

Governo do Estado de São Paulo

Universidade Estadual de Campinas

FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS

OXIDAÇÃO SELETIVA DO SILÍCIO EM BAIXAS
TEMPERATURAS: Uma Aplicação em Dispositivos MOS auto-alinhados

*Este exemplar
corresponde à redação final da
tese defendida por Carlos Pimentel
de Souza e aprovada pela Comissão
Julgadora em
Campinas em
19 de setembro de 87
Alcides Pellegrini*

13100 - CAMPINAS - S.P

BRASIL

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

CARLOS PIMENTEL DE SOUSA

Engenheiro Eletricista

Universidade Federal do Ceará, janeiro de 1981

OXIDAÇÃO SELETIVA DO SILÍCIO EM BAIXAS
TEMPERATURAS: Uma Aplicação em Dispositivos MOS auto-alinhados

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Campinas como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Orientadora: Profa. Dra. ALAIDE PELLEGRINI MAMMANA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia de Campinas
Departamento de Engenharia Elétrica
Laboratório de Eletrônica e Dispositivos

Dezembro 1984

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro das seguintes entidades:

- Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES
- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq
- Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP
- Telecomunicações Brasileiras S/A. - TELEBRÁS
- Universidade Federal do Ceará - UFC
- Escola Técnica Federal do Ceará - ETFC
- Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

AGRADECIMENTOS:

- À Profa. Alaide, pela orientação, pelo apoio e pela oportunidade de realização deste trabalho.
- Ao Prof. Mammana pela discussão dos resultados obtidos neste trabalho.
- Ao corpo de pesquisadores do LED, em particular ao Prof. Braga pelo estímulo e pelas valiosas sugestões.
- Ao colega Elnatan pela colaboração no transcorrer deste trabalho.
- Ao pessoal do LED, tanto da equipe técnica quanto de apoio, pela contribuição decisiva para a realização deste trabalho.
- A Irene e a "Dodô", pela dedicação e paciência na composição deste trabalho.
- E a todos que colaboraram ...

RESUMO

Neste trabalho nós investigamos as condições de crescimento de uma camada de óxido de silício na interface entre o filme de SnO_2 e o silício. O crescimento deste óxido, bem como suas propriedades de interface, foram estudadas em função da temperatura e ambiente de tratamento térmico; do tipo de condutividade, resistividade e orientação cristalográfica do substrato de silício. Com este propósito foram construídos capacitores de SnO_2/Si com dimensões de $500 \times 500 \text{ } (\mu\text{m})^2$ e definida uma sequência de fabricação.

Com a finalidade de verificar a possibilidade do emprego deste processo de oxidação, o qual chamamos de processo de oxidação seletiva do silício, na fabricação de transistores de efeito de campo com porta de SnO_2 auto-alinhada, foram construídos transistores com diferentes geometrias e definida também uma sequência de fabricação.

Os resultados obtidos para a espessura do óxido de silício (SiO_2^*) e para a densidade total de cargas nele presentes, bem como para os transistores, mostraram que este processo de oxidação seletiva do silício pode ser aplicado na fabricação de circuitos integrados.

LISTA DOS PRINCIPAIS SÍMBOLOS UTILIZADOS NESTE TRABALHO

E_F	- Nível de Fermi (eV)
ϕ_M	- Função trabalho do Alumínio (eV)
E_{gO}	- Banda proibida do dióxido de silício (e eV)
χ_{O}	- Afinidade eletrônica do dióxido de silício (0,9 eV)
E_{gS}	- Banda proibida do silício a 300°K (1,12 eV)
E_C	- Extremo da banda de condução do silício (eV)
E_V	- Extremo da banda de valência do silício (eV)
E_i	- Nível de energia intrínseco do silício (eV)
χ_S	- Afinidade eletrônica do silício (4,05 eV)
k	- Constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
ϕ_F	- Diferença de potencial entre o nível de Fermi E_F e o nível de energia intrínseco do silício E_i (V)
q	- Carga do elétron ($1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$)
n_i	- Concentração intrínseca de portadores do silício ($1,149 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$)
$q \phi_S$	- Função trabalho do semiconductor (eV)
T	- Temperatura em graus Kelvin (°K)
ψ_S	- Potencial de superfície (V)
ϕ_{MS}	- Diferença de funções trabalho do metal e do semiconductor (eV)
Q_f	- Cargas fixas na interface (C/m^2)
Q_m	- Cargas móveis na interface (C/m^2)
Q_i	- Cargas capturadas na interface (C/m^2)
Q_R	- Cargas produzidas por radiação ionizante (C/cm^2)

- N_t - Densidade total de cargas na interface (Q/q) (cargas/cm⁻²)
- N_A^* - Concentração efetiva de aceitadores (cm⁻³)
- C_o - Capacitância do óxido de silício (F/cm)
- ϵ_{ox} - Permissividade dielétrica do óxido de silício
- A - Área do capacitor (cm²)
- t_{ox} - Espessura do óxido de silício (Å)
- C_d - Capacitância da região de depleção = (F/cm)
- ϵ_{Si} - Constante dielétrica do silício
- x_d - Largura da região de depleção (cm)
- Q_d - Carga espacial na região de depleção (C)
- Q_t - Cargas totais presentes na interface SiO₂/Si (C/cm²)
- V_{FB} - Tensão de banda plana (V)
- V_G - Tensão de porta (V)
- V_D - Tensão de dreno (V)
- V_T - Tensão de limiar (V)
- V_{ox} - Queda de tensão no óxido isolante (V)
- w - Largura do canal de um transistor MOS (cm)
- L - Comprimento do canal de um transistor MOS (cm)
- μ_n - Mobilidade dos portadores minoritários no canal (cm²/V.S)
- β - Fator de ganho de um transistor MOS (A/V²)
- g_m - Transcondutância de um transistor MOS (Ω^{-1})
- ϕ_{SS} - Diferença de funções trabalho do SnO₂ e do Si
- $q\phi_{SnO_2}$ - Função trabalho do SnO₂ (eV)
- N_D^* - Concentração efetiva de doadores no semiconductor (cm⁻³)
- SiO_2^* - Óxido de silício crescido seletivamente por meio do tratamento térmico do filme de SnO₂

ÍNDICE

CAPÍTULO I - Introdução	I.1
REFERÊNCIAS	I
CAPÍTULO II - Filmes Finos de SnO ₂	II.1
2.1. Técnicas de Deposição de SnO ₂	II.1
2.2. Propriedades Estruturais	II.3
2.3. Propriedades Elétricas	II.5
2.4. Propriedades Ópticas	II.19
REFERÊNCIAS	
CAPÍTULO III - A Estrutura MOS e de SnO ₂ /SiO ₂ */Si	III.1
3.1. A Estrutura MOS	III.1
3.2. A Estrutura de SnO ₂ /SiO ₂ */Si	III.9
3.3. O Transistor de SnO ₂ /SiO ₂ */Si	III.12
REFERÊNCIAS	III.22
CAPÍTULO IV - Procedimentos Experimentais	IV.1
4.1. Sistema de Deposição dos Filmes de SnO ₂	IV.1
4.2. Litografia dos Filmes de SnO ₂	IV.4
4.3. Crescimento do Óxido Seletivo	IV.5
4.4. Fabricação dos Dispositivos (Capacitores de SnO ₂ /Si, Transistores NMOS e Estruturas de Tes- te)	IV.6
4.5. Método de Medidas	IV.12
4.5.1. Espessura dos Filmes de SnO ₂	IV.12
4.5.2. Resistividade dos Filmes de SnO ₂	IV.13
4.5.3. Resistência dos Contatos Al/SnO ₂	IV.15
4.5.4. Características CxV em Alta Frequência	IV.17
4.5.5. Cargas na Interface de SiO ₂ */Si	IV.19
4.5.6. Cargas Móveis no Óxido	IV.22

4.5.7. Características IxV	IV.23
4.5.8. Características $I_{DS} \times V_{DS}$	IV.24
REFERÊNCIAS	IV.26
CAPÍTULO V - Resultados	V.1
5.1. Propriedades dos Filmes de SnO ₂	V.1
5.2. Capacitores de SnO ₂ /SiO ₂ [*] /Si	V.6
5.3. Transistores de SnO ₂ /SiO ₂ [*] /Si	V.29
CAPÍTULO VI - Análise dos Resultados	VI.1
6.1. Propriedades dos Filmes de SnO ₂	VI.1
6.2. Capacitores de SnO ₂ /SiO ₂ [*] /Si	VI.4
6.3. Transistores de SnO ₂ /SiO ₂ [*] /Si	VI.13
6.4. Conclusões	VI.15
REFERÊNCIAS	VI.18

1. INTRODUÇÃO

Examinando o passado recente da microeletrônica notamos uma forte tendência para a miniaturização dos dispositivos que constituem os circuitos integrados monolíticos, objetivando a construção de circuitos cada vez mais complexos com um consumo mínimo de potência, a um menor custo de fabricação por dispositivo. As tendências tecnológicas para a realização de geometrias sub-micron nos leva à diminuição extrema das dimensões dos transistores. Esta drástica diminuição dos dispositivos requer que a espessura da camada de óxido de silício e as profundidades de difusões sejam cada vez menores, não excedendo um milhar de angstroms. Isto implica no uso de lâminas de melhor qualidade, como também num processamento realizado a temperaturas cada vez mais baixas, uma vez que em temperaturas elevadas é difícil o controle das espessuras dos óxidos e das difusões para os dispositivos com dimensões sub-micron, em virtude dos tempos de oxidação e difusão se tornarem bastante reduzidos. Para atender a essas exigências, novas técnicas de processamento e novos materiais vêm sendo pesquisados.

A busca por novos materiais e novos processos empregando tecnologia de filmes finos tem se mostrado promissora para atender essas exigências, principalmente as técnicas de deposição em temperaturas normalmente inferiores a 800°C , nas quais o controle de temperatura não seja tão rigoroso como nos processos de oxidação, difusão e crescimento epitaxial. Dentre os materiais normalmente empregados na formação de filmes finos, os óxidos semicondutores vêm alcançando um papel de destaque, devido à sua não usual propriedade de alta condutividade combinada com uma excelente transparência no espectro visível. Entre estes encontram-se o óxido de estanho (SnO_2), o óxido de índio (In_2O_3), o óxido de cádmio (CdO) e o óxido misto de índio e estanho (ITO).

Os filmes finos de SnO_2 têm sido depositados por u

uma variedade de métodos em substratos de vidro [1 - 4] , quarzto [1 - 5] , safira [6] , germânio [7 , 8] , arseneto de gálio [8] , silício [1 - 3 , 6 , 8] e silício previamente oxidado [3 , 9 , 10] , apresentando uma boa aderência em todos eles. Podendo ser obtido na forma não dopado ou dopado intencionalmente, através de dopantes tais como o antimônio, fluor, fósforo, etc.

O filme de SnO_2 na sua forma não dopada é um semi-condutor de ampla banda proibida com condutividade tipo "n", e suas propriedades o fazem muito útil em muitas aplicações. Os filmes de SnO_2 têm sido usados extensivamente na produção de resistores, devido às suas características de alta estabilidade térmica, a possibilidade de controle de sua condutividade e elétrica e coeficiente térmico ajustável com a concentração de antimônio [11 , 12]. Pelo fato do filme de SnO_2 apresentar uma alta transmitância óptica, baixo índice de reflexão no espectro visível e alta condutividade, ele tem sido usado tanto em películas ante-refletoras [13] , como em eletrodos transparentes em mostradores de cristal líquido [14] , em elementos de aquecimento transparentes [11 , 12] e um recobrimento transparente anti-estático [11]. A aplicação dos filmes de SnO_2 mais explorada pelos pesquisadores tem sido, sem dúvida, seu emprego na formação de heterojunções, quando depositados em substratos semicondutores. Estas heterojunções são junções retificadoras aplicáveis principalmente à células fotovoltaicas [8 , 15 - 24] e a fotodiodos [25] uma vez que elas apresentam uma boa resposta espectral na faixa do visível. Uma interessante aplicação dos filmes de SnO_2 , tem sido sua utilização na produção de sensores de gás de estado sólido [26]. Com o aperfeiçoamento das técnicas de deposição de filmes de SnO_2 possibilitando um maior controle de suas propriedades físicas e elétricas, foram motivadas as primeiras tentativas de seu emprego em dispositivos tecnologicamente mais complexos do que as heterojunções de SnO_2/Si . Em 1964, Klasens e Koelmans [27] sugeriram pela primeira vez o emprego do filme de SnO_2 em transistores de filmes finos de efeito de campo. A estrutura pro-

posta para o transistor, consistia de múltiplas camadas de SnO_2 e Al_2O_3 depositadas sobre substrato de vidro respectivamente por evaporação a vácuo e por anodização. Contudo, o seu desempenho não chegou a ser estudado detalhadamente. Provavelmente a não compatibilização dos processos empregados com os da tecnologia de circuitos integrados levou a não continuação do trabalho.

Em 1970, Fillard e Manificier [7] propuseram uma particular estrutura MOS com filmes de SnC_2 obtidos por atomização (spraying) a 550°C sobre substratos de germânio e de antimônio de gálio, com eletrodos de prata. Todavia o trabalho não foi continuado, talvez pelas mesmas razões anteriores. Também em 1970, Aoki e Sasakura [28] sugeriram um transistor de filme fino de SnO_2 obtido por deposição química a partir do vapor sobre substrato de alumina e eletrodos de alumínio. O isolante de porta era composto de SiO e nitrocelulose. Recentemente foi demonstrado a viabilidade do emprego do filme de SnO_2 em transistores MOS convencionais, em substituição ao eletrodo de porta de alumínio [29].

Paralelamente ao desenvolvimento dos transistores de filmes finos de SnO_2 , foram realizadas pesquisas no sentido de empregar os filmes de SnO_2 em dispositivos acoplados a carga (CCD) [30] e em sensores de imagem de estado sólido [31].

O filme de óxido de estanho quando depositado sobre o silício apresenta uma interessante e peculiar característica, que é a formação, em condições convenientes, de uma camada de óxido de silício na interface entre ambos [16]. Por um lado esta camada interfacial é um problema para o estabelecimento de contatos ôhmicos entre o silício e o filme, constituindo-se também numa restrição para a eficiência das células fotovoltaicas de heterojunções de SnC_2/Si , quando sua espessura ultrapassa a 18 \AA [21]. Por outro lado, o aparecimento desta camada de óxido de silício é uma vantagem sob o ponto de vista de isolamento, o que leva a supor a possibilidade de rege-

neração de eventuais defeitos na estrutura de óxidos de silício extremamente finos, construídos para isolação de porta em uma estrutura MOS. C.I.Z.Mammana [32] tem sugerido a possibilidade de se poder fazer a oxidação de porta usando esta propriedade, através de um recozimento térmico ou a laser operando na região do infravermelho. Esta iluminação pode ser feita através do silício, sendo este transparente a radiação infravermelho. Um estudo preliminar no sentido de utilizar esta propriedade na fabricação de transistores de efeito de campo com porta de SnO_2 dispensando a convencional etapa de oxidação de porta, tem sido recentemente realizado [33].

Neste trabalho nós investigamos as condições de crescimento desta camada interfacial de óxido de silício, bem como as propriedades de sua interface com o silício. A esse processo de crescimento de óxido de silício interfacial, damos o nome de processo de oxidação seletiva do silício, uma vez que este óxido cresce apenas nas regiões onde se tenha previamente depositado o filme de SnO_2 . Investigamos também, a influência da temperatura e ambiente de recozimento do tipo de condutividade, resistividade e orientação cristalográfica dos substratos de silício no crescimento deste óxido.

Verificamos também a possibilidade do emprego deste óxido de silício na fabricação de transistores de efeito de campo com porta de SnO_2 auto-alinhada, usando um processo no qual o crescimento do óxido de porta e as difusões de fonte e dreno são realizados em uma única etapa de processamento.

- | 1| S.Kobayashi e A.P.Mammana, "Obtenção de filmes finos de SnO₂ pelo método de decomposição de vapores", Revista Brasileira de Computação, 3, 19, (1983/1984).
- | 2| P.V.Santos, E.S.Braga, A.P.Mammana e C.I.Z.Mammana, "Propriedades ópticas e elétricas de filmes de SnO₂ obtidos por decomposição de vapores", Anais do VIII SEMISH - Seminário Integrado de Software e Hardware, Florianópolis, S.C., pp 697, julho de 1981.
- | 3| F.Hayashi, H.Teshima, M.Yamanaka and Y.Tarui, "Low temperature chemical vapor deposition of stannic oxide films", Bulletin of the Electrochemical Laboratory, 40, 387, (1976).
- | 4| C.A.Vincent and Derek G.C.Weston, "Preparation and properties of semiconducting polycrystalline tin oxide", J.Electrochem.Soc., 119, 518, (1972).
- | 5| T.Inagaki, Y.Nishimura and H.Sasaki, "Negative magnetoresistance in tin oxide films", Japan. J.Appl.Phys., 8, 625, (1969).
- | 6| J.Kane, H.P.Schweizer and W.Kern, "Chemical vapor deposition of antimony-doped tin oxide films formed from dibutyl tin diacetate", J.Electrochem.Soc., 123, 270, (1976).
- | 7| J.P.Fillard and J.C.Manifacier, "SnO₂-semiconductor heterojunction. Electrical properties of a particular MOS structure", Japan. J.Appl.Phys., 9, 1012, (1970).
- | 8| K.Kjiyama and Y.Furukawa, "Electrical and optical properties of SnO₂-Si heterojunctions", Japan. J.Appl. Phys., 6, 905, (1967).
- | 9| B.J.Baliga and S.K.Ghandhi, "Electrochemical patterning of tin oxide films", J.Electrochem.Soc., 124, 1059, (1977).
- | 10| Yar-Sun Hsu and S.K.Ghandhi, "The effect of phosphorus doping on tin oxide films made by the oxidation of phosphine and tetramethyltin", J.Electrochem.Soc., 127, 1592, (1980).

- [11] L.Holland and G.Siddall, "The properties of some reactively sputtered metal oxide films", *Vacuum*, 111, 375, (1953).
- [12] M.Nagasawa, S.Shionoya and S.Makishima, "Vapor recation growth of SnO_2 single crystals and their properties", *Japan. J.Appl.Phys.*, 4, 195, (1965).
- [13] R.L.Anderson, NSF Grant. No. AER74-17631, (1975).
- [14] L.F.N.Rosa, E.S.Braga, A.P.Mammana, "Relatório interno PJ-020, LED/FEC/UNICAMP, setembro de 1983.
- [15] T.Nishino and Y.Hamakawa, "Electrical and optical properties of Si- SnO_2 heterojunctions", *Japan. J.Appl. Phys.*, 9, 1085, (1970).
- [16] R.L.Anderson, "Photocurrent supression in heterojunction solar cells", *Appl.Phys.Lett.* 27, 2691, (1975).
- [17] S.Franz, G.Kent and R.L.Anderson, "Heterojunction solar cells of SnO_2/Si ", *J.Electron.Mat.*, 6, 107, (1977).
- [18] T.Feng, C.Fishman and A.Ghosh, "Barrier heights and interfacial effects in SnO_2/Si solar cells", *Proc. IEEE Photovoltaic Specialist Conf.* (1978).
- [19] A.Ghosh, C.Fishman and T.Feng, " SnO_2/Si cells - hetero-structure or Schottky-Barrier or MIS - Type devices", *J. Appl.Phys.*, 49, 3490, (1978)..
- [20] A.K.Ghosh, C.Fishman and T.Feng, "Theoretical efficiency of SnO_2/Si solar cells", *J.Appl.Phys.*, 50, 3454, (1979).
- [21] T.Nagatomo, M.Endo and D.Omoto, "Fabrication and characterization of $\text{SnO}_2/\text{n-Si}$ solar cells", *Japan. J. Appl.Phys.*, 18, 1103, (1979).
- [22] T.Feng, A.K.Ghosh and C.Fishman, "Angle-of-incidence effects in electron-beam-deposited SnO_2/Si solar cells", *Appl.Phys.Lett.*, 34, 198, (1979).
- [23] T.Feng, A.K.Ghosh and C.Fishman, "Spray-deposited high-efficiency $\text{SnO}_2/\text{n-Si}$ solar cells", *Appl.Phys.Lett.*, 35, 266, (1979).

- [24] P.V.Santos e A.P.Mammana, "Células solares de heterojunções de SnO_2/Si ", Anais do IX SEMISH - Seminário Integrado de Software e Hardware, Ouro Preto, MG., julho (1982).
- [25] H.Kato, J.Fujimoto, T.Kanda, A.Yoshida and T.Arizumi, " SnO_2 -Si photosensitive diodes", Phys.Stat.Sol., 32, 255, (1975).
- [26] G.N.Advani and A.G.Jordan, "Thin films of SnO_2 as solid state Gas sensors", J.Electron.Mat., 9, 29, (1980).
- [27] H.A.Klasens and H.Koelmans, "A tin oxide field-effect transistors", Solid-State Electronics, 7, 701, (1964).
- [28] A.Aoki and H.Sasakura, "Tin oxide thin film transistors", Japan. J.Appl.Phys., 9, 582, (1970).
- [29] E.S.Braga, A.P.Mammana e C.I.Z.Mammana, "Transistores de efeito de campo de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}^+$ ", Anais do IX SEMISH - Seminário Integrado de Software e Hardware, Ouro Preto, MG., julho (1982).
- [30] L.L.Thompson, D.H.McCann, R.A.Tracy, F.J.Kub and M.H.White, "Time-Delay-and-Integration Charge-Coupled devices using tin oxide gate technology", IEEE Transact. Elect. Devices, ED-25, 132, (1978).
- [31] D.M.Brown, M.Ghezzeo and P.L.Sargent, "High density CID imagers", IEEE Transact. Elect. Devices, ED-25, 79, (1978).
- [32] C.I.Z.Mammana, "Estudo de um processo para a confecção de circuitos integrados com estruturas de óxidos metálicos semicondutores, óxido de silício", Relatório Interno CM-004, LED/FEC/UNICAMP, setembro (1982).
- [33] E.S.Braga, "Tecnologia MOS canal N com porta de SnO_2 ", Tese de Doutorado, LED/FEC/UNICAMP, novembro (1983).

CAPÍTULO II

FILMES FINOS DE SnO_2

Neste capítulo são descritas, de forma sucinta, as principais técnicas de deposição e as propriedades estruturais, elétricas e ópticas dos filmes finos de SnO_2 . Tais propriedades são extremamente dependentes da técnica empregada na deposição do filme, bem como dos parâmetros do processo adotado. Uma ênfase é dada para a técnica de deposição química a partir do vapor (CVD), pois foi uma versão desta técnica empregada por nós na fabricação dos dispositivos.

2.1. Técnicas de Deposição de SnO_2

Atualmente, existem muitos processos, através dos quais os filmes finos de SnO_2 podem ser depositados. Entre os processos mais empregados, destacamos:

- CVD (deposição química a partir de vapor) |1,2,3,4,5,6|.
- Evaporação do Sn, seguida de oxidação |7|.
- Evaporação do SnO_2 |8|.
- Sputtering (pulverização catódica) |8|.
- Spraying (atomização) |10,11|.

No método de CVD, vapores de solução contendo a substância a ser depositada são transportados por um gás inerte para a superfície aquecida do substrato, onde ocorre sua decomposição e subsequente deposição do filme, segundo uma reação reversível deslocada na direção dos produtos. O produto desejável nesta reação deve estar na fase sólida, enquanto que os subprodutos devem ser voláteis.

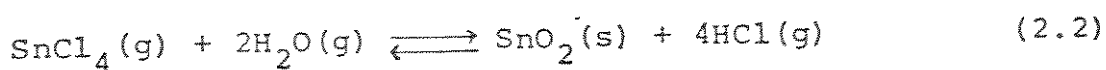
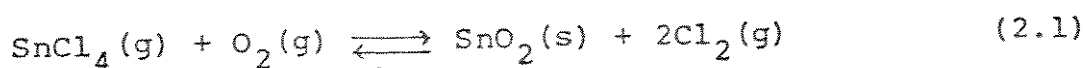
Os vapores podem ser obtidos a partir da evaporação

espontânea de uma solução volátil, e através da evaporação forçada ou calefação, se a solução possui uma baixa pressão de vapor.

Os materiais usados como fonte de vapores no método CVD devem preencher os requisitos de serem termicamente estáveis em temperaturas suficientemente altas para produzir uma adequada pressão de vapor, e termicamente instáveis em temperaturas mais elevadas nas quais ocorre o processo CVD.

Cloreto de estanho (IV) SnCl_4 [5,6,12,13] cloreto de estanho (II) SnCl_2 [14,15,16], tetrametil-estanho $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ [5,17,18] e diacetato de dibutil-estanho $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOCCH}_3)_2$ [4,19] são as fontes de estanho mais empregadas na deposição dos filmes de SnO_2 por este método.

Na técnica de CVD, baseada na oxidação do tetracloreto de estanho (SnCl_4), a oxidação pode ser obtida de forma direta pelo oxigênio ou por intermédio do vapor d'água, segundo as reações:



Estas reações de oxidação ocorrem sobre a superfície aquecida dos substratos a uma temperatura que varia entre 300° e 500°C , sendo nesta faixa de temperatura que se obtêm filmes de SnO_2 com melhores características física e elétricas. Entre as variações do método de CVD, um destaque deve ser dado ao método de decomposição de vapores [6]. Este método, por suas características, permite um bom controle dos parâmetros de deposição, operando em temperaturas inferiores a 450°C . O oxigênio e o vapor d'água necessários para as reações de oxidação (2.1) e (2.2), são obtidos por decomposição dos produtos orgânicos pre

sentas na solução de partida. Sua simplicidade e baixo custo, dispensando equipamentos sofisticados, são um fator a ressaltar tendo em vista a qualidade dos filmes obtidos, comparável a dos obtidos por outros métodos de deposição. No capítulo 4, está descrito detalhadamente o sistema de deposição dos filmes de SnO_2 baseado no método de decomposição de vapores, que nós utilizamos neste trabalho.

Os filmes de SnO_2 podem ser dopados com antimônio, flúor e fósforo durante o processo de deposição, adicionando-se uma quantidade adequada de compostos do dopante à solução de partida, ou enriquecendo-se o ambiente de deposição com gases ou vapores que contêm a substância dopante. Os compostos SbCl_3 [6,13,16], SbCl_5 [3,4], NH_4F [20] e PH_3 [17] são as principais fontes de dopantes para os filmes de SnO_2 .

2.2. Propriedades Estruturais

Os filmes finos de SnO_2 podem ser obtidos na forma amorfa ou policristalina com estrutura da rutila tetragonal, com parâmetros de rede $a = b = 4,737 \text{ \AA}$ e $c = 3,185 \text{ \AA}$ [21,22]. A célula unitária contém seis átomos: dois átomos de oxigênio estão posicionados aproximadamente nos vértices de um octaedro regular, e os átomos de estanho ocupam os vértices de um triângulo equilátero.

A análise da composição dos filmes de SnO_2 não dopados, depositados pelo método de decomposição de vapores [6], realizada por microsonda eletrônica, tem revelado a presença de cloro e estanho. Aboaf [2], realizou um estudo quantitativo da composição dos filmes de SnO_2 não dopados, obtidos por CVD em várias temperaturas e em ambientes de N_2 , O_2 e H_2 . A análise destes filmes por microsonda de elétrons revelou a presença de oxigênio, além da de cloro e estanho. A concentração de oxigênio decresce com o aumento da temperatura de deposição, independentemente do ambiente em que tenha sido depositado. A concen

tração de cloro diminui nos filmes depositados em ambiente de hidrogênio. As concentrações de oxigênio e cloro, também apresentam um decréscimo nos filmes depositados em um ambiente de N_2 , e que tenham sido recozidos a $960^\circ C$ por 1 hora e 30 min, em atmosfera de O_2 . A não detecção por difratometria de Raios-X de fases contendo cloro [2], tem levado a se admitir que o cloro tenha sido incorporado a rede do SnO_2 de forma intersticialmente ou substitucionalmente.

Defeitos estruturais, tais como: vacâncias de oxigênio e átomos intersticiais de estanho são esperados ocorrerem nos filmes de SnO_2 [21].

Para filmes policristalinos, a ocorrência de grãos com tamanho significativamente grande, é essencial para a redução da resistividade do filme, pelo decréscimo do espalhamento por contorno de grão. A tabela 2.1 mostra o tamanho médio dos grãos dos filmes de SnO_2 obtidos por vários métodos.

Método de deposição-Fonte de Sn	Tamanho médio dos grãos (Å)	Ref.
Decomposição de Vapores - $SnCl_4$	70 - 150	22
CVD - $SnCl_4$	1000	2
CVD - $SnCl_4$	1000	3
Atomização (spraying) - $SnCl_4$	250 - 600	11
Pulverização catódica (sputtering RF) - alvo de SnO_2	400	24
Pulverização catódica + tratamento térmico - alvo de Sn	100 - 1500	9
CVD - $SnCl_4$	830 - 3030	16
Atomização - $SnCl_4$	3000	23

Tabela 2.1 - Tamanho médio dos grãos dos filmes de SnO_2 obtidos por vários métodos.

E. Shanthi e seus co-autores [11], verificaram que o tamanho do grão aumenta com a adição de antimônio, alcançando um valor máximo de 600 Å para uma concentração de antimônio de 1,4 m/o. Murty e Jawalekar [16], estudaram a dependência do tamanho de grão com a temperatura de deposição e com a taxa de fluxo de O_2 . Seus resultados são mostrados na fig. 2.1.

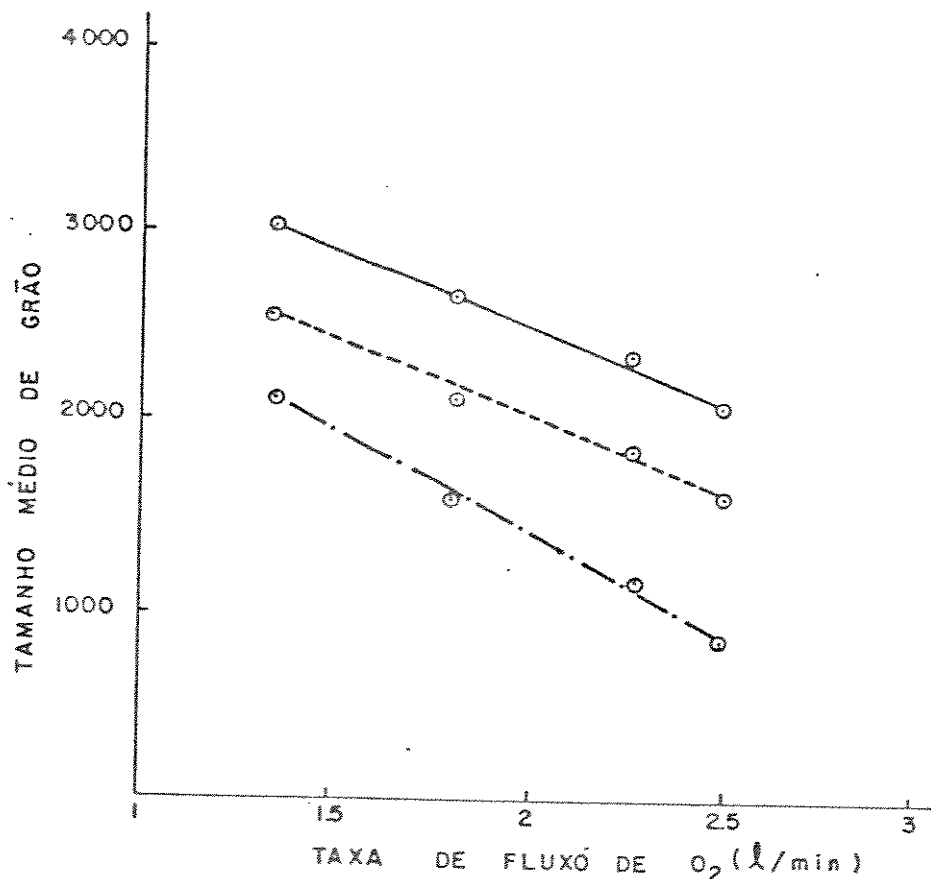


Figura 2.1 - Dependência do tamanho de grão com a temperatura de deposição e taxa de fluxo de O_2 [16].

2.3. Propriedades Elétricas

O filme de SnO_2 é um semicondutor tipo "n", e sua condutividade é atribuída à presença de vacâncias intersticiais de oxigênio ou de átomos de estanho em excesso, as quais devem atuar como centros doadores. Outros mecanismos que podem estar ocorrendo, ainda não são bem entendidos [2].

Arai [25], propõe diagrama de bandas de energia para estes filmes, que é mostrado na fig. 2.2. O valor de banda proibida é da ordem de 3,8 eV e o nível de Fermi encontra-se ligeiramente acima ou abaixo da banda de condução [11,25]. A função de trabalho foi estimada em 4,8 eV a partir de medidas de foto-emissão [26] e da capacitância de heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ [8]. A eletroafinidade está compreendida entre 4,8 e 4,9 eV [27].

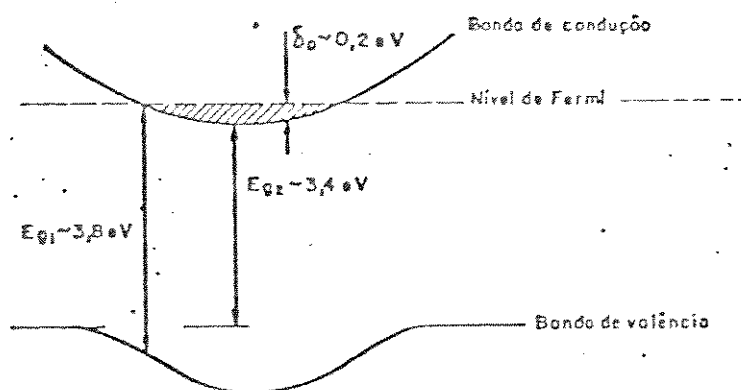


Figura 2.2 - Diagrama de bandas de energia para filmes de SnO_2 , segundo Arai [25].

- E_{g1} + energia para transição direta.
- E_{g2} + energia mínima entre as bandas.
- δ_0 + separação entre o nível de Fermi e o fundo da banda de condução.

Imai [28] estudou as propriedades elétricas dos filmes de SnO_2 depositados sobre substratos de quartzo, pelo método de atomização à temperatura de 500°C . Ele mediu a condutividade elétrica e o coeficiente de efeito Hall para temperaturas das amostras entre a temperatura do nitrogênio líquido e a temperatura ambiente. Nesta faixa de temperatura as propriedades são reprodutíveis. Os resultados das medidas da condutivi-

dade e do coeficiente de efeito Hall, são mostrados na fig. 2.3. Como se pode ver a partir desta fig., a condutividade como o coeficiente de efeito Hall aumentam ligeiramente com o aumento da temperatura.

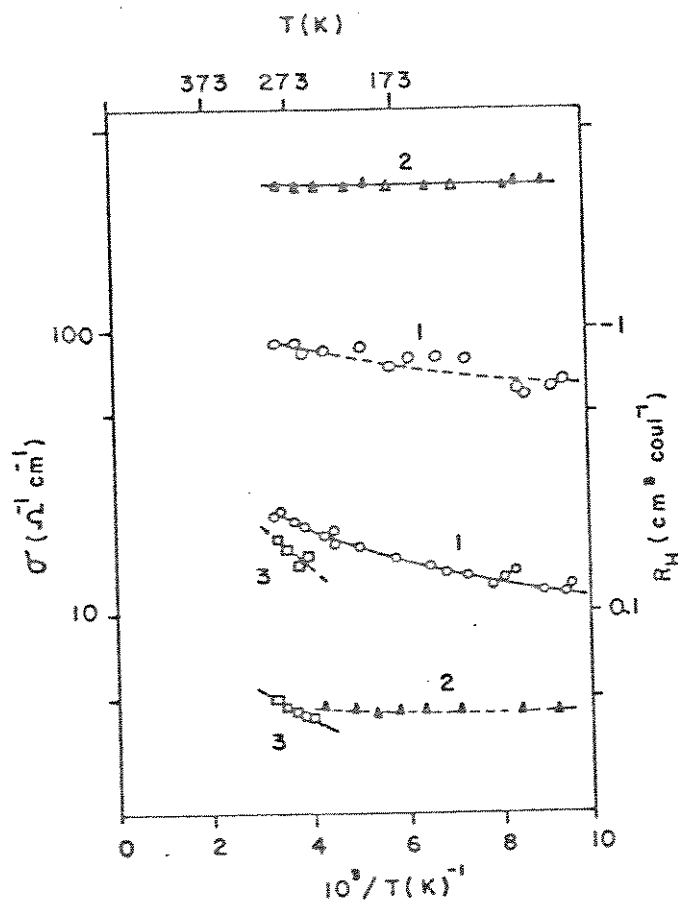


Figura 2.3. Dependência da condutividade (—) e coeficiente de efeito Hall (---) com a temperatura.

(1) filme não dopado. (2) filme dopado com antimônio - 1 m/o. (3) filme dopado com índio - 3 m/o [28].

E. Shanthi e seus co-autores [11] pesquisaram a dependência das propriedades elétricas dos filmes de SnO_2 depositados pelo método de atomização, com os parâmetros de deposição. A resistividade, a concentração e a mobilidade dos portadores

dores livres em função da temperatura de deposição são mostrados na fig. 2.4. Enquanto a concentração e mobilidade dos portadores livres aumentam, a resistividade decresce com o aumento da temperatura de deposição. A variação percentual da resistividade é bastante acentuada, sendo maior do que a variação da mobilidade, que por sua vez é muito maior do que a variação da concentração dos portadores.

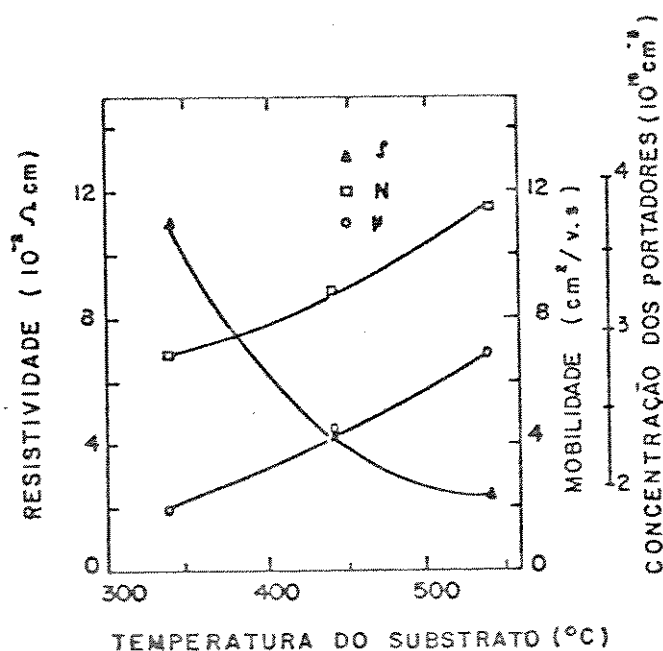


Figura 2.4 - Variação da resistividade ρ , mobilidade μ , com concentração dos portadores N com a temperatura do substrato, para filmes de SnO_2 não dopados [11].

A fig. 2.5 mostra a dependência da resistividade, concentração dos portadores e mobilidade com a concentração de antimônio. A resistividade mínima ocorre para uma concentração de 3-m/o. Para valores mais altos a resistividade começa a aumentar. A concentração dos portadores aumenta com a concentração de antimônio até atingir um máximo correspondente a uma concentração de 6-m/o. A partir desse ponto um aumento na concentração de antimônio ocasiona um decréscimo na concentração de

portadores. A mobilidade apresenta um pico para uma concentração de 1,4-m/o, caindo bruscamente para subseqüentes aumentos na concentração de antimônio.

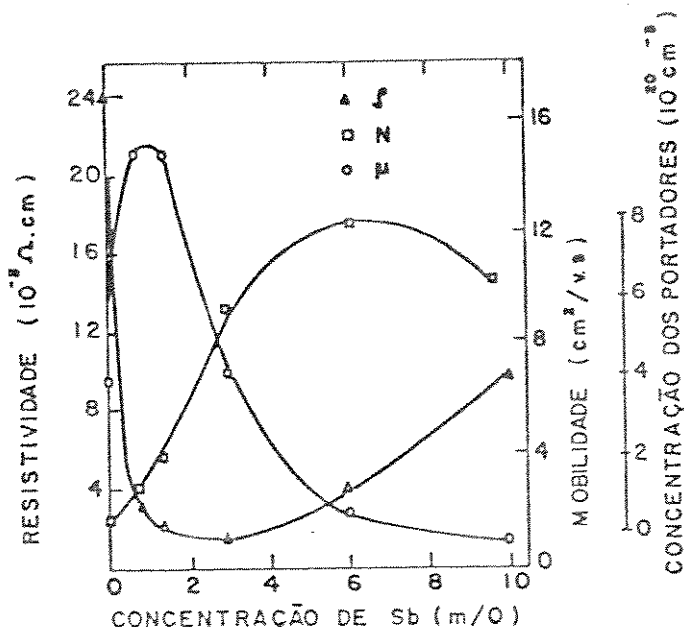


Figura 2.5 - Variação da resistividade ρ , mobilidade μ e concentração dos portadores N com a concentração de antimônio [11].

As figuras 2.6 e 2.7 mostram as variações ocorridas na resistividade, mobilidade e concentração dos portadores em função da temperatura de medida, para diversas concentrações de antimônio. A resistividade permanece inalterada para uma concentração de 1,4-m/o, e diminui de valor para temperaturas acima da ambiental, para concentrações de 0-m/o e 10-m/o. A concentração dos portadores não varia para concentrações de 0-m/o e 1,4-m/o, aumentando de valor para temperaturas superiores a ambiental, para uma concentração de 10-m/o. A mobilidade se mantém constante para uma concentração de 1,4-m/o, aumentando de valor para uma concentração de 0-m/o e diminuindo de valor para uma concentração de 10-m/o, quando a temperatura atinge va

lores superiores a ambiental.

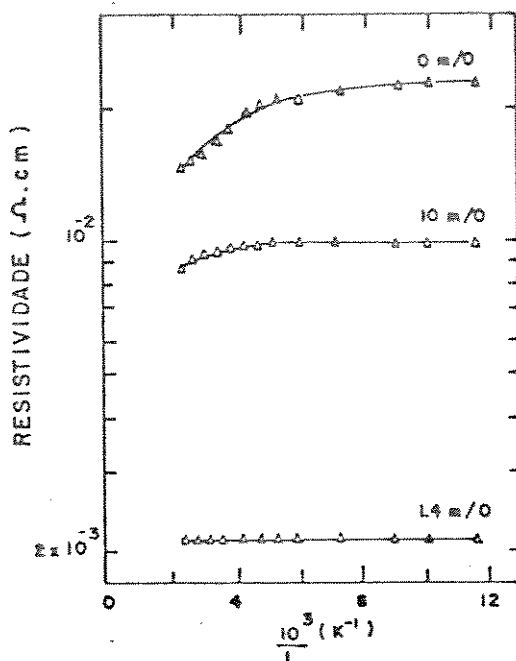


Figura 2.6 - Dependência da resistividade com a temperatura, para filmes de SnO_2 dopados com várias concentrações de Sb [11].

O pequeno aumento observado na concentração de portadores (fig. 2.4) com o aumento da temperatura de deposição, para filmes de SnO_2 não dopados, é atribuído ao aumento do número de vacâncias de oxigênio [2]. Com a adição de antimônio, a concentração dos portadores aumenta (fig. 2.5), desde que o antimônio forma níveis doadores com baixa energia de ativação [29]. Contudo, para uma concentração de antimônio de 10-m/o, a concentração dos portadores decresce ligeiramente. Isto é provavelmente devido ao aumento de desordem, que ocasiona um aumento na energia de ativação dos doadores [29]. A não variação da concentração dos portadores com a temperatura de medida nos filmes não dopados e dopados com 1,4-m/o de antimônio (fig. 2.7), indica que a banda de impurezas formada pelos níveis doadores com baixa energia de ativação se sobrepõe à banda de condução [11]. O aumento na concentração dos portadores para uma concentração

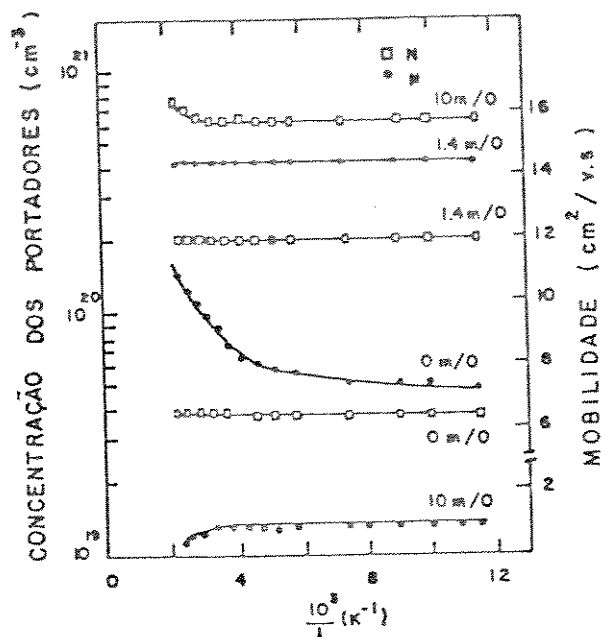


Figura 2.7 - Dependência da mobilidade μ e concentração dos portadores N com a temperatura para filmes de SnO_2 com várias concentrações de Sb [11].

de antimônio de 10-m/o, acima de temperatura ambiental não é explicado.

O comportamento da mobilidade é analisada pelo autor [11], separando os diferentes mecanismos de espalhamento para a mobilidade. Usando a regra de Matthiessen [30], a mobilidade é expressa por:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{\text{opt}}} + \frac{1}{\mu_{\text{I}}} + \frac{1}{\mu_{\text{g}}} \quad (2.3)$$

onde:

- μ_{opt} representa os efeitos de espalhamento pela rede óptica
- μ_{I} o espalhamento por impurezas ionizadas e
- μ_{g} o espalhamento por contorno de grãos.

As contribuições devido a outros mecanismos de espalhamento são desprezados. Para filmes de SnO_2 não dopados, o mecanismo de espalhamento por contorno de grãos é predominante [11]. Seguindo o modelo de Petritz [31], a mobilidade dependente do espalhamento por contorno de grãos é dada por:

$$\mu = AT^{-1/2} \text{Exp} \left[-(qV_B/KT) \right] \quad (2.4)$$

onde V_B é o potencial de barreira para o espalhamento no contorno de grãos. Os outros símbolos têm o significado usual.

A dependência da mobilidade com a temperatura deposição, para filmes não dopados (fig. 2.4), pode ser entendida com base no espalhamento por contorno de grãos. Um aumento na temperatura de deposição causa um aumento no tamanho dos grãos [12], ocasionando um decréscimo no potencial de contorno de grãos (V_B), aumentando assim a mobilidade. Nos filmes dopados, é esperado que o mecanismo de espalhamento por impurezas ionizadas seja dominante. Contudo, como se vê na fig. 2.5, a mobilidade aumenta com a concentração de antimônio, até uma concentração de 1,4-m/o. Isto é devido ao aumento do tamanho de grão para esta faixa de concentração de antimônio [11]. Para as concentrações de antimônio acima de 1,4-m/o, a mobilidade decresce como esperado, tendo em vista que o tamanho de grão, não mais aumenta com o aumento da concentração de antimônio [11].

Na fig. 2.8 são mostrados os resultados da medida de condutividade realizada por Koch [32], nas temperaturas entre 73 K e 350 K, para filmes de SnO_2 depositados pelo método de CVD. A partir da fig. 2.8, podemos observar que a variação da condutividade com a temperatura diminui na medida que a concentração de portadores aumenta. Para uma concentração de $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, a condutividade é insensível a variações de temperatura, dentro da faixa estudada.

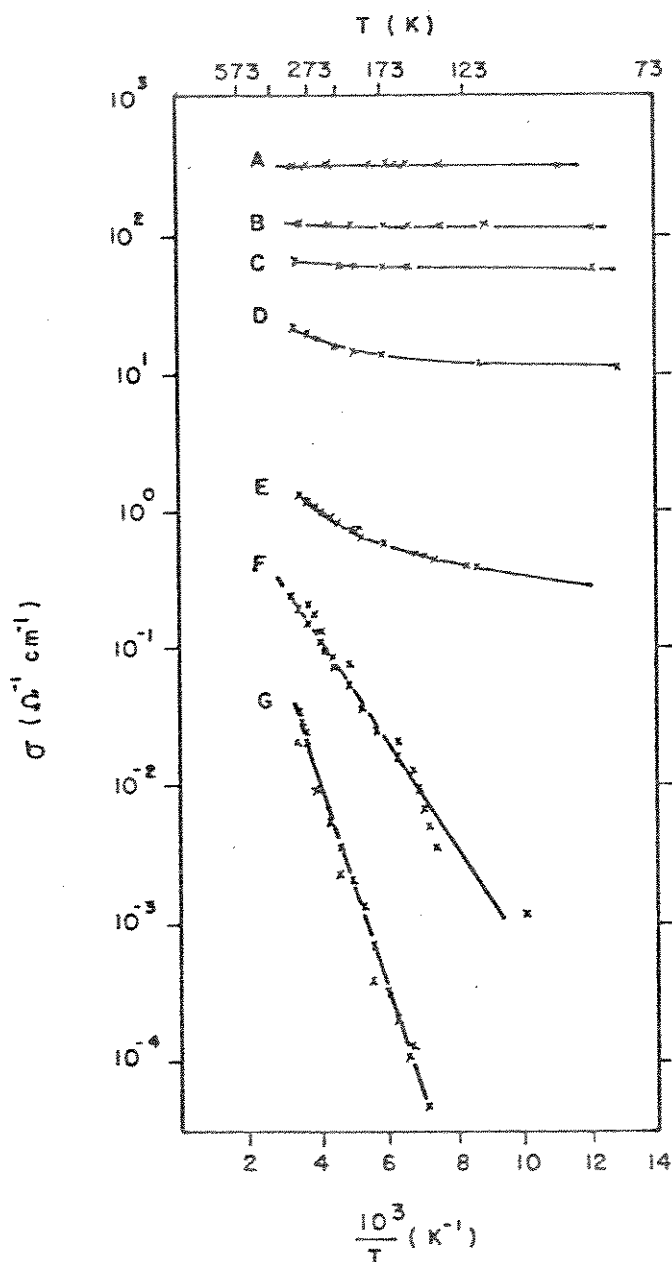


Figura 2.8 - Dependência da condutividade com a temperatura para filmes de SnO_2 com concentrações de portadores variando de 10^{18} (curva G) a $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (curva A) [32].

A resistividade dos filmes de SnO_2 depositadas sobre substratos de vidro, pelo método de decomposição de vapores, em função da temperatura de deposição é mostrada na fig. 2.9 [13]. A resistividade apresenta um valor mínimo para uma temperatura do substrato compreendida entre 350°C e 400°C . F.Hayashi

e seus co-autores [3], observaram um comportamento similar em seus filmes, contudo a resistividade mínima ocorreu para temperatura do substrato entre 400°C e 450°C .

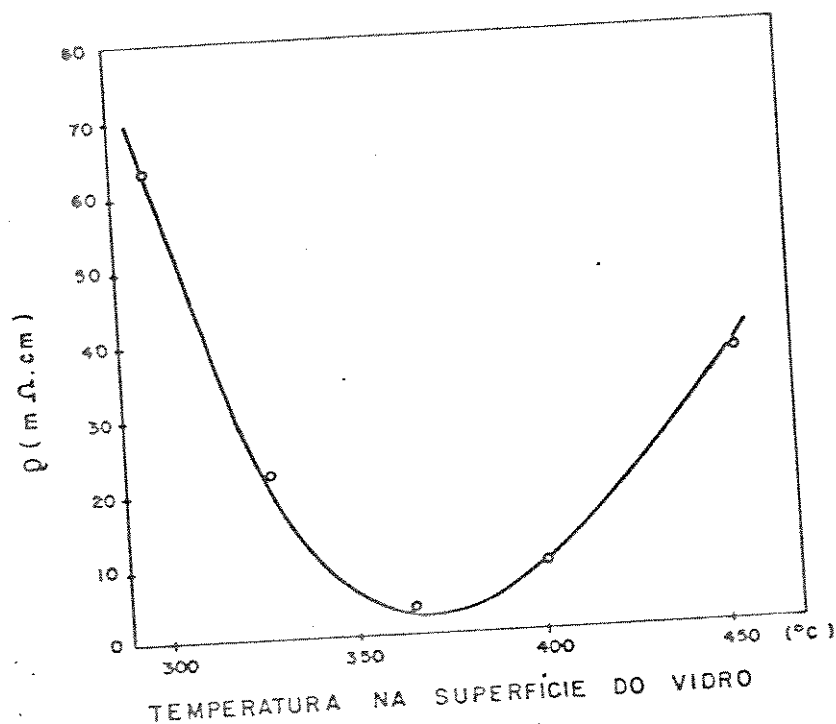


Figura 2.9 - Resistividade dos filmes de SnO_2 em função da temperatura do substrato [13].

A fig. 2.10 mostra a variação da resistividade com a temperatura de oxidação dos filmes de SnO_2 depositados pela evaporação do estanho, e subsequente oxidação do estanho [33]. A resistividade mostra-se decrescente com a temperatura da oxidação, na faixa de temperaturas estudadas (entre 300 e 500°C).

Alguns pesquisadores têm estudado o comportamento da resistividade dos filmes de SnO_2 com o tratamento térmico, em vários ambientes e temperaturas [2,17,25,34,35]. A resistividade dos filmes de SnO_2 é reduzida a várias centenas de $\Omega\cdot\text{cm}$, quando os filmes são tratados termicamente na presença de cloro (Cl_2), por mais de duas horas [25]. Aboaf e Marcotte [2], verificaram que os filmes de SnO_2 não dopados, depositados pelo método

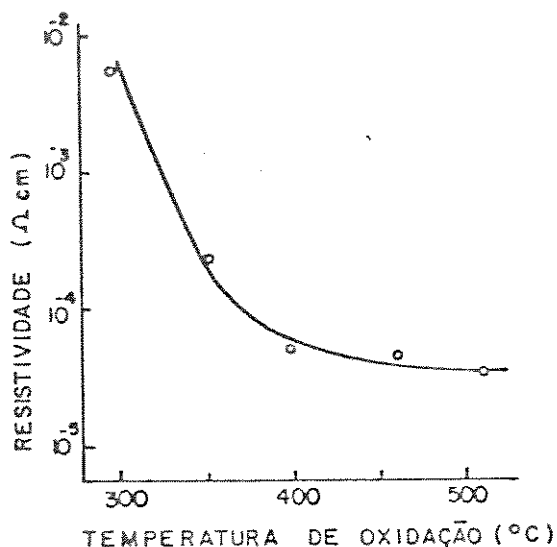


Figura 2.10 - Variação da resistividade com a temperatura de oxidação dos filmes de SnO_2 depositados pela evaporação do Sn, e subsequente oxidação [33].

todo de CVD em ambiente de nitrogênio, quando tratados termicamente a uma temperatura de 960°C , durante 90 min em ambiente de oxigênio, apresentaram um decréscimo de uma ordem de grandeza no valor da condutividade e concentração dos portadores.

Os resultados do tratamento térmico isocronal, em intervalos de 5 min, em uma atmosfera composta de 80% de nitrogênio e 20% de hidrogênio, nos filmes de SnO_2 obtidos por CVD, não dopados e dopados com fósforo, são mostrados na fig. 2.11 [17]. Abaixo de 200°C , a condutividade aumenta ligeiramente com a temperatura de recozimento. A partir desta temperatura, é observado um significativo aumento da condutividade com a temperatura de tratamento. A máxima condutividade ocorre para uma temperatura de recozimento entre 300°C e 400°C . Em temperaturas mais altas, a condutividade decresce bruscamente, indicando a redução do SnO_2 a Sn, devido a presença de hidrogênio no ambiente de recozimento.

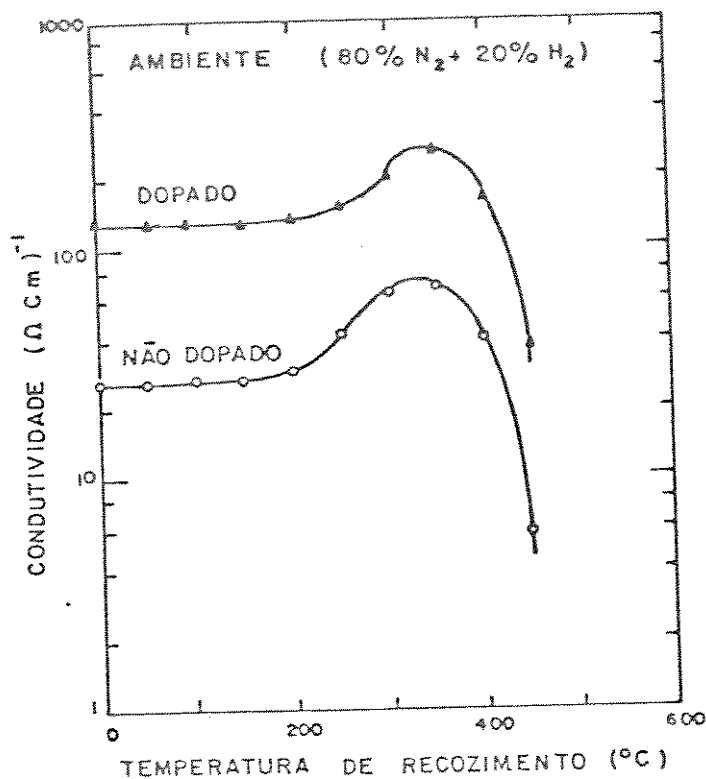


Figura 2.11 - Efeito do tratamento térmico isocronal na condutividade dos filmes de SnO_2 dopados com fósforo [17].

Kuznetsov [34], estudou a influência do tratamento térmico na condutividade dos filmes de SnO_2 obtidos por atomização, não dopados com antimônio, em ambiente atmosférico. Na figura 2.12 é mostrada a dependência da condutividade, nos filmes não dopados, com o tempo de recozimento, para várias temperaturas de recozimento. Em temperaturas abaixo de 500 K, a condutividade permanece inalterada, enquanto que, em temperaturas mais altas, a condutividade primeiro aumenta e então decresce drasticamente. Este decréscimo abrupto ocorre para tempos de recozimento maiores do que 2 horas. Contudo, a introdução de antimônio melhora sensivelmente a estabilidade do filme [25,34]. Isto é mostrado na fig. 2.13, que compara a estabilidade térmica do filme de SnO_2 não dopado com o filme dopado, ambos tratados termicamente a uma temperatura de 1070 K, em ambiente atmosférico.

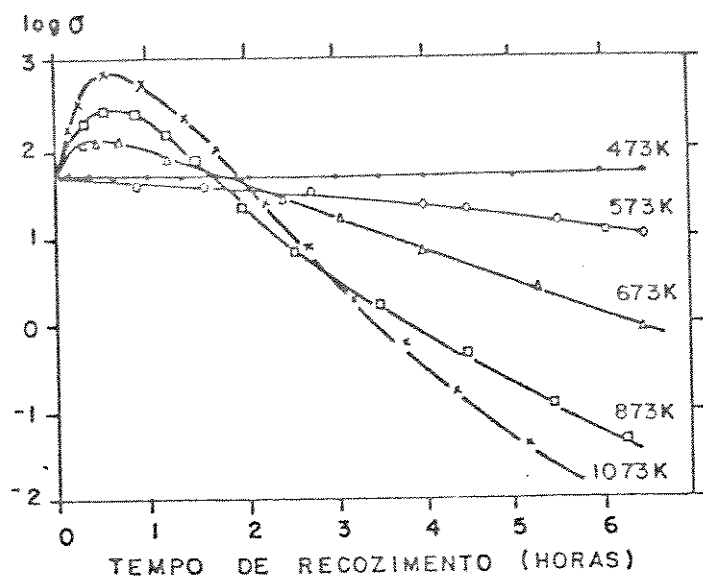


Figura 2.12 - Influência do tratamento térmico na condutividade dos filmes de SnO_2 não dopados, recozidos em várias temperaturas, em ambiente atmosférico [34].

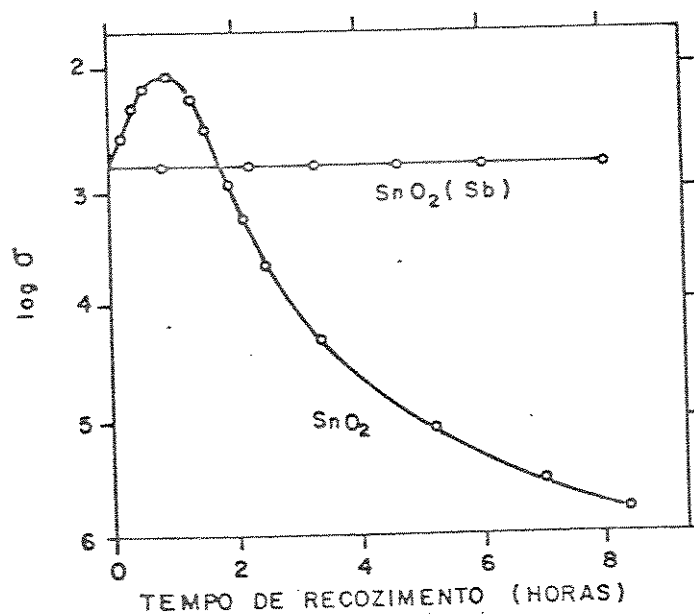


Figura 2.13 - Comparação da estabilidade térmica da condutividade nos filmes de SnO_2 não dopados e dopados com antímônio, tratados termicamente a uma temperatura de 1070 K, em ambiente atmosférico [34].

A tabela 2.2. mostra a faixa de valores da resistividade, concentração e mobilidade dos portadores, nos filmes de SnO_2 depositados por vários métodos.

Método	Resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Concentração dos portadores (cm^{-3})	Mobilidade ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Referência
Decomposição de Vapores	2×10^{-3} a 4×10^{-4}	*	*	6,13
CVD	$7,7 \times 10^{-3}$ a $2,7 \times 10^{-2}$	$9,1 \times 10^{19}$ a $1,55 \times 10^{20}$	2,78 a 9,6	2
CVD	$1,2 \times 10^{-3}$ a 4×10^{-1}	$3,2 \times 10^{19}$ a 4×10^{20}	12,4 a 32,2	3
CVD	4×10^{-4} a $7,1 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{20}$	23	4
Evaporação do Sn, seguida de oxidação	2×10^{-2} a 13×10^{-2}	*	*	7
Evaporação do Sn, seguida de oxidação	8×10^{-5} a 8×10^{-3}	*	*	33
Pulverização catódica (sputtering)	$> 1,2 \times 10^0$	*	*	24
Atomização (spraying)	2×10^{-3} a 11×10^{-2}	3×10^{19} a $7,5 \times 10^{20}$	2 a 7	11
Atomização (spraying)	10^{-3} a 10^{-2}	10^{20} a 5×10^{20}	8 a 25	23

Tabela 2.2 - Faixa de valores da resistividade, concentração e mobilidade dos portadores, nos filmes de SnO_2 depositados por vários métodos.

* Valores não medidos pelos autores.

2.4. Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas dos filmes finos de SnO_2 têm sido investigadas por muitos autores [3,4,6,7,11,13,23-25, 35-39]. A influência dos portadores livres na absorção óptica nos filmes de SnO_2 condutores e não condutores foi investigada por Arai [25]. O autor verificou que na região visível do espectro, as propriedades ópticas dos filmes condutores são similares às dos filmes não condutores obtidos a partir dos filmes condutores, os quais foram recozidos por um longo período de tempo. Contudo, algumas diferenças no comportamento da absorção óptica nestes materiais, foi observado na região do ultra-violeta. A borda de absorção destes materiais são 3,88 eV e 3,71 eV, respectivamente.

O coeficiente de absorção tem sido determinado por Spence [36], desprezando a reflectância, pela fórmula:

$$K = (2,303/d) \log_{10} (1/T) \quad (2.5)$$

onde:

d é a espessura do filme em cm e
 T é a transmitância em percentagem.

A partir das curvas de K , K^2 e $K^{1/2}$ versus energia do fóton, e extrapolação das porções lineares destas curvas para absorção nula, o autor achou que a borda de absorção ocorre em 3,7 eV, com transição direta e indireta em torno de 4,3 eV e 2,7 eV, respectivamente.

Um grande número de pesquisadores concordam que a introdução do antimônio, a partir de uma certa concentração, é responsável pelo aumento da absorção do filme, quando comparada com a do filme não dopado [3,4,6,11,37,38]. A transmitância óptica dos filmes de SnO_2 não dopados, obtidos por diversas técnicas, é sempre superior a 85%, na faixa de 350 nm a 1200 nm [3,4,6,7,38,39]. Nos comprimentos de onda inferiores a 350 nm,

a transmitância óptica cai devido à absorção intrínseca do filme, e acima de 1500 nm o decréscimo na transmitância é atribuída à absorção por portadores livres, seguida de reemissão [38]. O índice de refração é citado como estando na faixa de 1,7 a 2,8 [3,4,6,7,38].

REFERÊNCIAS

- [1] J.Kane, H.P.Schweizer and W. Kern, "Chemical Vapor Deposition of Transparent, Electricatly Conductive Tin Oxide Films Formed from Dibutyl Tin Diacetate", J. Electrochem. Soc., 122, 1144 (1975).
- [2] J.A.Aboaf, V.C. Marcotte and N.J. Chou, "Chemical Composition and Electrical Properties of Tin Oxide Prepared by Vapor Deposition", J. Electrochem. Soc. 120 701 (1973).
- [3] F. Hayashi, H. Teshima, M. Yamanaka and Y. Tarui, "Low Temperature Chemical Vapor Deposition of Stannic Oxide Films", Bulletin of the Electrochemical Laboratory Vol. 40 nºS 4,5 (1976).
- [4] J. Kane, H.P. Schweizer and W. Kern, "Chemical Vapor Deposition of Antimony-Doped Tin Oxide Films Formed from Dibutyl Tin Diacetate", J. Electrochem. Soc. 123, 270 (1976).
- [5] R.N. Ghoshtagone, "Mechanism of CVD Thin Film SnO₂ Formation", J. Electrochem. Soc. 125, 110 (1978).
- [6] P.V.Santos, E.S.Braga, A.P.Mamma, C.I.Z.Mamma, "Propriedades Ópticas e Elétricas de Filmes de SnO₂ obtidos por De composição de Vapores", Anais do VII Seminário Integrado de Software e Hardware, Sociedade Brasileira de Computação, Florianópolis, SC, julho de 1981, pp. 697.
- [7] T.Nishino and Y. Hamakawa, "Electrical and Optical Properties of Si-SnO₂ Heterojunctions", Japan. Appl. Phys. 9, 1085 (1970).
- [8] S. Franz, G. Kent and R.L.Anderson, "Heterojunction Solar Cells of SnO₂/Si", J. Electronic Mat. 6, 107 (1977).
- [9] E. Giani and R. Kelly, "A Study of SnO₂ Tin Films Formed by Sputtering and by Anodizing", J. Electrochem. Soc. 121, 394 (1974).

- [10] T. Nagamoto, M. Endo and O. Omoto, "Fabrication and Characterization of $\text{SnO}_2/\text{n-Si}$ Solar Cells", Japan J. Appl. Phys. 18, 1103 (1979).
- [11] E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee and K.L. Chopra, "Electrical and Optical Properties of Undoped and Antimony-Doped Tin Oxide Films", J. Appl. Phys. 51, 6243 (1980).
- [12] T. Muranoi and M. Furukoshi, "Properties of Stannic Oxide Thin Films Produced from the $\text{SnCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{SnCl}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ Reaction Systems", Thin Solid Films 48, 309 (1978).
- [13] S. Kobayashi e A.P. Mammana, "Obtenção de Filmes Finos de SnO_2 pelo Método de Decomposição de Vapores", Revista Brasileira de Computação, 3, 19 (1983).
- [14] G.K. Bhagavat and K.B. Sundaran, "Electrical and Photo-voltaic Properties of Tin-Oxide-Silicon Heterojunctions", Japan. J. Appl. Phys. 18, 205 (1979).
- [15] K. Kajiyama and Y. Furukawa, "Electrical and Optical Properties of $\text{SnO}_2\text{-Si}$ Heterojunctions" Japan. J. Appl. Phys. 6, 905 (1967).
- [16] N.S. Murty and S.R. Jawalekar, "Effect of Deposition Parameters on the Microstructure of Chemically Vapour-Deposited SnO_2 ", Thin Solid Films, 102, 283 (1983).
- [17] B.J. Baliga and S.K. Gandhi, "The Preparation and Properties of Tin Oxide Films Formed by Oxidation of Tetramethyltin", J. Electrochem. Soc. 123, 941 (1976).
- [18] Yar-Sun Hsu and S.K. Gandhi, "The Preparation and Properties of Arsenic-Doped Tin Oxide Films", J. Electrochem. Soc. 126, 1434 (1979).
- [19] J. Kane, H.P. Schweizer and W. Kern, "Chemical Vapour Deposition of Transparent Electrically Conductive Tin Oxide Films Formed from Dibutyl Tin Diacetate" J. Electrochem. Soc. 122, 1144 (1975).
- [20] I.M. Jarzebski, "Preparation and Physical Properties of Transparent Conducting Oxide Films", Phys. Stat. Sol. (a) 71, 13 (1982).

- [21] I.M. Jarzebski and J.P. Marton, "Physical Properties of SnO₂ Materials", J. Electrochem. Soc. 123, 199C (1976).
- [22] A.P.Mammana, E.S.Braga, I. Torriani and R.L.Anderson, "Structural Characterization of Transparent Semiconducting Thin Films of SnO₂ and In₂O₃", Thin Solid Films, 85, 355 (1981).
- [23] P.Grosse, F.J. Schmitte, G. Frank and H. Köstlin, "Preparation and Growth of SnO₂ Thin Films and Their Optical and Electrical Properties", Thin Solid Films, 90, 309 (1982).
- [24] G.N. Advani and A. G. Jordan, "Thin Films of SnO₂. As Solid State Gas Sensors", J. Elect. Mat. 9, 29 (1980).
- [25] T. Arai, "The Study of the Optical Properties of Conducting Tin Oxide Films and Their Interpretation in Terms of a Tentative Band Scheme", J. Phys. Soc. Japan., 15, 916 (1960).
- [26] T. Feng, C. Fishman, A. Ghosh, "Barrier Heights and Interfacial Effects in SnO₂/Si Solar Cells", Proc. IEEE Photovoltaic Specialist Conf. (1978).
- [27] R. Singh, K. Rajkanan, D.E. Brodie, J.H. Morgan, "Optimization of Oxide-Semiconductor/Base-Semiconductor Solar Cells", IEEE Trans. on Electron Devices ED-21, 4, 656 (1980).
- [28] I. Imai, "Electrical Properties of Stannic Oxide Films", J. Phys. Soc. Japan, 15, 937 (1960).
- [29] A. Rohatgi, T.R. Viverito and L.H. Slack, "Electrical and Optical Properties of Tin Oxide Films", J. Am. Ceram. Soc. 57, 278 (1974).
- [30] M. Ziman, "Electrons and Phonons" (Oxford, London, 1967) pp. 285.
- [31] R.L. Petritz, "Theory of Photoconductivity in Semiconductor Films", Phys. Rev. 104, 1508 (1956).

- [32] H. Koch, "Elektrische Untersuchungen an, Zusatzfreien" Zinndioxyde-Schichten Hoher Elektronenkonzentration im Temperaturbereich Zwischen 90°K bis etwa 290°K ", Phys. Stat. Sol., 3, 1059 (1963).
- [33] N.P. Sinha and M. Misra, "X-ray Diffraction Analysis of SnO_2 Films Prepared by Oxidation of Tin Films", Thin Solid Films, 101, L33 (1983).
- [34] A. Ya. Kuznetsov, "Semiconducting Tin Dioxide", Sov. Phys. Solid State, 2, 30 (1960).
- [35] J.C. Lou, M. S. Lin, J.J. Cheji and J.H. Sheeh, "Process Study of Chemically Vapour-Deposited SnO_x ($x = 2$) Films", Thin Solid Films, 106, 163 (1983).
- [36] W. Spence, "The UV Absorption Edge of the Oxide Thin Films", J. Appl. Phys. 38, 3767 (1967).
- [37] R.F. Bartholomew and H.W. Gardunkel, "Preparation of Thick Crystalline Films of The Tin Oxide and Porousglass Partially Filled with Tin Oxide", J. Electrochem. Soc. 116, 1205 (1969).
- [38] P.V. Santos, A.P. Mammana, "Heterojunções Fotovoltáicas de SnO_2/Si ", Tese de Mestrado, LED/FEC/UNICAMP, abril (1982), Publicação FEC nº 028/82.
- [39] R. Pommeier, C. Gril and J. Mancchi, "Sprayed Films of Indium Tin Oxide and Fluorine - Doped Tin Oxide of Large Surface Area", Thin Solid Films, 77, 91 (1981).

CAPÍTULO III

ESTRUTURA MOS E DE $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si}$

Neste capítulo descrevemos a estrutura de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si}$, sob o ponto de vista termológico, onde é feita uma nova proposta para a oxidação do silício, a qual chamaremos de processo de oxidação seletiva, e sob o ponto de vista do seu diagrama de bandas de energia, buscando-se prever seu comportamento elétrico, para posterior confronto com os resultados experimentais obtidos para os dispositivos propostos. Devido esta estrutura a apresentar uma estreita semelhança com a estrutura MOS convencional de $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$, cujo comportamento elétrico é bem conhecido, iniciaremos nossa discussão por uma breve revisão desta estrutura. Tendo em vista o emprego do processo de oxidação seletiva na fabricação de transistores de efeito de campo de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si}$, com porta auto-alinhada, descreveremos em seguida dois possíveis processos de fabricação deste transistor. Finalmente efetuaremos uma breve revisão das equações que regem o comportamento elétrico do transistor NMOS com porta de alumínio, procurando estabelecer um paralelo com as do transistor com porta de SnO_2 .

3.1. Estrutura MOS

A estrutura MOS é formada por uma camada metálica, em geral de alumínio, chamada de porta, superposta a uma camada de óxido de silício, que separa a porta do substrato de silício. A fig. 3.1 mostra esquematicamente a estrutura MOS.

O óxido de silício crescido termicamente através da oxidação do silício em altas temperaturas (por volta de 1000°C) [1,2,3,4], não é um isolante perfeito. Assim sendo, cargas elé

tricas estão presentes no óxido. A fig. 3.2 mostra uma representação esquemática destas cargas ao longo da camada de óxido [5].

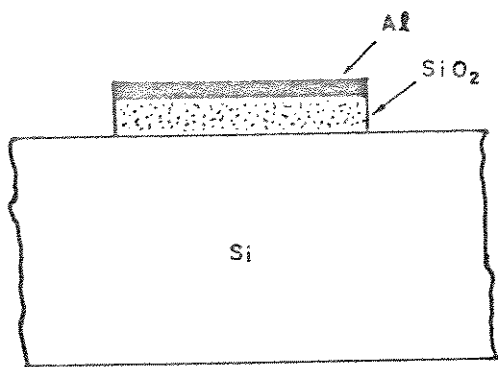


Figura 3.1 - Representação esquemática da estrutura MOS.

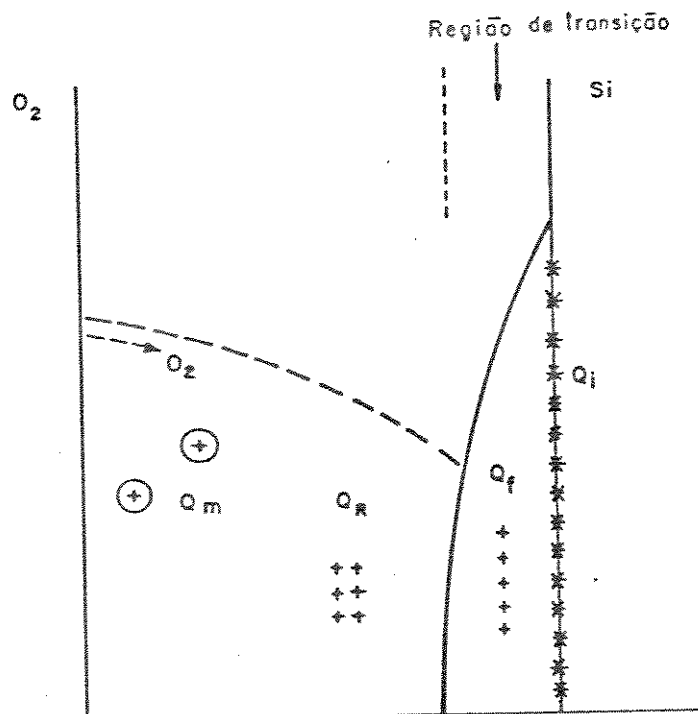


Figura 3.2 - Representação esquemática das cargas ao longo da camada do óxido [5], sendo Q_f a densidade de cargas fixas, Q_m de cargas móveis, Q_i de cargas capturadas na interface e Q_R de cargas produzidas por radiação ionizante.

Estas cargas, são em geral de quatro tipos: cargas fixas no óxido Q_f , cargas móveis Q_m , cargas capturadas na interface Q_i e cargas produzidas por radiação ionizante Q_R . Para todas estas cargas vale a relação $Q = qN$, onde N é o número de cargas por unidade de área.

i) Cargas fixas no óxido (Q_f) - São cargas positivas, estáveis e dependentes da orientação cristalográfica do substrato [6]. Estão localizadas próximo a interface SiO_2/Si , nos primeiros 100 Å [7]. São afetadas pela temperatura de oxidação [8] e pelas condições de recozimento do óxido [9]. Sua origem é atribuída à oxidação incompleta do silício [10], e à presença de impurezas incorporadas involuntariamente durante o processo de oxidação [11].

ii) Cargas móveis no óxido (Q_m) - São cargas positivas e estão presentes no óxido principalmente devido a íons de metais alcalinos (Na^+ , K^+ , Li^+ e C_S^+) [12,13], introduzidos na lâmina durante o processamento.

iii) Cargas capturadas na interface (Q_i) - São cargas positivas ou negativas, causadas por defeitos estruturais induzidos pela oxidação ou pela presença de impurezas metálicas [13], estando associadas a átomos de silício com ligações covalentes não saturadas [11]. A distribuição destas cargas é dependente do potencial de superfície do silício, da orientação cristalográfica do substrato e das condições de recozimento do óxido [10].

iv) Cargas produzidas por radiação ionizante (Q_R) - São cargas positivas constituídas de lacunas, induzidas por radiação ionizantes, tais como: raios-X, raios γ , neutrons, elétrons, etc. [9,14,15] podendo ser neutralizadas parcialmente por tratamento térmico [16].

A fig. 3.3 mostra o diagrama de bandas de energia e a distribuição de cargas para uma estrutura MOS, para o caso do

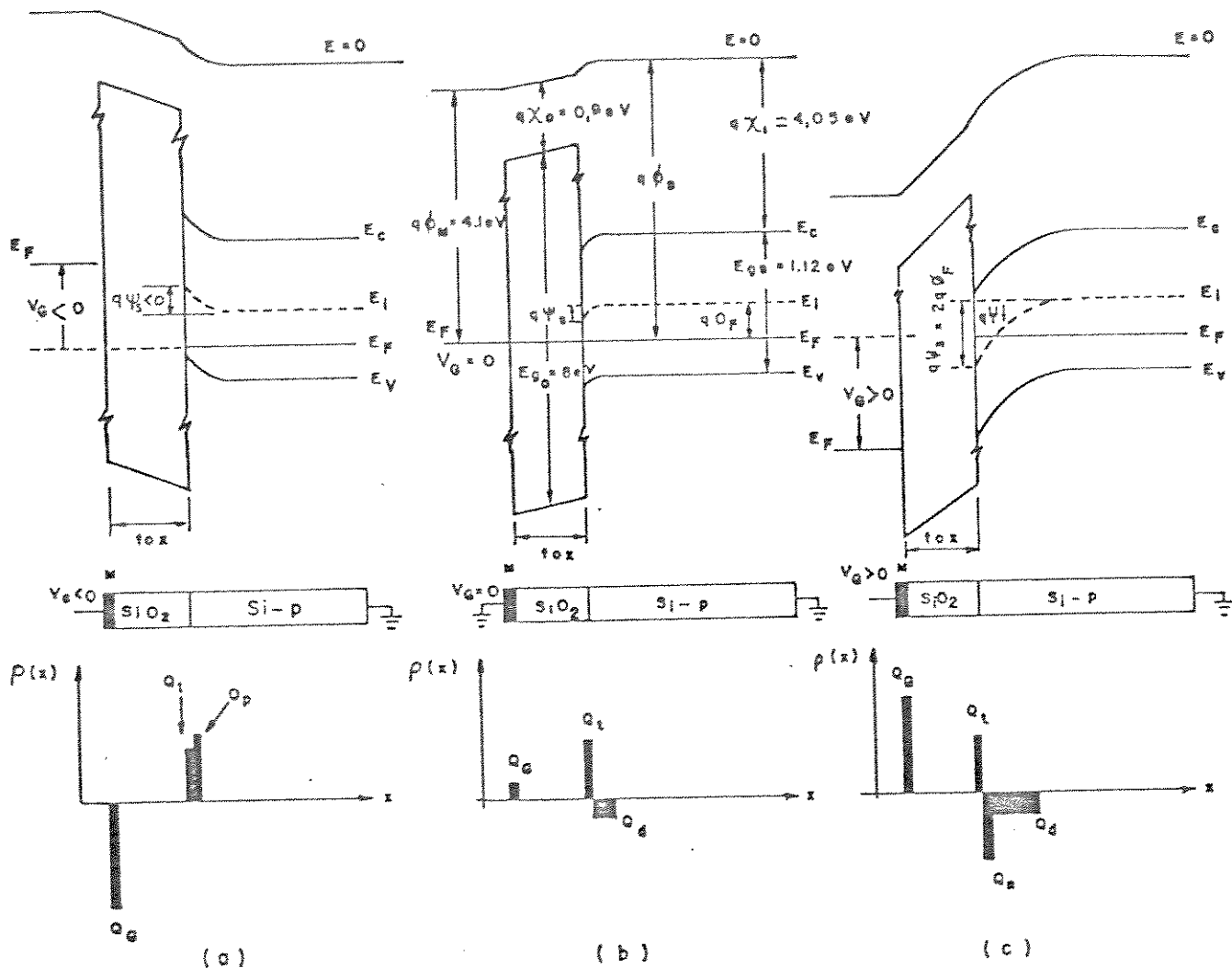


Figura 3.3 - Diagrama de bandas de energia e distribuição de cargas para uma estrutura MOS com substrato tipo P sob três condições de polarização, levando-se em conta os efeitos da diferença de funções de trabalho do alumínio e semicondutor e todas as cargas presentes no óxido, (a) $V_G < 0$, (b) $V_G = 0$, (c) $V_G > 0$.

- $\psi_S < 0$ - acumulação
- $\psi_S = 0$ - condição de banda plana
- $0 < \psi_S < \phi_F$ - depleção
- $\psi_S > \phi_F$ - inversão
- $\phi_F < \psi_S < 2\phi_F$ - inversão fraca

substrato de silício tipo P, sob várias condições de polarização. A linha denotada por $E = 0$ é a referência para a energia potencial correspondente a energia potencial no vácuo; E_F é o nível de Fermi; ϕ_M é a função de trabalho do alumínio, tomada como na ordem de 4,1 eV [17]; E_{go} é a banda proibida do óxido de silício, igual a 8 eV [18]; X_O é a afinidade eletrônica do óxido, estimada em 0,9 eV [18]; E_{gs} é a banda proibida do silício, da ordem de 1,12 a 300 K [18]; X_S é a afinidade eletrônica do silício, da ordem de 4,05 eV [18]; E_C e E_V são os extremos da banda de condução e de valência do silício; E_i é o nível de energia intrínseco do silício; ϕ_S é a função de trabalho do silício, e ψ_S é seu potencial de superfície. Q_t é o somatório de todas as cargas presentes no óxido, discutidas anteriormente; Q_G é a carga no metal; Q_P é a carga devido ao acúmulo dos portadores majoritários (no caso as lacunas); Q_n é a carga devido ao acúmulo do portador minoritário; e Q_d é a carga espacial na região de depleção. Em qualquer das três situações mostradas na fig. 3.3, a neutralidade de carga no sistema deve ser preservada, assim sendo, o somatório de todas essas cargas deve ser zero ($\Sigma Q = 0$).

O potencial ψ , mostrado na fig. 3.3c, é medido em relação ao nível intrínseco, e é nulo no interior do semicondutor. A diferença das funções de trabalho do alumínio e do silício é dada por [19]:

$$\phi_{MS} = \phi_M - (X_i + E_{gs} / 2 + \phi_F) \quad (3.1)$$

onde ϕ_F é dado por [18]:

$$\phi_F = \frac{KT}{q} \ln \frac{N_A^*}{n_i} \quad (3.2)$$

onde N_A^* é a concentração efetiva das impurezas aceitadoras na superfície do silício, que difere daquela originalmente apresen

tada pelo silício, antes do processo de oxidação do silício [20,21].

O efeito da diferença das funções de trabalho do alumínio e do semiconductor é de induzir um dipolo elétrico consistindo de carga superficial no metal, na interface alumínio/óxido, e uma carga espacial estendendo-se para o interior do semiconductor, próxima a interface silício/óxido. Em adição, as cargas presentes no óxido Q_t irão induzir cargas de polaridade oposta no metal e no semiconductor, resultando num diagrama de bandas de energia mostrado na fig. 3.3(b), para tensão de polarização nela aplicada à porta de alumínio. Esta representação não é a única possível, uma vez que, em certas circunstâncias, a ação combinada de ϕ_{MS} e Q_t pode resultar num diagrama de bandas de energia semelhante àquele mostrado na fig. 3.3(c) mesmo que a tensão aplicada à porta seja nula.

A tensão que se deve aplicar ao metal para compensar o encurvamento das bandas, levando o semiconductor à chamada condição de banda plana ($\psi_S = 0$), (que no caso de uma estrutura MOS ideal ocorre para $V_G = 0$), é definida com a tensão de banda plana, dada por [18]:

$$V_{FB} = \phi_{MS} - \frac{Q_t}{C_o} \quad (3.3)$$

onde C_o é a capacitância por unidade de área associada ao óxido- expressa por:

$$C_o = \frac{\epsilon_{ox}}{t_{ox}} \quad (3.4)$$

em que ϵ_{ox} é a constante dielétrica do óxido, t_{ox} é a espessura do óxido.

Na condição de banda plana, a estrutura apresenta uma capacitância por unidade de área, chamada de capacitância de banda plana, dada por |18|:

$$C_{FB} = \frac{1}{\frac{1}{C_0} + \frac{1}{\epsilon_S} \left[\frac{kT\epsilon_S}{q^2 N_A^*} \right]^{1/2}} \quad (3.5)$$

onde ϵ_S é a constante dielétrica do silício.

A estrutura MOS apresenta três regiões de interesse, quando estudada em função da tensão aplicada. Estas regiões são a região de acumulação, de depleção e de inversão.

i) Região de acumulação - A estrutura encontra-se nesta região para tensões negativas aplicadas à porta, tal que o potencial de superfície seja menor que zero ($\psi_S < 0$). A fig. 3.3(a) ilustra esta condição. Neste caso, os portadores majoritários são atraídos para a superfície do silício, confinando o campo elétrico à camada isolante. Nesta região a estrutura apresenta uma capacitância por unidade de área expressa por |22|.

$$C = C_0 = \frac{\epsilon_{ox}}{t_{ox}} \quad (3.6)$$

ii) Região de depleção - A estrutura é dita estar na região de depleção quando a tensão aplicada à porta metálica é tal que $0 < \psi_S < \phi_F$ (fig. 3.3(b)). Neste caso, os portadores majoritários são depletados da superfície do semiconductor formando uma região de depleção, com aceitadores ionizados distribuídos espacialmente. A estrutura estando na região de depleção, apresenta uma capacitância por unidade de área, dada por |22|:

$$C = \left(\frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_d} \right)^{-1} \quad (3.7)$$

onde C_d é a capacitância por unidade de área, associada à região de carga espacial, expressa por [22]:

$$C_d = \frac{\epsilon_S}{X_d} \quad (3.8)$$

em que X_d é a largura da região de depleção, dada por [22]:

$$X_d = \left(\frac{2\epsilon_S \psi_S}{qN_A^*} \right)^{1/2} \quad (3.9)$$

iii) Região de inversão - A estrutura está na região de inversão, quando a tensão aplicada à porta é tal que: $\psi_S > \phi_F$. Se $\psi_S = 2\phi_F$, a estrutura é dita estar em forte inversão (fig. 3.3(c)). Nesta região, os portadores minoritários (elétrons) são acumulados na superfície do silício, formando uma camada de inversão tipo n. A largura da região de depleção, que acompanhava o aumento da tensão aplicada à porta nas regiões de acumulação e de fraca inversão ($\phi_F < \psi_S < 2\phi_F$), alcança um valor máximo quando $\psi_S = 2\phi_F$ [18]. A capacitância por unidade de área apresentada pela estrutura nesta região, é dependente da frequência do sinal de medida. Em baixas frequências, os portadores minoritários e majoritários são capazes de seguir e se manterem em equilíbrio com o sinal de medida. Neste caso a capacitância aproxima-se rapidamente da capacitância do óxido (C_o) [18]. Experimentalmente é achado que para a estrutura MOS, esta frequência está entre 5 e 100 Hz [19,23]. Em altas frequências, os portadores minoritários não podem seguir o sinal de medida. Neste caso, a capacitância é semelhante àquela determinada para a região de depleção, porém com X_d no seu valor máximo. A fig. 3.4 mostra a característica CxV em alta e baixa frequência, para as

três regiões acima discutidas.

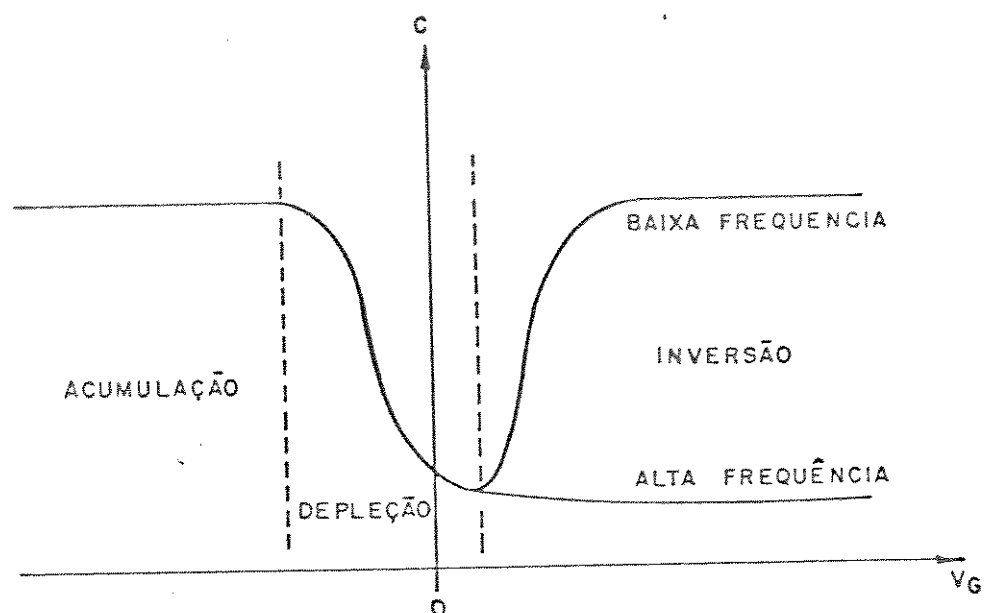


Figura 3.4 - Característica CxV em alta e baixa frequência de uma estrutura MOS, com o substrato tipo P, mostrando as regiões de acumulação, depleção e inversão.

3.2 - A Estrutura de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si}$

A estrutura de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si}$ é formada por um filme fino de SnO_2 superposto a uma camada de óxido isolante, que o separa do substrato. A fig. 3.5 mostra esquematicamente esta estrutura.

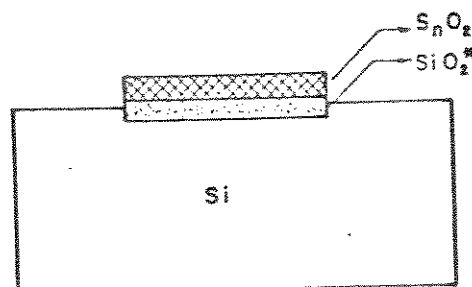


Figura 3.5 - Representação esquemática de uma estrutura $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si}$.

Nesta estrutura o óxido de silício é crescido apenas na interface SnO_2/Si por um processo de tratamento térmico do filme de SnO_2 depositado diretamente sobre o silício, e será designado por SiO_2^* para diferenciá-lo do óxido crescido pelo método convencional de oxidação térmica do silício. Como o óxido só cresce na interface SnO_2/Si , este método permite a obtenção de óxido só em regiões desejáveis, desde que ambiente de recozimento seja isento de O_2 , fazendo dele um processo de oxidação seletiva do silício. O óxido crescido por este método pode ser obtido em temperaturas tão baixas quanto 400°C , como veremos no capítulo V.

A formação desta camada interfacial de SiO_2^* através da oxidação do Si, é termodinamicamente favorecida, uma vez que a energia livre de Gibbs na reação:



é negativa e vale [24]:

$$\Delta E = -73 \text{ Kcal/mol}$$

Contudo, este valor não permite avaliar a velocidade com a qual a reação se processa. A presença de uma camada interfacial de óxido de silício, formada durante os processos térmicos de fabricação de células solares constituídas de heterojunções de SnO_2/Si , tem sido sugerida por vários pesquisadores [24-26] para explicar as propriedades elétricas destes dispositivos, todavia até o momento não havia sido estudado especificamente o processo de crescimento desta camada.

A fig. 3.6 mostra o diagrama de bandas de energia para a estrutura de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si}$, para o substrato de silício tipo P, conforme proposto por Anderson [25], o qual levou em consideração as propriedades deste filme, amplamente discutidas no capítulo

tulo II.

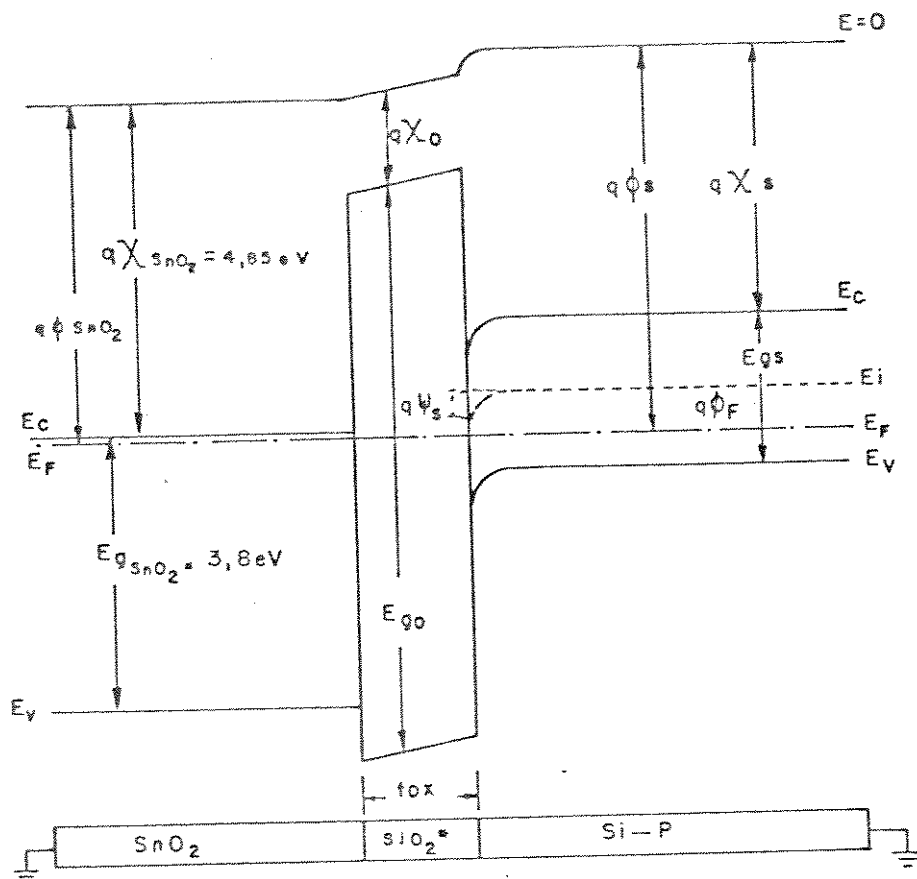


Figura 3.6 - Diagrama de bandas de energia para a estrutura $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si-p}$, sob polarização nula.

O encurvamento nas bandas de energia do silício, próximo à interface $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*$, é devido aos mesmos motivos daqueles apresentados para a estrutura MOS. O encurvamento das bandas no SnO_2 que poderá ocorrer de modo análogo, é desprezível uma vez que este material apresenta uma alta concentração de portadores livres (10^{18} a 10^{20} cm^{-3}), sendo, portanto, seu comportamento comparável ao do metal. Assumindo-se que a função de trabalho SnO_2 seja igual à sua afinidade eletrônica, o que é uma aproximação razoável tendo em vista o exposto acima, a diferença das funções de trabalho do SnO_2 e do silício, é dada por |27|:

$$\phi_{SS} = 0,25 - \phi_F \quad (3.11)$$

Comparando-se ϕ_{MS} , obtido a partir da equação (3.1), com ϕ_{SS} , obtemos a relação entre ϕ_{SS} e ϕ_{MS} para a mesma concentração de impurezas aceitadoras no silício, como sendo expressa por:

$$\phi_{SS} = \phi_{MS} + 0,80 \quad (3.12)$$

A tensão que se deve aplicar ao SnO_2 para levar o sistema à condição de banda é semelhante àquela para o sistema MOS, dada por |27|:

$$V_{FB} = \phi_{SS} - \frac{Q_t}{C_o} \quad (3.13)$$

A estrutura $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si}$, apresenta as mesmas regiões de capacitância em função da tensão apresentada pela estrutura MOS, sendo a capacitância de cada região semelhante àquela apresentada pela respectiva região no MOS.

Pelo que foi exposto até aqui, concluímos que teoricamente, a estrutura de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si}$ apresenta um comportamento elétrico análogo ao da estrutura MOS convencional de alumínio.

3.3 - Transistor de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si}$

Nesta seção descrevemos os dois possíveis processos de fabricação dos transistores de efeito de campo com porta de SnO_2 , empregando o processo de oxidação seletiva do silício. Ambos processos, levam à obtenção de dispositivos auto-alinhados em que o eletrodo de porta é utilizado para delimitar as regiões de dreno e fonte, sejam elas obtidas por difusão térmica ou por implantação iônica. A seguir faremos um paralelo entre as equa

ções que regem o comportamento elétrico do transistor NMOS com porta de alumínio e com porta de SnO_2 .

Nas figs. 3.7(a) e 3.7(b), são ilustradas as seções de corte de um transistor convencional e de um transistor auto-alinhado, respectivamente. No transistor convencional (fig. 3.7(a)), é necessário que haja um sobreposição do eletrodo de porta sobre partes das regiões de fonte e dreno para garantir total cobertura do canal pela porta, independentemente das imprecisões que ocorrem normalmente no alinhamento das máscaras, uma vez que as regiões de fonte e dreno são definidas antes da definição da região do canal [28,29]. No transistor auto-alinhado (fig. 3.7(b)), não existe esta sobreposição, já que as regiões de fonte, dreno e canal são definidas simultaneamente [28,29]. O auto-alinhamento da porta reduz as capacitâncias parasitas de porta por cerca de uma ordem de grandeza. Esta redução na capacitância de porta, propicia uma melhora significativa na resposta em frequência do transistor.

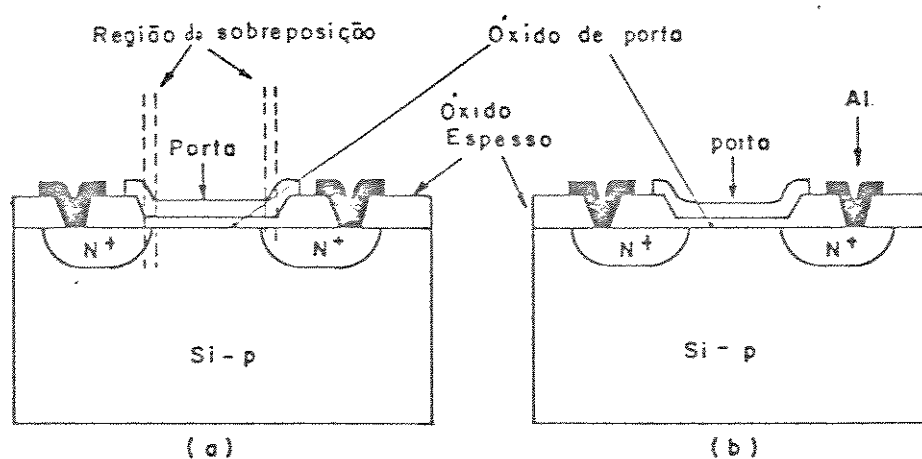


Figura 3.7 - Esquemática da seção de corte em um transistor NMOS. (a) Convencional. (b) Auto-alinhado.

As figs. 3.8(a) e 3.8(b) mostram dois possíveis processos de fabricação de transistores auto-alinhados, com porta de SnO_2 . Em ambos os processos, o óxido de porta é crescido seleti

vamente através de um tratamento térmico do filme de SnO_2 depositado sobre o silício.

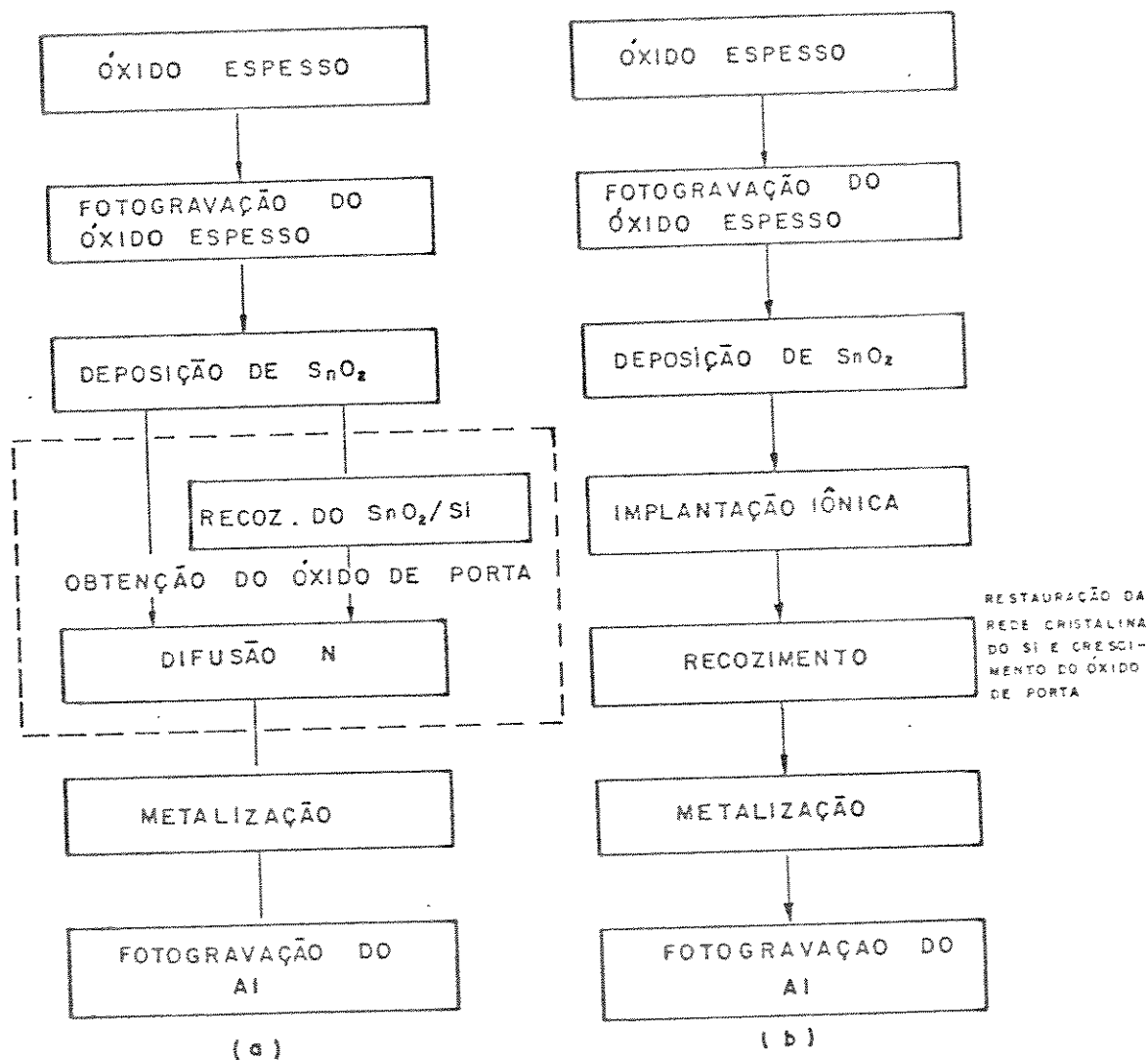


Figura 3.8 - Sequência básica de fabricação para dois possíveis processos de fabricação de transistores auto-alinhados, com porta de SnO_2 , empregando a oxidação seletiva do silício. (a) com difusão (b) com implantação iônica.

Na fig. 3.8(a), é utilizada um difusão térmica de fósforo para dopar as regiões de fonte e dreno com impurezas doadoras. O óxido de porta tanto pode ser obtido durante esta etapa de difusão como por um recozimento realizado previamente, logo

após a etapa de litografia do SnO_2 . Com base nos dados obtidos para o óxido de silício e nitreto de silício, a espessura do filme de SnO_2 necessária para mascarar a difusão de fósforo a 900°C , deve estar compreendida entre 0,1 e 0,4 μm [30,31,32].

Na fig. 3.8(b), a etapa de difusão é substituída por uma de implantação iônica. Este processo é passível de ser realizado, uma vez que para se obter junções de fonte e dreno na ordem de 0,3 μm [33], a espessura do filme de SnO_2 necessária para mascarar a implantação de fósforo no canal deve ser no máximo 0,6 μm , admitindo-se com uma aproximação grossa, que o poder de freamento nuclear e eletrônico sejam iguais para o silício e SnO_2 , para uma energia de incidência de 250 KeV [33]. Neste processo, o óxido de porta pode ser crescido durante o tratamento térmico necessário para restaurar a ordem cristalográfica que foi quebrada durante o implante das impurezas. A maioria dos defeitos provocados pelo bombardeio iônico, são eliminados quando a temperatura de recozimento está entre 350°C e 800°C [34], por tempos da ordem de 30 min.

Nas figs. 3.9(a) e 3.9(b) são mostradas as seções de corte de um transistor com porta de alumínio e de um transistor auto-alinhamento com porta de SnO_2 . Devido a forte semelhança no comportamento elétrico, apresentada pelas estruturas MOS e $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, é de se esperar que o princípio de operação do transistor com porta de SnO_2 seja similar ao do transistor com porta de alumínio, no que se refere a características de corrente e tensão.

A tensão de limiar, definida como sendo a tensão que se deve aplicar à porta do transistor para causar inversão forte no canal, é para o transistor de porta de alumínio, dada por [28]:

$$V_{T_{Al}} = \phi_{MS} + 2\phi_F - \frac{Q_t}{C_o} - \frac{[2q\epsilon_S N_A^* (2\phi_F + |V_{BS}|)]^{1/2}}{C_o} \quad (3.14)$$

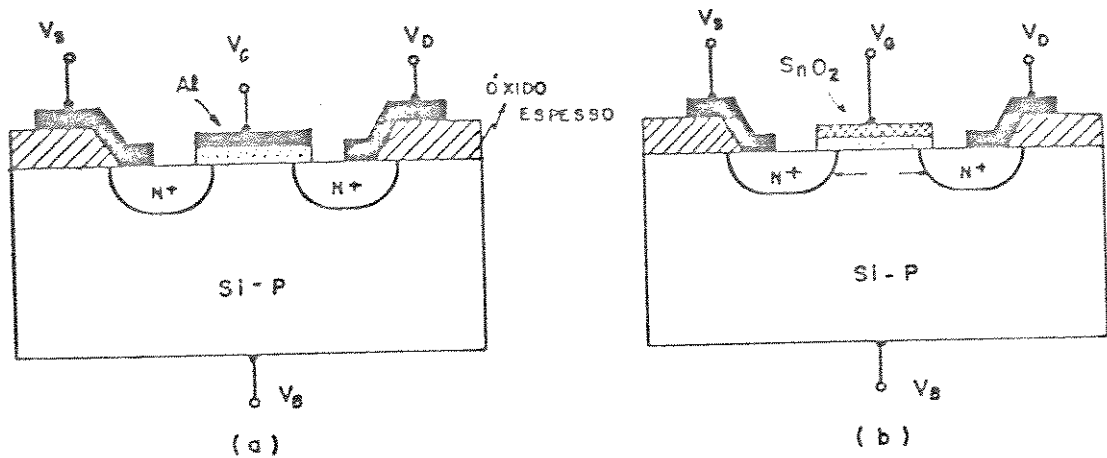


Figura 3.9 - Esquemática da seção de corte de um transistor de efeito de campo. (a) porta de Al. (b) porta de SnO_2 .

Para o transistor com porta de SnO_2 , a tensão de limiar é expressa por |27|:

$$V_{T(\text{SnO}_2)} = \phi_{SS} + 2\phi_F - \frac{Q_t}{C_o} - \frac{[2q\epsilon_S N_A^* (2\phi_F + |V_{BS}|)]^{1/2}}{C_o} \quad (3.15)$$

análoga a do transistor de Al, exceto pela substituição de ϕ_{SS} em lugar de ϕ_{MS} .

Para a mesma concentração de dopantes no substrato, mesma espessura do óxido isolante, mesma polarização do substrato, e admitindo-se a mesma densidade de cargas em ambas as estruturas, a relação entre $V_{T(\text{Al})}$ e $V_{T(\text{SnO}_2)}$, é expressa por |27|.

$$V_{T(\text{SnO}_2)} = V_{T(\text{Al})} + 0,80 \quad (3.16)$$

Na região linear ($0 < V_{DS} \ll 2\phi_F$), a corrente de drenagem para o transistor de porta de Al é dada por |33|:

$$I_{D(Al)} = \beta (V_{GS} - V_{T(Al)})^2 V_{DS} \quad (3.17)$$

onde β é o fator de ganho, expresso por

$$\beta = \mu C_{ox} \frac{W}{L} \quad (3.18)$$

Para o transistor com porta de SnO_2 , a corrente de dreno é dada por [27]:

$$I_{D(SnO_2)} = \beta (V_{GS} - V_{T(SnO_2)})^2 V_{DS} \quad (3.19)$$

A transcondutância, definida como: $g_m = \frac{\partial I_D}{\partial V_{GS}}$, é igual para os dois transistores, se os mesmos operarem com o mesmo V_{DS} :

$$g_m(Al) = g_m(SnO_2) = \beta V_{DS} \quad (3.20)$$

A condutância de saída, definida como: $g_{ds} = \frac{\partial I_D}{\partial V_{DS}}$, para o transistor de porta de Al é dada por:

$$g_{ds(Al)} = \beta (V_{GS} - V_{T(Al)}) \quad (3.21)$$

Para o transistor com porta de SnO_2 , a condutância de saída, é dada por:

$$g_{ds(SnO_2)} = \beta (V_{GS} - V_{T(SnO_2)}) \quad (3.22)$$

A relação entre $g_{ds(Al)}$ e $g_{ds(SnO_2)}$, supondo que ambos os transistores operem com o mesmo V_{GS} , é expressa por:

$$g_{ds(SnO_2)} = g_{ds(Al)} - \beta [V_{T(SnO_2)} - V_{T(Al)}] \quad (3.23)$$

Na região triodo ($0 \ll V_{DS} \ll V_{GS} - V_T$), a corrente de dreno de um transistor de porta de Al é dado por |35|:

$$I_{D(Al)} = \beta [V_{GS} - V_{T(Al)}] V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \quad (3.24)$$

Para o transistor com porta de SnO_2 , a corrente de dreno é dada por |27|:

$$I_{D(SnO_2)} = \beta [(V_{GS} - V_{T(SnO_2)})] V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \quad (3.25)$$

A transcondutância é a mesma para dois transistores, se eles operarem com a mesma tensão V_{DS} .

$$g_m(SnO_2) = g_m(Al) = \beta V_{DS} \quad (3.26)$$

A condutância de saída para o transistor com porta de Al, é dada por:

$$g_{ds(Al)} = \beta (V_{GS} - V_{T(Al)} - V_{DS}) \quad (3.27)$$

Para o transistor com porta de SnO_2 , a condutância de saída é expressa por:

$$g_{ds}(\text{SnO}_2) = \beta (V_{GS} - V_{T(\text{SnO}_2)} - V_{DS}) \quad (3.28)$$

A relação entre $g_{ds}(\text{SnO}_2)$ e $g_{ds}(\text{Al})$, supondo que os transistores operem com a mesma tensão de V_{GS} e V_{DS} , é expressa por:

$$g_{ds}(\text{SnO}_2) = g_{ds}(\text{Al}) - \beta [V_{T(\text{SnO}_2)} - V_{T(\text{Al})}] \quad (3.29)$$

Na região de saturação ($V_{DS} > V_{GS} - V_T$), a corrente de dreno para o transistor com porta de Al, é dada por [36]:

$$I_{D(\text{Al})} = \frac{\beta}{2} (V_{GS} - V_{T(\text{Al})})^2 (1 + \lambda V_{DS}) \quad (3.30)$$

onde λ é o parâmetro de modulação de canal, e depende da geometria do transistor.

Para o transistor com porta de SnO_2 , a corrente de dreno é dada por [27]:

$$I_D = \frac{\beta}{2} (V_{GS} - V_{T(\text{SnO}_2)})^2 (1 + \lambda V_{DS}) \quad (3.31)$$

A transcondutância para o transistor com porta de Al é dada por:

$$g_m(\text{Al}) = \beta (V_{GS} - V_{T(\text{Al})}) (1 + \lambda V_{DS}) \quad (3.32)$$

Para o transistor com porta de SnO_2 , a tranconsutância é dada por:

$$g_{m(\text{SnO}_2)} = \beta (V_{\text{GS}} - V_{\text{T}(\text{SnO}_2)}) (1 + \lambda V_{\text{DS}}) \quad (3.33)$$

A relação entre $g_{m(\text{SnO}_2)}$ e $g_{m(\text{Al})}$, assumindo que λ e V_{DS} sejam os mesmos para os dois transistores, é dada por:

$$g_{m(\text{SnO}_2)} = g_{m(\text{Al})} \frac{V_{\text{GS}} - V_{\text{T}(\text{SnO}_2)}}{V_{\text{GS}} - V_{\text{T}(\text{Al})}} \quad (2.34)$$

A condutância de saída para o transistor com porta de Al , é dada por:

$$g_{\text{ds}(\text{Al})} = \frac{\lambda \beta}{2} [V_{\text{GS}} - V_{\text{T}(\text{Al})}]^2 \quad (2.35)$$

Para o transistor com porta de SnO_2 , a condutância de saída é dada por:

$$g_{\text{ds}(\text{SnO}_2)} = \frac{\lambda \beta}{2} [V_{\text{GS}} - V_{\text{T}(\text{SnO}_2})]^2 \quad (2.36)$$

A relação entre $g_{\text{ds}(\text{SnO}_2)}$ e $g_{\text{ds}(\text{Al})}$, é dada por:

$$g_{\text{ds}(\text{SnO}_2)} = g_{\text{ds}(\text{Al})} \frac{[V_{\text{GS}} - V_{\text{T}(\text{SnO}_2})]^2}{[V_{\text{GS}} - V_{\text{T}(\text{Al})}]^2} \quad (3.37)$$

Em face do que foi exposto acima, se os dois transis

tores apresentarem a mesma geometria, tiverem sido submetidos aos mesmos parâmetros de processo e serem polarizados com iguais tensões, poderemos afirmar que:

$$i) I_{D(\text{SnO}_2)} < I_{D(\text{Al})} \text{ nas três regiões}$$

$$ii) g_{ds(\text{SnO}_2)} < g_{ds(\text{Al})} \text{ nas três regiões}$$

$$iii) g_{m(\text{SnO}_2)} = g_{m(\text{Al})} \text{ na região linear e triodo}$$

$$iv) g_{m(\text{SnO}_2)} < g_{m(\text{Al})} \text{ na região de saturação.}$$

Contudo isto não implica em dizer que o transistor com porta de SnO_2 deva apresentar um desempenho inferior ao do transistor com porta de Al , uma vez que V_T é um parâmetro que pode ser ajustado, escolhendo-se valores adequados de N_A e t_{ox} .

REFERÊNCIAS

- |1| B.E.Deal and A.S.Grove, "General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon", J. Appl. Phys., 36, 3770 (1965).
- |2| A.S.Grove, "Physics and Technology of Semiconductor Devices", 1^a Edição, John Wiley, New York, 1967.
- |3| W.M.Penney and L.Lau, "MOS Integrated Circuits", 1^a Edição, Van Nostrand Reinhold, New York, 1972.
- |4| B.E.Deal, "Thermal Oxidation Kinetics of Silicon in Pyrogenic H₂O and 5% HCl/H₂) Mixtures", J. Electrochem. Soc. 125, 576 (1978).
- |5| C.L.Clayes, "Oxidation Processes and its Influence on the Electrical Behaviour of MOS-Structures", Anais da I Oficina Brasileira de Microeletrônica, LED/FEC/UNICAMP, Campinas, SP, julho de 1979.
- |6| B.E.Deal, M.Sklar, A.S.Grove and E.M.Snow, "Characteristics of the Surface-State Charge (Q_{SS}) of Thermally Oxidized Silicon", J. Electrochem. Soc, 114, 266 (1967).
- |7| R.J.Powel and C.N. Berglund, "Photoinjection Studies of Charge Distributions in Oxides of MOS Structures", J. Appl. Phys. 42, 4390 (1971).
- |8| E.H.Nicollian and A.Goetzberger, "The Si-SiO₂ Interface-Electrical Properties as Determined by the MIS Conductance Technique", Bell Syst. Tech. J. 46, 1055 (1967).
- |9| B.E.Deal, "The Current Understanding of Charges in the Thermally Oxidized Silicon Structure", J. Electrochem. Soc. 121, 198C (1974).
- |10| F.Montillo and P. Balk, "High-Temperature Annealing of Oxidized Silicon Surfaces", J. Electrochem. Soc., 118, 1463 (1971).

- [11] S.I.Raider, and A.Berman, "On the Nature of Fixed Oxide Charge", *ibid*, 125, 629 (1978).
- [12] E.Yon, "Sodium Distribution in Thermal Oxide on Silicon by Radiochemical and MOS Analysis", *IEEE Trans. on Electron Devices*, ED-13, 276 (1966).
- [13] B.E.Deal, "Standardized Terminology for Oxide Charges Associated with Thermally Oxidized Silicon", *IEEE Trans. on Electron Devices* ED-27, 606 (1980).
- [14] E.H.Sonw, "Effects of Ionizing Radiation on Oxidized Silicon Surfaces and Planar Devices", *Proc. of the IEEE*, 55, 1168 (1967).
- [15] J.Lindmayer, "Radiation and Oxide-Metal Interactions in MOS", *IEEE Trans. on Nuclear Sci.*, 18, 91 (1971).
- [16] R.S.Hofstein, "Stabilization of MOS Devices", *Solid State Electron.* 10, 657 (1967).
- [17] A. Many, Y. Goldstein and N.B. Grover, "Semiconductor Surfaces", John Wiley & Sons, Inc. New York (1965).
- [18] S.M.Sze, "Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons., Inc., New York (1969).
- [19] A.S.Grove, B.E.Deal, E.H.Snow and C.T.Sah, "Investigation of Thermally Oxidized Silicon Surfaces Using Metal-Semiconductor Structures", *Solid State Electron*, 8, 145 (1965).
- [20] M.M.Atalla and E.Tannenbaum, "Impurity Redistribution and Junction Formation in Silicon by Thermal Oxidation", *Bell Syst. Techn. J.*, 39, (1960).
- [21] A.S.Grove, O.Leistiko and C.T.Sah, "Redistribution of Acceptor and Donor Impurities During Thermal Oxidation of Silicon", *J. Appl. Phys.* 35, 2695 (1964).
- [22] A.S.Grove, E.H.Snow, B.E.Deal and C.T.Sah, "Simple Physical Model for the Space-Charge Capacitance of Metal-Oxide-Semiconductor Structures", *J. Appl. Phys.* 33, 2458 (1964).

- |23| R.S.Hofstein and G. Warfield, "Physical Limitation on the Frequency Response of a Semiconductor Surface Inversion Layer", *Solid State Electron.* 8, 321 (1965),
- |24| R.L.Anderson, "Heterojunction Solar Cells", Report. NSF/RANN/SE/AER76-04168/PR76/4.
- |25| R.L.Anderson, "Photocurrent Suppression in Heterojunction Solar Cells", *Appl. Phys. Lett.*, 27, 691 (1975).
- |26| A.Ghosh, C.Fishman, T.Feng, "SnO₂/Si Solar Cells - Heterostructure or Schottky-Barrier or MIS - Type Devices", *J. Appl. Phys.* 49, 3490 (1978).
- |27| E.S.Braga e A.P.Mammana, "Tecnologia MOS Canal N com Porta de SnO₂", Tese de Doutorado, LED/FEC/UNICAMP, nov. 1983, Publ. FEC 093/83.
- |28| W.N.Carr and J.P.Mize, "MOS/LSI Design and Application" McGraw-Hill, New York, 1972.
- |29| D.J.Hamilton and W.G.Howard, "Basic Integrated Circuit Engineering", McGraw-Hill, Tokyo, 1975.
- |30| I.M.Mackintosh, "The Diffusion of Phosphorus in Silicon", *J. Electrochem. Soc.* 109, 392 (1962).
- |31| C.T.Sah, H.Sello and D.A.Tremere, "Diffusion of Phosphorus in Silicon Oxide Film", *J. Phys. Chem. Solids*, 11, 288 (1959).
- |32| I.Fränz and W.Langheinrich, "Silicon Nitride as a Mask in Phosphorus Diffusion", *Solid-State Electronic*, 12, 955 (1969).
- |33| W.S.Johson, J.F. Gibbons, "Projected Range Statistics in Semiconductors", Stanford University Bookstore, Palo Alto, 1969).
- |34| J.P.de Souza, "Implantação Iônica em Circuitos Integrados MOS", Anais da Primeira Oficina Brasileira de Microeletrônica, Campinas-SP, 1979.
- |35| T.C.Sah, "Characteristics of the Metal-Oxide-Semiconductor Transistors", *IEEE Trans. Elec. Devices*, ED-11, 324 (1964).

|36| R.S.Muller and T.Kamins, "Device Electronics for Integrated Circuits, John Wiley, New York, 1977.

CAPÍTULO IV

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A primeira parte deste capítulo é destinada à descrição do sistema de deposição dos filmes de SnO_2 , baseada na oxidação do tetracloreto de estanho (SnCl_4), o qual foi desenvolvido no LED. A seguir é apresentado um roteiro básico da construção dos dispositivos. A parte final deste capítulo é reservada para a descrição dos métodos de medidas empregados na caracterização dos dispositivos construídos.

4.1. Sistema de Deposição dos Filmes de SnO_2

A figura 4.1, mostra o aparato empregado para a deposição dos filmes. Este sistema difere ligeiramente daquele utilizado anteriormente [1,2], quando da proposição do método de deposição, conforme passaremos a descrever [3]. Este sistema de deposição pode ser dividido em seis sub-sistemas principais, de acordo com a função que cada um deles tem a desempenhar:

1) Sub-sistema de controle de gases. Com a finalidade de controlar o fluxo do gás de transporte (O_2 ou N_2), são empregados uma válvula de operação manual (1.1), um manômetro (1.3) e um rotâmetro (1.2), que são as partes que constituem este sub-sistema.

2) Sub-sistema de calefação. É empregado com o objetivo de produzir vapores abundantes de SnCl_4 , a partir da calefação das gotas da solução fonte. A temperatura na superfície exterior do tubo de quartzo (2.2), onde internamente são produzidos os vapores de SnCl_4 , é estabelecida por um controlador de temperatura (2.5) acoplado a um sensor de temperatura do tipo termopar de cromel-alumel (2.4). Externamente ao tubo de

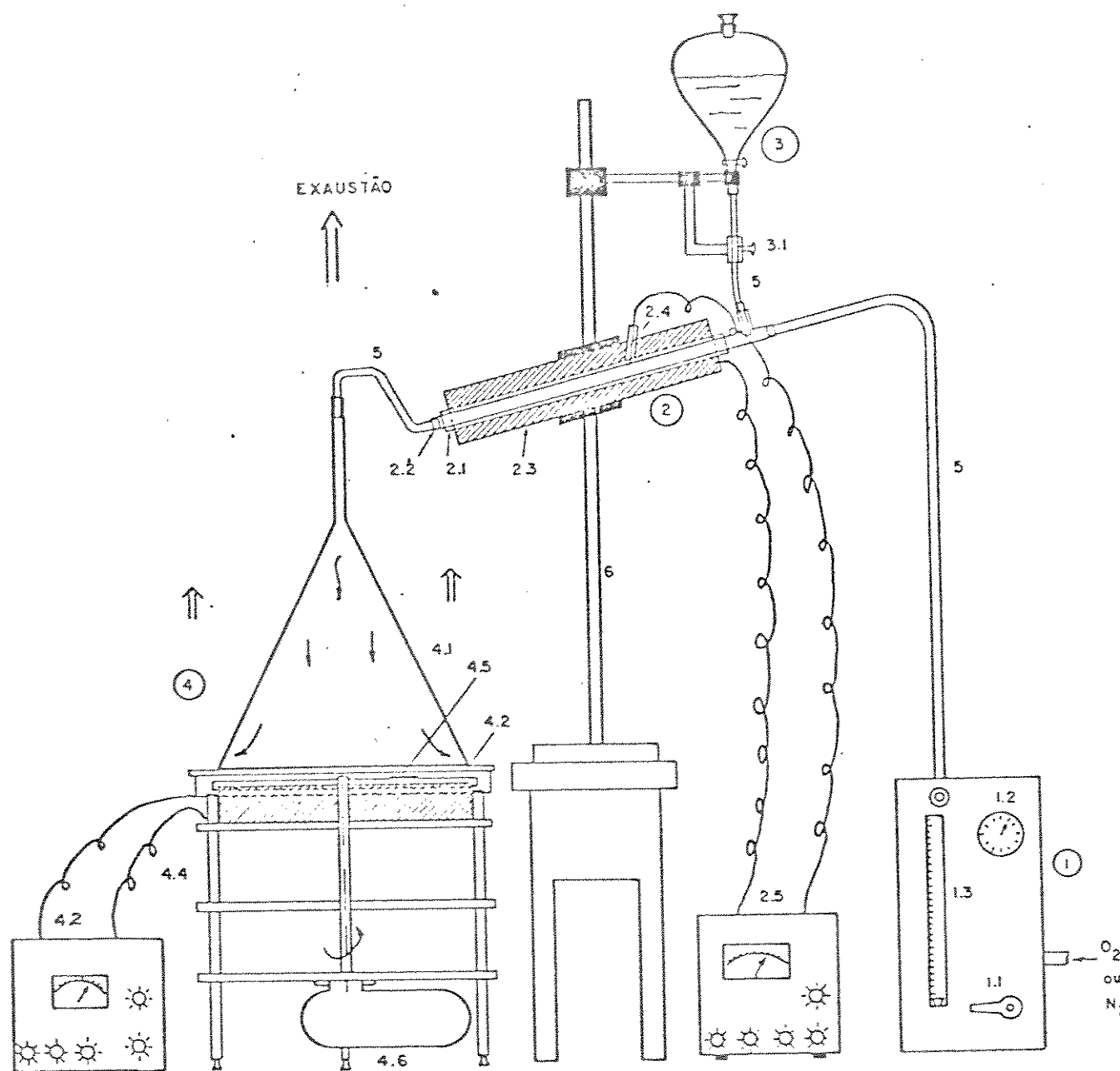


Figura 4.1 - Sistema de deposição de SnO_2 :

- ① Sub-sistema de controle de gás
- ② Sub-sistema de calefação
- ③ Sub-sistema de gotejamento
- ④ Sub-sistema de reação
- ⑤ Sub-sistema de interligação
- ⑥ Sub-sistema de fixação mecânica

aço inox (2.1) cuja função é melhorar a uniformidade de temperatura no tubo de quartzo, existe uma zona de aquecimento resistivo e isolamento térmica para o meio ambiente (2.3).

3) Sub-sistema de gotejamento. Com o propósito de controlar o número de gotas a serem introduzidas no sub-sistema de calefação, emprega-se um reservatório para a fonte da solução (3.2) e um gotejador (3.1).

4) Sub-sistema de reação. Nele ocorrem as reações de oxidação sobre a superfície dos substratos (4.5) que estão dispostos sobre a superfície de uma placa de aço inox (4.2). Esta placa gira sob a ação de um motor de corrente contínua (4.6), acima de uma zona de aquecimento resistivo revestida na parte inferior e lateral por uma isolamento térmica (4.4). A temperatura da placa de aço inox é mantida constante pelo controlador de temperatura (4.7), acoplado a um sensor térmico do tipo termopar de cromel-alumel (4.3). Um funil de pirex (4.1) propicia um ambiente saturado com vapores de SnCl_4 sobre os substratos.

5) Sub-sistema de interligação. Promove a interconexão entre os sub-sistemas. É formado por condutor de polietileno do tipo poli-flô.

6) Sub-sistema de fixação mecânica. Garante a estabilidade mecânica do sistema, sustentando os diferentes sub-sistemas.

A solução de SnCl_4 é obtida dissolvendo-se 80 g de tetracloreto de estanho hidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em 200 ml de ácido acético glacial. A mistura é então aquecida até que ocorra a completa diluição. Após o resfriamento, adiciona-se metanol até dobrar seu volume. Em seguida é feita uma adição de 20 ml de anidrido acético.

A adição de cloreto de antimônio (SbCl_3) à solução de partida, em proporções adequadas, permite a obtenção de fil

mes de SnO_2 dopados com antimônio.

Os filmes de SnO_2 foram obtidos com as seguintes condições de deposição:

- temperatura do substrato - $360^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$;
- temperatura de calefação - $190^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$;
- fluxo do gás de transporte - $800 \text{ cc/min} \pm 40 \text{ cc/min}$.
- taxa de gotejamento - $15 \text{ gotas/min} \pm 2 \text{ gotas/min}$.
- rotação da placa de aço inox - $12 \text{ r.p.m.} \pm 2 \text{ r.p.m.}$

Estas condições de deposição foram escolhidas de forma a se evitar a condensação dos vapores de SnCl_4 antes de atingirem o substrato e a obter filmes de boa uniformidade e baixa resistividade [1,3,4].

4.2. Litografia dos Filmes de SnO_2

Os métodos de corrosão química dos filmes de SnO_2 por via úmida [5] e por via eletroquímica [6], são baseados na propriedade que exibe o óxido de estanho, de se reduzir a estanho na presença de hidrogênio ativo. Nestes métodos o hidrogênio ativo é obtido através da reação de zinco com o ácido clorídrico e por hidrólise do ácido clorídrico diluído em água, respectivamente. O Sn residual é atacado diretamente pelo HCl.

Além destes dois métodos, filmes de SnO_2 têm sido atacados por meio das técnicas de bombardeamento iônico (sputtering) [7] e corrosão por plasma [8].

Na preparação de amostras para a medida de espessura do filme de SnO_2 , utilizamos a técnica eletroquímica para o ataque do SnO_2 , devido a sua simplicidade e alta taxa de ataque. O ataque foi realizado com a imersão parcial da amostra em uma solução de $\text{HCl}(37\%):\text{H}_2$ com uma relação de 1:2. Um peda

ço de grafite foi usado como anodo e o substrato de silício co
mo catodo, aplicando-se a estes eletrodos uma diferença de po
tencial de 5 V, como ilustrado na fig. 4.2.

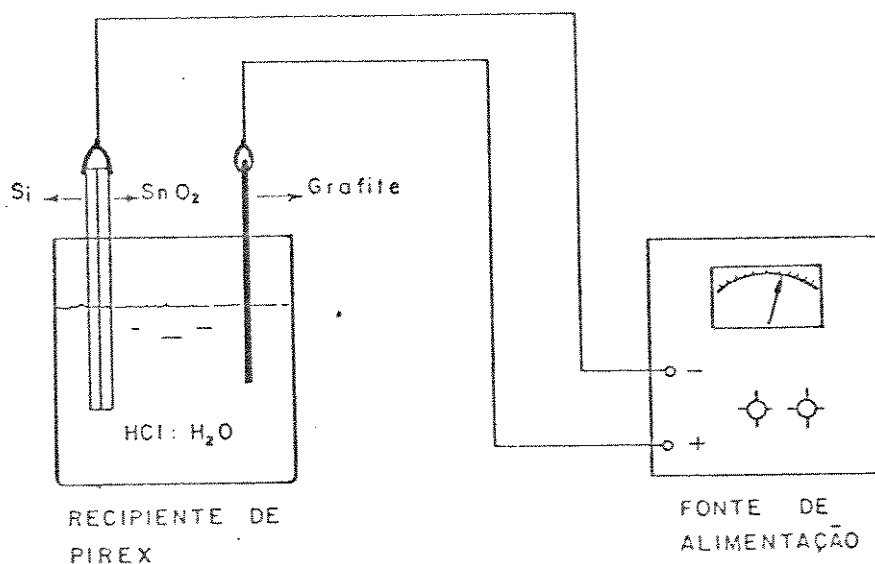


Figura 4.2 - Sistema de ataque dos filmes de SnO_2 por via eletroquímica.

4.3. Crescimento do Óxido Seletivo

O óxido crescido seletivamente na interface do fil
me de SnO_2 com o substrato de silício, foi obtido através de um
tratamento térmico da amostra após a litografia do filme
de SnO_2 . Este processo de recozimento foi realizado a temperatu-
ras entre 400°C e 900°C , em um forno, em ambiente de nitrogênio
ou oxigênio. A fig. 4.3 ilustra o processo.

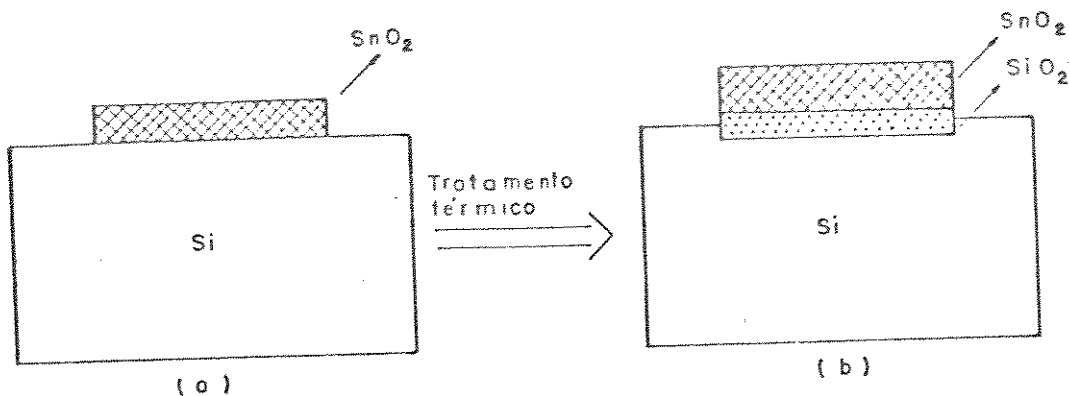


Figura 4.3 - Esquemática do processo de crescimento do óxido seletivo: (a) após a litografia do filme de SnO_2 ; (b) após o tratamento térmico.

4.4. Fabricação dos Dispositivos (Capacitores de SnO_2/Si , Transistores NMOS e Estruturas de Teste)

Com o objetivo de caracterizar o óxido de silício crescido seletivamente na interface do SnO_2/Si , e tendo em vista sua utilização na fabricação de transistores de efeito de campo, foram processados dois tipos de lâminas: uma contendo apenas capacitores de SnO_2 , e outra contendo em cada pastilha, transistores com diferentes geometrias, capacitores e estruturas de teste que permitem caracterizar algumas etapas de processo. Utilizaram-se lâminas de silício de qualidade MOS, tipos "p" e "n", com orientações cristalográficas (100) e (111), resistividade entre $0,8 \Omega\text{cm}$ e $20 \Omega\text{cm}$, e diâmetro de $3,5 \text{ cm}$. Foram processadas da ordem de 10 lâminas do primeiro tipo e 3 lâminas do segundo, com 23 pastilhas idênticas em cada uma, num total de 5.500 dispositivos. Na fabricação destes dispositivos, utilizamos dois conjuntos de máscaras, um para cada tipo de lâmina, disponíveis no LED.

As figs. 4.4 e 4.5 mostram a vista de topo e um corte transversal de um capacitor de $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ e de um tran

sistor com canal de largura (W) e comprimento (L), respectivamente. A tabela 4.1 relaciona os diferentes transistores construídos, com relação às dimensões de W e L. As geometrias das estruturas de teste são discutidas na seção 4.5, onde faremos uma descrição dos métodos de medidas.

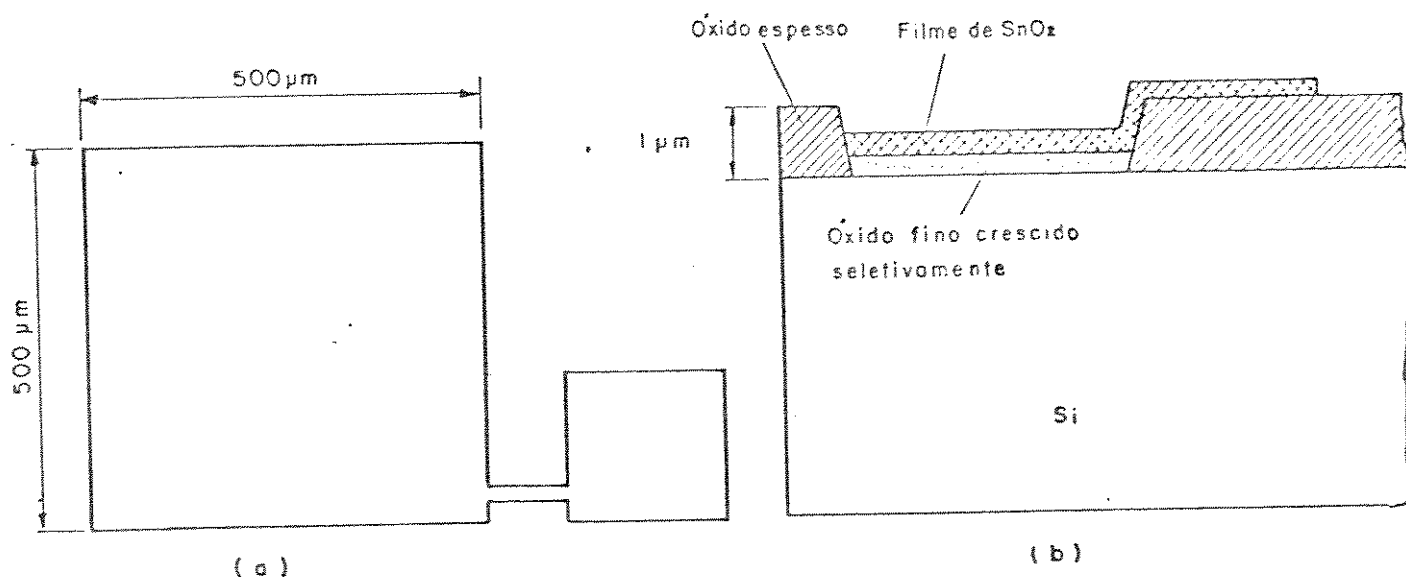


Figura 4.4 - Capacitor de $500 \times 500 (\mu\text{m})^2$.

(a) Vista de topo; (b) Corte transversal.

Na fig. 4.6 é mostrada a sequência básica das etapas de fabricação dos transistores, capacitores e estruturas de teste, e na fig. 4.7 são mostrados cortes transversais esquemáticos dos capacitores e transistores, após cada uma das etapas mais importantes. As 10 lâminas do primeiro tipo, seguiram as sete primeiras etapas mostradas na fig. 4.6, enquanto que o segundo lote de lâminas foi processado seguindo todas as etapas, exceto pela etapa de nº 7. A tabela 4.2 apresenta um roteiro simplificado de fabricação dos transistores de acordo com as instruções para execução de processos (IEP), estabelecidas no LED.

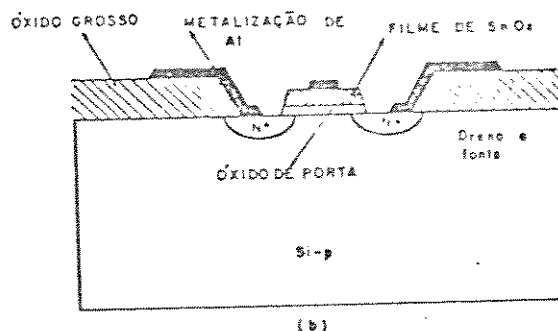
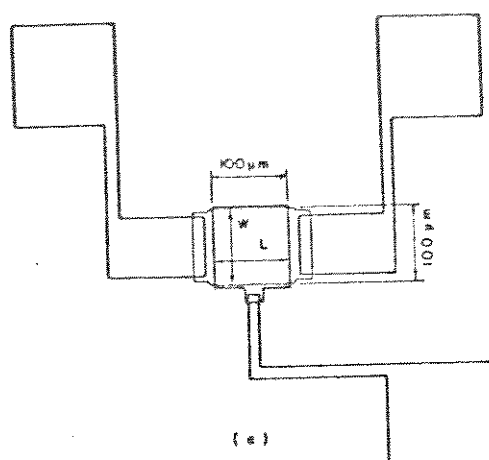


Figura 4.5 - Transistor NMOS com porta de SnO_2 com $W/L = 1$.

(a) Vista de cima.

(b) Corte transversal.

TRANSISTOR	LARGURA DO CANAL (W) EM μm	COMPRIMENTO DO CANAL (L) EM μm	RELAÇÃO W/L
T ₁	100	100	1
T ₂	10	10	1
T ₃	50	10	5
T ₄	10	50	0,2
T ₅	20	5	4

Tabela 4.1 - Tipos de transistores construídos, quanto a geometria.

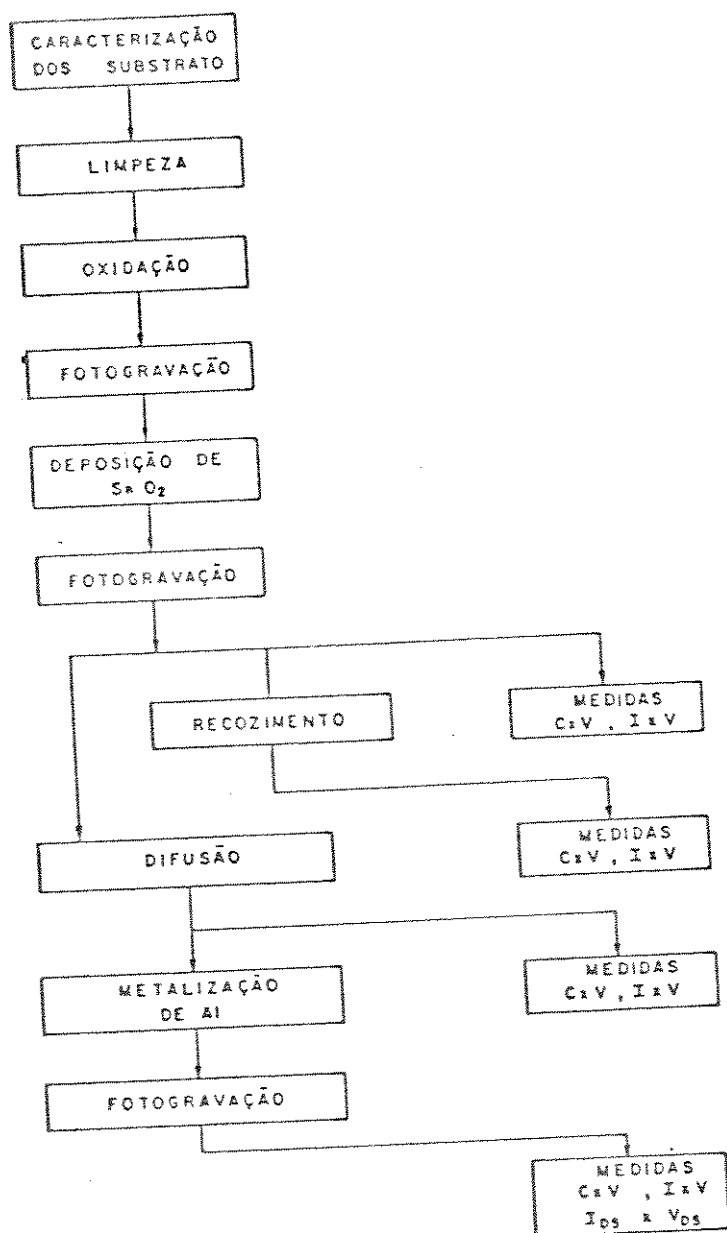
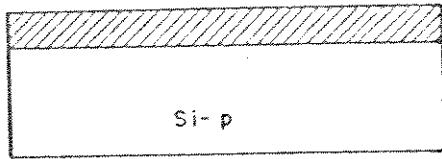
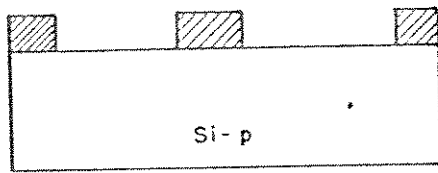


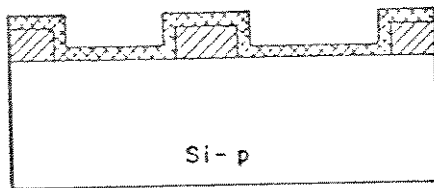
Figura 4.6 - Sequência básica de fabricação dos transistores, capacitores e estruturas de teste.



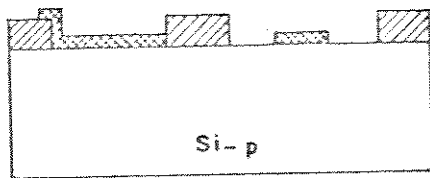
(a) Crescimento do óxido espesso por via úmida



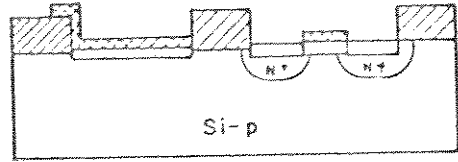
(b) Fotogravação do óxido espesso



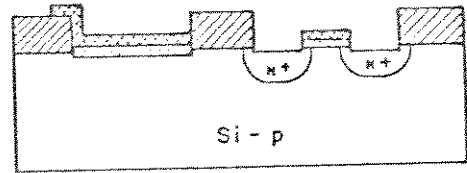
(c) Deposição do filme de SnO_2



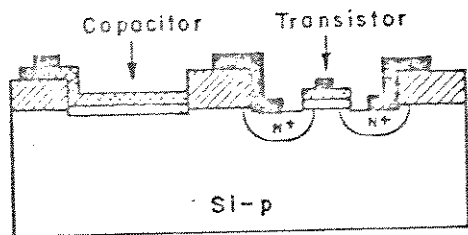
(d) Fotogravação do SnO_2



(e) Difusão de fonte e dreno e crescimento do óxido de porta








(f) Remoção do fósforo-silicato



(g) Fotogravação do Al, após metalização

LEGENDA

-  Óxido espesso
-  Filme fino de SnO_2
-  Óxido de porta
-  Fósforo-Silicato
-  Metalização de Al

Cortes transversais esquemáticos dos capacitores e transistores, ao longo das etapas de fabricação.

ETAPA	DESCRIÇÃO
Caracterização dos substratos	Medida da resistividade e tipo de condutividade da lâmina de silício, conforme IEP MD-013 9 .
Limpeza	Limpeza MOS. IEP LP-004 10 .
Oxidação	Oxidação via úmida a 1083°C, conforme IEP OX-001 11 .
Fotogravação do óxido espesso	Aplicação, exposição ao ultravioleta e revelação do fotorresiste 111-S, conforme IEP FL-003 12 .
Ataque do óxido espesso	Remoção do óxido grosso para definição das áreas ativas, conforme IEP FL-005 13 .
Deposição de SnO ₂	Conforme descrito na seção 4.1
Fotogravação do SnO ₂	Aplicação, exposição ao ultravioleta e revelação do fotorresiste 747, conforme IEP FL-001/4 14 .
Ataque do SnO ₂	Remoção do SnO ₂ por via úmida para difusão de fonte e dreno, conforme IEP LP-021 15 .
Difusão de fonte e dreno	Pré-deposição de fósforo a 900°C por 20 minutos, conforme IEP DF-012 16 .
Remoção do fósforo-silicato	Conforme IEP LP-027 17 .
Metalização de Al	Evaporação térmica do Al 18 .
Fotogravação do Al	Aplicação, exposição ao ultravioleta e revelação do fotorresiste AZ-1350-S, conforme IEP FL-007 19 .
Ataque do Al	Conforme IEP FL-009 20 .

Tabela 4.2 - Roteiro da fabricação dos transistores.

4.5. Métodos de Medidas

Nesta seção faremos uma abordagem sucinta dos métodos de medidas que foram utilizados na caracterização dos filmes de SnO_2 e dos dispositivos construídos. Tais métodos encontram-se detalhadamente estudados na literatura.

4.5.1. Espessura dos Filmes de SnO_2

A espessura dos filmes de SnO_2 foi determinada empregando-se a técnica de interferometria [21]. Esta técnica exige a formação de um degrau através do filme até o substrato e, dependendo do índice de refração do filme, há necessidade de que este degrau seja recoberto por uma fina camada metálica, como é o caso do filme de SnO_2 . Para a formação deste degrau, após o filme ter sido depositado, o filme foi parcialmente removido empregando-se a técnica de ataque eletroquímico descrita na seção 4.2. A seguir uma fina camada de alumínio foi depositada por evaporação térmica sobre o filme e substrato. A fig. 4.8 apresenta esquematicamente a amostra, após o processo ter sido concluído.

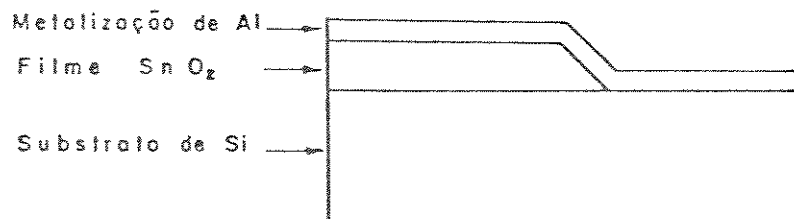


Figura 4.8 - Representação esquemática do corte transversal da amostra para a determinação da espessura do filme de SnO_2 pela técnica de interferometria.

Preparada a amostra, a espessura do filme foi medida empregando-se um microscópio interferométrico Leitz, com iluminação monocromática de 546 nm, acoplado a um sistema monitor de vídeo.

4.5.2. Resistividade do Filme de SnO₂

A resistividade dos filmes de SnO₂ depositados sobre substratos de Si previamente oxidados foi medida por dois métodos: método de quatro pontas [22] e de Van der Pauw [23].

O método de quatro pontas, consiste em se posicionar quatro contatos equidistantes e colineares sobre a superfície do filme. Dois destes contatos são usados para permitir que uma corrente flua pelo filme, enquanto que os outros dois são utilizados para medir a diferença de potencial estabelecida entre esses dois pontos pela passagem da corrente, conforme ilustrado na fig. 4.9.

A resistividade pode então ser calculada por:

$$R_S = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} e \quad (\Omega \cdot \text{cm}) \quad (4.1)$$

onde e é a espessura do filme.

Empregou-se um sistema de medida de resistividade da K & Soffa e um millihomímetro Keithley que fornece uma leitura direta de V/I.

A resistividade dos filmes de SnO₂ também pode ser medida após a etapa de fotografação, empregando-se o método de Van der Pauw. Para tanto utilizamos a estrutura de teste do tipo cruz-grega, mostrada na fig. 4.10.

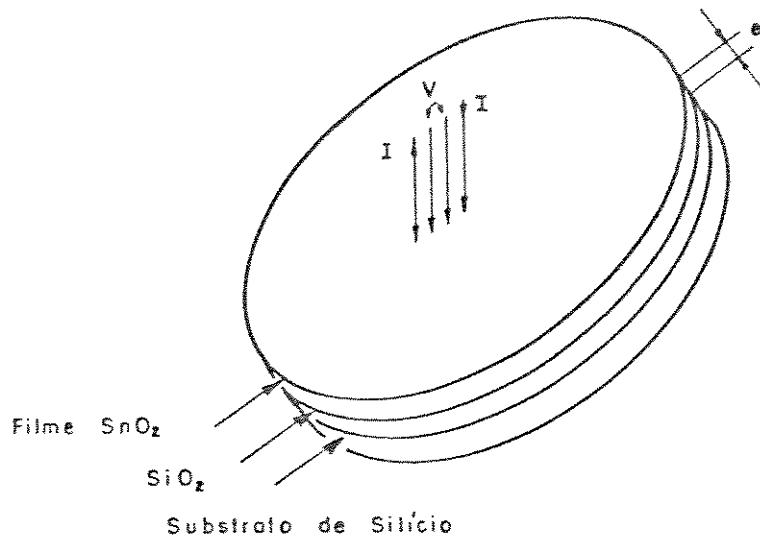


Figura 4.9 - Método das quatro pontas para a medida da resistividade de do filme de SnO_2 .

Nesta estrutura, a resistividade do filme é calculada a partir da equação (4.1), onde neste caso, I é a corrente que flui pela estrutura através dos terminais A e B, e V é a diferença de potencial medida entre os terminais D e C. Para que o erro na determinação da resistividade pela equação (4.1) seja mínimo, é necessário que A/S seja maior do que 1. Nesta medida a corrente I foi obtida através de um gerador de corrente, construído no LED. A diferença de potencial V , foi medida empregando-se um multímetro digital Keithley-174.

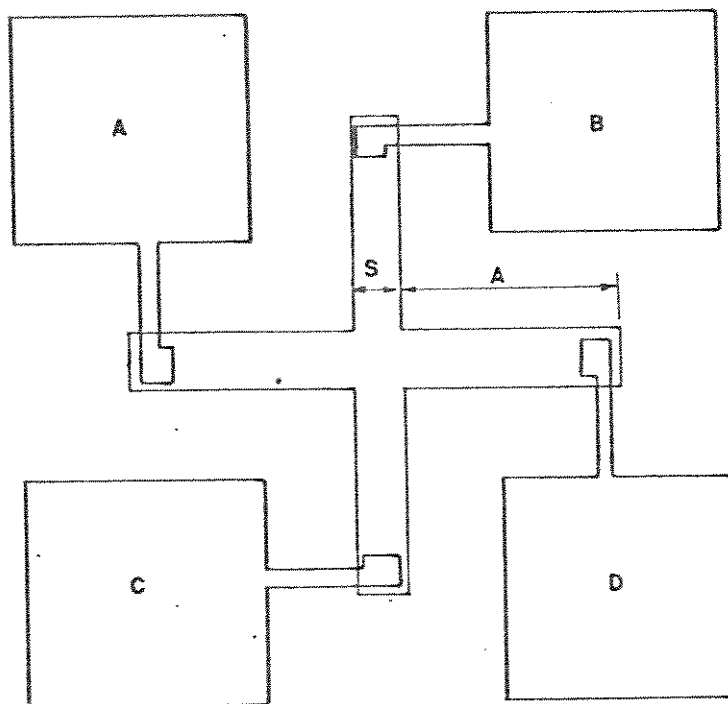


Figura 4.10 - Estrutura em cruz grega utilizada para a medida da resistividade do filme de SnO_2 pelo método de Van der Pauw com $A = 180 \mu\text{m}$ e $S = 40 \mu\text{m}$.

4.5.3. Resistência de Contato Al/SnO_2

A resistência de contato Al/SnO_2 foi avaliada através do método TLM (Modelo de linha de transmissão) [24,25]. Para tanto empregou-se a estrutura mostrada na fig. 4.11.

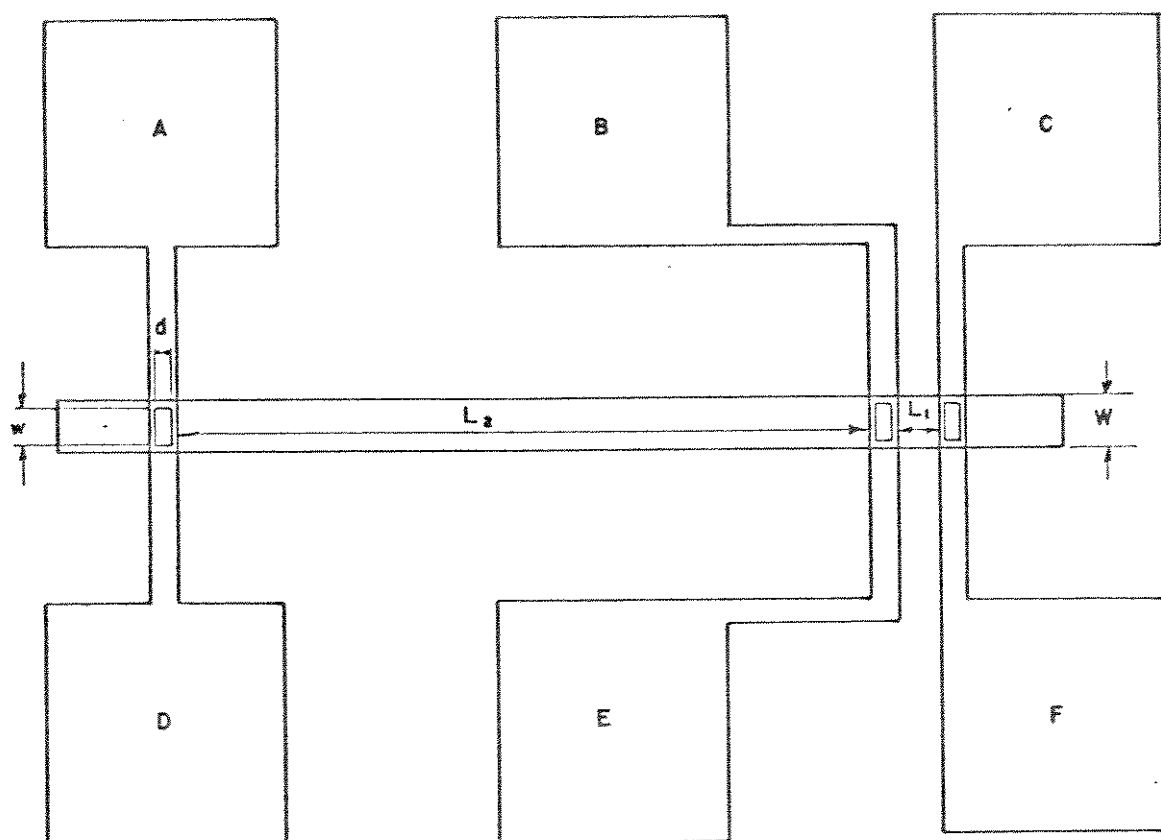


Figura 4.11 - Estrutura para a medida da resist \hat{e} ncia de contato do Al/SnO $_2$.

$$W = w = 30 \mu\text{m} \quad , \quad d = 15 \mu\text{m}$$

$$l_1 = 30 \mu\text{m} \quad , \quad l_2 = 450 \mu\text{m}$$

Nesta estrutura a largura do contato (w) deve ser t \hat{a} o pr \hat{o} xima quanto poss \hat{i} vel da largura de fita (W) e a dist \hat{a} ncia entre os dois primeiros contatos (l_1) deve ser muito menor que a dist \hat{a} ncia do segundo ao terceiro contato (l_2) para a mini- miza \hat{c} o do erro.

A resist \hat{e} ncia total entre quaisquer dois contatos \hat{e} expressa por:

$$R_T = R_f \frac{l}{W} + 2R_C \quad (4.2)$$

onde:

R_f é a resistência de folha da fita e
 R_C é a resistência de contato.

Aplicando-se a equação (4.2) separadamente aos con-
tatos afastados de l_1 e l_2 , temos:

$$R_C = \frac{R_1 l_2 - R_2 l_1}{2(l_2 - l_1)} \quad (4.3)$$

$$R_f = \frac{(R_2 - R_1)W}{l_2 - l_1} \quad (4.4)$$

onde:

R_1 e R_2 são os valores de resistências obtidos sepa-
radamente através das relações entre a diferença de
potencial medidas entre os terminais (F e E) e (D e
E) e as respectivas correntes que fluem pelos termi-
nais (B e C) e (A e B).

Na realização desta medida nós utilizamos uma fonte
de corrente construída no LED para este fim. A diferença de po-
tencial foi medida utilizando-se um multímetro digital Keithley-
174.

4.5.4. Característica CxV em Alta Frequência

A figura 4.12 mostra a montagem utilizada na deter-
minação das características CxV em alta frequência.

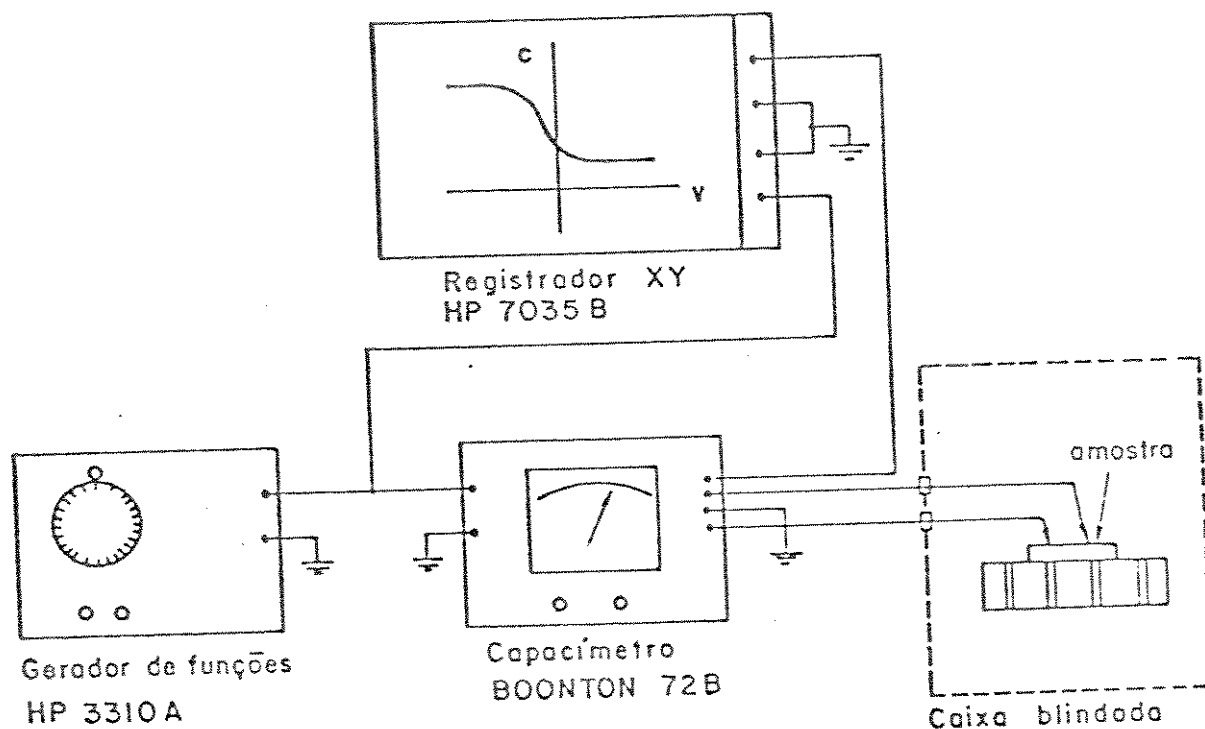


Figura 4.12 - Montagem utilizada na determinação das características $C \times V$ em alta frequência.

É aplicada à amostra uma tensão em rampa suficientemente lenta, para garantir que o semiconductor permaneça em equilíbrio térmico com esse sinal. Superposto à tensão de rampa, é aplicado um sinal de alta frequência e baixa amplitude. A frequência deste sinal é tal que, os portadores minoritários e os estados de interface não possam acompanhá-lo.

O sinal de rampa foi produzido por um gerador de funções HP 3310A operando a uma frequência de 0,002 Hz. O sinal diferencial de 1 MHz com uma amplitude de 15 mV é gerado pelo medidor de capacitância Boonton Mod. 72B.

Os contatos com a amostra foram efetuados numa caixa blindada, que impede a entrada de luz, com ponteiras de tungstênio de diâmetro de 30 μm .

4.5.5. Cargas na Interface de SiO_2^*/Si

Para avaliar as cargas na interface SiO_2/Si foi utilizado o método de CxV em alta frequência introduzido por Terman [26]. Neste método, as cargas na interface são determinadas comparando-se a curva CxV experimental obtida (conforme a seção 4.5.4) com a curva teórica para um capacitor ideal, calculada supondo-se que a densidade de cargas e a diferença de funções trabalho são nulas. O deslocamento entre as duas curvas, observado para a condição de banda plana, permite a obtenção das cargas de interface conforme o procedimento de cálculo abaixo [27]:

i) Determinação da concentração efetiva de impurezas na superfície do substrato:

$$N_A^* = \frac{4\epsilon_S K T}{q^2 X_d^2} \ell_n \frac{N_A^*}{n_i} \quad (4.5)$$

onde:

X_d é a largura máxima da região de depleção no silício, dada por:

$$X_d = \left(\frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{min}}} - 1 \right) \frac{\epsilon_S}{C_{\text{ox}}} . A \quad (4.6)$$

onde:

C_{ox} e C_{min} são capacitância máxima e mínima extraídas da curva CxV experimental.

(i) Determinação da capacitância de banda plana para um capacitor MOS ideal (curva teórica):

$$C_{FB} = \frac{\epsilon_{ox} A}{t_{ox} + \frac{\epsilon_{ox}}{\epsilon_S} \left[\frac{KT\epsilon_S}{N_A^* q^2} \right]^{1/2}} \quad (4.7)$$

onde:

t_{ox} é a espessura do óxido dada por:

$$t_{ox} = \frac{\epsilon_{ox} A}{C_{ox}} \quad (4.8)$$

(ii) Cálculo de Q_t e N_t

$$\left. \begin{aligned} Q_t &= \phi_{SS} - \Delta V_{FB} \frac{C_{ox}}{A} \\ N_t &= \frac{Q_t}{q} \end{aligned} \right\} \quad (4.9)$$

onde:

ϕ_{SS} é a diferença da função trabalho entre o SnO_2 e o silício dada por |28|:

$$\left. \begin{aligned} \phi_{SS} &= 0,25 - \phi_F \\ \phi_F &= \frac{KT}{q} \ln \frac{N_A^*}{n_i} \end{aligned} \right\} \quad (4.10)$$

e ΔV_{FB} é o deslocamento em tensão para a condição de banda plana, como mostra a fig. 4.13.

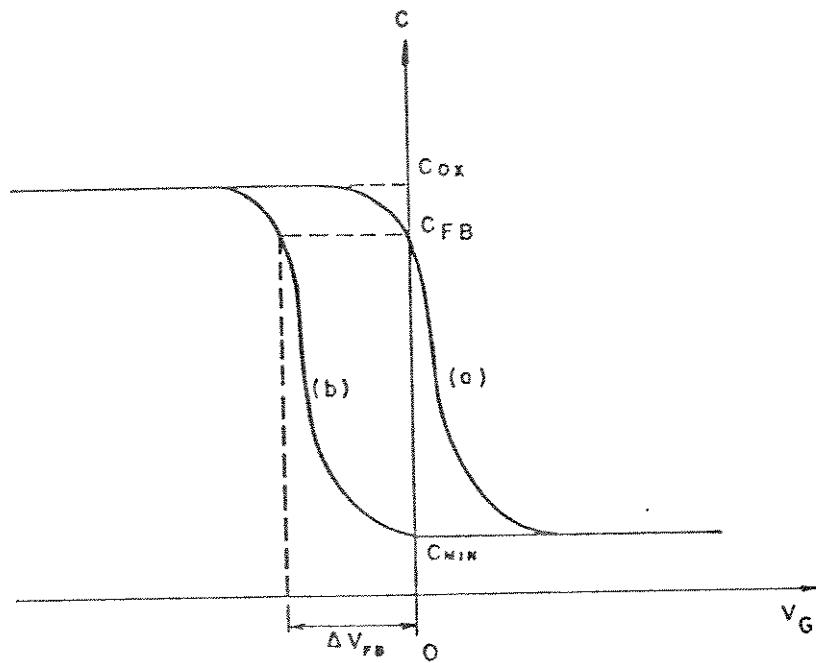


Figura 4.13 - Característica $C \times V$ de um capacitor SIS, um substrato de silício tipo p.
 (a) curva teórica para Q_t e ϕ_{SS} nulos.
 (b) curva experimental.

4.5.6. Cargas M3veis no 3xido

Para calcular densidade de cargas m3veis no 3xido, foi adotado o m3todo CxV em alta frequ3ncia, com aplica33o de um esfor3o de tens3o e temperatura |29|.

O deslocamento da tens3o de banda plana em fun33o do tempo e temperatura, est3 associado ao movimento das cargas m3veis no 3xido para tens3es positivas ou negativas aplicadas 3 porta do capacitor. Atrav3s deste deslocamento 3 poss3vel de terminar a concentra33o total dos 3ons m3veis no 3xido, desde que o tempo de aplica33o do esfor3o a uma dada temperatura seja tal que o deslocamento da tens3o de banda plana alcance a satur33o. Nestas condi33es a densidade de cargas de m3veis 3 dada por:

$$\left. \begin{aligned} Q_m &= \Delta V_{FB} \frac{C_{ox}}{A} \\ N_m &= \frac{Q_m}{q} \end{aligned} \right\} \quad (4.11)$$

onde:

ΔV_{FB} 3 a diferen3a entre os deslocamentos da tens3o de banda plana obtidos a partir das curvas CxV em alta frequ3ncia antes e ap3s a aplica33o do esfor3o de temperatura e tens3o.

Nesta medida, seguimos o seguinte roteiro |28|:

1. Medida de caracter3stica CxV em alta frequ3ncia 3 temperatura ambiente.
2. Aplica33o de uma tens3o positiva de 15 V 3 porta do capacitor.
3. Eleva33o da temperatura da amostra at3 180°C durante 15 min.
4. Resfriamento da amostra at3 a temperatura ambiente.

5. Remoção da tensão aplicada.
6. Repetição da etapa 1.
7. Determinação do deslocamento da tensão de banda plana (ΔV_{FB}).
8. Aplicação da equação (4.11) e obtenção do valor de N_m .

Para aquecermos a amostra, utilizamos um sistema de aquecimento por efeito Joule, desenvolvido no LED para este fim. A tensão de porta foi obtida de uma fonte de tensão DC IT-026, projetada e construída no LED. A temperatura foi medida com o auxílio de um termopar de cromel-alumel.

4.5.7. Característica IxV

As características IxV das heterojunções $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e das junções fonte-substrato e dreno-substrato, foram medidas na temperatura ambiente e no escuro, utilizando-se o arranjo instrumental mostrado na fig. 4.14.

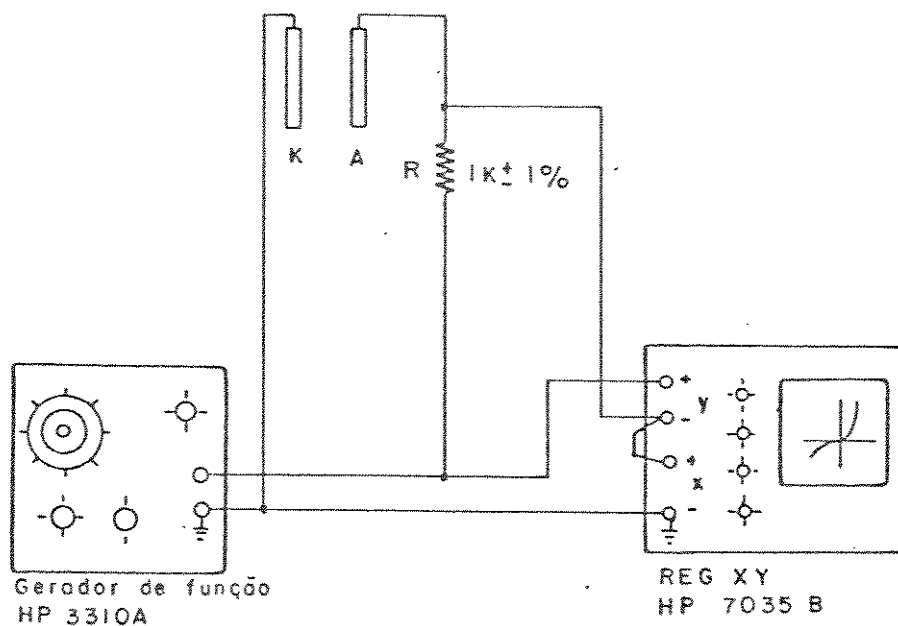


Figura 4.14 - Arranjo instrumental utilizado na obtenção de características IxV.

4.5.8. Características $I_{DS} \times V_{DS}$

As características de corrente de dreno (I_{DS}) versus tensão entre dreno e fonte (V_{DS}) dos transistores, para diversos valores de tensão entre porta e fonte (V_{GS}) e com o substrato conectado à fonte, foram obtidas inicialmente num traçador de curvas Tektronix e fotografadas. A seguir traçamos estas curvas num registrador XY HP7035B, utilizando para tanto, a montagem mostrada na fig. 4.15.

A tensão V_{DS} é uma tensão em rampa, e é obtida de um gerador de sinais HP3310A, operando numa frequência de 0,002 Hz. Uma fonte de alimentação DC IT026 fornece a tensão de polarização de porta (V_{GS}) que é ajustada manualmente para as diversas tensões de V_{GS} .

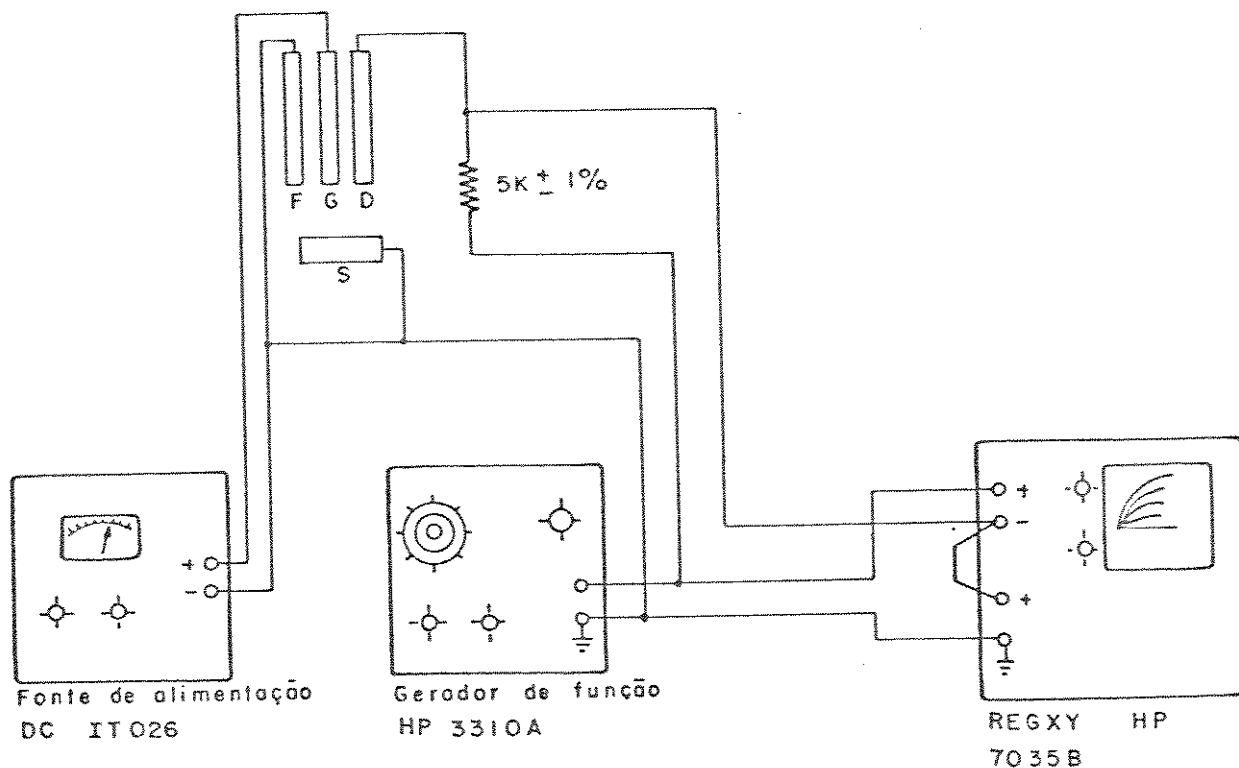


Figura 4.15 - Montagem utilizada para medida das características $I_{DS} \times V_{DS}$.

REFERÊNCIAS

- [1] P.V.Santos, E.S.Braga, A.P.Mammana e C.I.Z.Mammana, "Propriedades Ópticas e Elétricas de Filmes de SnO_2 obtidos por Deposição de Vapores", Anais do VII Seminário Integrado de Software e Hardware, Sociedade Brasileira de Computação, Florianópolis, SC, julho de 1981, pp. 697.
- [2] E.S.Braga, A.P.Mammana e C.I.Z. Mammana, "Estudo de Transistores de Efeito de Campo de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ", Anais da IV Oficina Brasileira de Microeletrônica, Campinas, fevereiro de 1983, pp. 434.
- [3] S.Kobayashi e A.P.Mammana, "Obtenção de Filmes Finos de SnO_2 pelo Método de Decomposição de Vapores", Revista Brasileira de Computação, 3, 19 (1983).
- [4] P.V.Santos, "Heterojunções Fotovoltáicas de SnO_2/Si ", LED/FEC/UNICAMP, abril (1982).
- [5] G. Bradshaw and A.J. Hughes, "Etching Methods for Indium Oxide/Tin Oxide Films", Thin Solid Films, 33, L5, 1976).
- [6] B.J. Baliga and S.K. Gandhi, "Electrochemical Patterning of Tin Oxide Films/, J. Electrochem. Soc. 124, 1059 (1977).
- [7] T. Hayaski and H. Tsukamoto, "Sputter Etching of the SnO_2 Film", Japan. J. Appl. Phys. 12, 1457 (1973).
- [8] E.S.Braga, A.P.Mammana, C.I.Z.Mammana and R.L. Anderson, "Plasma Etching of SnO_2 Films on Silicon Substrates", Thin Solid Films, 73, L5 (1980).
- [9] E.S.Braga e C.I.Z.Mammana, "Caracterização da lâmina de Silício", IEP MD-013, LED/FEC/UNICAMP.
- [10] E.S.Braga e C.I.Z.Mammana, "Limpeza Inicial", IEP LP-004, LED/FEC/UNICAMP, 1979.
- [11] P.J.Tatsch, E.S.Braga e C.I.Z.Mammana, "Oxidação Inicial Úmida", IEP OX-001, LED/FEC/UNICAMP, 1979.

- |12| C.I.Z.Mammana e E.S.Braga, "Aplicação de 111-S" IEP FL-003.
- |13| E.S.Braga e C.I.Z.Mammana, "Fotogração de Óxido de Silício", IEP LF-005, LED/FEC/UNICAMP, 1980.
- |14| C.I.Z.Mammana e E.S.Braga, "Aplicação de FR 747" IEP FL-001/4 LED/FEC/UNICAMP, 1980.
- |15| E.S.Braga, A.P. Mammana e C.I.Z.Mammana, "Ataque de Filmes Finos de SnO₂", IEP LP-021, LED/FEC/UNICAMP, 1980.
- |16| E.S.Braga e C.I.Z.Mammana, "Deposição de Fósforo", IEP OF-012, LED/FEC/UNICAMP, 1980.
- |17| J.A.S.Senna, "Remoção de Fosforosiliceto", IEP 005.
- |18| Amir Chadi e Anne Corinna, "Operação do Evaporados Edwards do LED", Codex nº RE-010, agosto de 1977.

- |19| C.I.Z.Mamman e E.S.Braga, "Aplicação de AZ 1350", IEP Fl - 007, LED/FEC/UNICAMP, 1980.
- |20| E.S.Braga e C.I.Z.Mammana, "Fotogração de Al", IEP LF - 009, LED/FEC/UNICAMP.
- |21| G.R.Booker and C.E.Benjamin, "Measurement of Thickness and Refractive Index of Oxide Films on Silicon", J. Electrochemical Soc. 109, 1206 (1962).
- |22| L.C.Kretly e C.I.Z.Mammana, "Medidas Elétricas em Dispositivos Semicondutores", Tese de Mestrado, defendida em 29/12/78, LED/FEC/UNICAMP, Publicação FEC nº 26/79.
- |23| J.M. David and M.G.Buchler, "A Numerical Analysis of Various Cross Sheet Resistor Test Structures", Solid State Electronics, 20, 539 (1977).
- |24| H.H. Berger, "Contact Resistance and Contact Resistivity", J. Electrochem. Soc., 119, 507 (1972).
- |25| H.M. Naguib and L.H. Hobbs, "Al/Si and Al/Poly-Si Contact Resistance in Integrated Circuits", J. Electroche. Soc. 124, 573 (1977).

- |26| L.M.Terman, "An Investigation of Surface States at a Silicon/Silicon Oxide Interface Employing Metal-Oxide-Silicon Diodes", *Solid State Electronics* 5, 285 (1962).
- |27| J.C.Costa e C.I.Z.Mammana, "Determinação de Parâmetros Cinéticos e Caracterização Elétrica de Filmes de SiO_2 Produzidos por Oxidação Térmica Pirogênica do Si", Tese de Mestrado, LED/FEC/UNICAMP, dezembro (1982) Publicação FEC nº 089/82.
- |28| E.S.Braga e Alaíde P. Mammana, "Tecnologia MOS Canal N com Porta de SnO_2 ", Tese de Doutorado, LED/FEC/UNICAMP, novembro (1983), Publicação FEC nº 093/83.
- |29| E.H.Snow, "Ion Transport Phenomena in Insulating Filmes", *J. Appl. Phys.* 36, 1664 (1965).

CAPÍTULO V

RESULTADOS

Buscando-se estudar as propriedades elétricas dos filmes de SnO_2 , bem como o crescimento do óxido seletivo de porta, em função de parâmetros como a orientação cristalográfica do substrato, tipo e valor de dopagem, atmosfera durante o crescimento e temperatura de tratamento térmico, relatamos a seguir os resultados de resistividade dos filmes de SnO_2 , da resistência dos contatos de SnO_2/Al , da espessura do óxido e das densidades total de cargas presentes no óxido, obtidos para amostras típicas que melhor representam o comportamento de cada um dos lotes estudados, e os resultados obtidos para os transistores de efeito de campo, com porta de SnO_2 auto-alinhada, fabricados conforme a seção 4.4.

5.1. PROPRIEDADES DOS FILMES DE SnO_2

Os filmes de SnO_2 , obtidos conforme exposto na seção 4.1, são homogêneos e repetitivos. Esta homogeneidade é comprovada pela uniformidade da cor observada por reflexão em campo de microscópio óptico. A espessura dos filmes de SnO_2 , medida por interferometria, conforme descrito na seção 4.5.1, situou-se na faixa de 2000 Å a 5800 Å, dependendo do tempo de deposição.

A fig. 5.1 mostra um resultado típico do mapeamento da resistividade, medida pelo método de Van Der Pauw, do filme de SnO_2 não dopado, depositado em ambiente O_2 sobre a lâmina LS 345 e sem sofrer nenhum tratamento térmico posterior à sua deposição. A resistividade média é de 2,3 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ e este valor se

mantém ao longo da lâmina dentro de 6%.

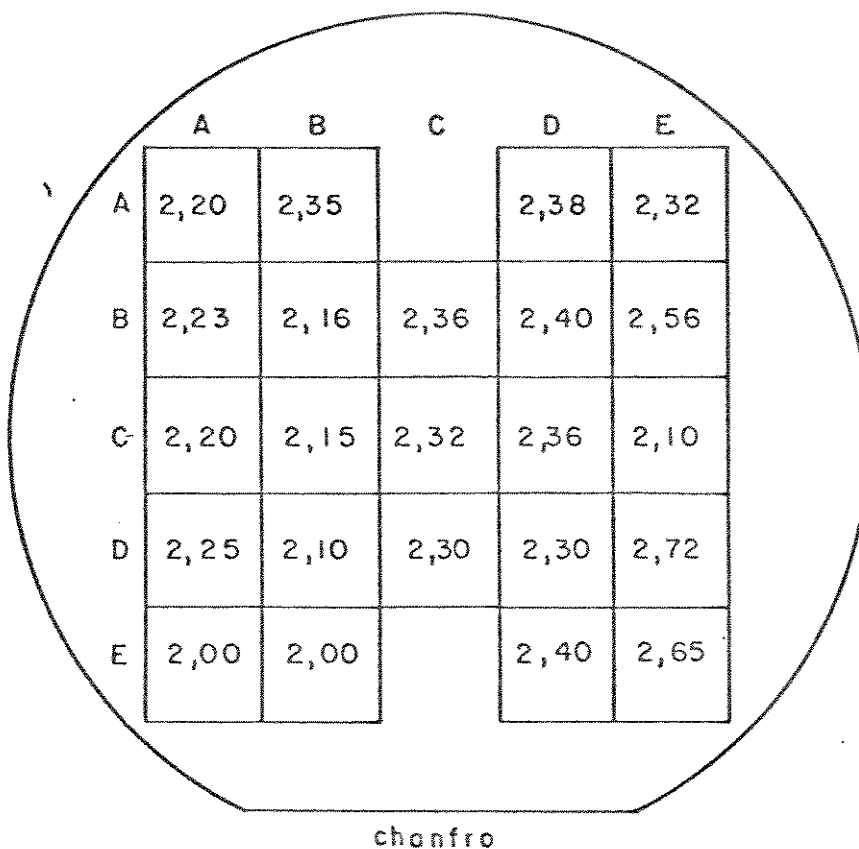


Figura 5.1 - Mapeamento da resistividade em $m\Omega.cm$, de um filme típico de SnO_2 , não dopado, depositado em ambiente de O_2 sobre a lâmina LS-345, e sem tratamento térmico, medida pelo método de Van Der Pauw.

Na fig. 5.2 é mostrado o mapeamento da resistividade, medida pelo método de Van Der Pauw, de um filme de SnO_2 , não dopado, o qual foi submetido à difusão de fósforo (PO_2Cl_5), durante 20 minutos a uma temperatura de $900^\circ C$. A resistividade média é de $6,2 m\Omega.cm$ e se mantém, também ao longo da lâmina dentro de 6%. O filme de SnO_2 foi depositado em ambiente de O_2 , sobre a lâmina LS-238.

A fig. 5.3 mostra a variação da resistividade, medi

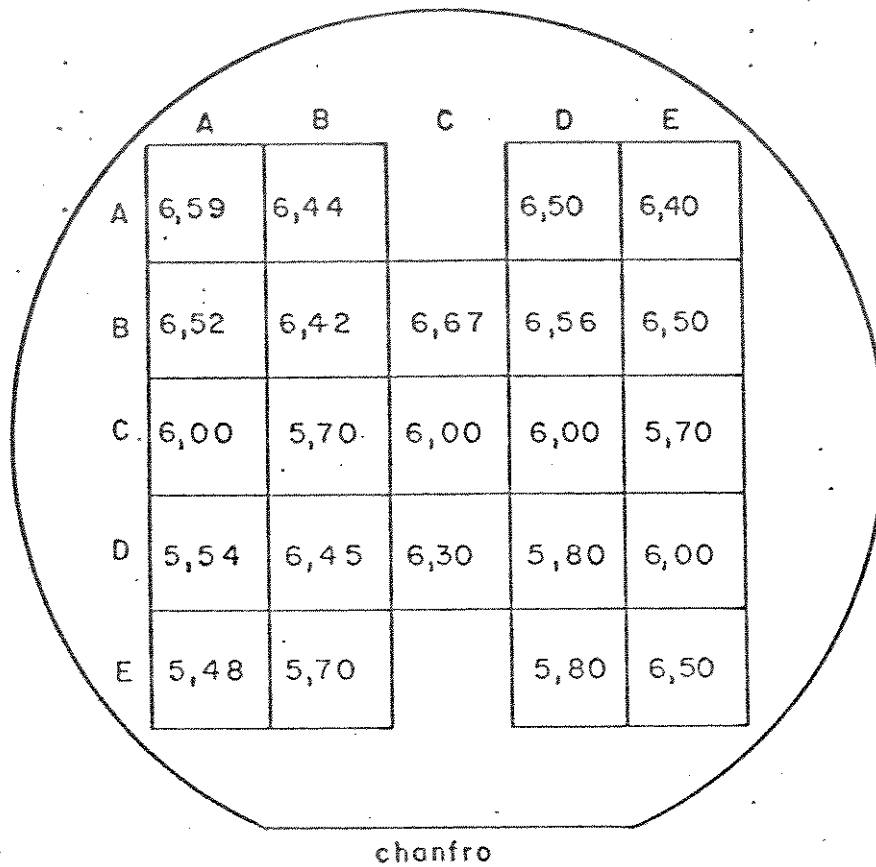


Figura 5.2 - Mapeamento da resistividade em $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$, medida pelo m \bar{e} todo de Van Der Pauw, de um filme de SnO_2 n \bar{a} o dopado, depositado em ambiente de O_2 sobre a l \bar{a} mina LS-238, o qual foi submetido \bar{a} difus \bar{a} o de f \bar{o} sforo durante 20 minutos a uma temperatura de 900°C .

da pelo m \bar{e} t \bar{o} do das quatro pontas, para os filmes de SnO_2 n \bar{a} o do pados, os quais foram depositados em ambiente de nitrog \bar{e} nio so bre as l \bar{a} minas LS-205 a LS-209 previamente oxidadas, com o tem po de recozimento realizado em ambiente de oxig \bar{e} nio, para tempe raturas de recozimento na faixa de 400°C a 900°C . Na figura 5.4 \bar{e} mostrada a varia \bar{c} o percentual da resistividade em rela \bar{c} o ao seu valor antes do recozimento. Para temperaturas de recozimen to de 400°C e 500°C , a resistividade permaneceu inalterada. Um descr \bar{e} s cimo na resistividade \bar{e} observado para as temperaturas de 600°C , 800°C e 900°C . A varia \bar{c} o percentual na resistividade au

menta com o tempo e temperatura de recozimento. Ao fim de 45 minutos, a variação percentual na resistividade é da ordem de -11%, -13% e -17% para as temperaturas de 600°C, 800°C e 900°C, respectivamente.

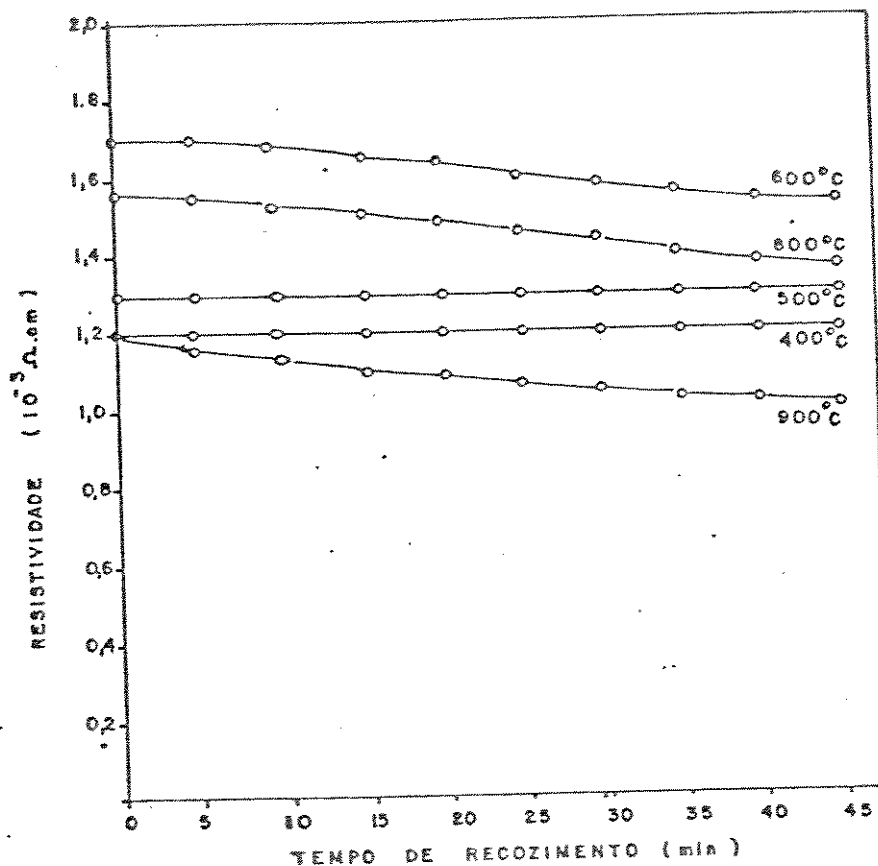


Figura 5.3 - Variação da resistividade, medida pelo método das quatro pontas, dos filmes de SnO_2 não dopados, depositados em ambiente de N_2 sobre as lâminas LS-205 a LS-209 previamente oxidadas com o tempo de recozimento realizado em ambiente de O_2 nas temperaturas de 400°, 500°C, 600°C, 800°C e 900°C.

O mapeamento da resistência dos contatos de Al/SnO_2 , ao longo da lâmina LS-238 medida conforme descrito na seção 4.5.2, é mostrado na fig. 5.5, para filmes não dopados, os quais foram submetidos à difusão de fósforo, durante 20 minutos a uma temperatura de 900°C. A resistência média dos contatos de Al/SnO_2 é de 176 Ω , e este valor se mantém ao longo da lâmina den

tro de 12%.

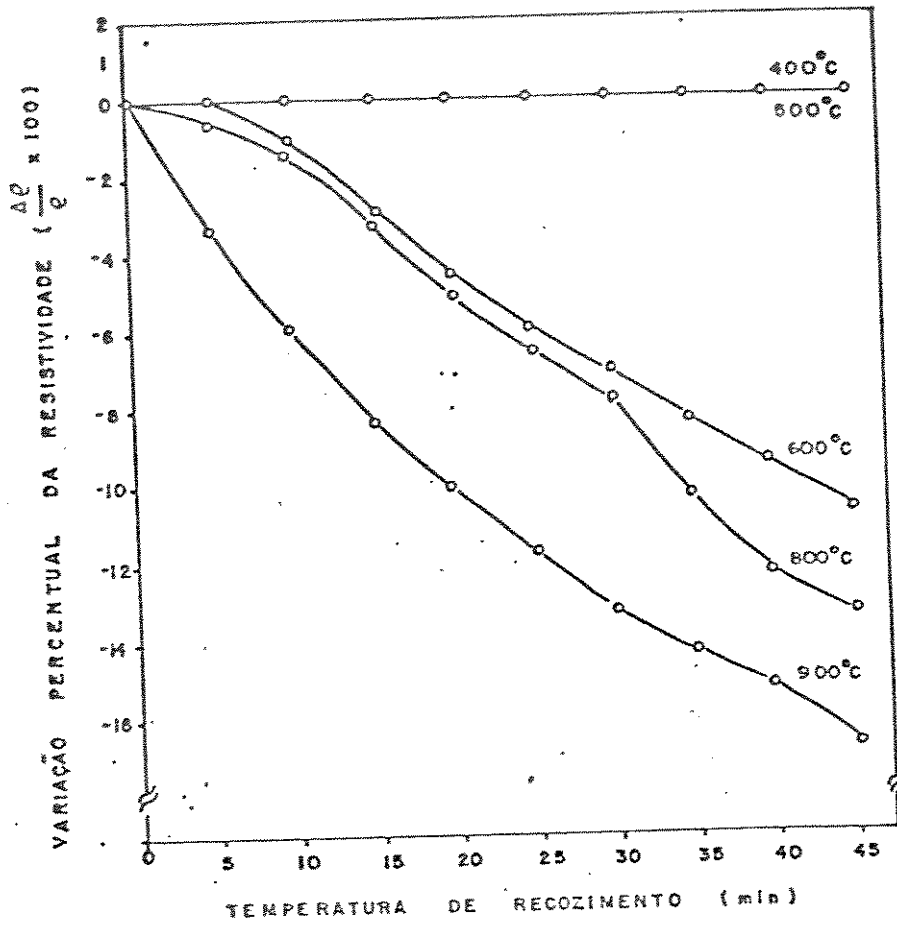


Figura 5.4 - Variação percentual da resistividade em relação ao seu valor antes do recozimento, com o tempo de tratamento térmico, em filmes de SnO_2 não dopados, depositados em ambiente de N_2 sobre as lâminas LS-205 a LS-209 previamente oxidadas, para temperaturas de recozimento de 400°C , 500°C , 600°C , 800°C e 900°C .

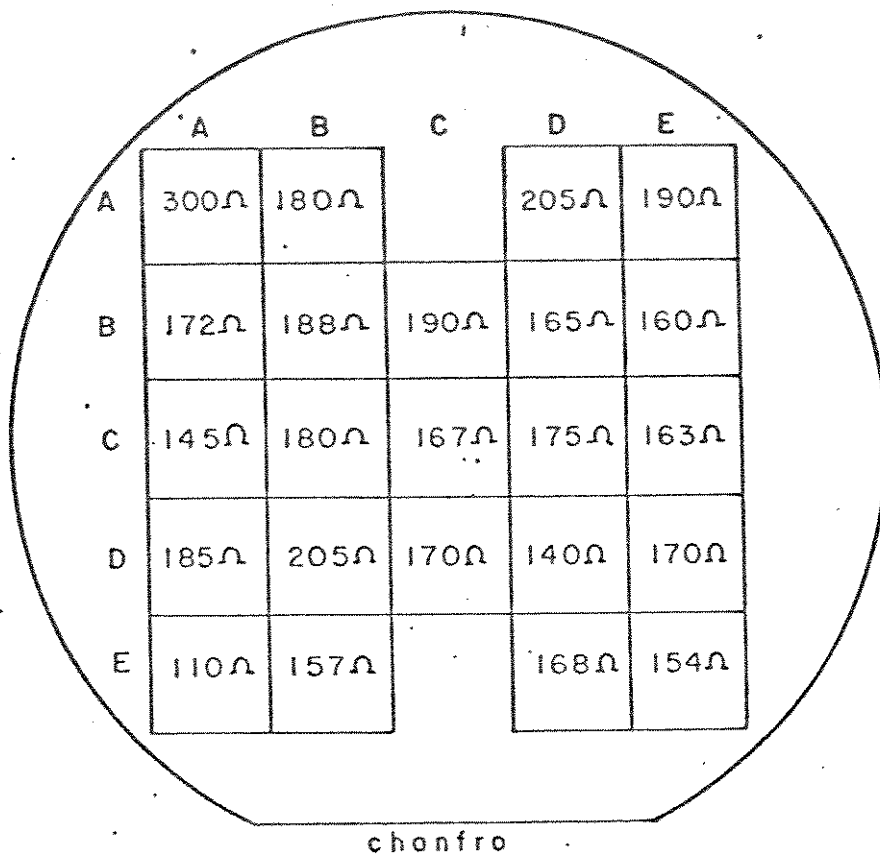


Figura 5.5 - Mapeamento da resistência dos contatos de Al/SnO_2 em ohmes (Ω), ao longo da lâmina LS-238, sobre a qual o filme de SnO_2 não dopado foi depositado em ambiente de O_2 e submetido a uma difusão de fósforo durante 20 minutos a uma temperatura de $900^\circ C$.

5.2. CAPACITORES DE $SnO_2/SiO_2^*/Si$

A fig. 5.6 mostra as curvas típicas de capacitância em função da tensão aplicada à porta de um capacitor de $SnO_2/SiO_2^*/Si$, obtida conforme a seção 4.5.4, após vários tempos de recozimento, realizado em ambiente de nitrogênio a uma temperatura de $400^\circ C$. Este capacitor encontra-se localizado na pastilha (EA) da lâmina LS-318, cuja condutividade é do tipo "n" com resistividade de $0,8 \Omega \cdot cm$ e orientação cristalográfica (111). O filme

de SnO_2 foi depositado em ambiente de nitrogênio conforme descrito na seção 4.1. A concentração efetiva das impurezas doadoras na superfície do substrato (N_D^*) próxima a interface Si/SiO_2^* , foi determinada a partir da capacitância de depleção, como sendo igual a $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

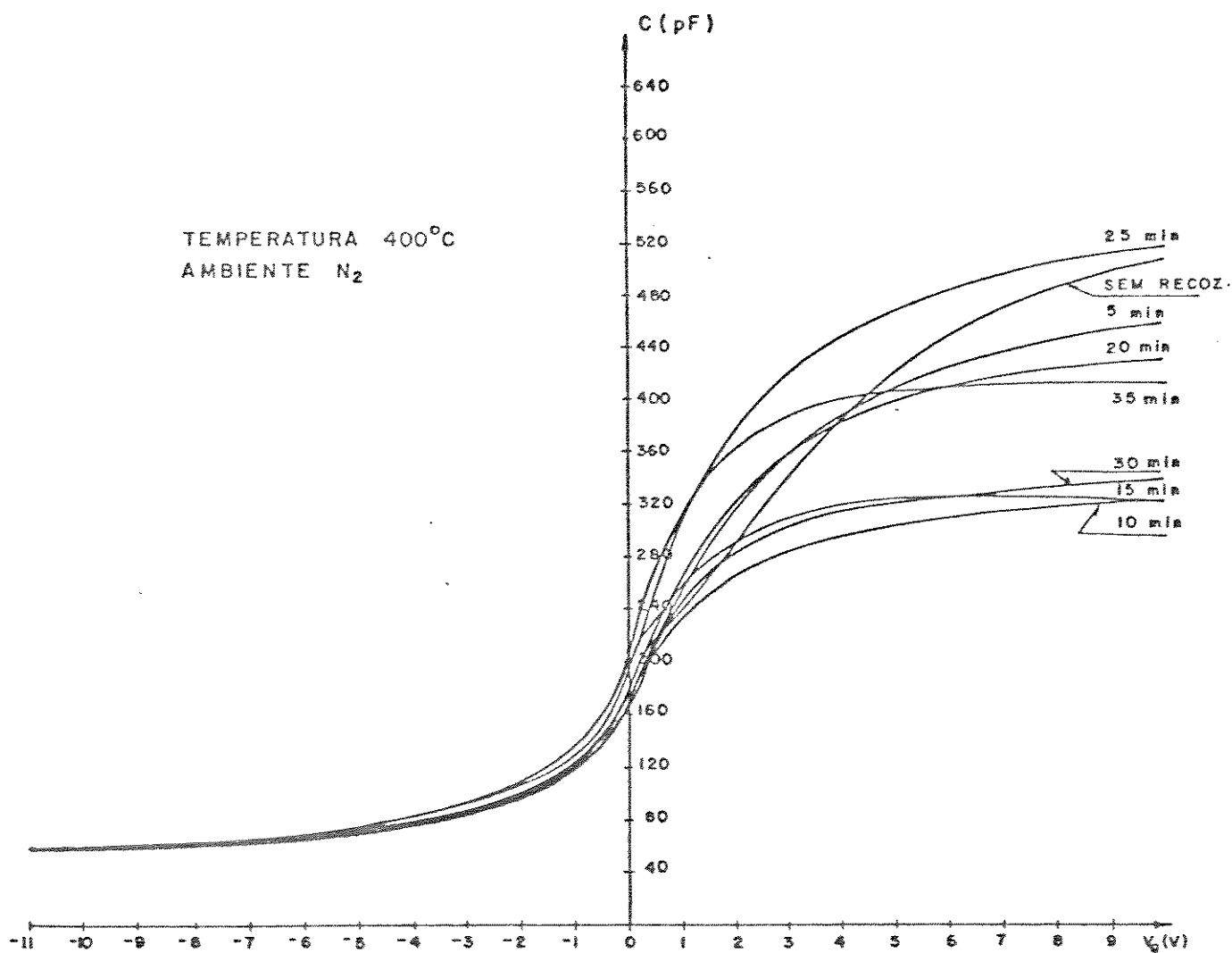


Figura 5.6 - Curvas típicas de CxV de um capacitor de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si}$ após vários tempos de recozimento, realizado em ambiente de N_2 numa temperatura de 400°C, para o capacitor EA-07 da lâmina LS-388, com condutividade tipo "n", resistividade de 0,8 $\Omega \cdot \text{cm}$ e orientação cristalográfica (111), sobre a qual o filme de SnO_2 foi depositado em ambiente de N_2 .

A tabela 5.1 reúne os valores da capacitância do óxido (C_{ox}), da capacitância mínima (C_{min}), da espessura do óxido (T_{ox}), da capacitância de banda plana (C_{FB}), da tensão de banda plana (V_{FB}) e da densidade total de cargas presentes no óxido (N_t), para cada tempo de recozimento, extraídos a partir da família de curvas mostrada na fig. 5.6.

LS-318	Cap.EE-07	Tipo N	Orient.(111)	ρ_s 8 Ω .cm	N_D^* 7x10 ¹⁵ cm ⁻³	
Temperatura de recoz. 400°C				Ambiente de recoz. N ₂		
Temp. (min)	C _{ox} (pF)	C _{min} (pF)	t _{ox} (Å)	C _{FB} (pF)	V _{FB} (V)	N _t (cm ⁻²)
0	520	60	166	253,90	+1,30	9,31x10 ¹¹
5	472	60	183	234,60	+0,9	3,72x10 ¹¹
10	328	60	263	204,20	+0,54	3,96x10 ¹⁰
15	268	60	302	189,40	+0,50	6,44x10 ¹⁰
20	430	60	201	233,60	+0,60	1,58x10 ¹⁰
25	530	64	163	256,00	+0,55	4,46x10 ¹⁰
30	344	62	251	212,90	+0,52	6,01x10 ¹⁰

Tabela 5.1 - Valores de C_{ox} , C_{min} , t_{ox} , C_{FB} , V_{FB} e N_t para um capacitor de SnO₂/Si₂^{*}/Si, após cada tempo de recozimento, calculados a partir da família de curvas mostrada na figura 5.6. O filme de SnO₂ foi depositado em ambiente de N₂.

A fig. 5.7 mostra a variação da espessura do óxido isolante e da densidade total de cargas presentes no óxido em função do tempo de recozimento, levantada ponto a ponto, a partir dos dados obtidos da tabela 5.1.

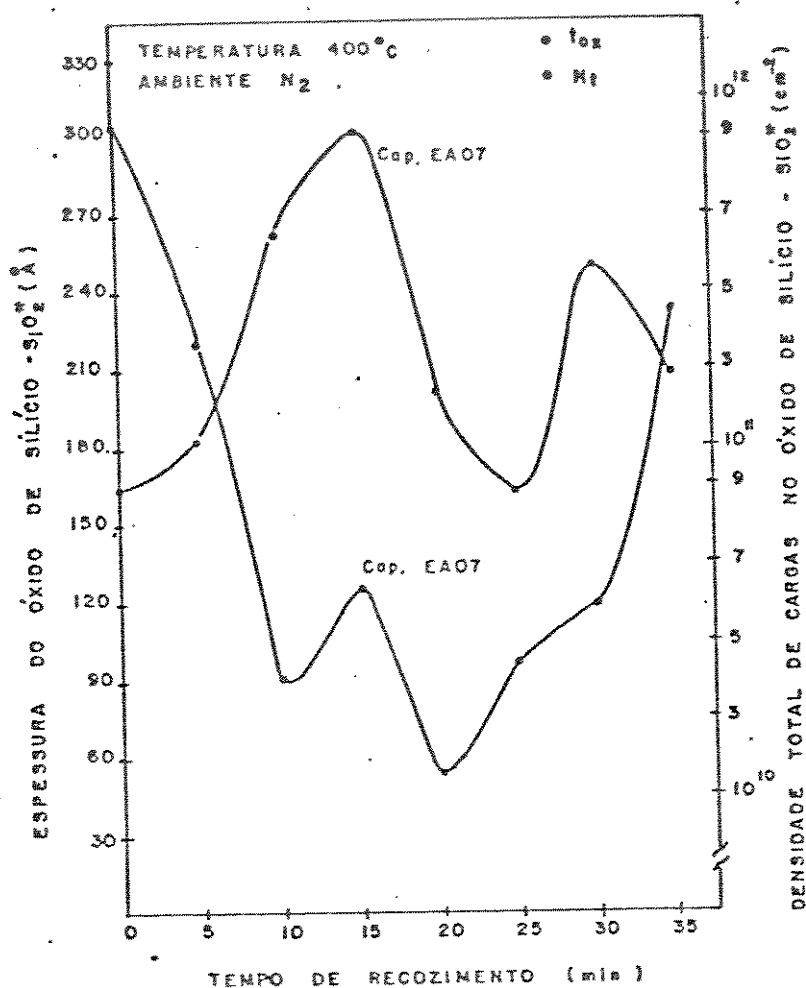


Figura 5.7 - Variação da espessura do SiO₂^{*} e da densidade total de cargas no SiO₂^{*}, em função do tempo de recozimento, para o capacitor EA-07 da lâmina LS-318, com condutividade tipo "n", resistividade de 0,8 Ω.cm e orientação cristalográfica (111), sobre a qual o filme de SnO₂ foi depositado em ambiente de N₂.

Nas figs. 5.8 a 5.12, são mostradas as curvas das características capacitância versus tensão (CxV), obtidas para vários tempos de recozimento realizado em ambiente de oxigênio nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C e 900°C, respectivamente. Estes capacitores estão localizados nas pastilhas (AA), (AB), (BC), (BD) e (BE) da lâmina LS-345, cuja condutividade é do

tipo "p" com resistividade de $20 \Omega \cdot \text{cm}$ e orientação cristalográfica (100). O filme de SnO_2 foi depositado em ambiente de oxigênio. A concentração efetiva média das impurezas aceitadoras na superfície do silício (N_A^*) determinada a partir da capacitância de depleção é da ordem de $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Nas tabelas 5.2 a 5.6 são mostrados os valores de C_{ox} , C_{min} , t_{ox} , C_{FB} , V_{FB} e N_t para cada tempo de recozimento, extraídos a partir das famílias de curvas mostradas nas figs. 5.8 a 5.12.

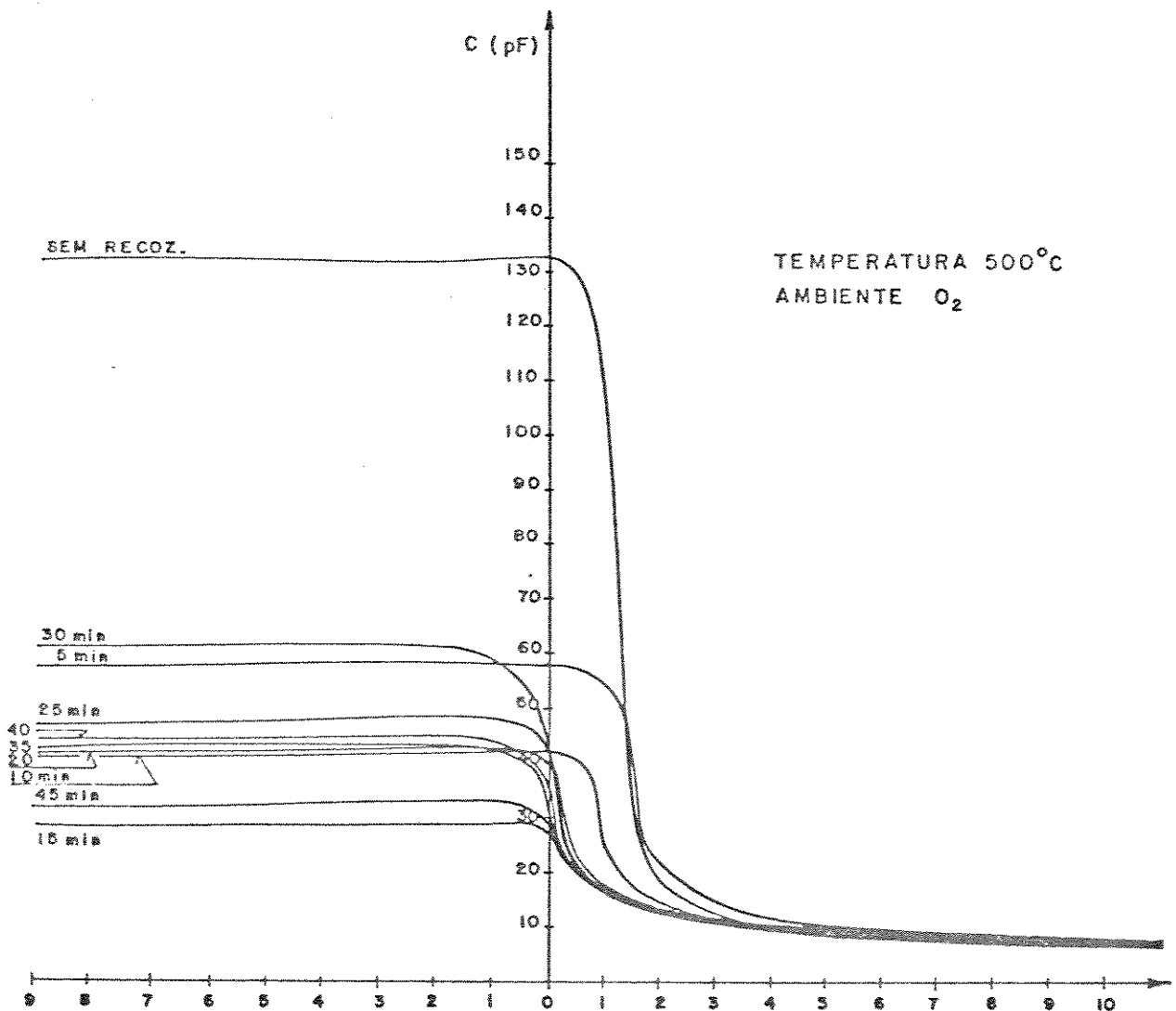


Figura 5.8 - Curvas típicas de $C \times V$ de um capacitor de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si-p}$, após vários tempos de recozimento, realizado em ambiente de O_2 numa temperatura de 500°C , para o capacitor AA-14 da lâmina LS-345, com resistividade de $20 \Omega \cdot \text{cm}$ e orientação cristalográfica (100), sobre a qual o filme de SnO_2 foi depositado em ambiente de O_2 .

Temp (min)	C_{ox} (pF)	C_{min} (pF)	t_{ox} (Å)	C_{FB} (pF)	V_{FB} (V)	N_t (cm^{-2})
0	132	8,0	654	36,26	+1,45	$4,67 \times 10^{11}$
5	58	9,0	1488	30,52	+1,65	$2,36 \times 10^{11}$
10	42	7,5	2055	23,65	+1,05	$1,07 \times 10^{11}$
15	29	7,0	2977	18,96	+0,6	$4,13 \times 10^{10}$
20	42	7,0	2055	22,66	+0,5	$4,87 \times 10^{10}$
25	48	7,0	1799	23,97	+0,3	$3,15 \times 10^{10}$
30	61	7,0	1415	26,31	+0,2	$2,45 \times 10^{10}$
35	43	8,0	2007	24,84	+0,3	$2,92 \times 10^{10}$
40	45	7,0	1918	23,34	+0,25	$2,40 \times 10^{10}$
45	33	7,2	2616	20,58	+0,42	$3,21 \times 10^{10}$

Tabela 5.2 - Valores de C_{ox} , C_{min} , t_{ox} , C_{FB} , V_{FB} e N_t para um capacitor de $SnO_2/SiO_2^*/Si$, após cada tempo de recozimento, calculados a partir da família de curvas mostradas na fig. 5.8. O filme de SnO_2 foi depositado em ambiente de O_2 .

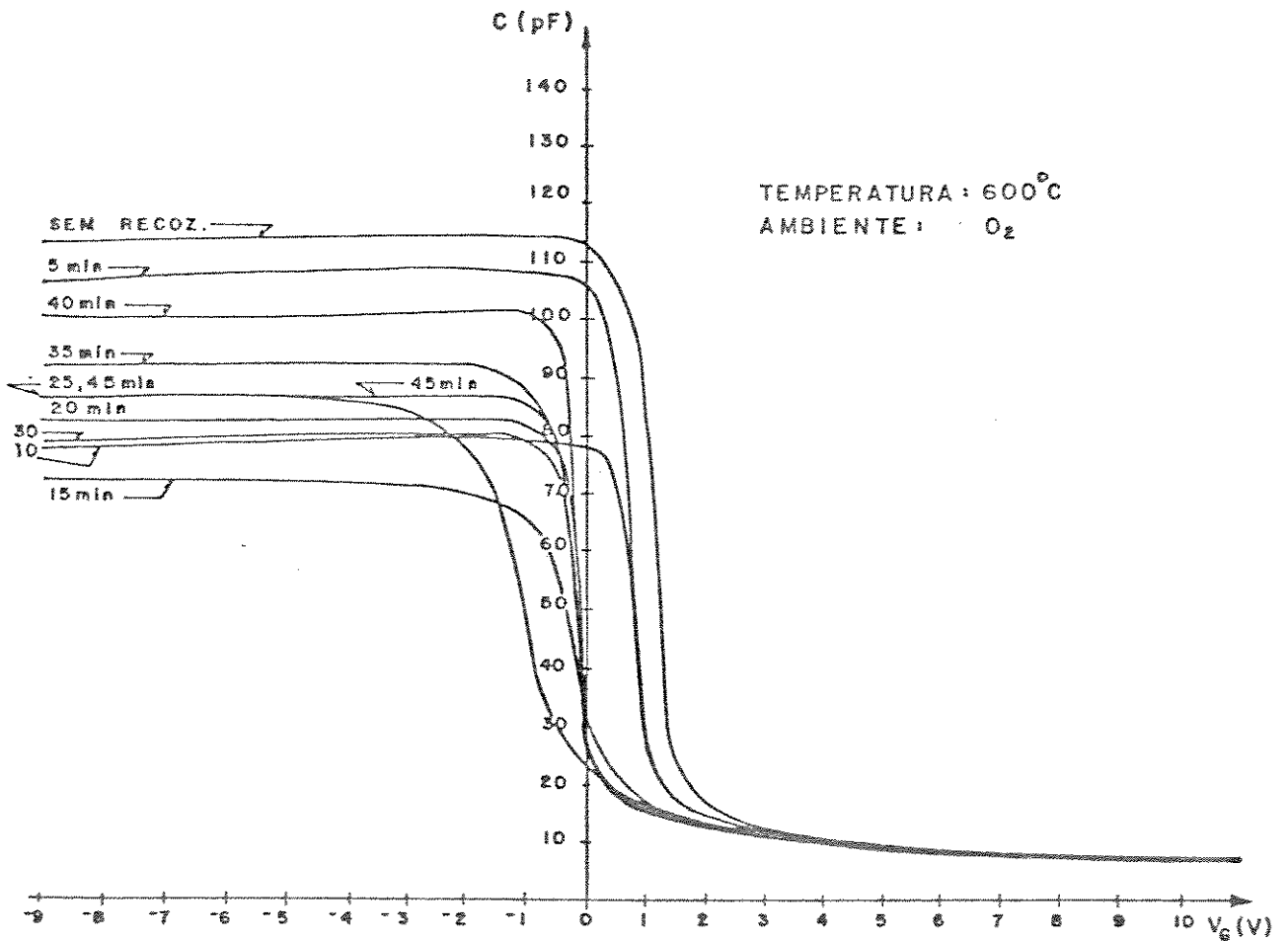


Figura 5.9 - Curvas típicas de $C \times V$ de um capacitor de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si-p}$, após vários tempos de recozimento, realizado em ambiente de O_2 numa temperatura de 600°C , para o capacitor AAB-01 da lâmina LS-345, com resistividade de $20 \Omega \cdot \text{cm}$ e orientação cristalográfica (100), sobre a qual o filme de SnO_2 foi depositado em ambiente de O_2 .

Temp. (min)	C_{ox} (pF)	C_{min} (pF)	t_{ox} (Å)	C_{FB} (pF)	V_{FB} (V)	N_t (cm^{-2})
0	114,5	7,2	754	32,00	+1,40	$3,89 \times 10^{11}$
5	91	7,1	949	29,93	+0,98	$2,14 \times 10^{11}$
10	79	7,0	1093	28,45	+0,10	$1,16 \times 10^{10}$
15	72	7,2	1199	28,30	+0,05	$2,02 \times 10^9$
20	82	7,5	1053	30,38	-0,05	$1,78 \times 10^{10}$
25	86	7,2	1004	29,81	-0,5	$1,16 \times 10^{11}$
30	80	7,0	1079	28,55	-0,05	$1,83 \times 10^{10}$
35	92	7,0	938	29,66	-0,1	$3,27 \times 10^{10}$
40	101	7,0	855	30,34	-0,08	$3,09 \times 10^{10}$
45	86	7,0	1004	29,13	-0,09	$2,83 \times 10^{10}$

Tabela 5.3 - Valores de C_{ox} , C_{min} , t_{ox} , C_{FB} , V_{FB} e N_t para um capacitor de $SnO_2/SiO_2^*/Si$, após cada tempo de recozimento, calculado a partir da família de curvas mostradas na fig. 5.9. O filme de SnO_2 foi depositado em ambiente de O_2 .

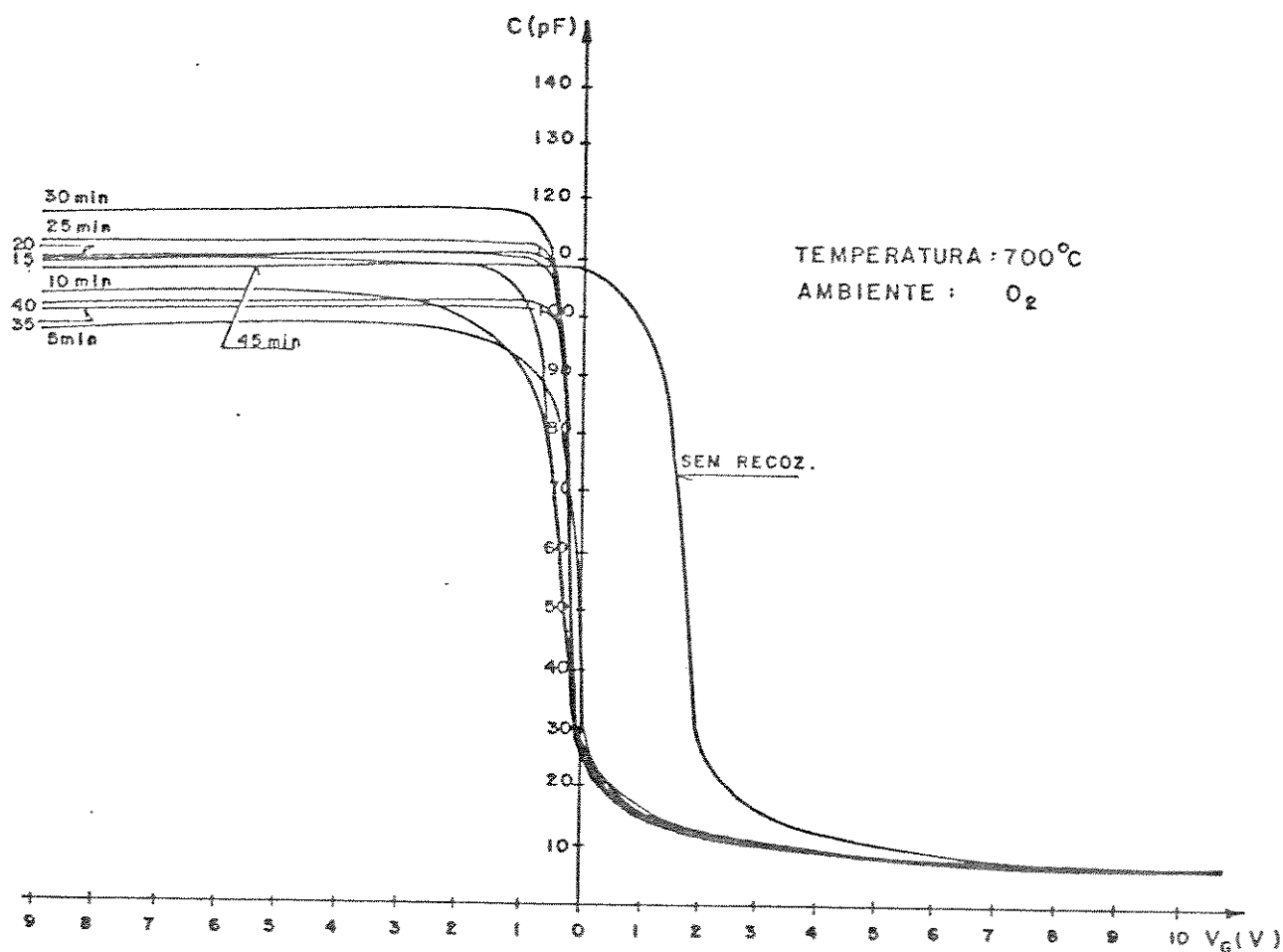


Figura 5.10 - Curvas típicas de $C \times V$ de um capacitor de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si-p}$. após vários tempos de recozimento, realizado em ambiente de O_2 numa temperatura de 700°C , para o capacitor BC-01 da lâmina LS-345, com resistividade de $20 \Omega \cdot \text{cm}$ e orientação cristalográfica (100), sobre a qual o filme de SnO_2 foi depositado em ambiente de O_2 .

Temp. (min)	C_{ox} (pF)	C_{min} (pF)	t_{ox} (Å)	C_{FB} (pF)	V_{FB} (V)	N_t (cm^{-2})
0	108	7,2	799	31,60	+1,92	$5,07 \times 10^{11}$
5	98	7,0	881	30,13	+0,06	$4,33 \times 10^9$
10	104	7,0	830	30,57	-0,07	$2,93 \times 10^{10}$
15	110	6,8	785	30,19	-0,07	$3,15 \times 10^{10}$
20	109	6,8	792	30,13	-0,1	$3,94 \times 10^{10}$
25	112,5	6,8	767	30,34	-0,06	$2,95 \times 10^{10}$
30	118	6,8	732	30,64	-0,04	$2,51 \times 10^{10}$
35	101	6,8	855	29,61	-0,03	$1,88 \times 10^{10}$
40	103	6,8	838	29,74	-0,04	$2,17 \times 10^{10}$
45	110	6,8	785	30,19	-0,01	$1,50 \times 10^{10}$

Tabela 5.4 - Valores de C_{ox} , C_{min} , t_{ox} , C_{FB} , V_{FB} e N_t para um capacitor de $SnO_2/SiO_2^*/Si$, após cada tempo de recozimento, calculados a partir da família de curvas mostradas na fig. 5.10. O filme de SnO_2 foi depositado em ambiente de O_2 .

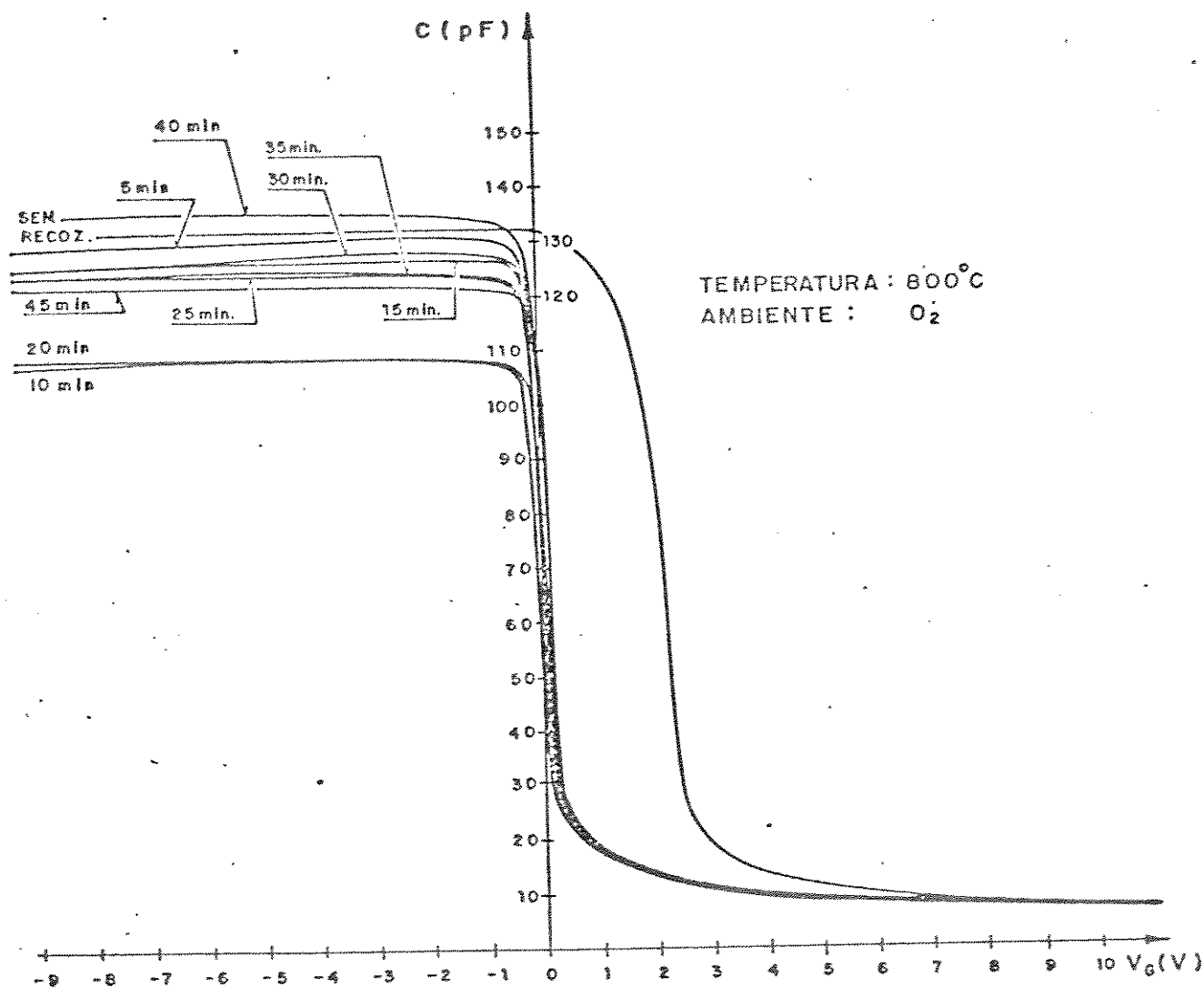


Figura 5.11 - Curvas típicas de $C \times V$ de um capacitor de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si-p}$, após vários tempos de recozimento, realizado em ambiente de O_2 numa temperatura de 800°C , para o capacitor BD-02 da lâmina LS-345, com resistividade de $20 \Omega \cdot \text{cm}$ e orientação cristalográfica (100), sobre a qual o filme de SnO_2 foi depositado em ambiente de O_2 .

Temp. (min)	C_{ox} (pF)	C_{min} (pF)	t_{ox} (Å)	C_{FB} (pF)	V_{FB} (V)	N_t (cm^{-2})
0	132	7,5	654	34,25	+2,4	$7,79 \times 10^{11}$
5	130	6,8	664	31,24	+0,12	$2,43 \times 10^{10}$
10	108	6,8	799	30,06	+0,10	$1,50 \times 10^{10}$
15	126	6,8	685	31,05	+0,19	$4,56 \times 10^{10}$
20	109	6,8	792	30,13	+0,21	$4,51 \times 10^{10}$
25	124	6,8	696	30,95	+0,22	$5,42 \times 10^{10}$
30	127	6,8	680	31,10	+0,31	$8,41 \times 10^{10}$
35	125	6,8	691	31,00	+0,30	$7,97 \times 10^{10}$
40	136	6,8	635	31,51	+0,29	$8,32 \times 10^{10}$
45	122	6,8	708	30,85	+0,30	$7,78 \times 10^{10}$

Tabela 5.5 - Valores de C_{ox} , C_{min} , t_{ox} , C_{FB} , V_{FB} e N_t para um capacitor de $SnO_2/SiO_2^*/Si$, após cada tempo de recozimento, calculadas a partir da família de curvas mostradas na fig. 5.11. O filme de SnO_2 foi depositado em ambiente de O_2 .

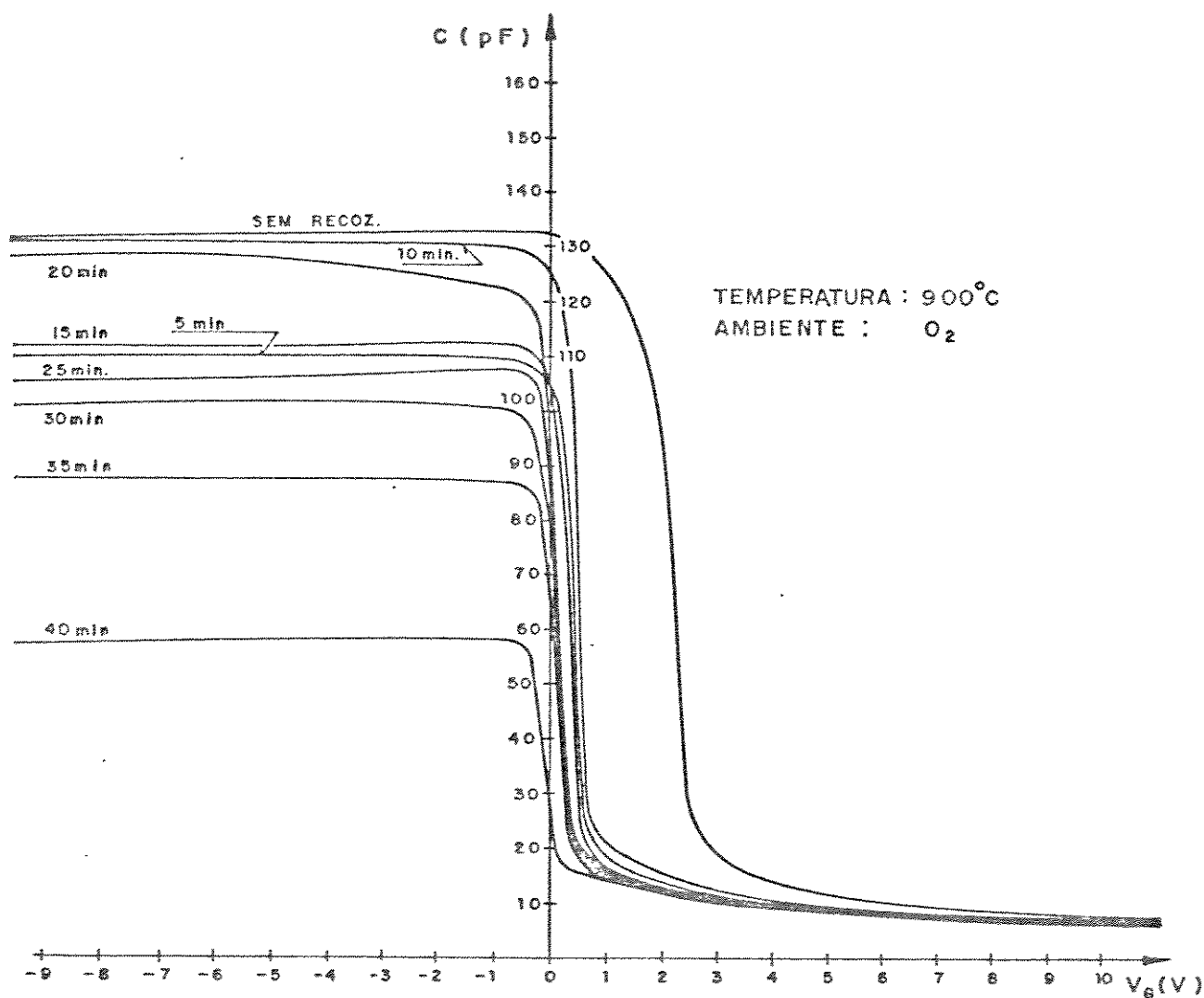


Figura 5.12 - Curvas típicas de $C \times V$ de um capacitor de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si-p}$, após vários tempos de recozimento, realizado em ambiente de O_2 numa temperatura de 900°C, para o capacitor BE-19 da lâmina LS-345, com resistividade de 20 $\Omega \cdot \text{cm}$ e orientação cristalográfica (100), sobre a qual o filme de SnO_2 foi depositado em ambiente de O_2 .

Temp. (min)	C_{ox} (pF)	C_{min} (pF)	t_{ox} (Å)	C_{FB} (pF)	V_{FB} (V)	N_t (cm^{-2})
0	133	7,5	649	34,30	+2,4	$7,85 \times 10^{11}$
5	110	6,9	785	30,58	+0,51	$1,28 \times 10^{11}$
10	131	7,0	659	32,13	+0,65	$1,99 \times 10^{11}$
15	113	6,9	764	30,76	+0,50	$1,29 \times 10^{11}$
20	128	6,7	674	30,73	+0,39	$1,10 \times 10^{11}$
25	107	6,7	807	29,61	+0,29	$6,54 \times 10^{10}$
30	102	6,7	846	29,29	+0,29	$6,24 \times 10^{10}$
35	88	6,9	981	28,97	+0,22	$3,90 \times 10^{10}$
40	58	6,7	1488	24,94	+0,60	$8,09 \times 10^{10}$

Tabela 5.6 - Valores de C_{ox} , C_{min} , t_{ox} , C_{FB} , V_{FB} e N_t para um capacitor de $SnO_2/SiO_2^*/Si$, após cada tempo de recozimento, calculados a partir da família de curvas mostradas na fig. 5.12. O filme de SnO_2 foi depositado em ambiente de O_2 .

Nas figs. 5.13 e 5.14 são mostradas as variações da espessura do óxido isolante e da densidade total de cargas no óxido com o tempo de recozimento, obtidas a partir dos dados extraídos das tabelas 5.2 a 5.6

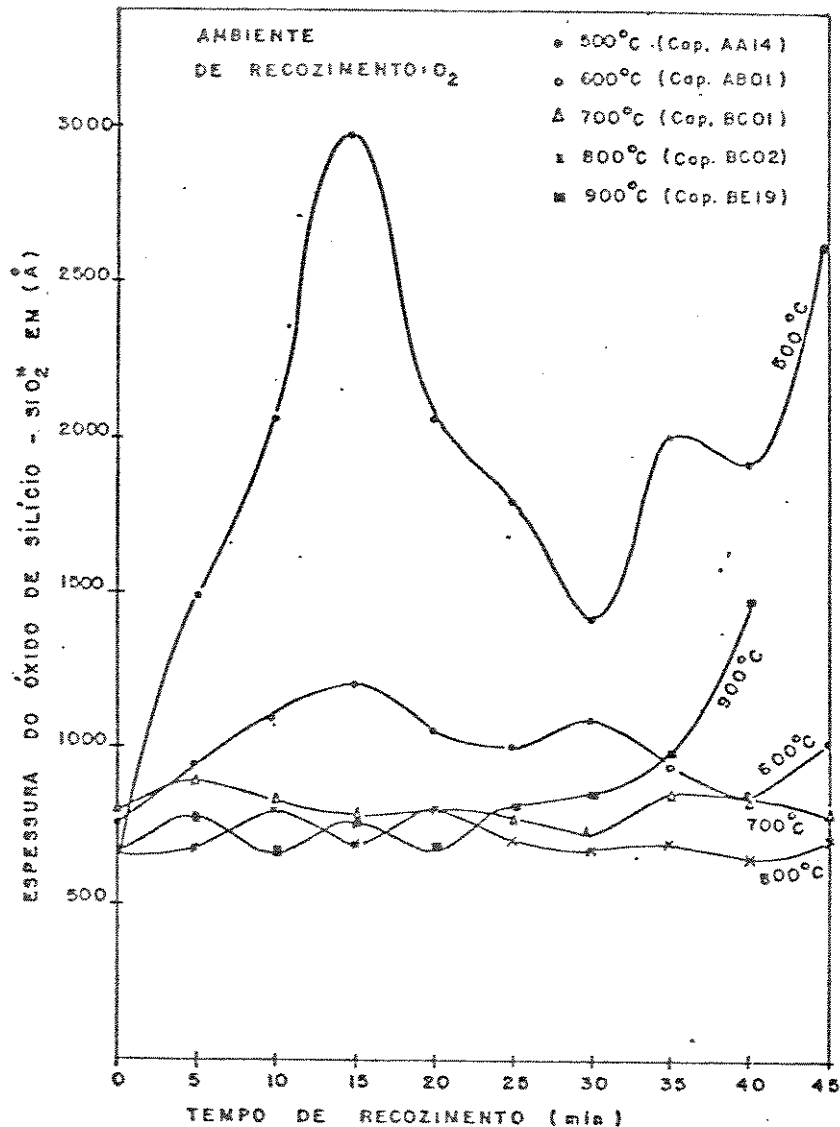


Figura 5.13 - Variação da espessura do óxido de silício (SiO₂*) em função do tempo de recozimento, realizado em ambiente de O₂, nas temperaturas de 500°C (•), 600°C (◦), 700°C(Δ), 800°C (x) e 900°C(■). O filme de SnO₂ foi depositado em ambiente de O₂ sobre a lâmina LS-345, cuja condutividade é do tipo 'p', com resistividade de 20 Ω.cm e orientação cristalográfica (100).

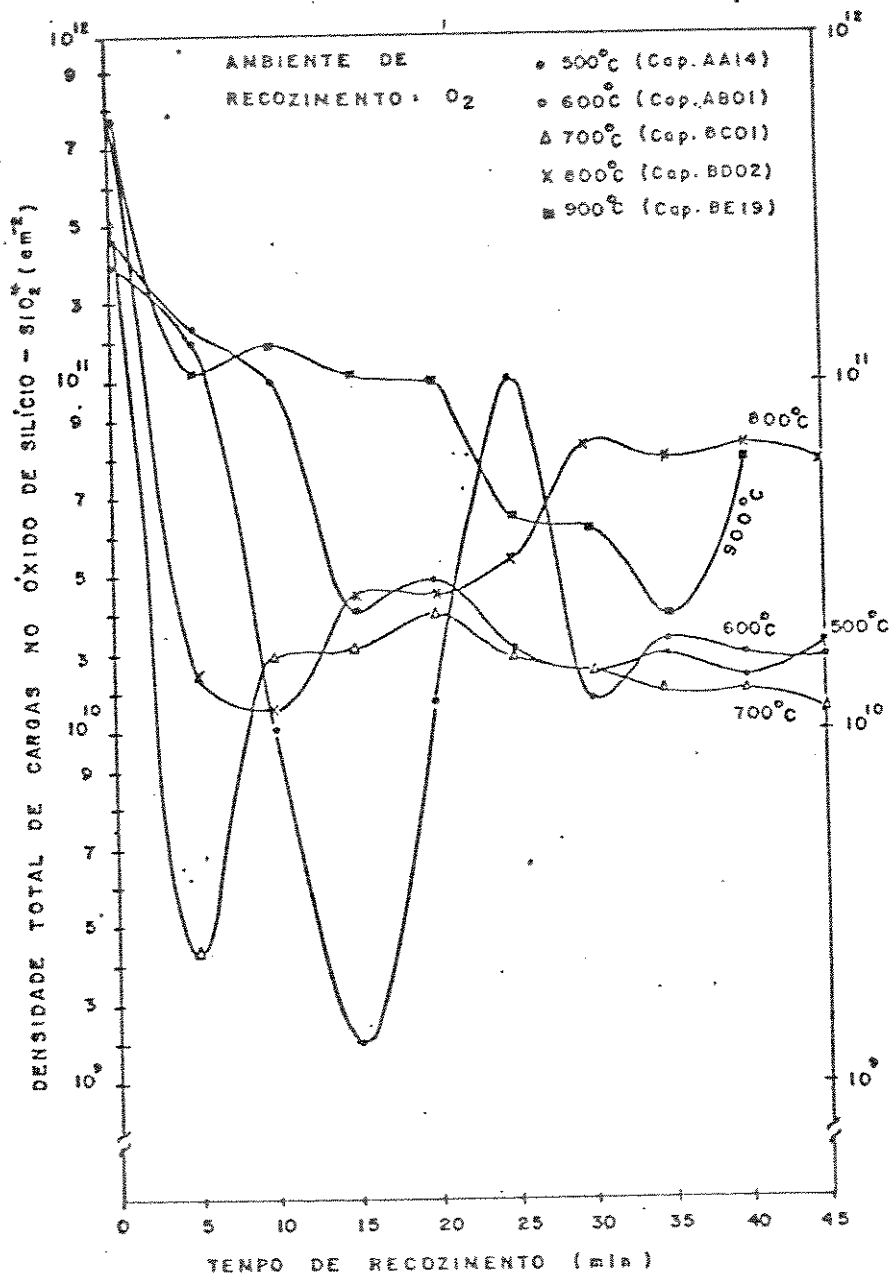


Figura 5.14 - Variação da densidade total de cargas no óxido de silício-SiO₂^{*} (N_t) em função do tempo de recozimento, realizado em ambiente de O₂, nas temperaturas de 500°C (•), 600°C (◦), 700°C (△), 800°C (×) e 900°C (■). O filme de SnO₂ foi depositado em ambiente de O₂, sobre a lâmina LS-345, cuja condutividade é do tipo 'p', com resistividade de 20 Ω.cm e orientação cristalográfica (100).

Nas figs. 5.15 e 5.16 são apresentadas as curvas das características da capacitância versus tensão (C_xV), obtidas para vários tempos de recozimento realizado em ambiente de oxigênio, nas temperaturas de 800°C e 900°C , respectivamente. Estes capacitores estão localizados nas pastilhas (BB) e (EE) da lâmina LS-287, cuja condutividade é do tipo 'p' com resistividade de $20 \Omega.\text{cm}$ e orientação cristalográfica (111). O filme de SnO_2 foi depositado em ambiente de oxigênio. A concentração efetiva das impurezas aceitadoras na superfície do silício, determinada a partir da capacitância de depleção, é da ordem de $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Nas tabelas 5.7 e 5.8 são mostrados os valores de C_{ox} , C_{min} , t_{ox} , C_{FB} , V_{FB} e N_t para cada tempo de recozimento, extraídos a partir das famílias de curvas mostradas nas figs. 5.15 e 5.16.

A fig. 5.17 mostra a variação da espessura do óxido isolante e da densidade total de cargas no óxido em função do tempo de recozimento, obtida através dos dados apresentados nas tabelas 5.7 e 5.8.

A fig. 5.18 mostra as curvas típicas de capacitância versus tensão para três capacitores de lâmina LS-237, cuja condutividade é do tipo 'p' com resistividade de $7 \Omega.\text{cm}$ e orientação cristalográfica (100), e com o filme de SnO_2 depositado em ambiente de oxigênio. A curva (a) corresponde à curva (C_xV) logo após a litografia do filme de SnO_2 , a curva (b) após um tratamento térmico de 35 minutos a 800°C em ambiente de oxigênio e a curva (c) após a difusão de fósforo a 800°C durante 35 minutos. A tabela 5.9 compara os valores de C_{ox} , C_{min} , T_{ox} , C_{FB} , V_{FB} e N_t apresentados pelas curvas mostradas na fig. 5.18.

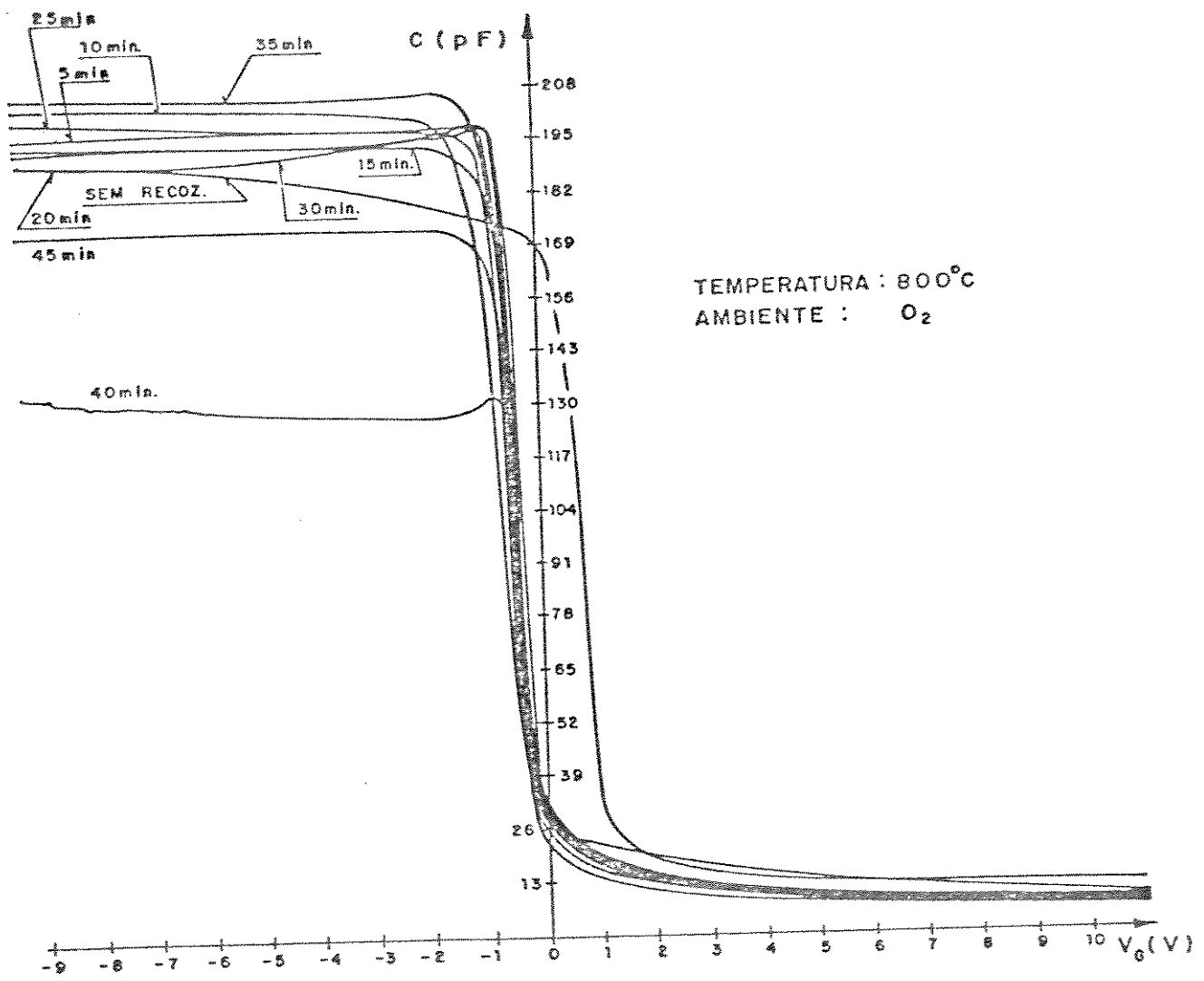


Figura 5.15 - Curvas típicas de CxV de um capacitor de SnO₂/SiO₂^{*}/Si-p, após vários tempos de recozimento, realizado em ambiente de O₂ numa temperatura de 800°C, para o capacitor BB-13 da lâmina LS-287, com resistividade de 20 Ω.cm e orientação cristalográfica (111), sobre a qual o filme de SnO₂ foi depositado em ambiente de O₂.

Temp. (min)	C_{ox} (pF)	C_{min} (pF)	t_{ox} (Å)	C_{FB} (pF)	V_{FB} (V)	N_t (cm^{-2})
0	191	13	452	58,98	+0,85	$4,03 \times 10^{11}$
5	196,4	9,1	440	43,36	-0,4	$2,11 \times 10^{11}$
10	202,8	7,8	426	37,68	-0,3	$1,72 \times 10^{11}$
15	193,7	7,8	446	37,42	-0,18	$1,06 \times 10^{11}$
20	195	7,2	443	34,66	-0,18	$1,09 \times 10^{11}$
25	198,3	6,7	435	32,36	-0,08	$6,34 \times 10^{10}$
30	191,8	7,2	450	34,58	-0,22	$1,26 \times 10^{11}$
35	206,5	7,2	418	34,94	-0,22	$1,36 \times 10^{11}$
40	128,7	7,2	617	32,30	-0,19	$7,47 \times 10^{10}$
45	172,9	6,7	499	31,77	-0,25	$1,29 \times 10^{11}$

Tabela 5.7 - Valores de C_{ox} , t_{ox} , C_{min} , C_{FB} , V_{FB} e N_t , para um capacitor de $SnO_2/SiO_2^*/Si$, após cada tempo de recozimento, calculados a partir da família de curvas mostradas na fig. 5.15. O filme de SnO_2 foi depositado em ambiente de O_2 .

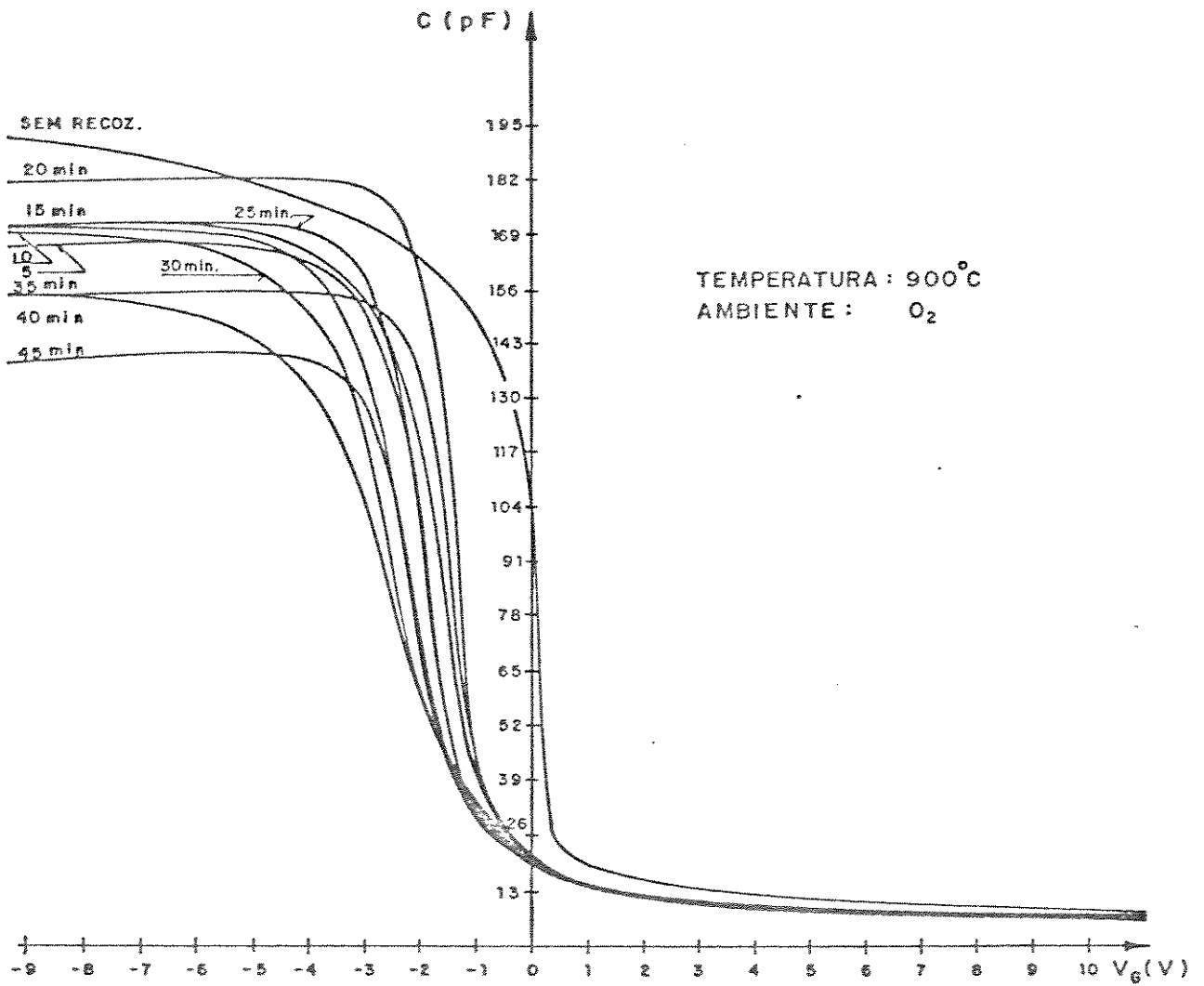


Figura 5.16 - Curvas típicas de $C \times V$ de um capacitor de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si-p}$, após vários tempos de recozimento, realizado em ambiente de O_2 numa temperatura de 900° , para o capacitor EE-07 da lâmina LS-287, com resistividade de $20 \Omega \cdot \text{cm}$ e orientação cristalográfica (111), sobre a qual o filme de SnO_2 foi depositado em ambiente de O_2 .

LS-287		Cap.FE-07	Tipo P	Orient. (111)	ρ_s 20 Ω cm	N_A^* 4,5x10 ¹³ .cm ⁻³
Temperatura de recoz. 900 ^o C				Ambiente de recoz. O ₂		
Temp. (min)	C _{ox} (pF)	C _{min} (pF)	t _{ox} (Å)	C _{FB} (pF)	V _{FB} (V)	N _t (cm ⁻²)
0	195	9,1	443	43,31	+0,22	9,31x10 ¹⁰
5	168	7,2	514	34,50	-1,05	4,58x10 ¹¹
10	170,3	7,2	507	33,96	-0,71	3,21x10 ¹¹
15	170,3	7,2	507	33,56	-1,0	4,44x10 ¹¹
20	182	6,5	474	31,10	-0,69	3,37x10 ¹¹
25	172,3	6,5	501	30,82	-0,85	3,87x10 ¹¹
30	170,3	6,5	507	30,77	-0,75	3,40x10 ¹¹
35	155,4	6,5	556	30,35	-0,85	3,49x10 ¹¹
40	156	6,5	553	30,37	-0,69	2,88x10 ¹¹
45	143	6,5	604	29,95	-1,00	3,75x10 ¹¹

Tabela 5.8 - Valores de C_{ox}, t_{ox}, C_{min}, C_{FB}, V_{FB} e N_t para um capacitor de SnO₂/SiO₂^{*}/Si, após cada tempo de recozimento, calculados a partir de família de curvas mostradas na fig. 5.16. O filmes de SnO₂ foi depositado em ambiente de O₂.

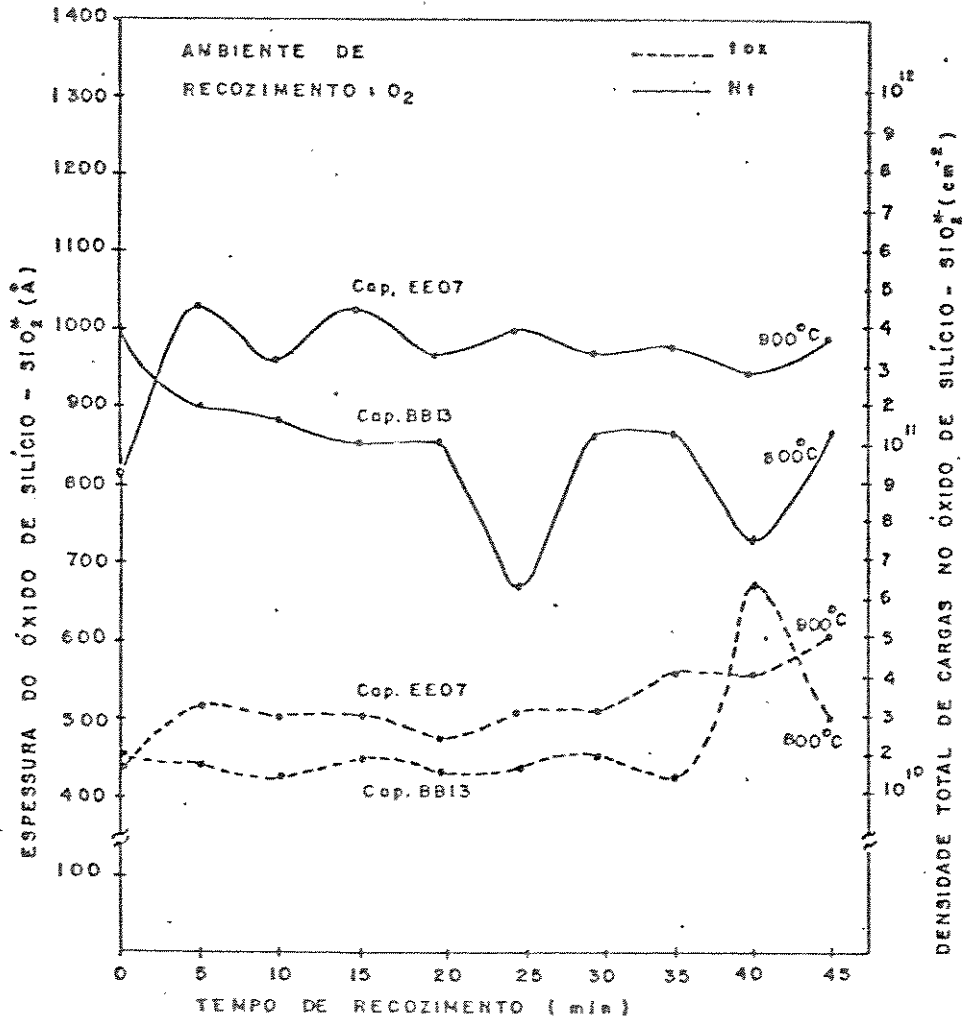


Figura 5.17 - Variação da espessura do óxido de silício-SiO₂* (t_{ox}) e da densidade total de cargas no SiO₂* (N_t), com o tempo de recozimento realizado em ambiente de O₂, nas temperaturas de 800°C (•) e 900°C (◦), para os capacitores BB-13 e EE-07 da lâmina LS-287, com condutividade tipo 'p', resistividade de 20 Ω.cm e orientação cristalográfica (111), sobre a qual o filme de SnO₂ foi depositado em ambiente de O₂.

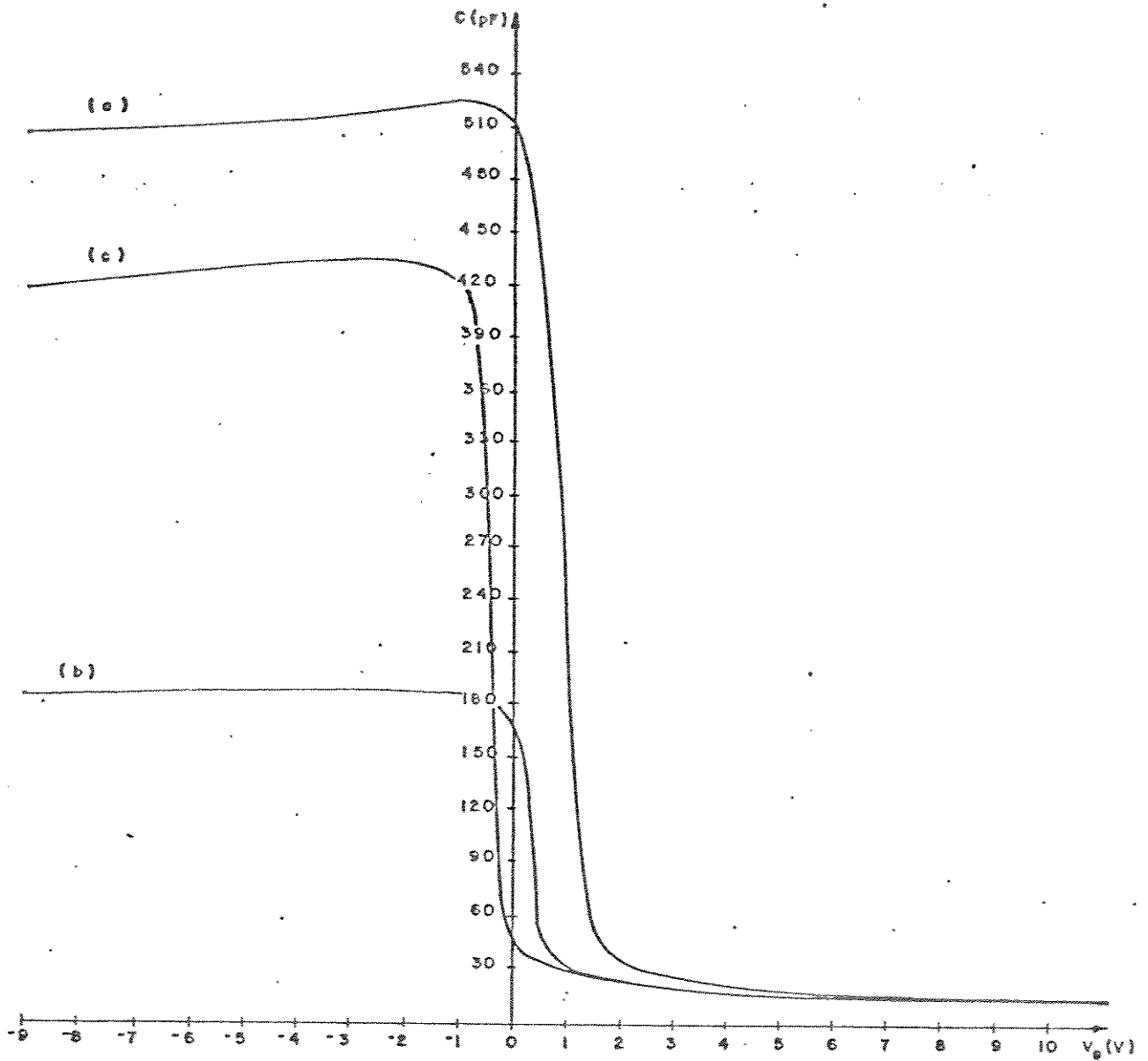


Figura 5.18 - Curvas típicas de $C \times V$ para três capacitores de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si-p}$ da lâmina LS-237, com resistividade de $7 \Omega \cdot \text{cm}$ e orientação cristalográfica (111), sobre a qual o filme de SnO_2 foi depositado em ambiente de O_2 . A curva (a) corresponde à curva $C \times V$ logo após a litografia do filme de SnO_2 , a curva (b) após um tratamento térmico de 35 min a 800°C em ambiente de O_2 e a curva (c) após a difusão de fósforo a 800°C durante 35 min.

LS-237		Tipo P		ρ 7 Ω .cm		Orient.Crist.(100)		N_A^* $2,4 \times 10^{14}$ cm^{-3}	
Curva	C_{ox} (pF)	C_{min} (pF)	t_{ox} (\AA)	C_{FB} (V)	V_{FB} (V)	N_t (cm^{-3})			
(a)	514	15	168	80,65	+1,40	$1,8 \times 10^{12}$			
(b)	185	14,5	467	63,00	+0,45	$2,10 \times 10^{11}$			
(c)	427	15	202	80,00	-0,20	$2,13 \times 10^{11}$			

Tabela 5.9 - Comparação dos valores de C_{ox} , C_{min} , t_{ox} , C_{FB} , V_{FB} e N_t para: (a) após a litografia do filme de SnO_2 , (b) após o recozimento de 35 min a 800°C em ambiente de O_2 , (c) difusão de fósforo a 800°C durante 35 min.

5.3 - TRANSISTORES DE $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si}$

Objetivando verificar a possibilidade do emprego do processo de oxidação seletiva do silício na fabricação de transistores de efeito de campo com porta de SnO_2 auto-alinhada, relatamos a seguir os resultados obtidos na caracterização elétrica dos transistores construídos sobre lâminas de silício de condutividade tipo p, resistividade de 3 Ω .cm e orientação cristalográfica (100), conforme sequência de fabricação definida na seção 4.4.

Nas figs. 5.19 a 5.21 são mostradas as características típicas de $I_{DS} \times V_{DS}$ tendo-se V_{GS} como parâmetro, para transistores com a relação entre a largura e o comprimento do canal $\frac{W}{L}$ igual a 10/10, 50/10 e 20/5, respectivamente (lâmina LS-238). Estas curvas foram fotografadas num traçador de curvas Tektronix, conforme descrito na seção 4.5.8.

A fig. 5.22 mostra uma característica típica de $I_{DS} \times V_{DS}$, com V_{GS} como parâmetro, para um transistor com $\frac{W}{L}$ igual

a 10/50, obtida num registrador XY conforme descrito na seção 4.5.8.

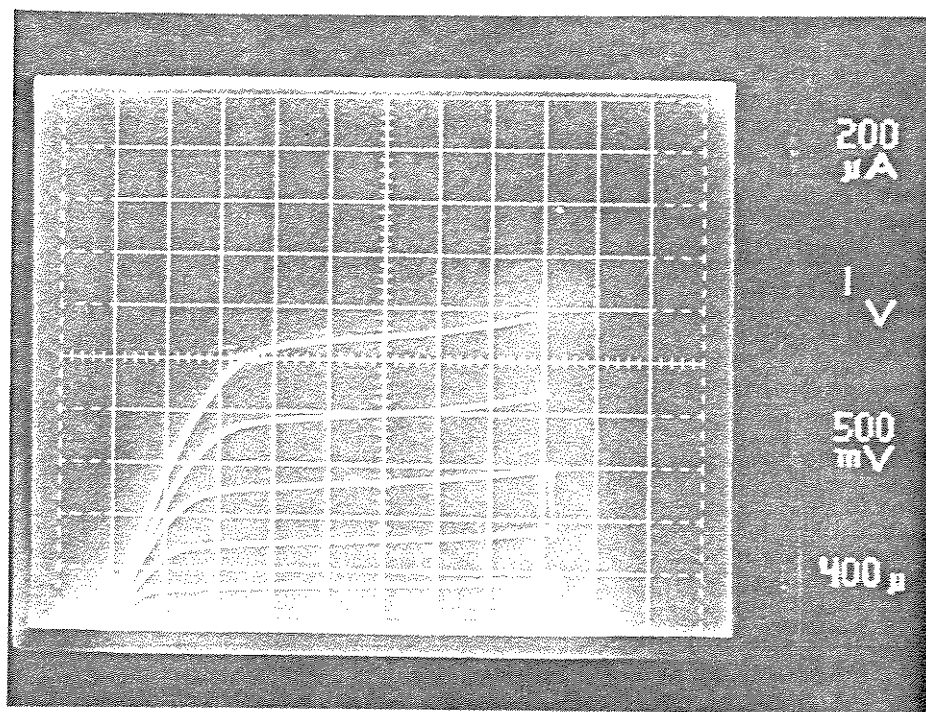


Figura 5.19 - Características típicas de I_{DS} x V_{DS} com V_{GS} como parâmetro, obtidas para um transistor de $SnO_2 / SiO_2^* / Si$, com $\frac{W}{L}$ igual a 10/10 (amostra CB da lâmina LS-238).

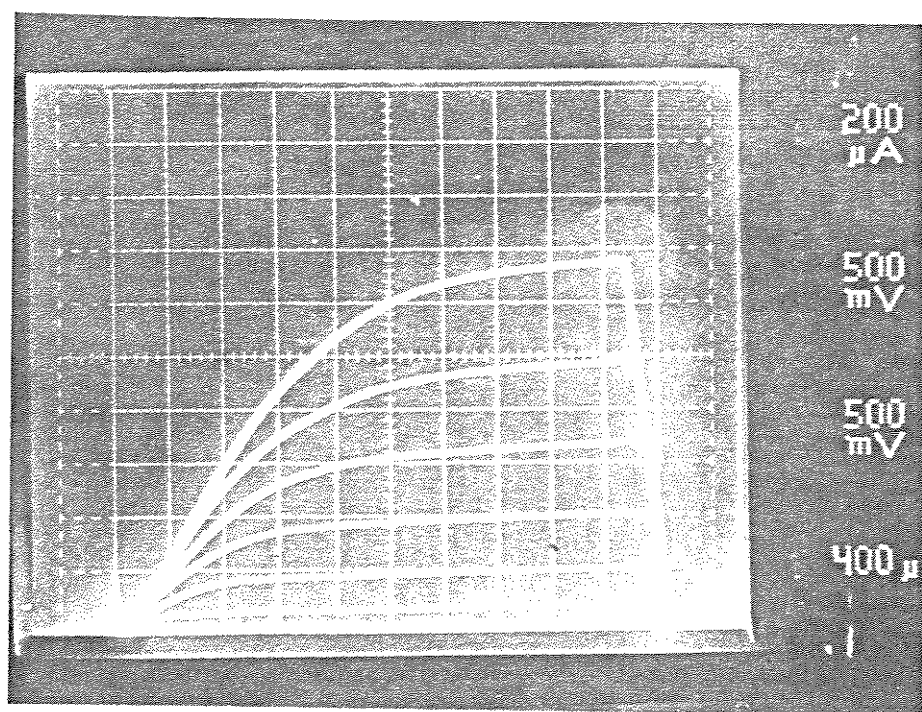


Figura 5.20 - Característica típica de $I_{DS} \times V_{DS}$ com V_{GS} como parâmetro, obtida para um transistor de $SnO_2/SiO_2^*/Si/Si$ com $\frac{W}{L}$ igual a 50/10 (amostra CB da lâmina LS238).

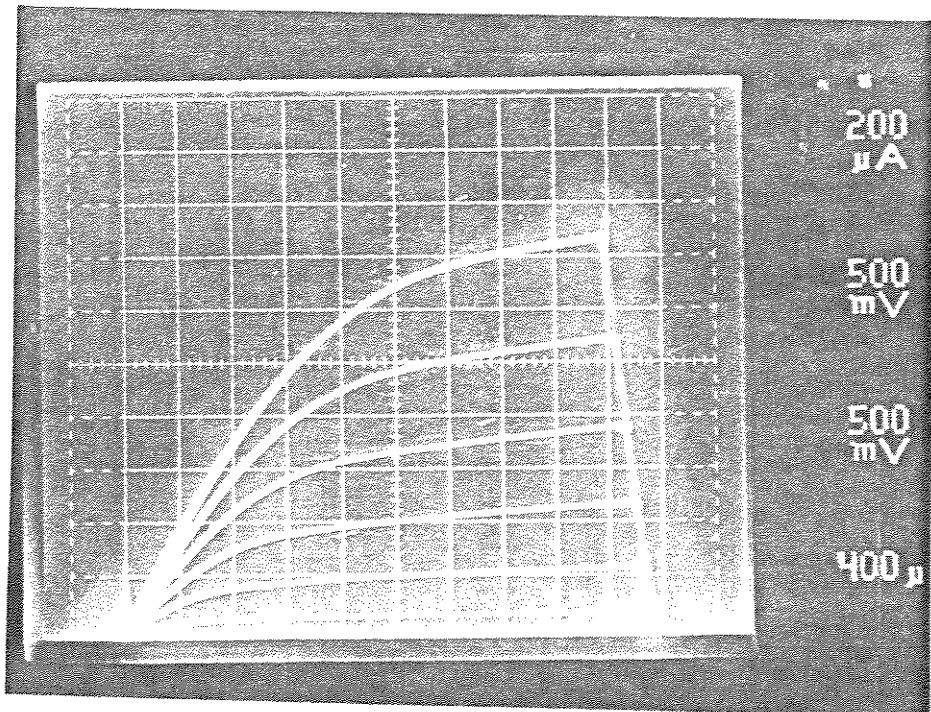


Figura 5.21 - Característica típica de $I_{DS} \times V_{DS}$ com V_{GS} como parâmetro, obtida para um transistor de $SnO_2/SiO_2^*/Si$ com $\frac{W}{L}$ igual a 20/5 (amostra DB da lâmina LS-238).

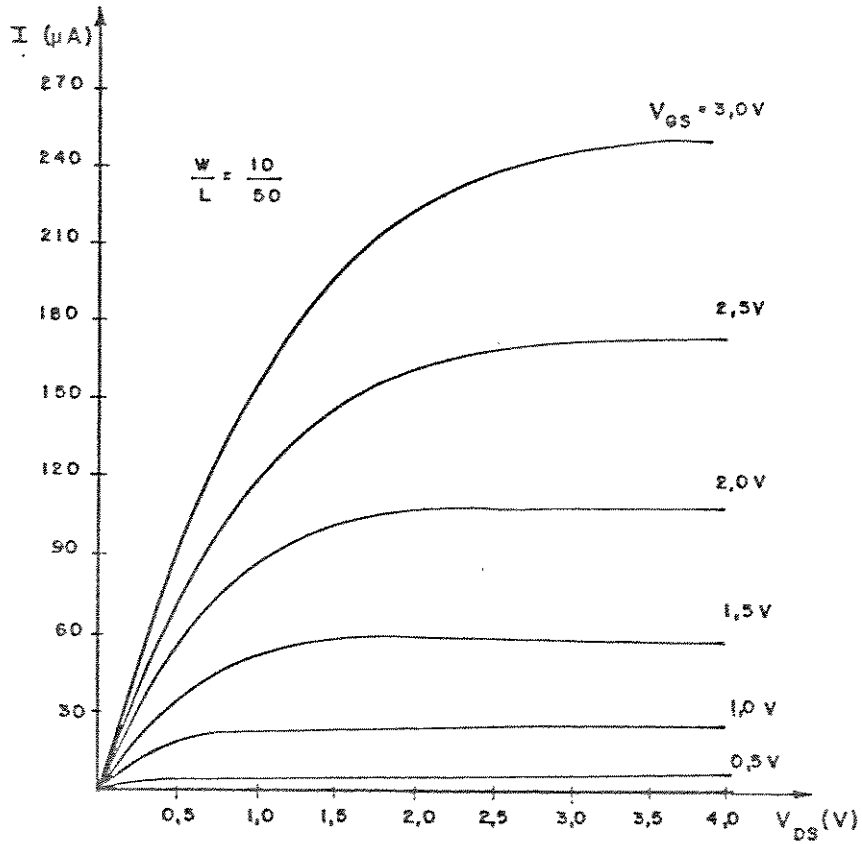


Figura 5.22 - Característica típica de $I_{DS} \times V_{DS}$ com V_{GS} com parâmetro para um transistor com $\frac{W}{L}$ igual a 10/50. (amostra CB da lâmina LS-238).

Na fig. 5.23 é mostrada a característica de $\sqrt{I_{DS}} \times V_{GS}$ obtida ponto a ponto a partir da curva mostrada na fig. 5.22 para uma tensão V_{DS} igual a 3,5 V.

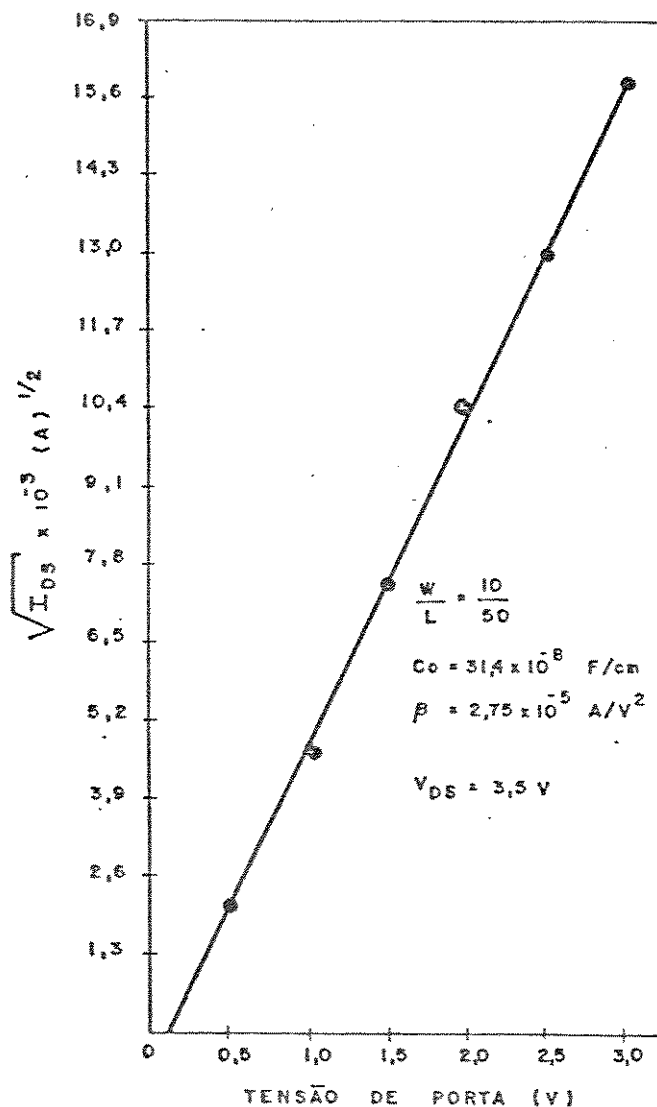


Figura 5.23 - Característica de $\sqrt{I_{DS}} \times V_{GS}$ para $V_{DS} = 3,5 \text{ V}$ para um transistor de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si}$ de $\frac{W}{L}$ igual a 10/50. (Mostra CB da lâmina LS-238).

Nas figs. 5.24 e 5.25 ~~mostram~~ as características de IxV apresentadas respectivamente para junções dreno - substrato e fonte-substrato, obtidas com o método 4.5.7, onde difusões de fonte e dreno foram realizadas durante 20 minutos

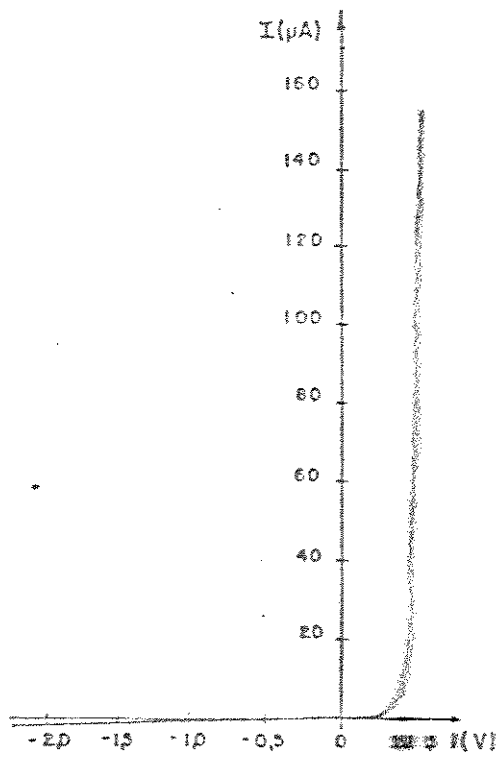


Figura 5.24 - Característica típica para junções dreno-substrato do transistor SiO_2/Si . (Amostra CB da lâmina LS-23)

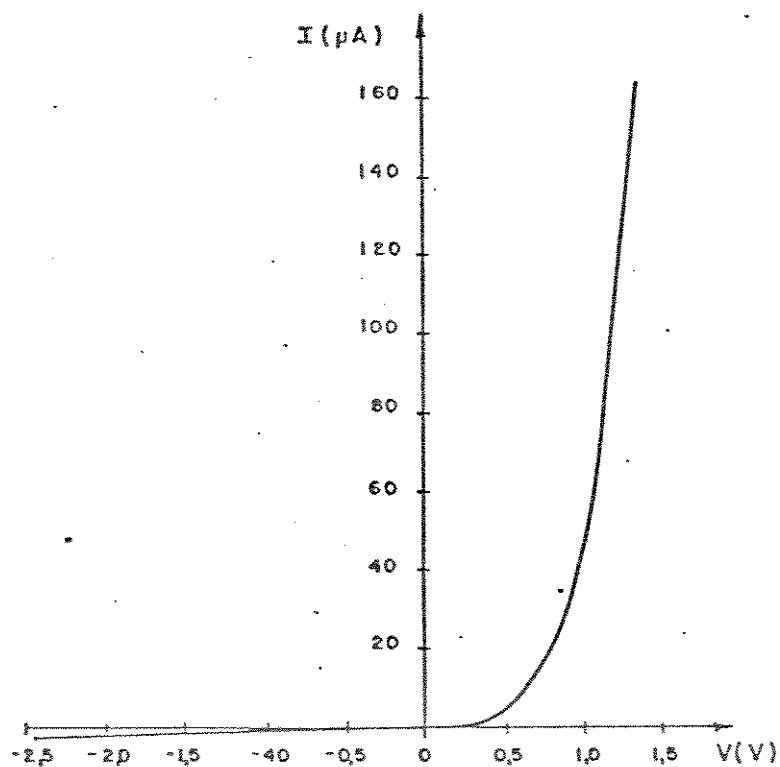


Figura 5.25 - Característica típica de $I \times V$ para junções fonte-substrato do transistor de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si}$.
(Amostra CB da lâmina LS-238).

A fig. 5.26 mostra uma característica típica de C_{xV} para um capacitor de porta-substrato de um transistor com $\frac{W}{L}$ igual a 100/100. Na tabela 5.10 são mostrados os valores de C_{ox} , C_{in} , t_{ox} , N_A^* , C_{FV} , V_{FB} e N_t calculados a partir da curva C_{xV} mostrada na fig. 5.26.

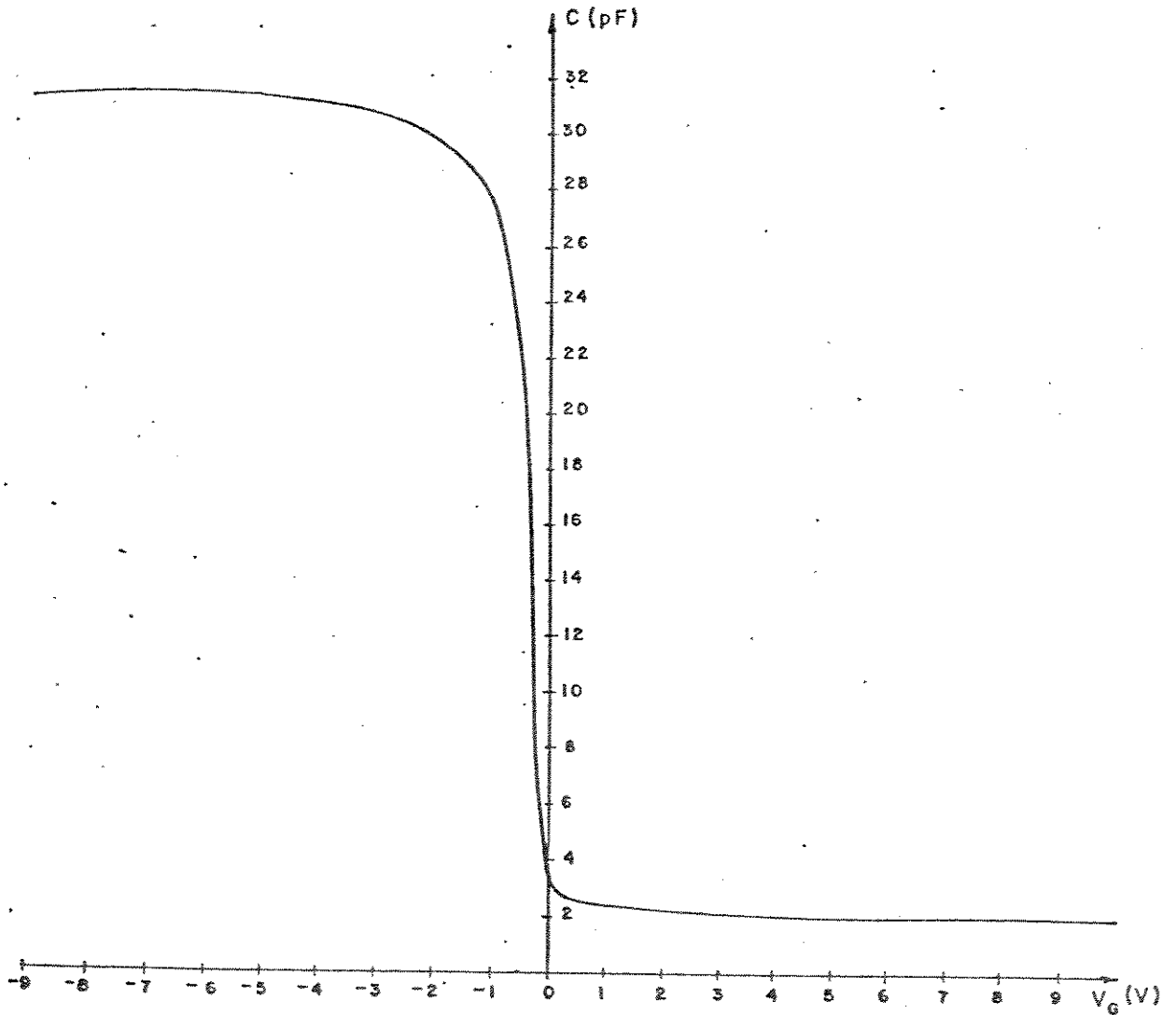


Figura 5.26 - Característica C_{xV} para um capacitor de porta-substrato de um transistor de $SnO_2/SiO_2^*/Si$ com $\frac{W}{L}$ igual a 100/100. (Amostra CB da lâmina LS-238).

W/L	C_{ox} (pF)	C_{min} (pF)	t_{ox} (Å)	N_A^* (cm^{-3})	C_{FB} (pF)	V_{FB} (V)	N_t (cm^{-2})
$\frac{100}{100}$	31,4	2	110	$3,5 \times 10^{15}$	10,29	- 0,27	$3,22 \times 10^{11}$

Tabela 5.10 - Valores de C_{ox} , C_{min} , t_{ox} , N_A^* , C_{FB} , V_{FB} e V_T para um capacitor de porta-substrato de um transistor de $SnO_2/SiO_2^*/Si$ com $\frac{W}{L}$ igual a 100/100. (Amostra CB da lâmina LS-238).

CAPÍTULO VI

ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo procederemos a uma análise, com base nos modelos apresentados nos capítulos II e III, dos resultados obtidos na caracterização dos filmes de SnO_2 , do ponto de vista de sua resistividade, dos capacitores de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si}$, procurando interpretar os resultados obtidos para a espessura do óxido de silício - SiO_2^* crescido seletivamente e para a densidade total de cargas presentes no SiO_2^* , em função dos parâmetros com a orientação cristalográfica do substrato, tipo e valor de dopagem, atmosfera e temperatura de recozimento. Com o propósito de verificar a possibilidade do emprego do processo de oxidação seletiva na construção do óxido isolante de porta, bem como a utilização do filme de SnO_2 como eletrodo de porta, em uma tecnologia MOS auto-alinhada, analisaremos o desempenho elétrico dos transistores de efeito de campo com porta de SnO_2 auto-alinhada, construídos conforme exposto na seção 4.4. A partir das características corrente de dreno (I_D) versus tensão entre dreno e fonte (V_{DS}) para vários valores da tensão entre porta e fonte (V_{GS}), procuraremos estabelecer relações entre seu comportamento elétrico e suas condições de obtenção, sempre em comparação com os transistores de efeito de campo fabricados pela tecnologia convencional MOS.

6.1. PROPRIEDADES DOS FILMES DE SnO_2

Os filmes de SnO_2 obtidos pelo método de decomposição de vapores apresentaram baixa resistividade elétrica, na faixa de $1,2 \times 10^{-3}$ a $2,7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, conforme resultados apresentados na seção 5.1. A elevada condutância observada nos filmes de SnO_2 depositados sem dopagem intencional é atribuída a deficiências de oxigênio ou a átomos de estanho em excesso, bem como à

incorporação de cloro a rede cristalina do SnO_2 durante o processo de deposição [1,2,3,4,6]. Estes resultados estão de acordo com a hipótese de que o filme de SnO_2 é um semicondutor quase-degenerado, com uma concentração de portadores negativos de carga na faixa de 10^{18} a 10^{20} cm^{-3} [1,2,3,4,5,6]. Com base em referências publicadas [7,8], estes resultados permitem o emprego do filme de SnO_2 na confecção de contatos e conexões elétricas, em substituição ao metal.

A resistividade dos filmes de SnO_2 submetido a uma difusão de fósforo durante 20 minutos a uma temperatura de 900°C , apresentaram uma resistividade entre $5,5 \times 10^{-3}$ e $6,6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Este valor é mais alto do que aquele encontrado em filmes não dopados, contudo este valor ainda é bastante pequeno, quando comparado com os dos filmes de SnO_2 depositados por outras técnicas [3,9,10], sendo ainda comparável com o valor da resistividade dos filmes de polisilício dopados com fósforo [11]. O aumento da resistividade observado nestes filmes está em concordância com os resultados publicados na literatura para a resistividade dos filmes de SnO_2 dopados com fósforo durante o processo de deposição [12,13]. Os filmes assim depositados, apresentam um aumento na concentração e mobilidade dos portadores livres com a concentração de fósforo presente no filme, e conseqüentemente um aumento na sua condutividade. Contudo, quando a concentração de fósforo ultrapassa o valor de 10^{21} cm^{-3} , tanto a condutividade como a mobilidade decrescem rapidamente, enquanto que a concentração dos portadores livres alcança a saturação.

Na fig. 5.3 foi mostrada a dependência da resistividade dos filmes de SnO_2 depositados por nós em ambiente de nitrogênio, com o tratamento térmico realizado em ambiente de oxigênio nas temperaturas de 400°C , 500°C , 600°C , 800°C e 900°C . A partir da fig. 5.3, notamos que a resistividade não foi alterada pelo tratamento térmico nas temperaturas de 400°C e 500°C . Nas temperaturas de 600°C , 700°C , 800°C e 900°C , a resistividade de cresce com o aumento do tempo de recozimento. A partir da fig. 5.4, vemos que a taxa de decaimento da resistividade em relação

ao tempo de recozimento cresce com o aumento da temperatura de tratamento térmico, na faixa de temperatura estudada (600°C a 900°C). Um resultado similar também foi observado por Kuznetsov [14], em seus filmes depositados pela técnica de atomização (spraying), aos quais foram tratados termicamente em ambiente atmosférico nas temperaturas de 473 K a 1073 K. Entretanto, nenhuma explicação satisfatória foi dada para a mudança observada na condutividade com o tratamento térmico. A diminuição da resistividade com o tratamento térmico realizado nas temperaturas entre 600° e 900°C , nos leva a supor que nesta faixa de temperatura, o tratamento térmico tem o efeito de aumentar o tamanho de grão ou de tornar ativas as impurezas incorporadas à rede do SnO_2 , tal como o cloro, durante o processo de deposição do filme. Contudo, somente através de um estudo detalhado da composição química e das propriedades de transporte dos filmes de SnO_2 é que poderemos chegar a uma interpretação, em termos qualitativos e quantitativos, do comportamento de sua condutividade elétrica.

A resistência dos contatos de Al/SnO_2 , para os filmes de SnO_2 , obtidos sem dopagem intencional e submetidos à difusão de fósforo durante 20 minutos a uma temperatura de 900°C , apresentaram um valor situado entre $145\ \Omega$ e $300\ \Omega$. Este valor é bastante alto quando comparado aos valores obtidos para resistências dos contatos de Al/Si e $\text{Al}/\text{poli-silício}$, que são da ordem de $10\ \Omega$ [15]. A alta resistência apresentada pelos contatos de Al/SnO_2 , é provavelmente devido a formação de uma camada de óxido de alumínio na interface entre o alumínio e o óxido de estanho. Recentemente uma fina camada de cromo entre o alumínio e o óxido de estanho, tem sido usada na tentativa de bloquear a formação desta camada de óxido de alumínio [16]. Contudo é necessário um estudo mais amplo, no sentido de se obter soluções tecnologicamente mais simples e de baixo custo para contatos ôhmicos com o SnO_2 .

6.2 - Capacitores de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si}$

No capítulo V, seção 5.2, foram mostradas as características CxV em alta frequência obtidas experimentalmente para os capacitores de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si}$, após cada etapa de recozimento (5 min) realizada em ambiente de N_2 e O_2 , nas temperaturas de 400°C a 900°C . Observa-se que os capacitores apresentam um comportamento elétrico típico de uma estrutura MOS com as regiões de acumulação, depleção e inversão, justificando-se portanto, o emprego do modelo desenvolvido para a estrutura MOS, na determinação da espessura do óxido de silício (SiO_2^*) e da densidade total de cargas presentes neste óxido, conforme descrito na seção 4.5.5

Todas as amostras, construídas depositando-se SnO_2 sobre Si, apresentaram, na interface, um óxido de silício (SiO_2^*) inicial conforme determinado a partir da medida CxV, sendo que a espessura deste óxido inicial variou de amostra para amostra. No capacitor EA-07, construído sobre a lâmina LS-318 de condutividade tipo "n", resistividade $0,8 \Omega.\text{cm}$ e orientação cristalográfica (111), cujo filme de SnO_2 foi depositado em ambiente de nitrogênio, a espessura deste óxido inicial é de 166 \AA , conforme mostrado na tabela 5.1. Nos capacitores AAL4, AB01, BC01, BD02 e BE19, construídos sobre a lâmina LS-345 de condutividade tipo "p", com resistividade de $20 \Omega.\text{cm}$ e orientação cristalográfica (100), cujo filme de SnO_2 foi depositado em ambiente de oxigênio, a espessura deste óxido inicial é de 654 \AA , 754 \AA , 799 \AA e 649 \AA respectivamente, conforme valores mostrados nas tabelas 5.2 a 5.6. Nos capacitores BB13 e EE07, construídos sobre a lâmina LS-287 de condutividade tipo "p", resistividade de $20 \Omega.\text{cm}$ e orientação cristalográfica (111), cujo filme de SnO_2 em que a deposição do filme de SnO_2 foi efetuada em oxigênio, a espessura deste óxido inicial é de 452 \AA para o capacitor BB13 e de 443 \AA para o capacitor EE07, conforme as tabelas 5.7 e 5.8.

A espessura inicial da camada de SiO_2^* na interface durante o processo de deposição do filme de SnO_2 parece ser ex

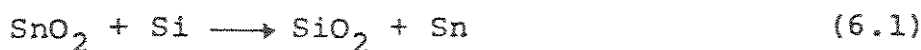
tremamente dependente dos parâmetros de deposição, tais como o tempo de deposição, tipo do gás de transporte (N_2 ou O_2) e temperatura do substrato, bem como a orientação cristalográfica, tipo e valor da dopagem do substrato. Lembrando-se que durante o processo de deposição dos filmes de SnO_2 aparecem o oxigênio e o vapor d'água como produtos da reação de decomposição, um maior tempo de deposição pode ser responsabilizado por uma maior espessura inicial do óxido. Por outro lado, a presença do oxigênio como gás portador dos vapores durante a deposição deve também favorecer a oxidação inicial da superfície dos substratos de silício.

Os efeitos separados de cada um destes parâmetros, não puderam aqui ser analisados, uma vez que o tempo de deposição não foi um parâmetro estritamente controlado para as diferentes amostras analisadas sendo que o controle maior foi pela observação visual das cores de interferência produzidas na camada sendo depositada. Todavia o emprego do oxigênio como gás de transporte dos vapores, apresenta um nítido resultado de favorecer o crescimento do óxido de silício na interface em até 6 vezes para as amostras aqui analisadas. Suspeita-se também que o crescimento deste óxido durante a deposição do filme de SnO_2 seja extremamente sensível a desvios de temperaturas ao longo do substrato e à presença de fluxo turbulento dos vapores empregados para a deposição do filme, uma vez que ao longo de uma mesma lâmina a espessura deste óxido inicial tem variado em torno de 20%.

A dependência da espessura do óxido de silício (SiO_2^*) com o tratamento térmico apresenta uma característica comum a todas as amostras medidas, qual seja de oscilar com o tempo de recozimento, para todos os tipos de substratos de silício, e de condições de deposição e recozimento dos filmes de SnO_2 , conforme os resultados mostrados nas figs. 5.7, 5.13 e 5.17. De um modo geral a espessura do óxido de silício de amostras tratadas termicamente em ambiente de nitrogênio na temperatura de $400^\circ C$, pode ser ilustrada pelo resultado do capacitor EA07, no qual a espessura do óxido cresceu até alcançar um máximo de

302 Å, após um tempo de recozimento de 15 minutos, decrescendo, a partir deste ponto, até atingir um mínimo de 163 Å, após um tempo de recozimento de 25 minutos e voltando a crescer e a decrescer, conforme mostrado na fig. 5.7. Por sua vez a variação da espessura do óxido de silício (SiO_2^*) dos capacitores AA14 com o tempo de tratamento térmico realizado em ambiente de oxigênio numa temperatura de 500°C, apresentou um comportamento muito próximo ao do capacitor EA07. Contudo os valores máximo e mínimo da espessura do óxido durante o recozimento foram 2977 Å e 1415 Å, conforme resultados mostrados na fig. 5.13. A partir desta figura notamos não só uma tendência de diminuição da espessura do óxido, como também uma diminuição da amplitude e um aumento na frequência destas oscilações com o aumento da temperatura de recozimento. Nas temperaturas de recozimento de 700°C, 800°C e 900°C, realizado em ambiente de oxigênio, a espessura deste óxido varia muito pouco com o tempo de recozimento na faixa de 5 a 35 minutos, conforme mostrado nas figs. 5.13 e 5.17. O comportamento acima descrito, não pode ser explicado através dos mecanismos de oxidação convencional do silício [17].

Tampouco pode ser explicado supondo-se o modelo simples de oxidação descrito pela reação:



proposto por Anderson [18] para justificar o aparecimento da fi na camada isolante na interface entre o filme de SnO_2 e o substrato de silício em suas heterojunções fotovoltaicas. Ambos os modelos nos levariam a esperar que o óxido de silício crescesse com o tempo de recozimento e alcançasse uma saturação após um determinado tempo. O primeiro fator a ser considerado nesta reação é a presença de oxigênio na interface, proveniente do próprio filme de SnO_2 ou da atmosfera circunvizinhante. Uma parte do oxigênio deve provir do filme tendo em vista que, em atmosfera de nitrogênio, o óxido de silício cresce além de seu valor inicial.

Por outro lado, a contribuição do oxigênio da atmosfera neste processo de oxidação, não pode ser analisada sistematicamente, uma vez que em cada uma das temperaturas estudadas não podemos efetuar o tratamento térmico em ambas as atmosferas de N_2 e de O_2 , para comparação, por não estarem disponíveis estes gases no laboratório.

O papel da temperatura no crescimento do óxido de silício já pode ser analisado um pouco melhor, para o caso do recozimento em presença de oxigênio, uma vez que dispomos de mais resultados em diferentes temperaturas.

Uma análise dos resultados mostrados na fig. 5.13 permitem-nos observar que, em temperaturas mais elevadas (700 a 900°C), ocorre uma maior estabilização da espessura do óxido de silício na interface, em função do tempo de recozimento. O papel da temperatura de poder estar garantindo uma maior concentração de oxigênio na interface, seja pela maior difusão através do filme de SnO_2 , seja pela alteração estequiométrica neste, não é tão óbvio. Isto porque os resultados obtidos para 500°C, indicam que maiores espessuras foram obtidas, além de uma maior oscilação.

Uma investigação mais cuidadosa dos efeitos aqui mencionados está a exigir um maior número de ensaios, em condições de temperatura e de atmosfera controladas. Em particular o recozimento em vácuo, em função da temperatura, pode fornecer resultados importantes para comparação com os obtidos em N_2 e em O_2 . O acompanhamento das propriedades elétricas e da composição química dos filmes de SnO_2 durante o processo de tratamento pode ser um procedimento importante para se elucidar os mecanismos de incorporação e perda de oxigênio pelo filme. Assim medidas de resistividade elétrica e de microanálise química por espalhamento de Rutherford (RBS), efetuadas passo a passo durante o tratamento, poderiam elucidar possíveis alterações estequiométricas em função da profundidade do filme.

Na tabela 5.9 foi comparada a espessura de uma camada de óxido de silício (SiO_2^*), crescido durante um tratamento térmico de 35 minutos a 800°C em ambiente de oxigênio, com a de uma camada de óxido de silício (SiO_2^*) crescido durante uma difusão de fósforo de 35 minutos a 800°C . A partir desta tabela, vemos que a espessura do óxido crescido durante o tratamento térmico é mais do que duas vezes a espessura do óxido crescido durante a difusão. Isto ocorre provavelmente devido a escassez relativa de oxigênio na interface de SnO_2/Si quando o tratamento é feito em presença de POCl_3 , e a difusão do fósforo através do filme de SnO_2 , que pode estar formando uma camada de fósforo-silicato na interface entre o filme de SnO_2 e o óxido de silício, o qual deve agir como mais um fator que limita o crescimento deste óxido de silício (SiO_2^*). As mesmas sugestões feitas anteriormente, são também aqui aplicáveis para permitir uma maior compreensão deste processo.

Na determinação da espessura do óxido de silício foi utilizado para a constante dielétrica relativa do óxido de silício, o valor de 3,9 adotado como constante dielétrica do óxido crescido pelo método convencional de oxidação térmica do silício. Isto causa uma certa incerteza quanto ao valor real da espessura deste óxido, uma vez que o método de obtenção pode estar levando a características dielétricas diferentes, o que só poderia ser detectado por medidas diretas de ϵ_{ox} . Por outro lado o valor calculado para a espessura t_{ox} é afetado ainda pela incerteza na medida da capacitância, estimada em 5%, a partir da propagação de erros na medida da capacitância. Contudo esta incerteza quanto ao valor real da constante dielétrica do SiO_2^* não é propagada na determinação da densidade total de cargas nele presentes, uma vez que para sua determinação não é necessária a priori, o conhecimento do valor de t_{ox} e ϵ_{ox} , desde que se conheça o valor de C_{ox} . Como C_{ox} é determinado diretamente, ficam irrelevantes as considerações anteriores a menos da incerteza de 5% na medida da capacitância.

A espessura do óxido de silício poderia ser determina

da diretamente após cada etapa de recozimento, renovando-se o filme de SnO_2 e empregando-se a técnica de elipsometria [19] ou de perfilometria [20]. Conhecendo-se t_{ox} , poder-se-ia determinar ϵ_{ox} , com maior segurança, através da expressão da capacitância de acumulação (C_{ox}), uma vez que a área também é bem conhecida. Todavia estas medidas não puderam ser feitas neste trabalho, uma vez que o nosso laboratório não dispõe de tais equipamentos. A técnica de medida de espessura empregando uma rede de difração fotografada na camada a ser medida recentemente desenvolvida no LED, constitui-se num método alternativo importante para a determinação da espessura da camada de SiO_2^* [21,22,23], sendo objetivo de uma etapa posterior deste trabalho.

A densidade total de cargas presentes na região próxima a interface do SiO_2^*/Si , foi determinada após cada etapa de recozimento realizado em ambiente de nitrogênio e oxigênio nas temperaturas de 400°C a 900°C , de acordo com as técnicas experimentais de medida de CxV e o roteiro de cálculo apresentado na seção 4.5.5. Na tabela 5.1 e fig. 5.7, foram mostrados os resultados da densidade total de cargas presentes no SiO_2^* para o capacitor EA07 da lâmina LS-318 que ilustra o comportamento observado para as amostras cujo filme de SnO_2 foi obtido em nitrogênio e submetidas a tratamento térmico em ambiente de nitrogênio, à temperatura de 400°C . Inicialmente, a estrutura apresentou uma densidade total de cargas da ordem de $9,31 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Esta densidade apresentou uma tendência de decrescer com o tempo de recozimento realizado em ambiente de nitrogênio na temperatura de 400°C , alcançando um valor mínimo de $1,58 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ após 20 minutos. A partir deste tempo a densidade total de cargas passa a aumentar com o tempo de recozimento. Depois de 35 minutos essa densidade apresentou um valor de $4,6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

A variação da densidade total de cargas na interface nas amostras de Si-n (111), estudadas não apresentou nenhuma correlação com a variação da espessura do óxido observada durante o tratamento. Todavia, a maior concentração de cargas, (superior

as densidades relatadas na literatura para óxidos térmicos em Si (111), observada para o óxido inicial, pode estar associada à oxidação incompleta da interface, durante o processo de deposição do filme. De qualquer modo, deve-se observar que após qualquer tempo de recozimento as cargas totais são sempre inferiores ao valor observado inicialmente.

Nas tabelas 5.2 a 5.6 e na fig.5.14 são mostrados os resultados da densidade total de cargas presentes no SiO_2^* obtidas para amostras de Si-p, de orientação 100, com filme de SnO_2 depositado em O_2 e recozidas também em O_2 , nas temperaturas de 500°C , 600°C , 700°C , 800°C e 900°C caracterizadas respectivamente pelos capacitores AA14, AB01, BC01, BD02 e BE19 da lâmina LS-345. A densidade total de cargas presentes no SiO_2^* do capacitor AA14, apresentou um valor inicial de $4,67 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ decrescendo com o tempo de recozimento, alcançando a ordem de grandeza de 10^{10} cm^{-2} , após 15 minutos de recozimento e mantendo-se em seu entorno até o fim do processo de recozimento, conforme resultados mostrados na tabela 5.2 e fig. 5.14. O capacitor AB01 apresentou uma densidade total de cargas inicial de $3,89 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, a qual oscilou com o tempo de recozimento, sendo esta oscilação atenuada no decorrer do processo de tratamento térmico. A densidade total de cargas, também atinge um mínimo após 15 minutos de recozimento, ficando seu valor entre $3,27 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ e $2,83 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, após 35 minutos, conforme mostrado na tabela 5.3 e fig. 5.14. A densidade total de cargas no capacitor BC01 decresceu bruscamente de seu valor inicial de $5,07 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ para $4,33 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, após um tempo de 5 minutos de recozimento, aumentando seu valor até um máximo de $3,94 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ após 20 minutos de recozimento e decrescendo gradativamente com tempo de recozimento. No final do processo de recozimento esta densidade apresentou um valor de $1,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, conforme mostrado na tabela 5.5 e fig. 5.14. A densidade total de cargas no capacitor BD02 com um valor inicial de $7,79 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, decresceu com o tempo de recozimento atingindo um valor mínimo de $1,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ após 10 minutos. A partir deste, nota-se um gradual aumento da densidade destas cargas, alcançando um máximo em $8,41 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ após 30 minutos

de recozimento e tendendo a se estabilizar, em torno de $7,78 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ conforme mostrado na tabela 5.5 e fig. 5.14. No capacitor BE19 a densidade total de cargas com um valor inicial de $7,85 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, apresentou uma tendência de decrescer ao longo do processo de tratamento térmico, alcançando um mínimo de $3,9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. A partir deste, esta densidade cresce, atingindo um valor de $8,09 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ após 40 minutos. Nesta temperatura (900°), a ordem de grandeza de 10^{10} cm^{-2} só foi alcançada após 25 minutos de recozimento, conforme resultados mostrados na tabela 5.6 e fig. 5.14.

Como um resultado geral para as amostras construídas em silício tipo p (100), com filmes de SnO_2 depositados e recozidos em atmosfera de O_2 , em temperaturas entre 500 e 900°C , não se observou nenhuma correlação entre a variação da densidade total de cargas N_t e a variação da espessura do SiO_2 , em função do tempo de tratamento. Ainda como um resultado geral para estas amostras, se observa uma maior densidade total de cargas para o óxido de silício inicial com uma tendência a sua redução ao longo do tratamento térmico. Este resultado está de acordo com o anteriormente obtido para as amostras de Si-n (111), tratadas em nitrogênio. Apesar dos valores iniciais serem elevados se comparados com os relatados na literatura para óxidos térmicos em Si(100) [24,25 e 26], observa-se uma grande redução desses valores com o tratamento térmico, apesar das oscilações observadas, ficando comparável aos melhores resultados da literatura.

Nas tabelas 5.7 e 5.8, e na fig. 5.17 foram mostrados os resultados da densidade total de cargas presentes no SiO_2^* obtidas para os capacitores BB13 e EE07 da lâmina LS-287, de Si-p (111) tratados respectivamente nas temperaturas de 800°C e 900°C , em ambiente de oxigênio. No capacitor BB13, a densidade total de cargas, inicialmente de $4,03 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, decresceu gradativamente com o tempo de recozimento, atingindo um valor de $1,01 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ após um tempo de 20 minutos. A partir deste nota-se uma tendência de oscilação, com um novo mínimo de $6,34 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ alcançado após 25 minutos e um valor máximo de $1,36 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$

atingido: após um tempo de 35 minutos, conforme mostrado na tabela 5.7 e fig. 5.17. No capacitor EE07 a densidade total de cargas, que era de $9,31 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, aumentou com o tempo de recozimento, sendo esta oscilação atenuada no decorrer do processo de tratamento térmico, com um valor final de $1,29 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ para 45 minutos, conforme resultados mostrados na tabela 5.8 e fig. 5.17.

Do mesmo modo como mencionado anteriormente, não observa nenhuma correlação entre a densidade total de cargas e a espessura do óxido durante o tratamento, a não ser por parecer corresponder a uma menor oscilação da espessura, uma menor oscilação na densidade. O que chamou nossa atenção no caso dessas amostras foi o valor extremamente baixo obtido para a densidade total de cargas no óxido de silício inicial, para a amostra tratada a 900°C . Este valor está em desacordo com o obtido para a mesma lâmina tratada a 800°C , embora as espessuras iniciais do óxido tivessem sido bem próximas para os dois capacitores medidos. Está também em desacordo com os resultados já analisados para as demais lâminas. Ainda neste capacitor (EE07) se observou o crescimento de N_t com o tempo de tratamento, também em contradição ao comportamento geral anteriormente observado, apesar de que o valor de N_t se manteve sempre comparável aos melhores resultados publicados na literatura para lâminas de orientação (111).

Concluindo, conforme foi visto na seção 5.5.5, a técnica CxV em alta frequência é sensível à presença de cargas totais N_t no óxido isolante na região próxima à interface, a qual engloba a contribuição das cargas fixas N_f , das cargas móveis N_m , das cargas capturadas na interface N_i e das cargas criadas por radiação N_R , conforme discutido na seção 3.1. No nosso caso podemos desprezar os efeitos da radiação na densidade total de cargas, uma vez que nossas amostras não foram metalizadas, e este processo parece ser o maior responsável por esses efeitos quando realizado com um canhão de elétrons [27]. Como a origem das cargas fixas é atribuída a defeitos na estrutura do óxido de silício na região da interface, conforme discutido na seção

3.1, é de se esperar que influam em sua densidade a orientação cristalográfica, o tipo e valor dopagem do substrato de silício, bem como as condições de oxidação. Sendo assim é difícil analisar estes resultados, uma vez que desconhecemos os mecanismos de crescimento deste óxido de silício (SiO_2^*). Contudo os resultados obtidos para N_2 são comparáveis aos citados pela literatura para oxidação térmica com TCE [24,25,26,27] apesar das condições adversas, enfrentadas durante a fabricação das amostras. Estas condições se refletiram principalmente no uso nas etapas de ataque químico por via úmida de reagentes de grau P.A. em lugar dos de grau eletrônico (G.E.) normalmente recomendados; no emprego de fotorresiste com tempo de validade já vencido, bem como na secagem das lâminas em ar comprimido ao invés de nitrogênio seco.

A densidade de cargas móveis não pode ser determinada pelo método CxV com a aplicação de esforços de temperatura e tensão à porta do capacitor, uma vez que a submissão à temperaturas da ordem de 180°C , conforme descrito na seção 4.5.6, já era suficiente para alterar a espessura do óxido de silício (SiO_2^*) na interface.

Ensaio em diferentes temperaturas, tensões e tempos buscando-se ainda determinar a concentração de cargas móveis não puderam também ser realizados pelos motivos anteriores de falta de nitrogênio gasoso. Apesar de não termos conseguido medir as cargas móveis, pelos motivos acima mencionados, é de se esperar que a densidade de tais cargas seja baixa, devido a presença de cloro no filme de SnO_2 que, de alguma forma tem o efeito de aprisionar as cargas móveis [27].

6.3 - TRANSISTORES DE $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2^*/\text{Si}$

Com o objetivo de se verificar a possibilidade do emprego do processo de oxidação seletiva do silício na fabricação de transistores de efeito de campo com porta de SnO_2 auto-alinhada, passamos a analisar os resultados apresentados no capítulo V,

seção 5.3 para os transistores com diferentes geometrias construídos sobre substratos de silício tipo "p", com resistividade de $3 \Omega \cdot \text{cm}$ e orientação cristalográfica (100), conforme a sequência de fabricação definida na seção 4.4. É conveniente lembrar que neste processo de fabricação o crescimento do óxido isolante de porta e a difusão de fósforo para formação das regiões de fonte e dreno são realizadas em uma única etapa de processamento.

Uma análise das características típicas de $I_{DS} \times V_{DS}$, com V_{GS} como parâmetro, obtidas para os transistores com diferentes geometrias, conforme apresentadas nas figs. 5.19, 5.20, 5.21 e 5.22, mostra que estes transistores apresentam um comportamento elétrico semelhante aos dos transistores de porta de alumínio convencionais, sendo nítidas as regiões linear e de saturação.

A curva de $\sqrt{I_{DS}} \times V_{GS}$ para o transistor operando na região de saturação e com V_{DS} constante mostrada na fig. 5.23, confirma a validade da expressão de I_{DS} na saturação (equação 3.31) para o transistor com porta de SnO_2 , uma vez que esta curva é uma reta. A interseção desta reta com o eixo de V_{GS} nos dá o valor de V_T como sendo na ordem de 0,12 V. A partir de sua inclinação determinamos o fator de ganho β , como sendo na ordem de $2,75 \times 10^{-5} \text{ A/V}^2$. Recorrendo-se a expressão 3.18 e utilizando-se o valor de C_{ox} determinado pela medida $C \times V$ em alta frequência (tabela 5.10), determinamos o valor da mobilidade efetiva do canal (μ_n), como sendo na ordem de $400 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Este valor é baixo quando comparado aos melhores valores relatados na literatura, os quais estão na faixa de 800 e $900 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. O baixo valor apresentado por μ_n , é provavelmente devido as condições adversas enfrentadas durante a fabricação dos transistores. Entre estas, citamos: fornos de difusão e de oxidação por via úmida contaminados, uso de reagentes P.A., uso de fotorresiste com tempo de validade vencido e secagem das lâminas com ar comprimido.

Nas figs. 5.24 e 5.25 foram mostradas as características típicas de $I \times V$ apresentadas respectivamente pelas junções dreno-substrato e fonte-substrato, formadas por uma difusão de

fósforo a 900°C durante 20 minutos. Este resultado mostra que nestas condições é possível se obter junções estreitas de qualidade razoável. Estimamos o valor da profundidade de junção (x_j) como sendo na ordem de $0,3 \mu\text{m}$ baseado no modelo proposto para a difusão amplamente estudada na literatura [28].

O valor positivo de V_T , na ordem de $0,12 \text{ V}$, e valor de N_A^* calculado a partir da capacitância de depleção (fig.5.26) como sendo na ordem de $3,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, são indicativos de que o fósforo não difundiu no silício na região do canal.

6.4 - CONCLUSÕES

O método de decomposição de vapores [29] mostrou-se adequado para a obtenção de filmes de SnO_2 , pelas propriedades físicas e elétricas apresentadas, aliadas a homogeneidade e uniformidade observadas ao longo de todas as lâminas. Este método apresenta ainda a conveniência de ser processado em baixas temperaturas, entre 350°C a 450°C , o que não deixa de ser uma vantagem, quando comparado a outras técnicas de deposição química a partir de vapor, as quais chegam a exigir temperaturas entre 400 e 800°C [12,30] para garantir a obtenção de filmes de baixa resistividade. Este método ainda dispensa etapas de tratamento térmico que, dependendo da técnica de deposição chega a exigir temperaturas elevadas, entre 400 e 1000°C [31,32]. O sistema empregado na deposição do filme é extremamente simples, conforme descrição relatada na seção 4.1, constituindo-se numa vantagem em relação as outras técnicas de deposição [12,30,31,32], em termos de custos, simplicidade dos equipamentos empregados, facilidade e rapidez de operação. As soluções químicas necessárias à deposição dos filmes, são de fácil preparação, tendo sido empregados produtos de qualidade pró-análise (P.A.).

Os resultados da espessura do óxido de silício (SiO_2^*) e da densidade total de cargas nele presentes, discutido na seção 6.2, indicam as propriedades da interface ao longo de uma lâ

mina e em lâminas diferentes, são sensíveis aos desvios dos parâmetros envolvidos na deposição do filme de SnO_2 . O mesmo não ocorre em relação à resistividade do filme, a qual tem mostrado uma boa uniformidade, cerca de 6% ao longo da mesma lâmina. A dependência da espessura do óxido de silício (SiO_2^*) tem mostrado uma tendência de oscilar com o tempo de recozimento. Contudo estas oscilações são bastante atenuadas com o aumento da temperatura de recozimento, na faixa de 700°C a 900°C . De modo geral, o tratamento térmico tem o efeito de reduzir a densidade total de cargas inicialmente presentes no SiO_2^* . Densidade total de cargas tão baixa quanto $4,33 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ tem sido obtida.

Os transistores de efeito de campo com porta de SnO_2 auto-alinhada, apresentaram um desempenho elétrico satisfatório, tendo-se em vista as condições em que foram construídos, indicando que o filme de SnO_2 pode ser usado como barreira para a difusão.

Em linhas gerais as seguintes conclusões podem ser tiradas quanto ao processo de oxidação seletiva do silício em baixas temperaturas:

- i) Este processo de oxidação permite a obtenção de óxidos de silício (SiO_2^*) em baixas temperaturas, com espessura na faixa de 100 a 3000 Å.
- ii) De modo geral, este processo de oxidação permite a obtenção de óxido de silício com baixa densidade total de cargas na ordem de 10^{10} cm^{-2} , apesar das condições adversas de processamento.
- iii) Os mecanismos deste processo de oxidação são extremamente complexos, não podendo ser explicados pelo modelo da oxidação térmica convencional do silício.
- iv) É possível definir-se uma tecnologia MOS auto-alinhada com porta de SnO_2 empregando-se este processo de oxidação.

A perspectiva de utilização dos óxidos semicondutores, em particular o óxido de estanho, na fabricação de dispositi

tivos integrados parece-nos extremamente atraente, tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho. Todavia muitas questões ainda permanecem em aberto para uma investigação mais detalhada. A seguir listamos algumas sugestões que nos parecem imprescindíveis para que possamos definir uma tecnologia com base nos filmes finos de SnO_2 . São elas:

1. Otimizar o sistema de deposição de SnO_2 de maneira a se obter uma melhor uniformidade nas propriedades da interface SnO_2/Si , ao longo das lâminas de silício de mesma característica.
2. Estudar os efeitos dos parâmetros de deposição do filme de SnO_2 nas propriedades da interface SnO_2/Si .
3. Fazer um estudo das propriedades elétricas e da composição química do filme de SnO_2 ao longo do processo de tratamento térmico, em diferentes temperaturas e ambientes.
4. Caracterizar o óxido de silício (SiO_2^*) ao longo do processo de tratamento térmico, em relação a espessura, constante dielétrica, cargas fixas, cargas móveis e cargas capturadas na interface.
5. Estudar os mecanismos de crescimento deste óxido de silício (SiO_2^*).
6. Fazer um estudo da difusão de dopantes através do filme de SnO_2 , tais como o fósforo, boro e arsênico.
7. Fazer um estudo de implantação de íons através do filme de SnO_2 .
8. Fazer um estudo para estabelecer condições para formação de contatos ôhmicos entre o filme de SnO_2 e o silício.
9. Fazer um estudo dos contatos Metal/ SnO_2 .

REFERÊNCIAS

- |1| T. Arai, "The Study of the Optical Properties of Conducting Tin Oxide Films and Their Interpretation in Terms of a Tentative Band Scheme", J. Phys. Soc. Japan., 15, 916 (1960).
- |2| R.F.Bartholemoew and H.W. Gardunkel, "Preparation of Thick Cristalline Films of the Oxide and Phosforusglass Partially Filled with Tin Oxide", J. Electrochem. Soc. 116, 1205 (1969).
- |3| T. Nishino and Y. Hamakawa, "Electrical and Optical Properties of Si-SnO₂ Heterojunctions", Japan. J. Appl. Phys. 9, 1085 (1970).
- |4| J.A.Aboaf, V.C. Marcotte and N.J.Chou, "Chemical Composition and Electrical Properties of Tin Oxide Prepared by Vapor Deposition", J. Electrochem. Soc., 120, 701 (1973).
- |5| F.Hayashi, H.Teshima, M.Yamanaka and Y.Tarui, "Low Temperature Chemical Vapor Deposition of Stanic Oxide Films", Bulletin of the Electrotechnical Laboratory, vol. 40, nºs 4,5 (1976).
- |6| Z.M.Jarzebski, "Preparation and Physical Properties of Transparent Conducting Oxide Films", Phys. Stat. Sol. (a) 71, 13 (1982).
- |7| P.V.Santos, E.S.Braga, A.P.Mammana e C.I.Z.Mammana, "Propriedades Ópticas e Elétricas de Filmes de SnO₂ Obtidos por Deposição de Vapores", Anais do VII Seminário Integrados de Software e Hardware, Florianópolis, SC., julho de 1981 (pp. 697).
- |8| S.Kobayashi e A.P.Mammana, "Obtenção de Filmes Finos de SnO₂ Pelo Método de Decomposição de Vapores", Revista Brasileira de Computação, 3, 19 (1983/84).

- [9] G.N.Advani and A.G.Jordan, "Thin Films of SnO_2 As Solid State Gas Sensors", J. Elect. Mat., 9, 29 (1980).
- [10] Yar-Sun Hsu and S.K.Ghandhi, "The Preparation and Properties of Arsenic-Doped Tin Oxide Films", J. Electrochem. 126, 1434 (1979).
- [11] A.L.Fripp, "Dependence of Resistivity on the Doping Level of Polycrystalline", J. Appl. Phys. 46, 1240 (1975).
- [12] B.J.Baliga and S.K.Ghandhi, "The Preparation and Properties of Tin Oxide Films Formed by Oxidation of Tetramethyltin", J. Electrochem. Soc., 123, 941 (1976).
- [13] Yar-Sun Hsu and S.K.Ghandhi, "The Effect of Phosphorus Doping on Tin Oxide Films Made by the Oxidation of Phosphine and Tetramethyltin", J. Electrochem. Soc., 127, 1595 (1980).
- [14] A. Ya. Kuznetsov, "Semiconducting Tin Dioxide", Sov. Phys. Solid State, 2, 30 (1960).
- [15] H.M.Naguib and L.H. Hobbs, "Al/Si and Al/Poly-Si Contact Resistance in Integrated Circuits", J. Electrochem. Soc., 124, 573 (1977).
- [16] P.V.Santos, A.P.Mamma, "Heterojunções Fotovoltáicas de SnO_2/Si ", Tese de Mestrado, LED/FEC/UNICAMP, abril (1982) publicação FEC 028/82.
- [17] A.S.Grove, "Physics and Technology of Semiconductor Devices", 1ª edição, John Wiley, New York, 1967.
- [18] R.L.Anderson, "Heterojunction Solar Cells", Report NSF/RANN/SE/AER76 - 14168/PR/76/4.
- [19] R.J.Archer, "Determination of the Properties of Films on Silicon by the Method of Ellipsometry", J. Optic. Soc. Am., 52, 970 (1962).
- [20] P.F.Kane and G.B. Larrabee, "Characterization of Semiconductor Materials", McGraw-Hill, New York, 1970.

- [21] G.F.Mendes, L. Cescato and J. Frejlich, "Grating for Metrology and Process Control 2: Thin Film Thickness Measurement", *Appl. Optics*, 23, 576 (1984).
- [22] G.F.Mendes, L. Cescato, J.Frejlich, E.S.Braga and A.P. Mammana, "Plasma-Etched Depth Measurement of Films Using the Diffraction of a hamelar Grating", *Thin Solid Solid Films*, 117, nº 2 (1984).
- [23] G.F.Mendes, "Litografia em Microeletrônica: Rede de Difração para Controle e Otimização de Processos", Tese de Doutorado, LED/FEC/UNICAMP, Publ. FEC nº , setembro de 1984.
- [24] N.W.Carr and J.M.Mize, "MOS/LSI Design and Application", McGraw-Hill, New York 1972.
- [25] D.J. Hamilton and W.G. Howard, "Basic-Integrated Circuit Engineering, McGraw-Hill, Tokyo (1975).
- [26] N.F.Gonçalves, "Estudo Teórico-Experimental do Sistema Si-SiO₂ Utilizando Capacitores MOS", Tese de Mestrado, USP, São Paulo 1978.
- [27] E.S.Braga, "Tecnologia MOS Canal N com Porta de SnO₂", Tese de Doutorado, LED/FEC/UNICAMP, Public. FEC nº 1984.
- [28] I.M.Mackintosh, "The Diffusion of Phosphorus in Silicon", *J. Electrochem. Soc.* 109, 392 (1962).
- [29] A.P.Mammana, "Obtenção de Filmes Transparentes Semicondutores", Patente depositada no INPI sob número 8.002.761 em 30.04.80.
- [30] R.N.Ghostagore, "Mechanism of CVD Thin Film SnO₂ Formation", *J.Electrochem. Soc.*, 125, 110 (1978).
- [31] E.Giani and R.Kelly, "A Study of SnO₂ Thin Films Formed by Sputtering and by Anodizing", *J. Electrochem. Soc.* 121, 394 (1974).
- [32] N.P.Sinha and M.Misra, "X-Ray Diffraction Analysis of Films Prepared by Oxidation of Tin Films", *Thins Solid Films*, 101, L33 (1983).