anodização eletrolítica e em plasmas gasosos o nome que se dá é anodização gasosa.

Devido à grande afinidade do silício pelo oxigênio, a superfície do material, mesmo à temperatura ambiente, se apresenta coberta por uma camada de dióxido de silício da ordem de algumas dezenas de angstroms, o que impede o contato entre os reagentes, não permitindo o espessamento da camada em baixas temperaturas. Vê-se que, para que haja continuidade do crescimento da camada, é necessário haver transporte das espécies reagentes através da película já formada. Esse transporte pode se dar por migração ou por difusão.

O crescimento de camadas de óxido por processos anódicos depende de campos eletrostáticos através do óxido, que assegura a migração dos íons. Benjamini *et al.*, Grove⁸ mostraram que a espécie móvel é o silício. Isto equivale a dizer que o crescimento dos óxidos anódicos é "de fora para dentro", como se estivéssemos empilhando camadas, em contraste com os óxidos térmicos em que o oxidante atravessa a camada de SiO₂ para acrescentar uma nova monocamada de óxido na interface SiO₂-Si, ou seja um crescimento "de dentro para fora".

No caso dos óxidos anódicos, têm-se átomos de silício deslocando-se de suas posições na rede, nas proximidades da interface $\text{SiO}_2\text{-Si}$ para, atravessando o óxido já crescido, alcançar a interface $\text{SiO}_2\text{-Eletrólito}$ e aí se dar a reação.

Esse processo tem algumas aplicações na microeletrônica, mas devido às dificuldades de reprodutibilidade e obtenção de camadas espessas não é muito usado. Exemplificando, as necessidades de altos campos nos eletrólitos ou nos plasmas gasosos dão frequentemente margem à ruptura elétrica no óxido, produzindo pequenos orifícios ou poros (pinholes), que comprometem seriamente as qualidades de mascaramento e isolação elétrica. Aliadas às desvantagens de limitação na espessura conseguida, está a inclusão de impurezas no óxido, provenientes do eletrólito. Por essas razões estes óxidos não são usados para mascaramento seletivo durante difusões, podem entretanto, pelo fato de serem obtidos em temperaturas baixas, servir como camadas de passivação em dispositivos. Esses óxidos têm densidades menores que os térmicos e os depositados, e são bastante porosos. Conseqüentemente, a taxa com que são atacados pelos decapantes convencionais é maior. Quanto as outras propriedades elétricas e óticas, os óxidos anódicos têm características semelhantes a dos óxidos térmicos²⁸.

1.4 - Óxidos depositados

São os formados por processos em que o substrato de silício não participa da reação que forma o óxido. O substrato tem a única função de servir de base para a deposição da película que pode ser: dióxido de silício, monóxido de silício, óxido de titânio e também outros materiais como o nitreto de silício⁸⁰, de excelentes características de mascaramento e isolação elétrica.

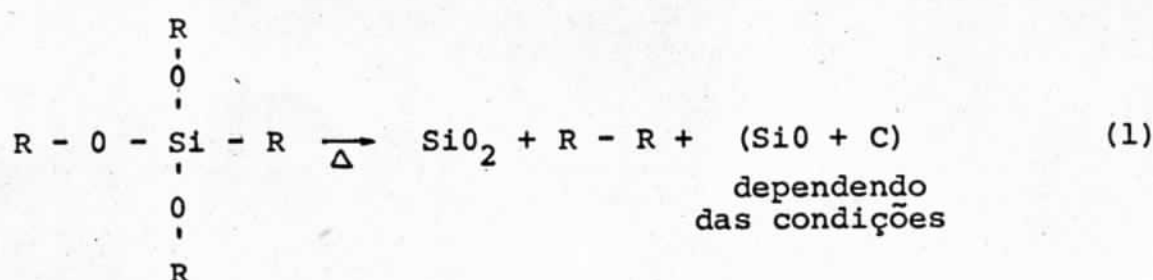
Esses métodos de deposição aplicam-se igualmente a substratos de outros materiais que não o silício, como por exemplo, germânio⁹, arseneto de gálio, fosfeto de índio e outros.

Os métodos de deposição mais usados na tecnologia dos microcircuitos são: decomposição pirolítica, oxidação por dióxido de carbono⁷², deposição em vácuo, deposição por espalhamento

reativo (reactive sputtering) e deposição por transporte químico⁷³.

1.4.1 - Óxidos pirolíticos

Esses métodos são os que permitem preparar camadas de óxido por decomposição térmica de compostos orgânicos^{9,13} que têm a ligação Si-O e que, a temperaturas convenientes, se decompõem em SiO₂ e hidrocarbonetos, segundo a fórmula geral:



onde R representa um radical orgânico.

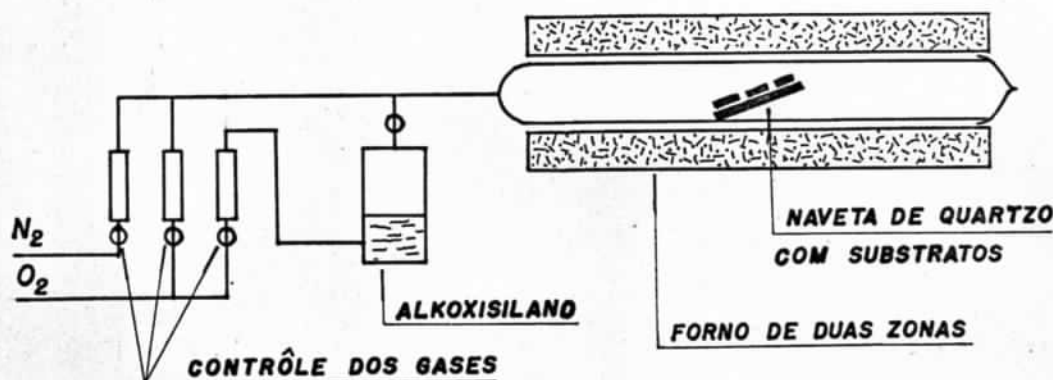


Fig. 7 - Arranjo para deposição pirolítica de SiO₂.

Os compostos orgânicos mais usados são os alcoxisilanos, sendo importantes dentre eles o etiltriétoxisilano, de fórmula C₂ H₅ Si (O C₂ H₅)₃ que decompõe na faixa de 650 a 750 °C e o tetraétoxisilano, Si (O C₂ H₅)₄ conhecido por TEOS (Tetraetilortosilicato) que é operável na faixa de 728 - 840 °C¹⁰.

A quantidade de SiO formado depende da disponibilidade de oxigênio na reação. Silanos contendo três ou quatro átomos de oxigênio reagem fornecendo películas melhores, com quanti-

dades mínimas de SiO_2 ⁹. A quantidade de carbono produzida depende da temperatura e torna-se muito grande em reações acima de 750 °C.

Camadas de óxido, obtidas pela decomposição de alcoxissilanos, foram obtidas pela ativação da reação em plasma gasoso de radiofrequência¹³.

Barnes & Geesner¹⁴ obtiveram, por hidrólise pirolítica de tetrabrometo de silício, camadas de SiO_2 com boas propriedades dielétricas.

Um método alternativo é a deposição de camadas de SiO_2 por oxidação do silano em atmosfera de oxigênio, com a vantagem da não formação de radicais orgânicos^{15,16}.

A vantagem principal dos óxidos pirolíticos é a baixa temperatura com que são conseguidos. Em fornos de duas zonas, o alcoxissilano pode ser decomposto em temperaturas na faixa de 600 a 850 °C e depositados em substratos aquecidos a 150 - 300 °C¹⁰. Por essa razão podem ser utilizados em situações em que a mudança do perfil de concentrações é crítica.

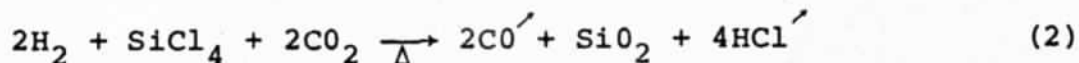
Os óxidos pirolíticos são usados na obtenção de camadas de passivação e em aplicações na tecnologia de filmes finos. Para finalidades de mascaramento em difusão são preteridos em favor dos óxidos térmicos, que têm maior eficiência de mascaramento.

As qualidades dos óxidos pirolíticos podem, entretanto, ser bastante melhoradas por processos de densificação a 800 °C em ambiente de vapor de água durante 15 minutos¹⁷. Os óxidos pirolíticos densificados, quando comparados com os óxidos térmicos, apresentam características muito semelhantes.

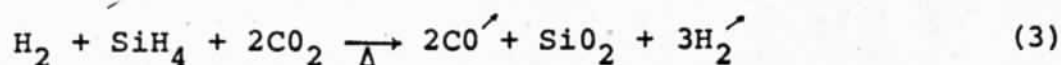
1.4.2 - Oxidação por dióxido de carbono

Este método é realizado em câmaras de crescimento epitaxial, o que permite a obtenção de camadas de silício e síli-

ca* sucessivamente crescidas sem tirar a lâmina da câmara de reação¹⁸. Óxidos muito bons são obtidos sobre camadas epitaxiais recém crescidas ou quando se faz uma decapagem *in situ* do substrato imediatamente antes da deposição do óxido. A reação típica do processo⁷² é:



A faixa de temperaturas usada é 1000 - 1250 °C. O tetracloreto de silício pode ser substituído por silano:



As setas indicam tratar-se de gases que são exauridos da câmara de reação.

As propriedades das camadas de óxido, quando não muito espessas (da ordem de 10000 Å) são comparáveis as dos óxidos termicamente crescidos a vapor, no que diz respeito às qualidades de mascaramento e isolamento.

Este método pode ser usado para a obtenção de dispositivos com ilhas de isolamento fabricadas em SiO₂, guardando a compatibilidade com o processo epitaxial-planar.

1.4.3 - Óxidos depositados por evaporação em vácuo

Existem vários processos para a deposição de películas de óxido em substratos, realizados em câmaras com baixa pressão de gás residual, isto é, em vácuo. Os óxidos obtidos por evaporação em vácuo são utilizados na tecnologia de filmes finos, e por sua porosidade e altas taxas de decapagem não são usados na tecnologia dos circuitos monolíticos integrados.

O dielétrico mais comumente usado é o monóxido de silício, embora se usem também o dióxido de silício e óxido de ti

* Podemos usar o termo *silica* para designar o dióxido de silício crescidos termicamente em substratos de silício, porque este tem estrutura amorfa, semelhante aos vidros de sílica fundida.

tânio, além de outros⁵².

Lander & Morrison, Burger & Donovan¹⁵ utilizaram uma fonte de silício puro, aquecida em ambiente com pressão residual de oxigênio para obter camadas de monóxido de carbono em substratos (Fig. 8).

De uma maneira geral, na deposição de óxidos, o problema consiste em se fornecer energia ao óxido na fonte, para que este seja sublimado em uma câmara de vácuo, formando camadas de óxido sobre o substrato. As maneiras de conseguir isto são várias, entre elas o aquecimento do material em cadinhos convenientes de tungstênio, tântalo ou molibdênio, pela passagem de altas correntes (Fig. 9).

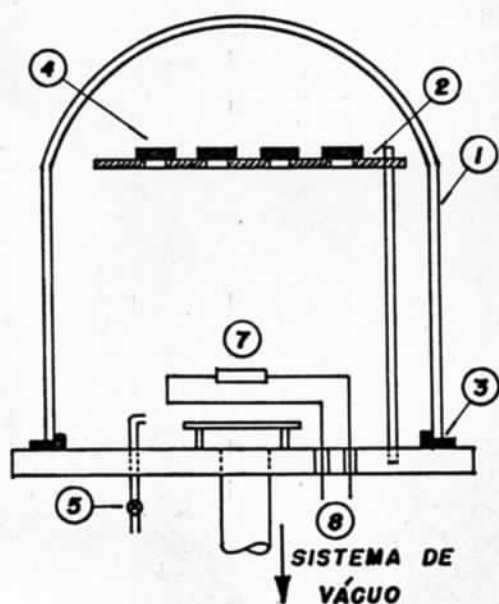


Fig. 8 - Deposição de óxido de silício a partir de fonte de Si.

- 1 - Câmara de vácuo
- 2 - Suporte dos substratos
- 3 - Anel de vedação
- 4 - Substratos
- 5 - Entrada de oxigênio

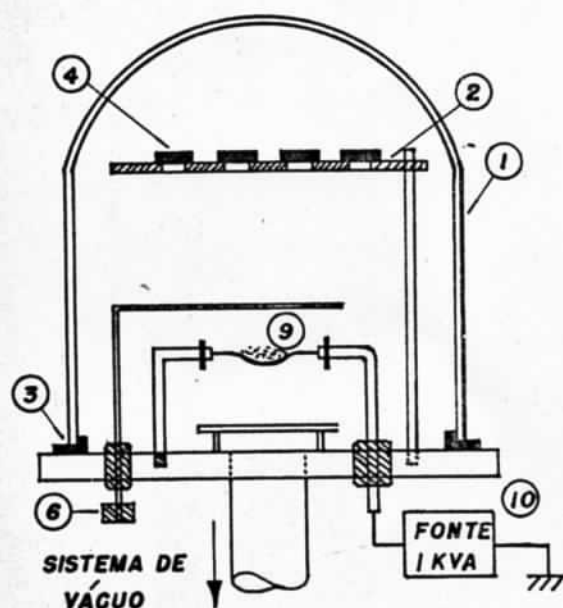


Fig. 9 - Deposição de óxido de silício com aquecimento do óxido em cadinho.

- 6 - Obturador
- 7 - Fonte de silício
- 8 - Terminais de aquecimento
- 9 - Cadinho com óxido de silício
- 10 - Fonte de alimentação

As altas temperaturas necessárias à sublimação do material podem também ser obtidas mediante o bombardeamento da fon

te de óxido com feixe de elétrons (Fig. 10).

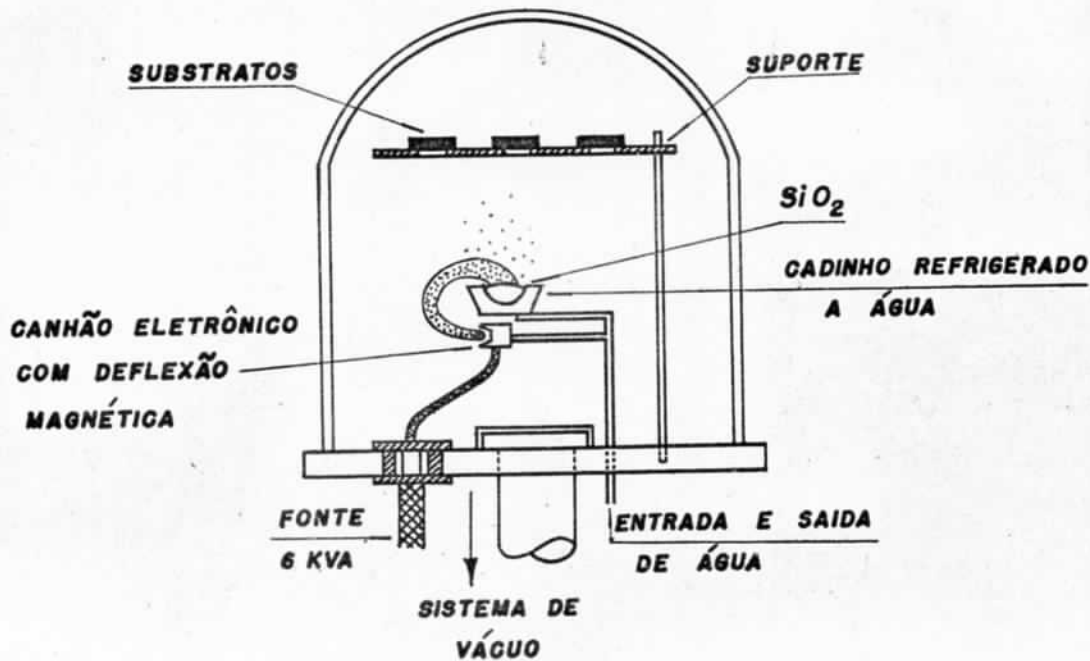


Fig. 10 - Deposição de SiO_2 com bombardeamento eletrônico.

Quando se faz a evaporação de dióxido de silício em cadinhos, com aquecimento resistivo, o que se obtém no substrato é mais SiO do que SiO_2 e a razão é que o equilíbrio SiO-SiO_2 favorece altamente o monóxido de silício nas altas temperaturas necessárias para a evaporação térmica do SiO_2 ²⁰.

As películas de óxido obtidas por bombardeamento eletrônico contêm uma maior porcentagem de SiO_2 , embora com grande porosidade, que é característica comum às camadas de óxido obtidas por deposição.

1.4.4 - Óxidos depositados por espalhamento reativo (Reactive Sputtering)

Esta técnica emprega íons positivos, acelerados a altas velocidades para ejetar partículas, na maioria átomos neutros, de um alvo do material desejado. Estas partículas percorrem o espaço entre dois eletrodos e se depositam nos substratos, formando filmes finos. O método utiliza uma descarga elétrica manti-

da entre os dois eletrodos em atmosfera de argônio e oxigênio a baixa pressão ($3 \text{ a } 10 \times 10^{-2} \text{ Torr}$), e uma tensão aplicada entre o catodo e anodo de 1 a 5 kV^{21,22}.

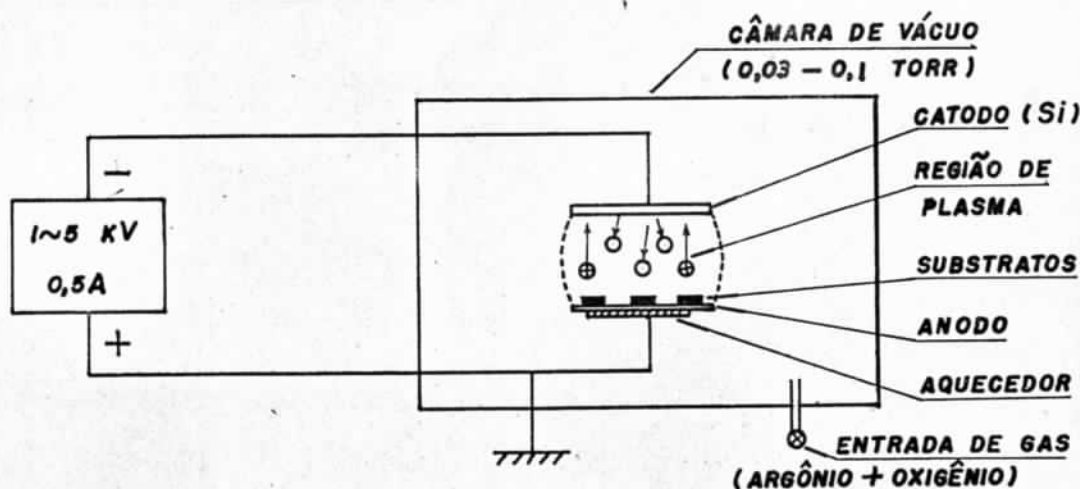


Fig. 11 - Arranjo para deposição de óxido por espalhamento reativo.

Os íons incidentes fazem com que os átomos da superfície do eletrodo alvo deixem suas posições na estrutura e se depositem, oxidados pelo oxigênio da mistura nos substratos colocados no anodo. Tanto o silício como os gases devem ser de alta pureza e as superfícies rigorosamente limpas. A camada depositada sobre os substratos terá uma composição variável de Si-SiO-SiO_2 , segundo as condições da deposição. A aderência deficiente e a porosidade das camadas obtidas por este método contribuem para suas limitadas aplicações na tecnologia dos circuitos integrados.

Essa descrição é a da mais simples técnica de espalhamento reativo para deposição de películas em substratos. Técnicas mais sofisticadas, embora com o mesmo princípio, têm sido usadas.

1.5 - A oxidação a vapor à pressão atmosférica - Cinética da reação e generalidades

O óxido existente na superfície do silício inibe o contato entre este e os agentes oxidantes. Após a formação das primeiras monocamadas, pelo menos um dos reagentes deve atravessar o

Óxido formado, para dar continuidade à reação. Para que esta continue, deve haver difusão dos reagentes através da película de óxido. Se são mantidas as concentrações dos reagentes e havendo estados de quase equilíbrio nas interfaces 1 e 2 (Fig. 12), a taxa de oxidação deverá ser inversamente proporcional à espessura do óxido já existente.

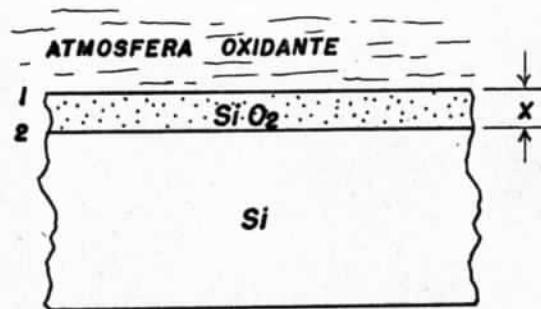
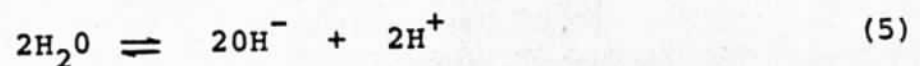


Fig. 12 - A oxidação do silício

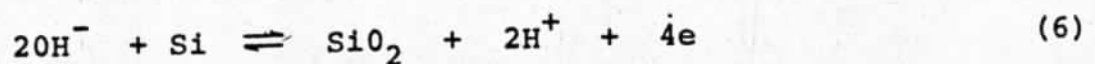
$$\frac{dx}{dt} = k \frac{1}{x} \quad (4)$$

onde t é o tempo, x é a espessura do óxido já formado, e k uma constante. A integração de (4) leva a uma equação parabólica de crescimento, que foi primeiro obtida por Tammann²³, estudando a ação de oxigênio, halógenos e sulfeto de hidrogênio sobre metais, e mais tarde por Pilling & Bedworth²⁴ em estudo sobre crescimento de camadas de óxido em metais, em altas temperaturas.

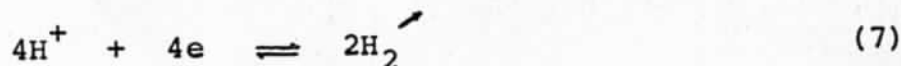
Acredita-se que, após a formação de algumas monocamadas pela adsorção química de água, a reação se processa em duas etapas²⁵, na interface oxidante-dióxido de silício;



e na interface dióxido de silício-silício



os prótons e os elétrons se recombinaem de acordo com a reação:



O hidrogênio formado se difunde rapidamente através do óxido.

Estudando a oxidação do silício em atmosfera de oxigênio seco, Jorgensen⁴ mostrou que a espécie que difunde é o oxigênio e a reação se dá na interface Si-SiO₂. Atalla, Jorgensen⁴, usando antimônio radioativo como traçador, também mostrou que a oxidação ocorre na interface Si-SiO₂. Ligenza e Spitzer²⁶, mostraram que a espécie que se difunde no óxido é o oxigênio, e para isso fizeram reações de oxidação com oxigênio e vapor de água com os isótopos 16 e 18 do oxigênio, utilizando espectroscopia infravermelha. Complementando, Pliskin & Gnall²⁷ sugerem uma técnica simples mostrando que a reação de oxidação se dá na interface sílica-silício, tanto para óxidos crescidos em atmosfera de oxigênio, como em atmosfera de vapor de água. Essa técnica está baseada no fato de que um decapante apropriado (decapante P, veja apêndice), ataca a sílica pura com velocidade muito menor que ataca o vidro de fosfosilicato (SiO₂ + P₂O₅). A natureza seletiva deste ataque é esquematizada na Fig. 13.

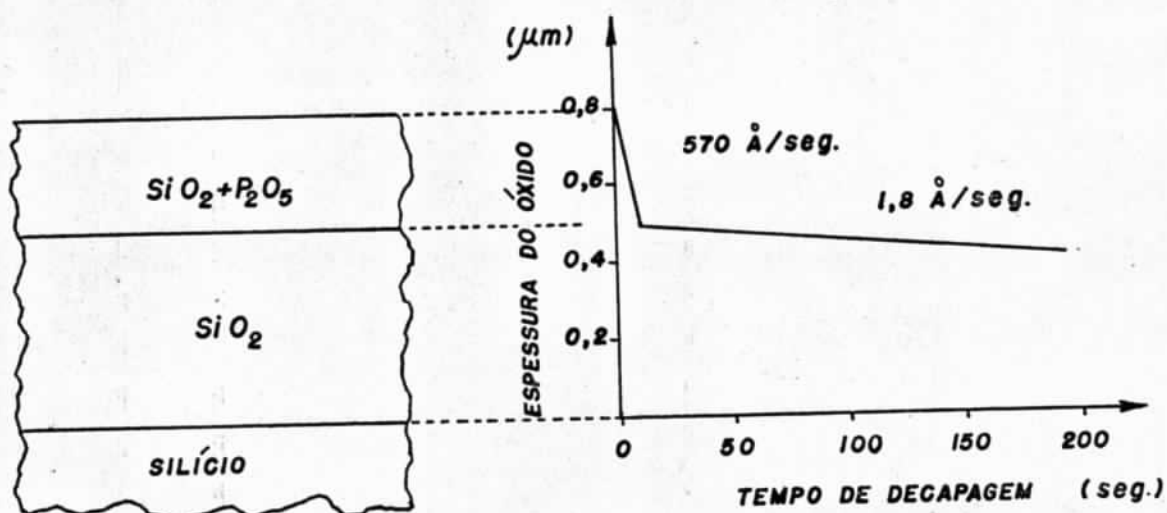


Fig. 13 - Taxas de decapagem de camada de óxido submetida à difusão de fósforo (Ref. 27).

As taxas de decapagem são fortemente dependentes da composição da sílica. Experimentos com vidro de borossilicato ou

ou aluminossilicato apresentam resultados análogos.

Os coeficientes de difusão para os grupos hidroxila, hidrogênio e oxigênio, medidos experimentalmente no dióxido de silício a 1050 °C²⁸ são:

$$D_{\text{H}_2\text{O}} \mid 1050 \text{ } ^\circ\text{C} = 9,5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$$

$$D_{\text{O}_2} \mid 1050 \text{ } ^\circ\text{C} = 2,8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$$

$$D_{\text{H}_2} \mid 1050 \text{ } ^\circ\text{C} = 2,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$$

Pela simples observação dos coeficientes de difusão é possível ver que o oxigênio se difunde no óxido com velocidade que é ordens de grandeza menor que a dos grupos hidroxila, o que indica que a taxa de crescimento deve ser menor em oxidações a oxigênio sêco. Por essa razão, na tecnologia dos circuitos integrados monolíticos bipolares, em que o interêsse está voltado para processos industriais, é usado o método de crescimento de camadas de óxido em atmosfera de vapor de água. Os outros métodos, oxigênio sêco, anodização etc, são usados em aplicações especiais. Observando ainda os coeficientes de difusão, vê-se que o hidrogênio difunde muito mais rãpidamente que os grupos hidroxila e isso indica que, se a reação estiver limitada, o será pela disponibilidade de água na interface Si-SiO₂. Quando a oxidação é limitada desta forma, observa-se uma lei parabólica de crescimento. Para oxidações em atmosfera de vapor acima de 1100 °C, as condições de crescimento se acham aparentemente limitadas por difusão e a relação entre a espessura do óxido formado e o tempo é dada pela integração da equação (4):

$$x^2 = kt \quad (8)$$

Abaixo de 1100 °C, entretanto, a relação entre x e t diverge da equação (8) e se torna mais linear. Deal⁵ sugere uma relação do tipo

$$x^2 + k_1 x = k_2 t \quad (9)$$

que se ajusta melhor às curvas experimentais abaixo de 1100°C . Quanto mais baixa a temperatura, mais linear fica a equação, o que sugere a dependência de k_1 e k_2 com a temperatura. Estudos feitos, levando em conta o mecanismo das difusões²⁵, mostraram a dependência de k_1 e k_2 com a temperatura^{29,31}, e pressão parcial dos oxidantes^{30,48}. A oxidação a vapor é assim chamada somente quando a taxa de oxidação não é limitada pela quantidade de água presente.

Pliskin³¹, usando técnicas muito acuradas de medidas de espessuras de camadas de óxido, o método VAMFO⁸⁹, mostrou que a oxidação do silício em atmosfera de vapor de água pode melhor ser descrita para todas as espessuras e temperaturas acima de 910°C pela relação proposta por Deal.

Experimentos de oxidação por processos térmicos mostram diferenças nas taxas de oxidação para diferentes orientações cristalográficas do substrato. Ligenza³², trabalhando com oxidação do silício em vapor de água a altas pressões, mostrou que as taxas de crescimento de óxido são maiores para a sequência de orientações.

$$(110) > (311) > (111)$$

Predisse, ainda, com base nos valores determinados a partir das energias de ativação para a formação do óxido, que a orientação (100) teria o menor valor para a taxa de crescimento (dentre as orientações mais comuns). A razão é que nessa sequência de orientações há uma diminuição do número de ligações na superfície disponíveis para a reação. Para oxidações em tubo aberto, essa dependência com a orientação praticamente inexistente, só ocorrendo para camadas pouco espessas e baixas temperaturas. Pliskin³¹, crescendo o óxido sobre silício em atmosfera de vapor de água à pressão ambiente, obteve os seguintes valores a 973°C :

$$\begin{aligned} k_1 (111) &= 3550 \text{ \AA} & k_2 (111) &= 0,520 \times 10^6 \text{ \AA}^2/\text{min} \\ k_1 (100) &= 6080 \text{ \AA} & k_2 (100) &= 0,514 \times 10^6 \text{ \AA}^2/\text{min} \end{aligned}$$

e para as orientações (311) e (110), a 971°C :

$$k_1 (110) = 4090 \text{ \AA} \quad k_2 (110) = 0,510 \times 10^6 \text{ \AA}^2/\text{min}$$

$$k_1 (311) = 4890 \text{ \AA} \quad k_2 (311) = 0,512 \times 10^6 \text{ \AA}^2/\text{min}$$

Assim, para oxidações à pressão atmosférica, a sequência dos valores das taxas de oxidação seria:

$$(111) > (110) > (311) > (100).$$

Nota-se, também, a dependência da taxa de crescimento do óxido com a concentração de impurezas do substrato. Deal & Sklar³³ mostraram que a influência de altas concentrações de impureza nos substratos é verificada tanto no coeficiente de difusão do agente oxidante no óxido como na taxa de reação na interface SiO₂-Si. Das impurezas mais comumente usadas, o fósforo influencia principalmente a reação na interface sílica-silício e verifica-se que, abaixo de 1100 °C, as superfícies com altas concentrações oxidam mais rapidamente que em substratos com baixas concentrações. O fósforo é rejeitado pelo óxido em crescimento durante a oxidação térmica³⁴. Medidas por Tannembaum³⁴, com fósforo marcado, mostraram que, durante a oxidação, mais de 95 % do fósforo contido no silício que reage, permanece no substrato, rejeitado que foi pelo óxido crescente. No caso do boro, verifica-se o contrário. O óxido incorpora, à sua estrutura, durante o crescimento, grandes quantidades de impurezas, permitindo difusão mais rápida do oxidante. Assim, substratos fortemente contaminados com boro oxidam mais rapidamente em toda a faixa de temperatura (900 ~ 1200 °C) ao passo que, no caso do fósforo, diferenças significativas só são notadas abaixo de 1100 °C.

A validade destas observações restringe-se a valores de concentração de impurezas próximas da máxima solubilidade sólida do boro e do fósforo no silício, que é da ordem de 10^{20} átomos/cm³.

Nas oxidações usuais em tubo aberto, não se constata diferenças significativas nas taxas de crescimento de óxido em substratos de tipos p ou n com concentrações ordinárias⁵⁰.

Durante o crescimento do óxido sobre o substrato de

silício, há uma redistribuição das impurezas nas proximidades do óxido^{34,85}. Nessas condições, haverá na superfície do silício uma região contendo maior ou menor concentração de impurezas do que no corpo do cristal (Fig. 14). O coeficiente de segregação, m , é um dos fatores mais importantes na redistribuição das impurezas:

$$m \equiv \frac{\text{Concentração de equilíbrio das impurezas no silício}}{\text{Concentração de equilíbrio das impurezas no SiO}_2}$$

Se o sistema tem $m < 1$, para uma dada impureza, então haverá uma região de depleção de impurezas no silício, pois o óxido as incorpora, é o caso do boro⁷⁷. Se o sistema tem $m > 1$, para a impureza, haverá durante o crescimento do óxido, uma redistribuição com rejeição das impurezas e uma região de acumulação no silício, como é o caso do fósforo⁷⁷.

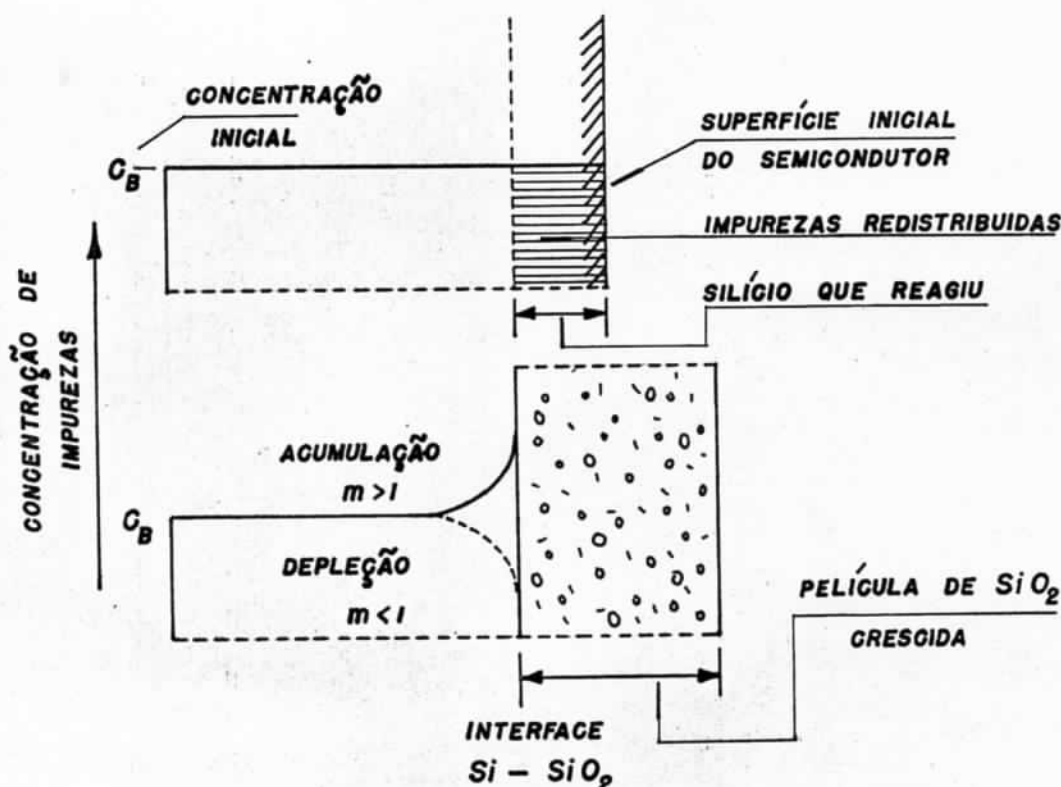


Fig. 14 - Redistribuição de impurezas no silício durante a oxidação térmica (Ref. 34).

Em geral, se $m > 1$, há formação de camada de acumulação e, se $m < 1$, camada de depleção. Isto é verdade se a impureza tiver difusividade baixa no óxido, caso contrário, se a impureza tem tendência a escapar através da camada de óxido, deve-se levar

em conta a relação dos coeficientes de difusão no silício e no óxido⁸¹. Se a impureza difunde rapidamente no óxido, o caso do gálio, pode-se ter uma região de depleção no silício apesar do coeficiente de segregação ser maior do que 1.

1.6 - Algumas propriedades do dióxido de silício, estrutura e defeitos

O óxido a que normalmente nos referimos no trabalho é um óxido de silício vítreo, semelhante à sílica fundida, cuja estrutura e composição, no tocante ao conteúdo de impurezas e imperfeições, depende do método e dos cuidados tomados na sua obtenção. O dióxido de silício crescido termicamente é uma sílica vítrea, amorfa, termodinamicamente estável para temperaturas abaixo de 1000 °C, pois a devitrificação a que está sujeita abaixo de 1710 °C é desprezível abaixo daquela temperatura. Essa devitrificação tende a levar a sílica para um estado policristalino indesejável para as aplicações de nosso interesse. Nos processos usuais de fabricação de circuitos integrados, forma-se sílica, com densidade em torno de 2,2 g cm⁻³, praticamente pura, embora apresente traços de impurezas, geralmente boro, fósforo, alumínio ou inclusões de sódio e outros metais estranhos ao processo.

A estrutura básica do dióxido de silício³⁵ é um tetraedro de átomos de silício e oxigênio. Cada átomo de silício da estrutura está no centro de um tetraedro, e os vértices estão ocupados por quatro átomos de oxigênio (Fig. 15). Essa ligação Si-O, tem caráter 56 % covalente e 44 % iônico, segundo conceituação de Pauling³⁶.

Esses tetraedros estão ligados entre si apenas por vértices e não partilham lados ou faces. Segundo Zachariasen³⁷ é exatamente este partilhamento dos vértices dos tetraedros que, com pequenos deslocamentos de um para outro, permitem a estrutura amorfa, que não apresenta ordem de longo alcance⁴⁹, (Vide Fig. 16).

A distância média³⁹ entre o silício e o oxigênio é 1,60 Å, e o ângulo entre as ligações Si-O-Si é estimado em 138°.

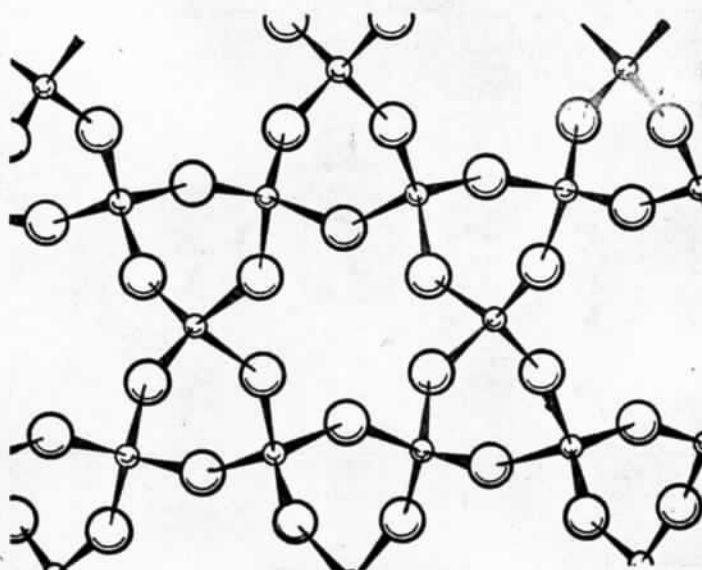


Fig. 15 - Estrutura da sílica cristalina.
Silício - círculos pequenos
Oxigênio - círculos grandes (adaptado de
Seraphin et al. Ref. 38)

A distância média²⁸ Si-Si é 3,00 Å e o lado do tetraedro, 0-0 é 2,65 Å. Acredita-se que o estado vítreo da sílica não é o de uma estrutura completamente caótica, mas que existem regiões de cristalinidade, de 10 a 100 Å (Fig. 16).

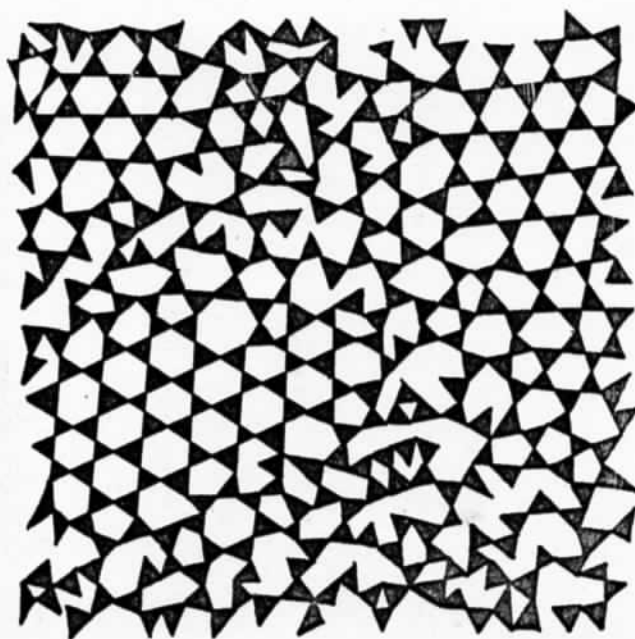


Fig. 16 - Esquema bidimensional da estrutura da sílica (Ref. 28).

O dióxido de silício é formado sobre o substrato por meio da reação da espécie oxidante com o silício do monocristal. Pode-se mostrar que, da espessura da camada de óxido crescida, aproximadamente 45 % corresponde a volume anteriormente ocupado pelo silício do substrato. Nesses óxidos pode-se visualizar uma transição gradual da estrutura cristalina do substrato para a amorfa da sílica. Deve haver também uma transição gradual da composição estequiométrica entre Si-SiO₂. Pode-se esperar que tal estrutura de transição apresente "estados de interface" sobre os quais discorreremos brevemente, e estados associados com vacâncias, devidos ao "descasamento da rede".

A presença de microcanais, com dimensões ordens de grandeza menores que as dos poros, não maiores que 50 Å, foi indicada por estudo de permeabilidade de gases, por Ing et al.⁴⁰, em películas de SiO₂ termicamente crescidas e depositadas piroliticamente. Os óxidos crescidos em atmosfera de vapor apresentam densidades baixas de microcanais³⁹. Esses canais poderiam explicar o transporte anômalo de íons de sódio, que têm alta mobilidade nas películas de dióxido de silício^{41,42,51}.

Os defeitos maiores, poros (pinholes), ausência de sílica em regiões grandes, existência de regiões cristalinas, rachaduras são, em geral, determinados por danos mecânicos⁷⁸, originados de deslocamentos ou falhas de empilhamento (stacking faults), no substrato e, principalmente de deficiências da limpeza pré-oxidatória.

Os óxidos crescidos termicamente sobre substratos de silício, quimicamente polidos, apresentam-se virtualmente livres de defeitos, como poros ou regiões cristalinas. As rachaduras e ausências de óxido aparentando deslocamento da película, tem como responsáveis os diferentes coeficientes de expansão térmica do sistema Si-SiO₂ e ocorrem geralmente para películas espessas, da ordem de 15000 Å ou mais. Fisher & Amick⁴³, estudando a estrutura dos defeitos que ocorrem na superfície do silício, após oxidações térmicas, constataram a existência de defeitos lineares do tipo falha de empilhamento. Correlacionaram esses defeitos com danos mecânicos na história prévia da lâmina, devidos ao polimento, ao ma

nuseio e à limpeza. Esses defeitos aparentemente levam à degradação das características elétricas dos dispositivos. Mayer⁴⁴, em recente trabalho, mostra que o crescimento de camadas de óxido sobre substratos de silício, com técnica de vapor de água e oxigênio seco, não causa esses defeitos, mas só os realça.

Sendo a sílica um material não cristalino, as definições de defeitos, comuns aos cristais, não se aplicam. O termo imperfeições é usado.

Teoricamente, tem-se as seguintes possibilidades para imperfeições na estrutura da sílica^{45,46}:

- | | |
|---------------------------------|---|
| I - Vacâncias | [a) oxigênio
b) silício |
| II - Átomos
intersticiais | [a) oxigênio
b) silício
c) anion diferente do O
d) cátion diferente do Si |
| III - Átomos
substitucionais | [a) anion diferente do O
b) cátion diferente do Si |

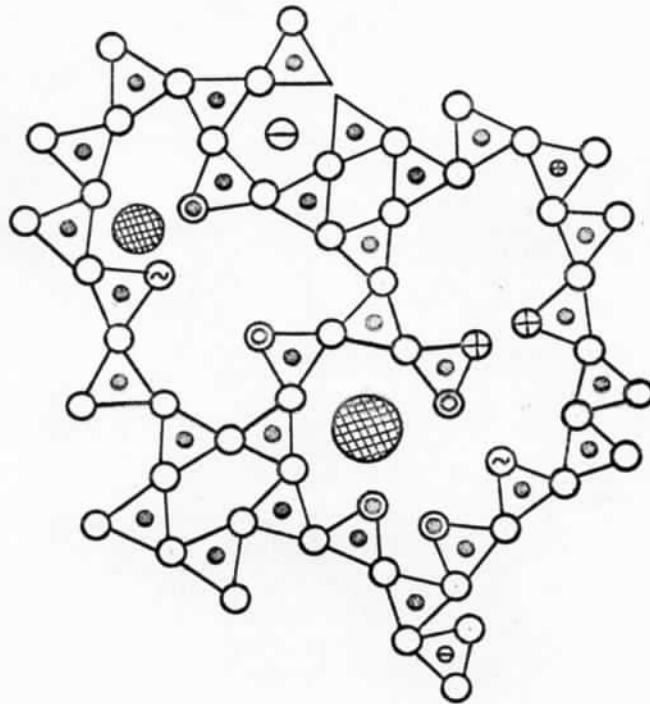
Além destas imperfeições, deve-se lembrar a possibilidade da existência de combinação delas e de elétrons ou lacunas que podem ser capturadas pelas imperfeições citadas. Dentre os citados, os defeitos mais prováveis são:

- IIId - cátions intersticiais
- IIIb - cátions substitucionais
- IIa - oxigênio intersticial, com uma ligação não saturada pela rede e em certos casos oxigênio intersticial propriamente dito, não pertencente à rede.

Além destas imperfeições, também são prováveis as vacâncias de oxigênio que deixam ligações insatisfeitas no silício.

É possível ocorrer que átomos de boro, fósforo ou alumínio, tomem o lugar do silício como formadores da rede^{38,49}, re-

sultando em BO_2^- , PO_2^+ , PO_2^- e AlO_2^- . Dependendo do processo de obtenção e dos cuidados na limpeza, torna-se provável a ocorrência de sódio, lítio, chumbo e bário. Estes provêm dos processos de limpeza e de contaminação durante o processo de oxidação.



- **Si FORMADOR DA RÊDE**
- ⊖ **IMPUREZA AGEITADORA, FORMADORA DA RÊDE OU INTERMEDIÁRIA**
- ⊕ **IMPUREZA DOADORA, FORMADORA DA RÊDE OU INTERMEDIÁRIA**
- **OXIGÊNIO DE LIGAÇÃO**
- ⊙ **OXIGÊNIO COM LIGAÇÃO INSATURADA**
- △ **VACÂNCIA DE OXIGÊNIO, DEIXANDO LIGAÇÃO INSATISFEITA NA RÊDE**
- ⊙ **VACÂNCIA DE OXIGÊNIO, DE LIGAÇÃO INSATURADA**
- ⊗ **OXIGÊNIO INTERSTICIAL, COM LIGAÇÃO INSATURADA (ASSOCIADO C/ A RÊDE)**
- ⊖ **OXIGÊNIO INTERSTICIAL (NÃO ASSOCIADO C/ A RÊDE)**
- ⊗ **ANION UNIVALENTE (OH^-) NA POSIÇÃO DE OXIGÊNIO C/ LIG. INSATURADA**
- ⊗ **CATION INTERSTICIAL (MODIFICADOR DA RÊDE OU INTERMEDIÁRIO) Ex: Na^+**
- ⊗ **CATION INTERSTICIAL (MODIFICADOR DA RÊDE OU INTERMEDIÁRIO) Ex: Ba^{++}**

Fig. 17 - Modelo esquemático da estrutura do SiO_2 apresentando vários defeitos (Ref. 46).

De uma maneira geral, as propriedades do óxido de silício estão relacionadas com o método de obtenção. A razão é que o conteúdo de impurezas ou imperfeições, característicos de cada método, determina pequenas variações nas propriedades das películas.

Quanto às imperfeições estruturais, como poros, microcanais, microrachaduras e núcleos de cristalinidade, não se pode estabelecer exatamente as diferenças que existem entre camadas de óxido crescidas com oxigênio seco, úmido ou vapor de água. Os óxidos depositados piroliticamente, quando densificados ficam indistinguíveis dos térmicos no tocante a essas imperfeições. As camadas obtidas por evaporação em vácuo e espalhamento reativo são bastante porosas.

O uso da espectroscopia infravermelha permite, comparando as intensidades das várias faixas de absorção, determinar as quantidades relativas dos vários componentes nas camadas de sílica^{17,47}.

A presença de pequena quantidade de água absorvida ou grupos hidroxila, detetados pelo método da espectroscopia infravermelha, indicam aumentos na densidade e no índice de refração das películas de SiO_2 . Tratamentos térmicos permitem modificar essas características. Lâminas de silício, com camada de óxido crescida a vapor, podem, após tratamento térmico em atmosfera de gás inerte, seco, ter valores de índice de refração idênticos aos dos óxidos crescidos com oxigênio seco⁷⁹. Da mesma forma, óxidos piroliticamente depositados, apresentando índices de refração entre 1,43 e 1,45 podem alcançar valores mais altos, típicos do óxido térmico após tratamento de densificação a 800 °C durante 15 minutos em ambiente de vapor de água¹⁷.

As camadas de dióxido de silício crescidas termicamente com oxigênio seco apresentam densidades que se situam entre 2,24 e 2,27 g cm⁻³, maiores que as dos óxidos crescidos a vapor à pressão ambiente, cujos valores estão numa faixa mais ampla, entre 2,00 e 2,20 g cm⁻³. Os óxidos crescidos em atmosfera de oxigênio úmido têm densidades intermediárias, entre 2,18 e 2,21 g cm⁻³²⁸. A

densidade dos óxidos depositados por decomposição pirolítica está entre 2,09 e 2,15 g cm⁻³ e após densificação aproxima-se da dos óxidos térmicos, entre 2,18 e 2,23 g cm⁻³. Os óxidos obtidos por oxidação anódica do silício são porosos e apresentam densidades menores, em torno de 1,80 g cm⁻³.²⁸

A resistividade do dióxido de silício está na faixa de 10¹⁵ a 10¹⁶ ohm-cm a 300 K, para os óxidos térmicos; os óxidos anódicos e depositados apresentam valores menores de resistividade, entre 10⁷ e 10¹⁴ ohm-cm.

A constante dielétrica tem valores em torno de 3,7 a 3,9 a 300 K e 1 MHz.

O dióxido de silício apresenta valores que vão de 6 a 10 x 10⁶ V cm⁻¹ para a rigidez dielétrica, no caso dos óxidos térmicos. Para os óxidos depositados, os valores são menores, situando-se de 1 a 5 x 10⁶ V cm⁻¹. A tabela 2 mostra um resumo das propriedades do dióxido de silício amorfo, à temperatura ambiente.

Além dessas propriedades, deve se lembrar a proteção e passivação das superfícies de dispositivos, proporcionadas pelo óxido. Atalla² mostrou que a dependência das propriedades elétricas de dispositivos com a contaminação química desaparece se esta fôr protegida por uma camada de dióxido de silício. As propriedades das junções P-N, protegidas pelo óxido, permanecem eletricamente estáveis sob a ação de atmosferas contaminadoras que deterioram as junções não protegidas. Além da estabilidade, as superfícies protegidas não apresentam contribuição às características elétricas dos dispositivos, o que significa que a superfície é passiva.

A técnica de obtenção de camadas de dióxido de silício, aliada à técnica da fotogração, é um instrumento poderoso no mascaramento seletivo em difusões.

TABELA 2 - Algumas propriedades do dióxido de silício amorfo, à temperatura ambiente. (Refs. 5, 8, 15, 37, 54, 103)

Estrutura	-	Rêde não cristalina de tetraedros de SiO_4	(37)
Densidade	-	2,00 a 2,27 g cm^{-3} (*)	(5)
Constante dielétrica relativa a 1 MHz	-	3,7 a 3,9 (*)	(15)
Rigidez dielétrica	-	10^6 a 10^7 V cm^{-1} (*)	(15)
Resistividade	-	10^{15} a 10^{17} ohm-cm (*)	(15)
Índice de refração	-	1,452 a 1,462 (*)	(15)
Ponto de fusão	-	~ 1710 °C	(54)
Calor específico C_p	-	1,0 J(g °C) $^{-1}$	(8)
Condutividade térmica	-	$1,4 \times 10^{-2}$ Watt (cm °C) $^{-1}$	(8)
Coefficiente linear de expansão térmica $\Delta L/L\Delta T$	-	$0,51 \times 10^{-6}$ °C $^{-1}$	(103)
Pressão de vapor	-	10^{-3} Torr a 1450 °C 10^{-1} Torr a 1700 °C	(8)
Faixa proibida	-	~ 8 eV	(8)
Pêso molecular	-	60,08	(54)
Dureza Moh	-	5,5 ... 6,5	(103)
Velocidade do som para ondas longitudinais	-	5720 m/s	(103)

(*) Medidas em películas de óxido termicamente crescidas.

1.7 - Generalidades sôbre o sistema $\text{SiO}_2\text{-Si}$ - Cargas e estados associados com o sistema

As superfícies oxidadas de silício têm sido objeto de extensos e profundos estudos, em razão de sua extrema importância na tecnologia dos dispositivos semicondutores*. Os resultados desses estudos, usando capacitores MOS, junções P-N controladas por campo e transistores a efeito de campo MOS, fizeram do sistema silício-dióxido de silício, uma das interfaces sólido-sólido mais conhecidas e mais bem caracterizadas atualmente.

A superfície a que nos referimos deve ser encarada como uma região e não como um simples plano que separa as duas fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-Si}$. A razão é que as interações mútuas entre as duas fases não estão localizadas num plano, mas numa região tridimensional de descontinuidade entre os dois meios, em que as propriedades de cada um vão mudando gradualmente.

A periodicidade mais ou menos perfeita do potencial do cristal é perturbada ou mesmo perdida nas proximidades da interface silício-dióxido de silício. Esse fenômeno faz com que apareçam estados na superfície, chamados *estados de interface ou estados superficiais*.

A existência desses estados em cristais foi primeiro proposta por Tamm⁶⁵, baseado em um modelo unidimensional de cristal e mais tarde por Shockley⁶⁶ em um tratamento mais geral. Este mostrou que os estados de superfície devem ocorrer na faixa proibida e sua densidade deve ser aproximadamente igual à densidade de átomos da superfície. A Fig. 18 mostra o diagrama esquemático de uma superfície idealmente limpa de cristal de silício intrínseco orientado na direção $[100]$. Os átomos da superfície ficam com ligações insaturadas, flutuantes, atuando como estados superficiais aceitadores. Para as superfícies práticas, entretanto, ocorrem desvios desse comportamento. Estas podem apresentar comportamento do tipo P ou do tipo N, contrastando com as superfícies idealmente limpas, que apresentam comportamento do tipo P.

* Refs. 2, 8, 38, 39, 41, 42, 51, 55-64, 81, 83, 99-101.

Existem indicações experimentais² de que a adsorção de gases ou vapores saturem, por meio de ligações covalentes, as ligações dos átomos da superfície que estão com os orbitais incompletos. Esses gases ou vapores advêm, em geral, dos processos de limpeza; isso acarreta mudança na densidade de estados de superfície.

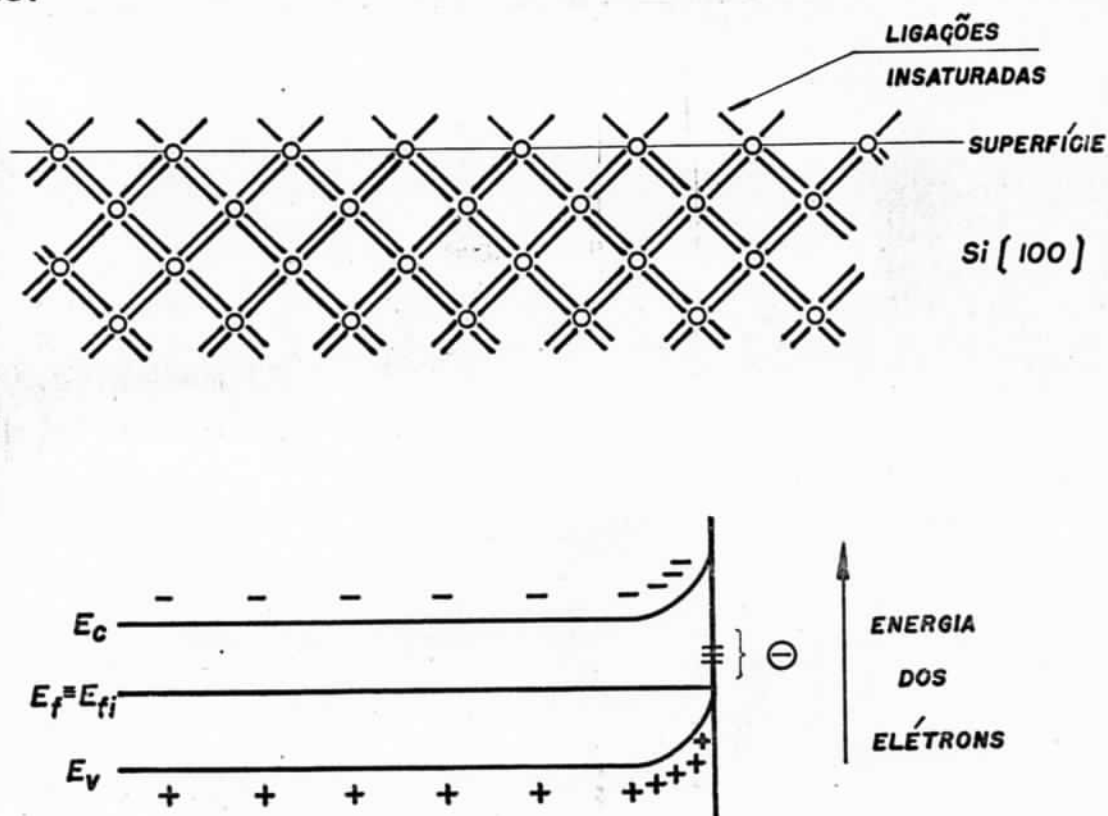


Fig. 18 - a) Diagrama esquemático de uma superfície (100).
 b) Curvamento das faixas perto da superfície de um material intrínseco idealmente limpo (Ref. 2).

Observações experimentais em superfícies atômicamente limpas, obtidas por clivagem em vácuo, confirmaram o número previsto, da ordem de 10^{+15} cm^{-2} , para os estados de superfície. Em superfícies oxidadas ou com camadas adsorvidas, o número desses estados é da ordem de 10^{11} a 10^{12} cm^{-2} . Tratamentos térmicos em atmosfera de nitrogênio ou ar, a aproximadamente 350°C durante 3 horas, resultam na diminuição de uma ordem de grandeza na densidade desses estados⁶⁷.

Os estados de superfície relacionados com a perda da periodicidade do potencial são chamados *estados rápidos de su-*

perfi \tilde{c} ie. Estes podem se carregar com portadores do semicondu \tilde{t} or e por isso podem funcionar como centros superficiais de recombina \tilde{c} o \tilde{a} o. Esses estados carregados atuam como centros de dispers \tilde{a} o que diminuem a mobilidade dos portadores na superf \tilde{c} ie.

Al \tilde{e} m dos estados r \tilde{a} pidos de superf \tilde{c} ie existem re \tilde{g} i \tilde{o} es de carga espacial no \tilde{o} xido, devidas a \tilde{i} ons relativamente m \tilde{o} veis de s \tilde{o} dio⁵¹ e hidrog \tilde{e} nio^{41,42} ou resultantes da exposi \tilde{c} o \tilde{a} o do material \tilde{a} radia \tilde{c} o \tilde{a} o ionizante^{68,69,100}. Somando-se a essas cargas e estados, h \tilde{a} cargas de superf \tilde{c} ie, fixas, localizadas no \tilde{o} xido, na regi \tilde{a} o da interface $\text{SiO}_2\text{-Si}$. A Fig. 19 esquematiza as cargas e os estados que ocorrem no sistema $\text{SiO}_2\text{-Si}$.

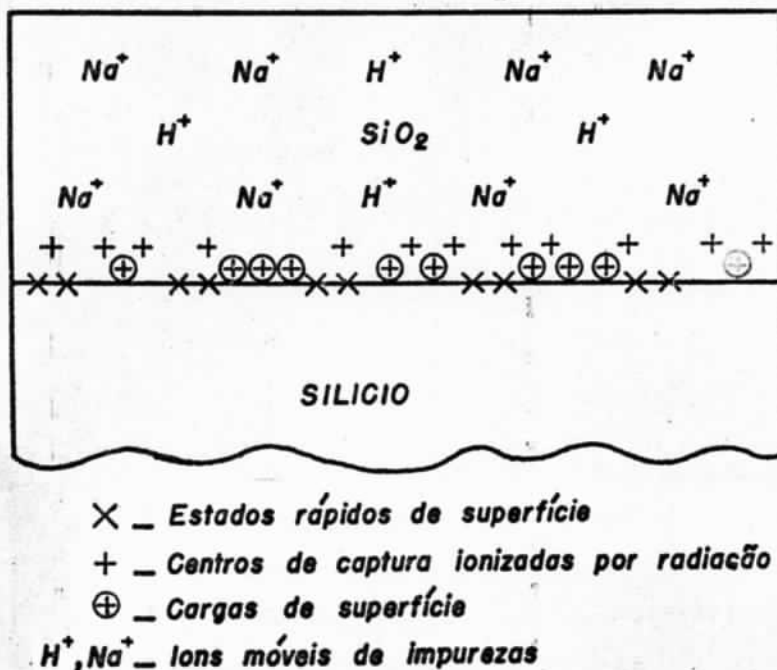


Fig. 19 - Cargas e estados associados com o sistema $\text{SiO}_2\text{-Si}$.

A carga espacial introduzida por contamina \tilde{c} o \tilde{a} o i \tilde{o} nica foi identifi \tilde{c} ada como a respons \tilde{a} vel pelas instabilidades que ocorrem nos dispositivos MOS, quando \tilde{e} stes operam em temperaturas elevadas. Observa-se um deslocamento nas caracter \tilde{c} sticas de capacit \tilde{a} ncia versus tens \tilde{a} o aplicada nos dispositivos MOS. Essa mudan \tilde{c} a nas caracter \tilde{c} sticas \tilde{e} devida \tilde{a} migra \tilde{c} o \tilde{a} o i \tilde{o} nica, que leva a um re \tilde{a} rranjo na distribui \tilde{c} o \tilde{a} o da carga espacial no \tilde{o} xido^{51,81}. Os \tilde{i} ons s \tilde{a} o introduzidos durante os processos pr \tilde{e} -oxidat \tilde{o} rios de limpeza, por contamina \tilde{c} o \tilde{a} o durante o crescimento do \tilde{o} xido ou na fase de re-

cozimento ou ainda na fase de metalização. Verifica-se que esse rearranjo de cargas deve-se principalmente ao transporte de prótons e migração de sódio^{42,58}. A contaminação por esses íons pode alcançar valores tão altos como $10^{13} \sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Com o uso de técnicas de limpeza apropriadas, cuidados na oxidação e na fase de metalização pode-se reduzir a contaminação a valores da ordem de 10^{10} cm^{-2} ⁴¹.

Os dispositivos MOS obtidos com os cuidados mencionados apresentam-se bastante estáveis mesmo operando em temperaturas elevadas.

Como resultado da exposição do sistema $\text{SiO}_2\text{-Si}$ à radiação ionizante, observa-se o aparecimento de uma carga espacial positiva no óxido e geração de novos estados de interface¹⁰¹. Durante a irradiação, são gerados pares elétron-lacuna no óxido. Se existe um campo elétrico através do óxido, há separação dos pares criados. Em experimentos feitos com dispositivos MOS, e tensão positiva aplicada ao eletrodo metálico sobre o óxido, os elétrons são removidos. As lacunas difundem-se no óxido e recombinaem com elétrons, mas muitas são capturadas por defeitos na estrutura dando lugar à região de carga espacial observada. As lacunas não capturadas ou que não recombinaem são neutralizadas no eletrodo metálico ou no silício. Na ausência de campo elétrico durante a irradiação, haverá um grande número de recombinação e praticamente nenhuma carga será introduzida no óxido. Quase toda a carga induzida por radiação fica contida na região de 100 \AA próxima à interface $\text{SiO}_2\text{-Si}$. Tratamentos térmicos a aproximadamente 300°C provocam a recombinação das lacunas capturadas com elétrons removendo a carga espacial e os estados induzidos por radiação.

Essas cargas no óxido, geralmente positivas, induzem cargas negativas no silício e fazem com que superfícies de silício tipo P quando oxidadas tendam a ser do tipo N. As superfícies de silício tipo N tendem a se comportar como superfícies N^+ .

Verifica-se entretanto, que mesmo óxidos crescidos de tal maneira a excluir a contaminação iônica, apresentam cargas positivas localizadas nas proximidades da interface $\text{SiO}_2\text{-Si}$. Es-

tas são chamadas *cargas de superfície* e sua densidade por unidade de área é denotada Q_{SS} ⁵⁷. As características das cargas de superfície são:

1. Sua densidade, Q_{SS} é reprodutível para um dado conjunto de condições, por exemplo, para oxidações a 1200 °C em atmosfera de oxigênio seco e substrato de silício com a superfície orientada no plano (111), o valor de Q_{SS} é $\sim 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.
2. Sua densidade não depende significativamente da espessura de óxido e é independente do tipo ou da concentração das impurezas no cristal.
3. A carga é fixa e não pode ser aumentada nem diminuída, sendo praticamente independente do potencial da superfície do silício.
4. A densidade Q_{SS} é estável mesmo sob polarização a elevadas temperaturas. Essas condições implicariam na remoção das cargas induzidas por radiação e provocariam um rearranjo no conteúdo da contaminação iônica.
5. Essa carga está localizada numa faixa de 200 Å nas proximidades da interface SiO_2/Si .
6. Q_{SS} é dependente das condições de oxidação e de recozimento.
7. Q_{SS} é dependente da orientação e do substrato.

Os valores de Q_{SS} para substratos de silício orientados segundo os planos (111), (110) e (100) estão aproximadamente na relação de 3:2:1.

Os resultados de experimentos conduzidos por Deal *et al.*⁶⁰ indicam que a carga de estados de superfície é decorrente da presença de íons de silício em excesso no óxido. Esses íons são introduzidos durante o processo de oxidação. A Fig. 20 ilus-

tra esse fenômeno.

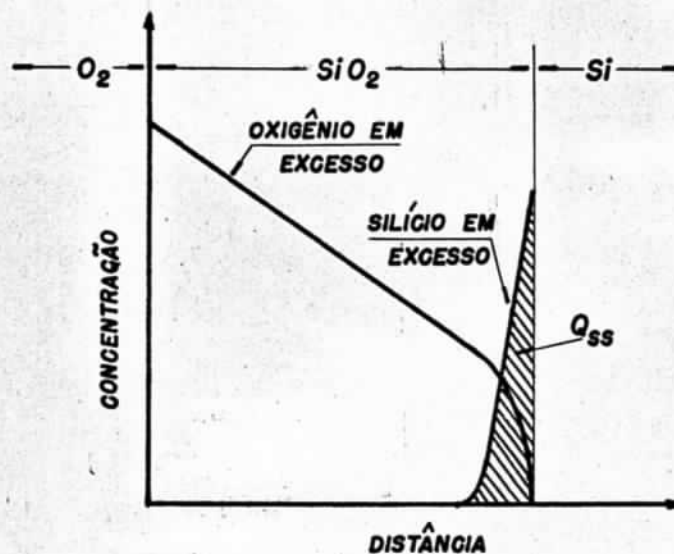


Fig. 20 - Ilustração esquemática da distribuição proposta das espécies em excesso durante a formação de camada de óxido (Ref. 60).

O recozimento do material em atmosfera de oxigênio sêco ou úmido pode alterar a densidade Q_{ss} . O recozimento em atmosfera de gás inerte reduz o valor de Q_{ss} aos valores mais baixos, da ordem de $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. O valor de Q_{ss} é determinado pelo tratamento térmico final.

As estruturas MOS e as medidas das características de capacitância x tensão aplicada, C-V, constituem uma importante ferramenta na obtenção de informações sôbre a camada de óxido, seu conteúdo de contaminação e imperfeições. As mesmas técnicas podem ser aplicadas para obter informações da camada do semiconductor além de informações sôbre a interface SiO_2/Si ^{70,71a,71b}.

.....

O material exposto neste capítulo tem por objetivo a informação sôbre os vários métodos de obtenção de camadas de óxi do utilizadas na tecnologia dos microcircuitos.

A aquisição dêstes dados resultou da pesquisa bibliográfica realizada durante êste trabalho. Êste visa o conhecimento e a compreensão dos processos que envolvem o crescimento têr

mico de camadas de óxido em substratos de silício.

Dos métodos de crescimento térmico, que são os que apresentam as melhores características, utilizamos a técnica de crescimento em atmosfera de vapor de água. Este método tem a vantagem de ser o mais rápido e de apresentar boa reprodutibilidade e boas características de mascaramento e de passivação.

Numa primeira etapa estudou-se o método de crescimento a vapor em tubo aberto na faixa de temperatura de 800 a 1250 °C. Obteve-se assim, curvas de tempo de oxidação versus espessura da camada de óxido crescida, parametrizada a temperatura.

Em seguida, foi feita a caracterização do dióxido de silício, obtida através das medidas de suas propriedades físicas e químicas.