

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

**Nitreto de silício depositado por *sputtering* reativo para aplicação  
em memória não-volátil \***

Matheus Coelho Adam

Dissertação elaborada sob a orientação do  
prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov como  
parte dos requisitos para obtenção do tí-  
tulo de Mestre em Física.

Porto Alegre

2013

---

\*Trabalho parcialmente financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

# Resumo

No presente trabalho, foram desenvolvidos diferentes regimes de deposição de filmes de nitreto de silício, empregando a técnica de *sputtering* reativo, para a aplicação em memória não-volátil de aprisionamento de carga (*charge trapping memory*). Filmes finos de nitreto de silício com diferentes composições químicas e características físicas foram obtidos. As propriedades físicas dos mesmos foram analisadas utilizando-se medidas de elipsometria e caracterização elétrica por corrente-tensão. A composição química dos filmes foi obtida pela técnica de MEIS. Dois dispositivos de memória foram fabricados empregando regimes diferentes. Os dispositivos foram desenvolvidos utilizando oxidação térmica, deposição de filmes de óxido de silício e nitreto de silício por *sputtering* e evaporação resistiva para a formação de contatos de alumínio com diâmetro de 200 microns com o auxílio de uma máscara mecânica. Além disso, uma etapa de recozimento térmico rápido também foi empregada para a densificação dos filmes depositados. A caracterização elétrica dos mesmos mostrou janela de gravação de até 10V para a memória que foi fabricada empregando o filme de nitreto de silício com excesso de silício. Esse mesmo dispositivo apresentou retenção projetada de 10 anos à temperatura ambiente, *endurance* de mais de 1k ciclos e mostrou-se capaz de ser programado com pulsos de tensão com largura de dezenas de milissegundos.

# Abstract

In this work, we have developed different deposition regimes of silicon nitride thin films, employing reactive sputtering technique, for charge trapping memory applications. We have obtained silicon nitride thin films with different chemical compositions and physical properties. The physical properties were studied employing optical ellipsometry and electrical characterization by current-voltage curves. The chemical composition was measured with Medium Energy Ion Spectrometry (MEIS) technique. Two memory devices were fabricated using different silicon nitride regimes. We have employed thermal oxidation, sputtering thin film deposition of silicon oxide and silicon nitride and aluminum resistivity evaporation with a mechanical mask to obtain circular contacts with diameter of 200  $\mu\text{m}$ . Furthermore, rapid thermal annealing was also employed for films densification. The electrical characterization of memory devices have shown a program/erase window of 10V for the memory which was fabricated with the silicon nitride film containing silicon excess. The same device presented a projected retention of 10 years at room temperature, endurance of 1k cycles and it was capable to be programmed with voltage pulses width of some milliseconds.

# Agradecimentos

Como essa dissertação já era para ter saído a mais ou menos uns 12 meses atrás, decidi investir alguns dias para escrever os agradecimentos, uma vez que isso não implicará em um grande atraso quando comparado com o período supracitado.

Todos sabemos que é de praxe agradecermos a nossa família. Por isso, vou resumir essa parte com uma expressão e uma palavra que, para mim, significam família: a base de tudo e o amor, respectivamente. Já que o assunto é família, gostaria de dedicar um agradecimento a Ju, que a pouco tempo se tornou uma nova integrante da mesma. Ju, obrigado pelo teu carinho e o teu companheirismo.

Saindo um pouco do lar e indo para fora de casa, não poderia deixar de agradecer aos meus amigos da vizinhança que conheço desde de que me conheço por gente e que, com certeza, foram importantes não só no período que escrevi e trabalhei para essa dissertação.

Nesse momento, gostaria de dedicar algumas frases a duas pessoas que foram fundamentais para meu desenvolvimento profissional e pessoal desde 2007, quando eu as conheci. Artur e Henri, vocês não são só excelentes Doutores em Física, excelentes orientadores e excelentes pesquisadores, vocês são exemplos de competência e dedicação. Sem vocês, esse trabalho não existiria e eu, provavelmente, não estaria onde estou hoje. Vocês são e sempre serão exemplos de pessoas e profissionais para mim. Obrigado por todos os seus ensinamentos.

Gostaria, também, de agradecer a algumas pessoas que estiveram bastante presentes durante o desenvolvimento desse trabalho, não só pela companhia e pela amizade, mas também pelas discussões na Salinha da Microeletrônica, nos seminários do grupo, nas cervejadas e nos churrascos: André Cauduro, Antônio Mattos, Caroline Sombrio, Eliasibe Luis, Giovani Pesenti, Guilherme Sombrio, José Luiz (Zezo), Leandro Lunardelli, Ludmar Matos, Mateus Dalponte, Paulo Franzen, Roberto Reis,

Rodrigo Palmieri, professor Carlo Requião, professor Daniel Baptista e professor Rogério Maltez.

Não poderia de deixar de agradecer às equipes do Laboratório de Conformação Nanométrica (onde etapas de preparação de amostras foram realizadas), Laboratório de Implantação Iônica e Laboratório de Laser e Ótica, em especial ao professor Marcelo Pereira pela ajuda nas medidas de elipsometria. Também gostaria de deixar meu muito obrigado ao Rodrigo, ex-colega de grupo e hoje colega de trabalho, por grande ajuda nas figuras e textos do capítulo 2.

Caso eu tenha esquecido de alguém, não deixe de me procurar pra reclamar! Seja pelo Facebook, por e-mail ou no meu local de trabalho, onde estou diariamente, exceto finais de semana. Pretendo ficar lá por um bom tempo... já que as coisas se ajustaram, o trabalho é prazeroso e agora estou trabalhando com pessoas que admiro e posso confiar.

*Não... Tu que vai!*

# Sumário

<b>Resumo</b>	<b>ii</b>
<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
<b>Agradecimentos</b>	<b>iv</b>
<b>Artigos Publicados</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xvi</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Motivações . . . . .	1
1.2 Objetivos . . . . .	4
1.3 Organização do Texto . . . . .	4
<b>2 Memória de Aprisionamento de Carga (<i>Charge Trapping Memory</i>)</b>	<b>5</b>
2.1 Uma Breve Revisão Bibliográfica . . . . .	5
2.2 Estrutura MIS . . . . .	9
2.2.1 Estrutura MIS e diagrama de bandas de energia . . . . .	9
2.2.2 Capacitor MIS ideal . . . . .	12
2.2.3 Capacitor MIS real . . . . .	22
2.3 Memória de <i>Charge Trapping</i> : conceitos e definições básicas . . . . .	25
2.3.1 Nitreto de silício como camada armazenadora de carga . . . . .	25
2.3.2 Operações de gravação e limpeza de dados da memória . . . . .	25

2.3.3	Resiliência a ciclos de gravação e limpeza de dados ( <i>Endurance</i> ) . . . . .	27
2.3.4	Retenção de carga . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Procedimentos e Técnicas Experimentais</b>	<b>30</b>
3.1	Limpeza Química de Substratos . . . . .	30
3.2	Processo de Oxidação Térmica . . . . .	31
3.3	Deposição de Filmes-Finos por <i>Sputtering</i> . . . . .	32
3.3.1	<i>Magnetron Sputtering</i> . . . . .	33
3.3.2	<i>Sputtering</i> Reativo . . . . .	34
3.3.3	Equipamento e procedimentos para as deposições . . . . .	35
3.4	Deposição de Filmes por Evaporação Resistiva . . . . .	35
3.5	Recozimentos Térmicos em Forno Rápido de Lâmpadas Halógenas . . . . .	37
3.6	Caracterização Ótica por Elipsometria . . . . .	37
3.7	Medidas Composicionais . . . . .	39
3.7.1	<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i> (RBS) . . . . .	39
3.7.1.1	Canalização . . . . .	44
3.7.1.2	Equipamento . . . . .	46
3.7.2	<i>Medium Energy Ion Scattering</i> (MEIS) . . . . .	47
3.7.2.1	Equipamento . . . . .	48
3.8	Medida de Corrente-Tensão ( $I \times V$ ) . . . . .	49
3.9	Medidas $C \times V$ de alta-frequência . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Nitreto de Silício Depositado por <i>Sputtering</i> Reativo</b>	<b>55</b>
4.1	<i>Sputtering</i> Reativo com $N_2$ . . . . .	56
4.1.1	Descrição das amostras . . . . .	56
4.1.2	Caracterização ótica . . . . .	57
4.1.3	Caracterização elétrica . . . . .	57
4.2	<i>Sputtering</i> Reativo com Mistura de $Ar + N_2$ . . . . .	58
4.2.1	Descrição das amostras . . . . .	59
4.2.2	Caracterização ótica . . . . .	59
4.2.3	Caracterização elétrica . . . . .	61

---

4.3	Otimização dos Filmes . . . . .	61
4.3.1	Descrição das amostras . . . . .	62
4.3.2	Caracterização ótica . . . . .	62
4.3.3	Caracterização elétrica . . . . .	64
4.3.4	Caracterização composicional (MEIS) . . . . .	64
<b>5</b>	<b>Memória Não-Volátil com Nitreto de Silício Depositado por <i>Sputtering</i> Reativo</b>	<b>69</b>
5.1	Processo de Microfabricação . . . . .	69
5.2	Caracterização Elétrica de Memórias Não-Voláteis . . . . .	72
5.2.1	Medida de retenção . . . . .	72
5.2.2	Medida de <i>endurance</i> . . . . .	74
5.3	Resultados e Discussões . . . . .	76
<b>6</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>84</b>
6.1	Conclusões . . . . .	84
6.2	Perspectivas . . . . .	86
	<b>Referências</b>	<b>87</b>

# Artigos Publicados

1. COELHO, A. V. P.; ADAM, M. C.; BOUDINOV, H. I. Deep levels fine structure in proton implanted p-type GaAs. *Journal of Physics D, Applied Physics*, v. 43 (2010) 205104.
2. COELHO, A. V. P.; ADAM, M. C.; BOUDINOV, H. I. Distinguishing bulk traps and interface states in deep-level transient spectroscopy. *Journal of Physics D, Applied Physics*, v. 44 (2011) 305303.
3. ADAM, M. C.; COELHO, A. V. P.; PEREIRA M. B.; BOUDINOV, H. I. Sputtered Silicon Nitride Thin Films for Non-Volatile Memory Applications. *ECS Transactions - SBMICRO 2011*, v. 39 (2011) 371.

# Lista de Figuras

1.1	Tendência de miniaturização da microeletrônica mostrada desde 1995. Adptado de [3].	2
1.2	Tecnologias até 2005 (90 a 65 nm) e atuais (45,32 e 22 nm).	3
1.3	Adptado de [4].	4
2.1	Ilustração de um transistor de porta flutuante que emprega a estrutura Si/SiO <sub>2</sub> de tunelamento/poli-Si para armazenamento de carga.	5
2.2	Diagrama de bandas de várias barreiras de tunelamento: (a) típica barreira uniforme; (b) e (d) <i>crested barrier</i> simétrica idealizada; (c) e (e) barreira assimétrica idealizada. As linhas pontilhadas indicam a modificação da barreira quando uma tensão $V$ é aplicada no dispositivo. Figura adaptada de [8].	6
2.3	Engenharia de bandas de energia do tipo VARIOT. Figura adaptada de [12].	7
2.4	Ilustração de um transistor SONOS.	8
2.5	Diagrama de energia para uma estrutura MOS ideal em $V = 0$ (condição de banda plana) para semicondutor tipo-p.	10
2.6	Cargas presentes em uma estrutura metal/óxido/semicondutor real.	11
2.7	Diagramas de bandas de energia de uma estrutura MOS ideal tipo-p quando $V \neq 0$ para os casos de (a) acumulação, (b) depleção e (c) inversão.	13
2.8	Diagramas de bandas de energia na superfície de um semicondutor tipo-p.	14
2.9	Varição da densidade de carga espacial no semicondutor em função do potencial de superfície $\psi_s$ para silício tipo-p com $N_A = 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .	17

2.10	(a) Diagrama de bandas da estrutura MOS tipo-p ideal. (b) Distribuição espacial de cargas na inversão. (c) Distribuição do campo elétrico. (d) Distribuição do potencial. . .	18
2.11	Curvas $C \times V$ para a estrutura MOS de (a) alta frequência e (b) depleção profunda. . .	20
2.12	Deslocamento das curvas $C \times V$ ao longo do eixo de tensão aplicada devido à presença de cargas fixas no óxido para semiconductor tipo-p. . . . .	23
2.13	Secção transversal de um capacitor MOS com tensão aplicada negativa representando o efeito da carga fixa no óxido. . . . .	24
2.14	(a) Representação fora de escala de um transistor MONOS e (b) diagrama de bandas de energia para o seu respectivo capacitor em condição de banda plana no silício. Não foram consideradas cargas nos dielétricos. . . . .	26
2.15	Diagrama de bandas de energia para o capacitor de um transistor MONOS em processo de gravação. . . . .	26
2.16	Diagrama de bandas de energia para o capacitor de um transistor MONOS quando sujeito a um potencial negativo na porta. . . . .	27
2.17	Comportamento típico das tensões de limiar de uma memória em função do número de ciclos de gravação e limpeza de dados. Adaptado de [29]. . . . .	28
2.18	Figura retirada de [30], onde a experiência foi realizada à temperatura ambiente e uma projeção se fez para dez anos. . . . .	29
3.1	Para processos térmicos, o $L\mu E$ possui dois fornos para oxidação, úmida e seca, fornos para dopagem e difusão de dopantes, forno para recozimento dos estados de interface, forno de SiC (carbeto de silício) para recozimentos em altas temperaturas e um forno para deposição de poli-silício. . . . .	31
3.2	Ilustração do arranjo de <i>magnetron sputtering</i> . (a) Visão lateral. (b) Visão superior. Adaptado de [33]. . . . .	34
3.3	Equipamento Orion-8 UHV da empresa AJA Internacional Inc. utilizado para as deposições por <i>sputtering</i> nesse trabalho. . . . .	35

3.4	Evaporadora resistiva utilizada para deposição de alumínio. Equipamento do Laboratório de Microeletrônica do IF-UFRGS. . . . .	36
3.5	(a) Visão geral do forno de recozimento rápido. (b) Tubo de quartzo onde é posto o porta amostra. (c) Porta amostra e lâmpadas halógenas. . . . .	37
3.6	Desenho esquemático do elipsômetro. . . . .	38
3.7	Elipsômetro SOPRA GES-E utilizado para caracterização. . . . .	39
3.8	Colisão coulombiana entre íon de massa $M_1$ e velocidade inicial $u$ e átomo do alvo de massa $M_2$ e inicialmente em repouso. Após a colisão, a velocidade do íon passa a ser $v$ e a do átomo, $w$ [38]. . . . .	40
3.9	Representação de um (c) espectro RBS de um (a) filme composto por dois elementos em (b) igual concentração. As diferenças no fator cinemático, $K$ , e na seção de choque, $d\sigma/d\Omega$ , de cada elemento fazem que seus espectros apareçam em posições e com alturas diferentes [37]. . . . .	43
3.10	Exemplo de espectro real de RBS evidenciando as inclinações nas bordas e o aumento das contagens em função da profundidade [37]. . . . .	44
3.11	Cristal de Si visto de diferentes ângulos. À esquerda, visto de um ângulo aleatório de forma que a estrutura parece ser amorfa. No meio, podem ser vistos os canais formados pelos planos horizontais e à direita, os canais formados pelas linhas de átomos de Si. [37]	45
3.12	Comparação entre um espectro canalizado (alinhado) e um random da mesma amostra cristalina. Percebe-se o pequeno pico de superfície no espectro canalizado e a grande diferença no número de contagens [37]. . . . .	45
3.13	Variação de $\chi_{\min}$ em função do ângulo entre a amostra e o feixe em duas profundidades diferentes da amostra. Próximo à superfície (1) o feixe “enxerga” os canais largos e o número de contagens é baixo. Em maiores profundidades (2), o canal parece mais estreito devido ao aumento de eventos de retroespalhamento, como se vê na região de baixas energias do espectro canalizado da figura 3.12. Adaptado de [37]. . . . .	46
3.14	Principais componentes de um implantador iônico. Adaptado de [3]. . . . .	47

3.15	Cone de sombra formado pelos átomos mais superficiais que gera dois efeitos: impede que o feixe “enxergue” átomos das camadas logo abaixo e provoca a focalização do feixe, que é o aumento do número de íons do feixe nas bordas do cone [38]. . . . .	48
3.16	Sistema de detecção de MEIS composto por um analisador eletrostático toroidal, uma fenda, uma placa multicanal e um detector de posição. Adaptado de [40]. . . . .	49
3.17	Visão geral do sistema de medidas $I \times V$ : blindagem, Analisador de Parâmetros Semicdutores HP4155A e sistema de posicionamento de ponteiras. . . . .	50
3.18	Circuito para as medidas $I \times V$ . . . . .	50
3.19	Em detalhe, o sistema e posicionadores de precisão com agulhas de tungstênio. . . . .	51
3.20	Esquema do sistema experimental para medidas $C \times V$ de alta frequência em sistemas MOS. . . . .	52
4.1	Fluxograma da preparação das amostras das três experiências cujos resultados serão apresentados ao longo do capítulo. . . . .	55
4.2	Curva de dispersão dos filmes de nitreto de silício depositados na primeira experiência. . . . .	58
4.3	Caracterização $I \times V$ das amostras do experimento 1. . . . .	59
4.4	Curva de dispersão dos filmes de nitreto de silício depositados na segunda experiência. . . . .	61
4.5	Caracterização $I \times V$ das amostras do experimento 2. . . . .	62
4.6	Curva de dispersão dos filmes de nitreto de silício depositados na terceira experiência. . . . .	64
4.7	Caracterização $I \times V$ das amostras do experimento 3. . . . .	65
4.8	Dados experimentais e simulação da medida de MEIS das amostras E3B e E3D. . . . .	66
4.9	Comparação entre as curvas de dispersão dos filmes das amostras E3B e E3D com filmes de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) e óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) retirados da literatura[46]. . . . .	67
5.1	Ilustração das etapas usadas durante o processo de fabricação dos dispositivos. Note que as camadas não estão em escala. . . . .	70
5.2	Arranjo experimental para as medidas de retenção dos dispositivos de memória. . . . .	72

---

5.3	Janela principal do software utilizado para a medida de retenção de carga. . . . .	73
5.4	Janela principal do software utilizado para a medida de <i>endurance</i> . . . . .	74
5.5	Primeiras medidas e testes de gravação realizadas na Memória B. . . . .	76
5.6	Primeiras medidas e testes de gravação realizadas na Memória D. . . . .	77
5.7	Caracterização $C \times V$ dos dispositivos fabricados nos estados de memória gravada e apagada. Ambos dispositivos foram gravados e apagados com tensões de 18V e -25V, respectivamente e a largura do pulso foi de 10s. . . . .	78
5.8	Medida de retenção à temperatura ambiente para a Memória B. . . . .	79
5.9	Medida de retenção à temperatura ambiente para a Memória D. . . . .	79
5.10	Deslocamento da curva $C \times V$ devido ao deslocamento de cargas. . . . .	80
5.11	Medida de <i>endurance</i> à temperatura ambiente para a Memória B. . . . .	81
5.12	Medida de <i>endurance</i> à temperatura ambiente para a Memória D. . . . .	81
5.13	Estudo do processo de gravação para a Memória B. . . . .	82
5.14	Estudo do processo de gravação para a Memória D. . . . .	83

# Lista de Tabelas

4.1	<b>Regimes utilizados para a deposição em cada amostra na primeira experiência. Além dos parâmetros apresentados dentro da tabela, fixamos os seguintes parâmetros para todas as deposições: temperatura de deposição <math>T = 25^{\circ}\text{C}</math>, potência <math>P = 150\text{ W}</math>, tempo de deposição de 34 min e fluxo de <math>\text{N}_2</math> igual a 20 (sccm).</b> . . . . .	56
4.2	<b>Resultado da espessura dos filmes de nitreto de silício depositados sobre silício na experiência 1. Medida realizada por elipsometria.</b> . . . . .	57
4.3	<b>Regimes utilizados para a deposição em cada amostra na segunda experiência. Além dos parâmetros apresentados dentro da tabela, fixamos os seguintes parâmetros para todas as deposições: pressão de 2 mtorr, potência <math>P = 150\text{ W}</math> e tempo de deposição de 30 min.</b> . . . . .	60
4.4	<b>Resultado da espessura dos filmes de nitreto de silício depositados sobre silício na experiência 2. Medida realizada por elipsometria.</b> . . . . .	60
4.5	<b>Regimes utilizados para a deposição em cada amostra na terceira experiência. Além dos parâmetros apresentados dentro da tabela, fixamos os seguintes parâmetros para todas as deposições: pressão de 2 mtorr, potência <math>P = 150\text{ W}</math> e temperatura de deposição <math>T = 25^{\circ}\text{C}</math>.</b> . . . . .	63
4.6	<b>Resultado da espessura dos filmes de nitreto de silício depositados sobre silício na experiência 3. Medida realizada por elipsometria.</b> . . . . .	63
4.7	<b>Parâmetros usados na simulação para o ajuste dos resultados da medida de de MEIS.</b> . . . . .	66

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Motivações

As indústrias, do ramo de semicondutores, estão sempre em busca de aprimorar a tecnologia empregada nos processos, com o objetivo de dar um salto tecnológico frente à concorrência estabelecida no mercado. Esse salto tecnológico baseia-se principalmente em três fatores [1]:

1. maior densidade de integração;
2. menor consumo de energia;
3. maior velocidade de operação.

Com a evolução tecnológica, essa necessidade por uma nova tecnologia vem sendo desenvolvida a cada três anos [2]. Cada nova tecnologia lançada no mercado, apresenta em média uma densidade duas vezes maior de circuitos no chip, um aumento de 40% de desempenho e uma capacidade quatro vezes maior nas memórias. A seguir, apresentamos um gráfico do ITRS (*International Technology Roadmap for Semiconductors*) mostrando no eixo  $x$  o tempo (em anos) e no eixo  $y$  o nó tecnológico (definido como a menor largura de linha que pode ser produzida) a partir de 1995 até atualmente. Analisando o gráfico da figura 1.1 podemos perceber que uma tecnologia tem um ciclo de 2 a 3 anos. Achamos conveniente mostrar estes ciclos tecnológicos, mas não entraremos em detalhes de cada tecnologia empregada ultimamente, como: silício tensionado por germânio, tecnologia SOI, etc.

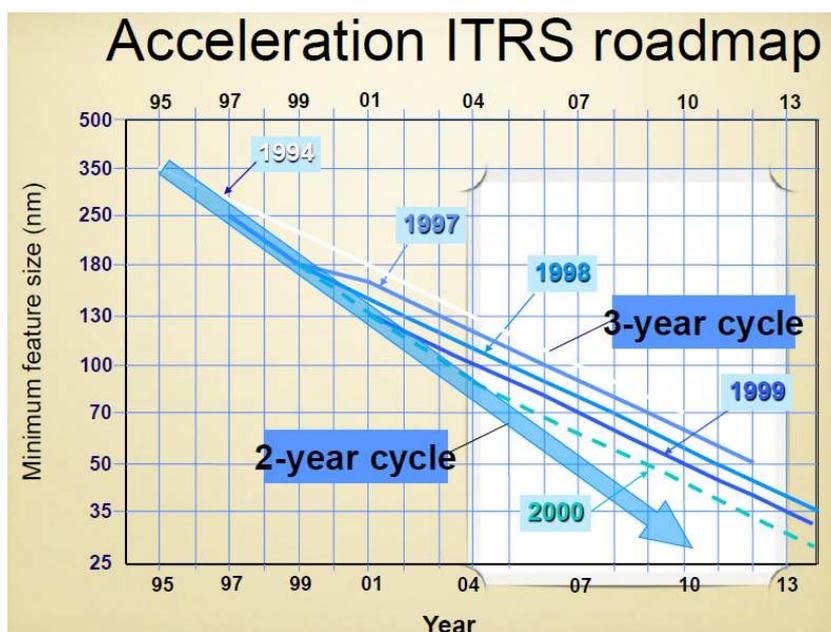


Figura 1.1: Tendência de miniaturização da microeletrônica mostrada desde 1995. Adptado de [3].

A seguir, mostramos na figura 1.2 algumas das tecnologias de transistores MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) que é o elemento chave no funcionamento dos circuitos integrados modernos. Como mostra a figura, a ênfase se dá no comprimento do canal desses dispositivos, que é a parte ativa, responsável por permitir, ou não, a passagem de corrente através do dispositivo. A figura 1.2 se propõe a ilustrar algumas das diferentes tecnologias associadas atualmente para a diminuição do canal do transistor, como aumentar a mobilidade dos portadores na região do canal, tencionando a rede cristalina do silício com germânio (Ge) - imagem do meio da figura 1.2 - ou usando outros substratos com o SOI (*Silicon on Insulator*) - última imagem da figura 1.2.

Ainda em relação ao mercado da microeletrônica, a figura 1.3 mostra o total de faturamento de cada setor da indústria de microeletrônica, de acordo com o WSTS (*World Semiconductor Trade Statistics*). Podemos observar que o mercado de memórias tem grande contribuição no setor de circuitos integrados.

Dentro desse gigantesco mercado mundial de memórias, os dispositivos FLASH têm ganhado cada vez maior destaque. Com célula base constituída por apenas um único transistor, este tipo de memória apresenta como principais vantagens a não-volatilidade, reduzido custo (diretamente associado à alta densidade de dispositivos no chip) e baixo tempo característico de leitura. A não-

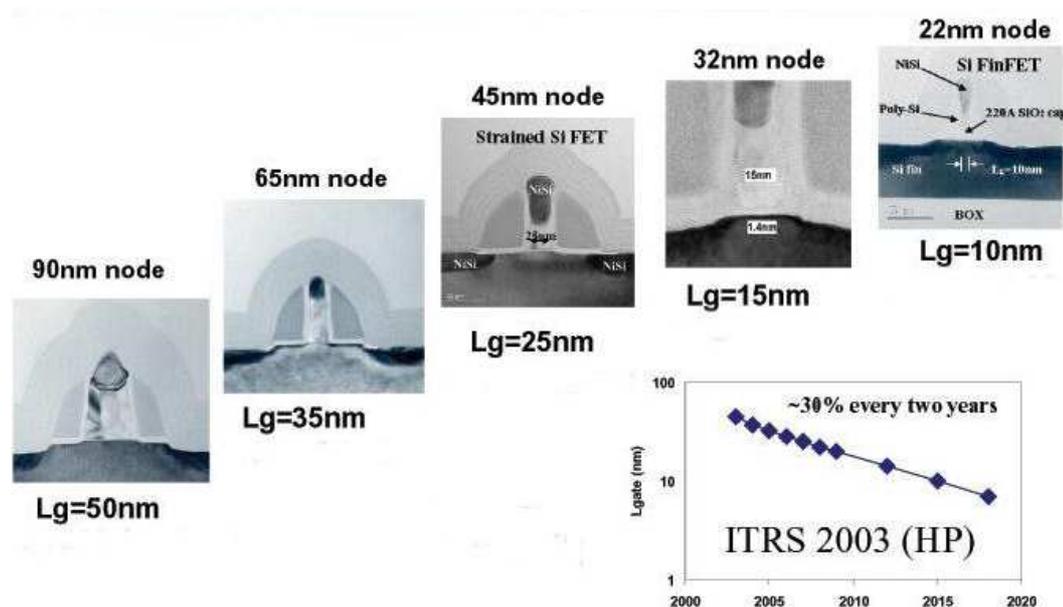


Figura 1.2: Tecnologias até 2005 (90 a 65 nm) e atuais (45,32 e 22 nm).

volatilidade torna as memórias FLASH compatíveis com uma série de aplicações onde as tradicionais DRAMs e SRAMs (que são respectivamente mais baratas e rápidas) não podem ser utilizadas. Entre estas aplicações destacam-se produtos eletrônicos portáteis como *smart phones*, *tablets*, *mp3 players*, etc. A crescente demanda por tais produtos, que já consome cerca de 30% das memórias FLASH do tipo NAND fabricadas [5], tem garantido uma recuperação significativa e sustentada do mercado de memórias FLASH após a crise econômica de 2008. Em 2010, este mercado teve rendimento superior a 18 bilhões de dólares [6, 7].

Acredita-se que essa tendência de crescimento seja mantida pelos próximos anos impulsionada não apenas pelos eletrônicos portáteis como também pela substituição significativa de memória ferromagnética pelos *Solid Disk Drivers* com memórias FLASH.

Sendo assim, a evolução das tecnologias na indústria de microeletrônica mostra claramente a necessidade da pesquisa em diferentes materiais visando suprir limites físicos atingidos pelas tecnologias atuais, a partir de novas abordagens, desde o uso de materiais com propriedades peculiares até novos métodos de integração e arquitetura de dispositivos. A rápida evolução das tecnologias empregadas pela indústria de semicondutores e as barreiras tecnológicas advindas de tal evolução têm favorecido a crescente demanda por pesquisa em novos materiais aplicados a micro/nanodispositivos. O nitreto de silício, por exemplo, é um material que apresenta inúmeras características interessantes

## WSTS Forecast Summary

Spring 2012	Amounts in US\$M				Year on Year Growth in %			
	2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014
Americas	55,197	56,961	60,591	62,854	2.8	3.2	6.4	3.7
Europe	37,391	36,070	38,432	40,292	-1.7	-3.5	6.5	4.8
Japan	42,903	43,614	46,339	48,171	-7.9	1.7	6.2	4.0
Asia Pacific	164,030	164,214	177,062	185,187	2.5	0.1	7.8	4.6
<b>Total World - \$M</b>	<b>299,521</b>	<b>300,859</b>	<b>322,424</b>	<b>336,505</b>	<b>0.4</b>	<b>0.4</b>	<b>7.2</b>	<b>4.4</b>
Discrete Semiconductors	21,387	20,539	22,358	23,775	8.0	-4.0	8.9	6.3
Optoelectronics	23,092	26,224	28,832	31,020	6.4	13.6	9.9	7.6
Sensors	7,970	8,171	8,732	9,313	15.5	2.5	6.9	6.6
Integrated Circuits	247,073	245,924	262,502	272,397	-1.1	-0.5	6.7	3.8
Analog	42,338	42,602	46,134	49,007	0.1	0.6	8.3	6.2
Micro	65,204	64,096	67,774	70,821	7.5	-1.7	5.7	4.5
Logic	78,782	80,366	86,880	90,099	1.8	2.0	8.1	3.7
Memory	60,749	58,861	61,714	62,470	-12.7	-3.1	4.8	1.2
<b>Total Products - \$M</b>	<b>299,521</b>	<b>300,859</b>	<b>322,424</b>	<b>336,505</b>	<b>0.4</b>	<b>0.4</b>	<b>7.2</b>	<b>4.4</b>

Figura 1.3: Adptado de [4].

para a integração em dispositivos, podendo ser aplicado desde barreira de difusão até como principal camada para aprisionamento de cargas em memórias não-voláteis, tema deste trabalho.

## 1.2 Objetivos

Neste trabalho, desenvolveremos e otimizaremos filmes de nitreto de silício depositados por *sputtering* reativo para a construção de um dispositivo de memória não-volátil baseado no efeito de aprisionamento de cargas por defeitos (*charge trapping*).

## 1.3 Organização do Texto

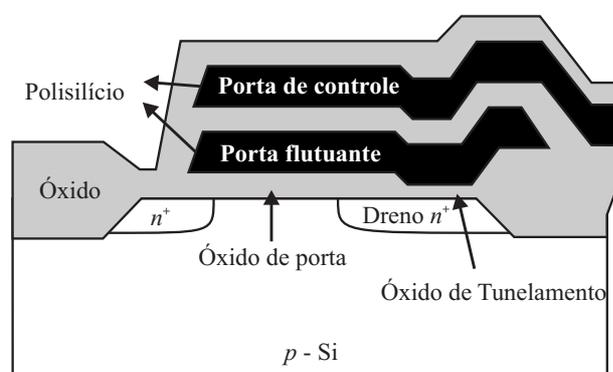
No capítulo que segue, apresentaremos os principais conceitos acerca da física de memória não-volátil do tipo *charge trapping*, que será o tipo de memória desenvolvida nesse trabalho. No capítulo 3, apresentaremos as técnicas e procedimentos usados para a preparação das amostras. Nos dois capítulos que seguem (4 e 5), serão apresentados os resultados dos filmes de nitreto de silício que foram estudados e os resultados das memórias desenvolvidas, respectivamente. Por fim, o capítulo 6 traz uma conclusão dos resultados obtidos e algumas perspectivas.

## Capítulo 2

# Memória de Aprisionamento de Carga (*Charge Trapping Memory*)

### 2.1 Uma Breve Revisão Bibliográfica

Apesar do positivo quadro econômico descrito no capítulo anterior, os dispositivos de memória FLASH atuais enfrentam uma séria dificuldade tecnológica: a estrutura básica desses dispositivos, também conhecida como estrutura de porta flutuante, apresenta uma limitação que comprometerá sua produção já em um futuro próximo. Em tais dispositivos (figura 2.1), é utilizada uma sequência de camadas do tipo silício/dióxido de silício (o óxido de tunelamento ou barreira de tunelamento) /silício poli-cristalino flutuante (onde a carga fica aprisionada)/dióxido de silício/silício poli-cristalino. Para



**Figura 2.1:** Ilustração de um transistor de porta flutuante que emprega a estrutura Si/SiO<sub>2</sub> de tunelamento/poli-Si para armazenamento de carga.

que se obtenha uma retenção adequada - mantendo a carga aprisionada por ao menos 10 anos - combinada a condições favoráveis às etapas de escrita e de limpeza de dados, que utilizam valores de tensão cada vez mais baixos e pulsos mais curtos, a espessura da camada do óxido de tunelamento é considerada o ponto mais crítico. Para óxidos mais espessos, a retenção é beneficiada, mas em detrimento das condições de gravação e limpeza de dados. Para óxidos mais finos, a retenção é diminuída.

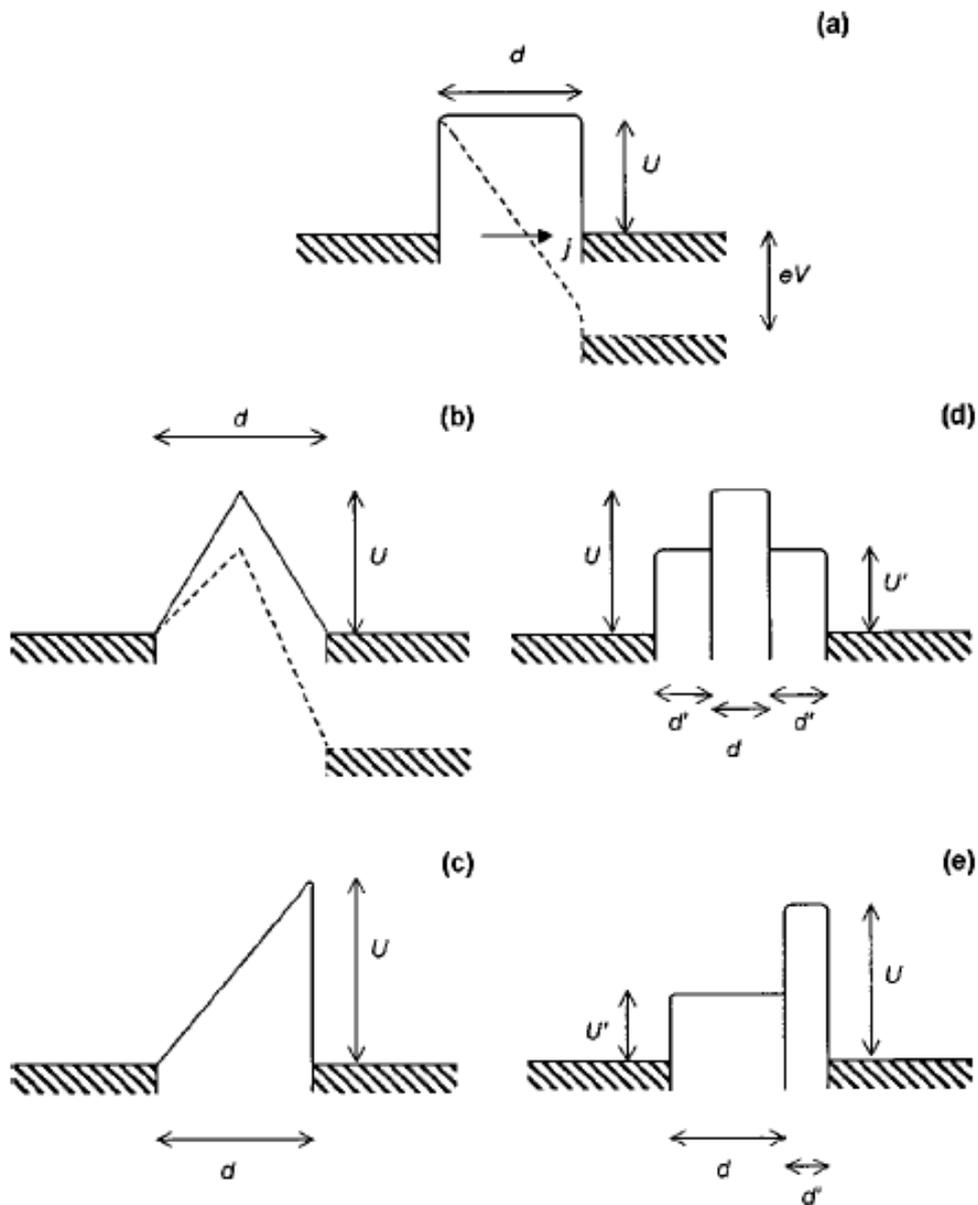
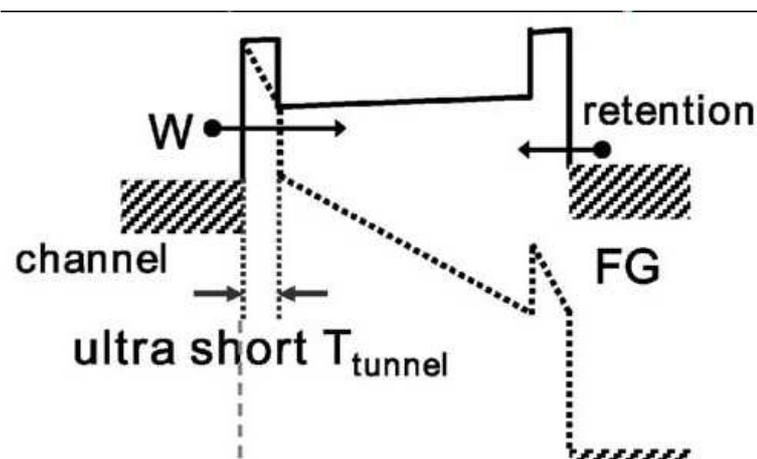


Figura 2.2: Diagrama de bandas de várias barreiras de tunelamento: (a) típica barreira uniforme; (b) e (d) *crested barrier* simétrica idealizada; (c) e (e) barreira assimétrica idealizada. As linhas pontilhadas indicam a modificação da barreira quando uma tensão  $V$  é aplicada no dispositivo. Figura adaptada de [8].

Mostrou-se que o limite inferior para a espessura do óxido de tunelamento fica em torno de 6 a 8 nm para estruturas de porta flutuante [9]. Algumas modificações no dispositivo foram propostas para melhorar as características de gravação e limpeza de dados sem diminuir a espessura efetiva da barreira de tunelamento, como o uso de barreiras com formatos diferentes para aumentar a sensibilidade da transparência com o campo elétrico aplicado (engenharia de barreira de tunelamento) [10, 11]. Entre as novas barreiras propostas, destacam-se duas abordagens: *crested barrier* [8] (figura 2.2b), onde se busca uma barreira tipo triangular, usando uma sequência barreira baixa/barreira alta/barreira baixa (como nitreto de silício/dióxido de silício/nitreto de silício); e VARIOT [12] (figura 2.3), onde se busca uma barreira em “V”, usando a sequência oposta: barreira alta/barreira baixa/barreira alta (como em uma estrutura ONO - óxido/nitreto/óxido).



**Figura 2.3:** Engenharia de bandas de energia do tipo VARIOT. Figura adaptada de [12].

Nenhuma destas melhorias, no entanto, será suficiente para atender às crescentes demandas por baixa potência. Uma diminuição mais drástica na espessura da barreira de tunelamento será necessária já em um futuro próximo, e, por este motivo, o ITRS [13] prevê a completa substituição em escala de fabricação de estruturas de porta flutuante até o ano de 2015.

Para tornar possível a redução da espessura do óxido de tunelamento, diferentes novas formas de memórias FLASH vêm sendo propostas e estudadas [14]. Entre elas, destacam-se as memórias de aprisionamento de carga em camada(s) de nitreto de silício: NROM [15] e SONOS (silício policristalino/dióxido de silício/nitreto de silício/dióxido de silício/silício mono-cristalino) [16] (figura 2.4). Estas estruturas permitem a redução das dimensões características do dispositivo, possuem bom

desempenho e utilizam passos tecnológicos estabelecidos. A carga é aprisionada em defeitos na camada de nitreto associados a níveis profundos. Como a probabilidade de comunicação elétrica entre estes defeitos é reduzida, um caminho de fuga localizado - um defeito no óxido de tunelamento, por exemplo - afeta apenas um número reduzido de defeitos próximos, não comprometendo o funcionamento do dispositivo como um todo. Assim, a utilização de óxidos de tunelamento mais finos se torna viável. O ITRS [13] aponta um futuro promissor para memórias FLASH com aprisionamento de cargas utilizando nitreto. Inclusive, memórias FLASH SONOS com arquitetura do tipo NOR - que utilizam portadores quentes para gravar e/ou apagar, o que alivia um pouco os requisitos de espessura para o óxido de tunelamento - já são produzidas e comercializadas atualmente [17, 18]. No entanto, para uso em arquiteturas do tipo NAND (que utilizam exclusivamente processos de tunelamento para gravar/apagar e, conseqüentemente, necessitam de um óxido de tunelamento mais fino), estruturas simples de aprisionamento de carga em camadas de nitreto ainda apresentam problemas para conciliar retenção e facilidade de gravação/limpeza de dados.

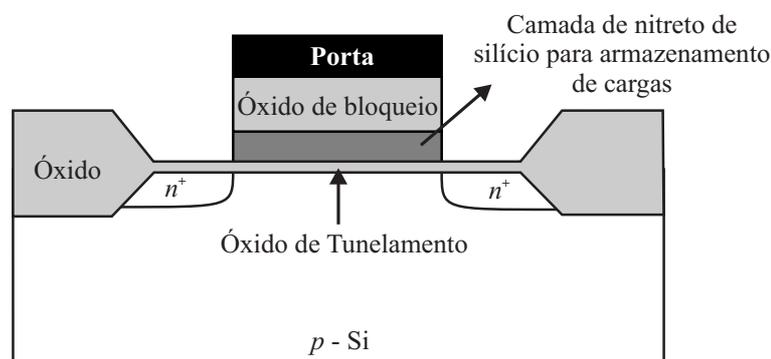


Figura 2.4: Ilustração de um transistor SONOS.

Engenharia de barreira de tunelamento também foi utilizada com sucesso em estruturas com aprisionamento de carga em nitreto: uma abordagem do tipo VARIOT com barreira ONO na estrutura BE-SONOS [19] permitiu significativas melhorias nos processos de escrita e, principalmente, limpeza de dados (aproveitando-se do processo de tunelamento de lacunas a partir da banda de valência do substrato de silício) em dispositivos SONOS. O emprego de óxido de alumínio no dielétrico superior (o chamado dielétrico de bloqueio) e de camadas de metal na porta também foi estudado: as estruturas SANOS [20] - silício poli-cristalino/óxido de alumínio/nitreto de silício/dióxido de silício/silício mono-cristalino - e MANOS [21] - metal/óxido de alumínio/nitreto de silício/dióxido de

silício/silício mono-cristalino - foram propostas para modificar a distribuição de campo elétrico, diminuir a corrente de fuga na porta e introduzir novos centros de captura de carga (níveis na interface nitreto/óxido de alumínio). Mesmo para dispositivos com estes avanços, a utilização de estruturas com aprisionamento de carga em nitreto para memórias FLASH com arquitetura NAND ainda depende de novas pesquisas.

## **2.2 Estrutura MIS**

Antes de iniciarmos a discutir a física da memória de *charge trapping*, necessitamos introduzir alguns conceitos sobre estruturas metal/isolante/semicondutor (MIS) e sobre diagrama de bandas de energia. Usaremos as duas subseções que seguem para esse fim.

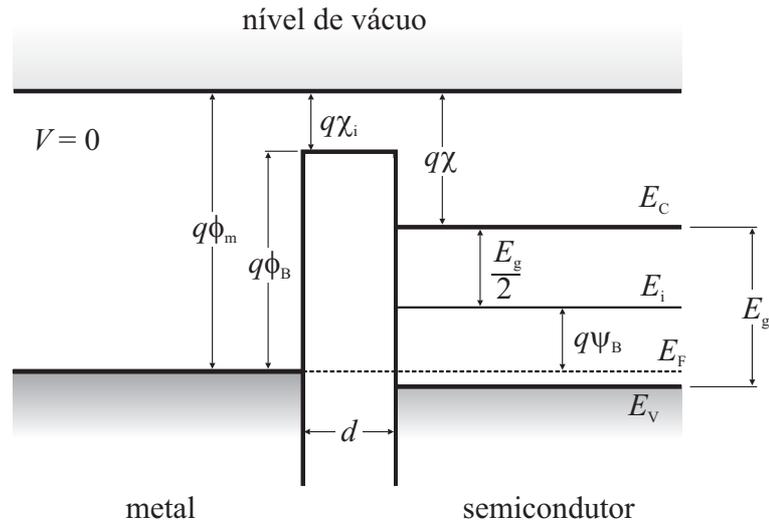
Além disso, vale ressaltar que durante as próximas 2 subseções iremos, diversas vezes, nos referir especificamente a um tipo de estrutura MIS: o capacitor MOS (metal - óxido de silício - silício semicondutor). Todos os conceitos apresentados para esse tipo de estrutura são aplicáveis numa estrutura do tipo MIS e do tipo metal - isolante 1 - isolante 2 - ... - isolante  $n$  - semicondutor.

### **2.2.1 Estrutura MIS e diagrama de bandas de energia**

As propriedades elétricas dos dispositivos semicondutores e circuitos integrados estão intimamente relacionadas à confiabilidade e à estabilidade dos mesmos. O estudo dessas propriedades através de estruturas MIS é de extrema importância para a compreensão do funcionamento desses dispositivos.

Dentre os motivos que tornam tão importante o estudo dessa estrutura no âmbito da física básica e da tecnologia está a compreensão das propriedades do semicondutor e do dielétrico, bem como dos efeitos dos processos de fabricação sobre essa estrutura.

Esta parte do trabalho tem por objetivo abordar os conceitos básicos envolvidos no estudo deste tipo de estrutura. Tais conceitos são necessários para entender os procedimentos ligados à caracterização elétrica pertinentes a esse trabalho.



**Figura 2.5: Diagrama de energia para uma estrutura MOS ideal em  $V = 0$  (condição de banda plana) para semicondutor tipo-p.**

O conceito de diagrama de bandas de energia é consolidado no estudo de estruturas semicondutoras. Os elétrons são férmions por obedecerem à estatística de Fermi-Dirac, o que nos permite definir o nível de energia de Fermi  $E_F$ , que é o nível de energia na qual existe a probabilidade de 50% de ocupação. A figura 2.5 ilustra o diagrama de energia para uma estrutura MOS ideal. A condição de banda plana, em que o campo elétrico é nulo no semicondutor, implica na igualdade entre os níveis de Fermi para o metal e o semicondutor.  $\phi_m$  é a função trabalho do metal,  $\chi$  é a afinidade eletrônica do semicondutor,  $\chi_i$  a afinidade eletrônica do isolante,  $E_g$  é a energia da banda proibida (ou gap) do semicondutor,  $\phi_B$  é a barreira de potencial entre o metal e o óxido,  $d$  é a espessura do material dielétrico e  $\Psi_B$  é a diferença de potencial entre o nível  $E_i$  e o nível de Fermi. O nível  $E_i$  é o nível de Fermi no semicondutor intrínseco e  $E_C$  e  $E_V$  são as energias no fundo da banda de condução e no topo da banda de valência, respectivamente.

Uma estrutura MOS ideal satisfaz as seguintes afirmações [42]:

- a diferença de função trabalho entre o metal e o semicondutor,  $\phi_{ms}$ , é igual a zero:

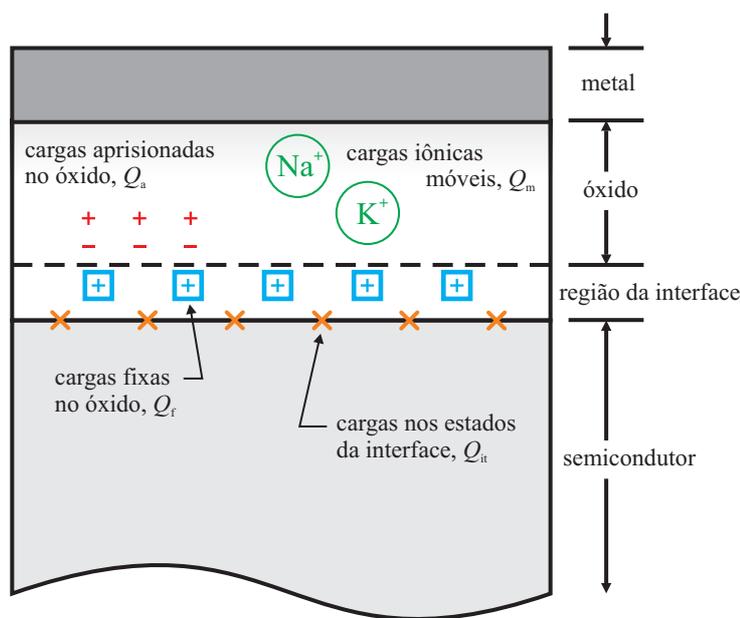
$$\phi_{ms} \equiv \phi_m - \left( \chi + \frac{E_g}{2q} + \Psi_B \right) = 0, \quad (2.1)$$

onde  $q$  é a carga elétrica elementar;

- as únicas cargas presentes na estrutura sob qualquer tensão aplicada estão no metal e no semi-

condutor; não há cargas no isolante;

- não há transporte de portadores de carga através do óxido sob tensão DC aplicada, ou seja, o óxido funciona como um isolante perfeito.



**Figura 2.6:** Cargas presentes em uma estrutura metal/óxido/semicondutor real.

Um capacitor MOS real, por sua vez, pode apresentar  $\phi_{ms} \neq 0$  e cargas presentes no óxido e na interface dielétrico/semicondutor [43]. Essas cargas estão representadas na figura 2.6, e estão classificadas de acordo com sua natureza:

1. cargas nos estados da interface dielétrico/semicondutor, dentro da banda proibida do semicondutor,  $Q_{it}$  (“it” de *interface traps*, ou armadilhas da interface), dadas em  $cm^{-2}$ ;
2. cargas fixas no óxido,  $Q_f$ , que estão normalmente localizadas próximas ou na interface e são imóveis sob um campo elétrico aplicado;
3. cargas aprisionadas no óxido,  $Q_a$ , que estão distribuídas dentro da camada de óxido podendo ser geradas durante o funcionamento do dispositivo;
4. cargas iônicas móveis,  $Q_m$ , como íons de sódio, que podem se mover sob tensão aplicada entre o metal e o substrato.

A definição de densidade de estados da interface,  $D_{it}$ , surge da relação:

$$Q_{it} = \int_{E_V}^{E_C} D_{it} dE \quad (2.2)$$

e é dada em  $eV^{-1} \cdot cm^{-2}$ .

Por fim, nessa subseção definimos os conceitos básicos em relação a uma estrutura MOS e as principais diferenças entre as estruturas MOS ideal e real. A seguir, teremos uma visão geral de como a estrutura se comporta sob tensões DC e AC aplicadas e que tipo de informação podemos obter a partir deste comportamento.

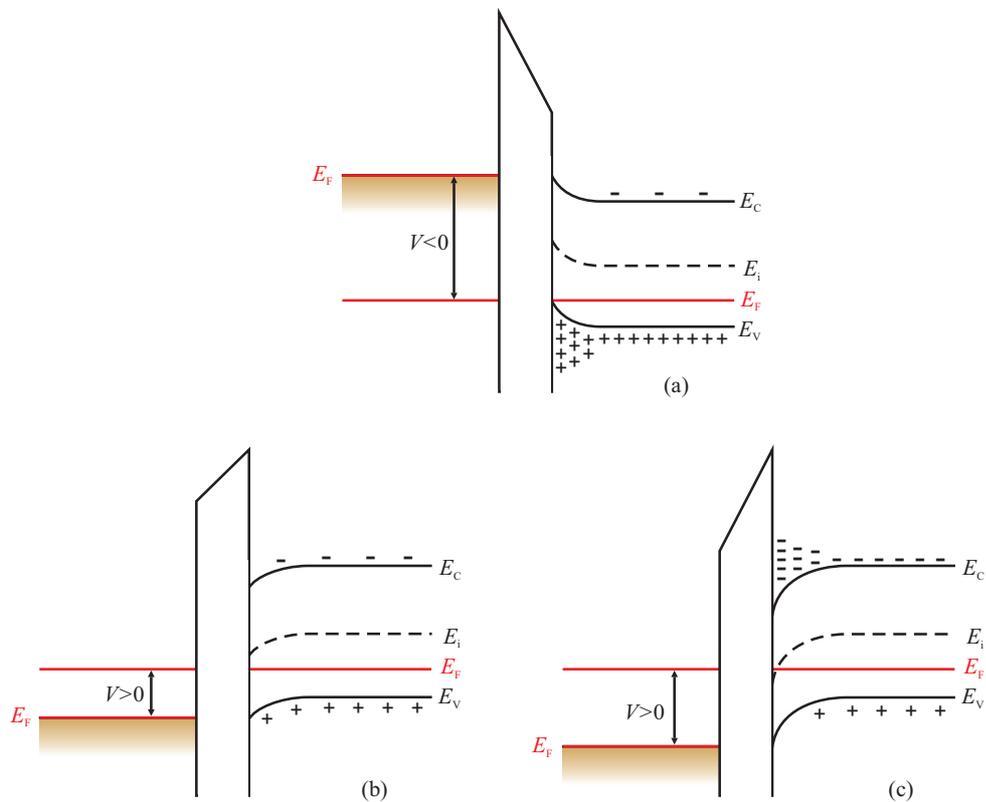
### 2.2.2 Capacitor MIS ideal

Por fins didáticos, iniciaremos apresentando o comportamento de um capacitor MOS ideal para, então, descrever as características e a teoria física que descreve o capacitor MOS real, que será tratada na próxima seção.

Quando um capacitor MOS ideal tipo-p é polarizado, qualitativamente três situações podem ocorrer próximo à superfície do semicondutor, conforme representado na figura 2.7. Quando uma tensão negativa ( $V < 0$ ) é aplicada no metal, o topo da banda de valência é curvado para cima e se aproxima do nível de Fermi (figura 2.7(a)). No capacitor MOS ideal, nenhuma corrente flui através da estrutura, e o nível de Fermi permanece uniforme no semicondutor. Pelo fato dos portadores majoritários serem atraídos pelo campo elétrico e se acumularem perto da interface óxido/semicondutor, esse estado do capacitor é chamado “acumulação”.

Quando uma pequena tensão positiva ( $V > 0$ ) é aplicada, as bandas são curvadas para baixo e os portadores majoritários são expulsos (figura 2.7(b)). Esse estado é chamado de “depleção”. Aqui, a quantidade de carga necessária para compensar a carga no metal é provida pela carga fixa no semicondutor, nesse caso, os aceitadores.

Aplicando-se uma tensão positiva maior, a curvatura das bandas se torna ainda maior, de modo que o nível  $E_i$  na interface cruza o nível de Fermi  $E_F$  (2.7(c)). A partir deste ponto, o número de portadores minoritários (elétrons) na interface óxido/semicondutor supera o número de portadores



**Figura 2.7:** Diagramas de bandas de energia de uma estrutura MOS ideal tipo-p quando  $V \neq 0$  para os casos de (a) acumulação, (b) depleção e (c) inversão.

majoritários (lacunas). A condutividade na interface, então, é invertida de tipo-p para tipo-n e chamamos este estado de “inversão”. A partir desse ponto, praticamente toda a carga adicional na porta é compensada pela camada de inversão, limitando a extensão da região de depleção.

A fim de descrever as características da estrutura MOS ideal, vamos derivar as relações entre o potencial de superfície, a carga espacial e o campo elétrico. A figura 2.8 mostra um diagrama de bandas mais detalhado da superfície de um semicondutor tipo-p. O potencial  $\psi$  é definido como zero no corpo do semicondutor e é medido em relação ao nível  $E_i$ . Na interface do semicondutor com o óxido,  $\psi = \psi_s$ , sendo  $\psi_s$  o potencial de superfície. As concentrações de elétrons e lacunas como funções de  $\Psi$  são dadas por:

$$n_p = n_{p0} \exp\left(\frac{q\Psi}{k_B T}\right) = n_{p0} \exp(\beta\Psi) \quad (2.3)$$

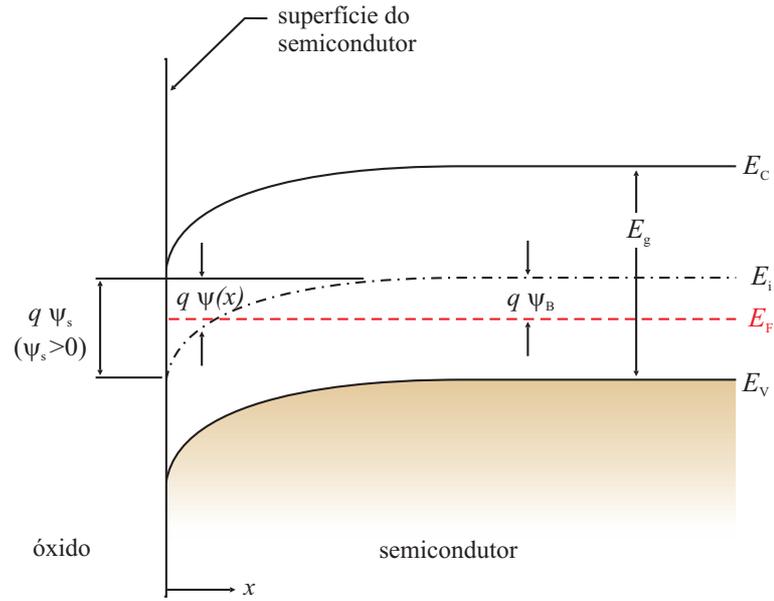


Figura 2.8: Diagramas de bandas de energia na superfície de um semicondutor tipo-p.

e

$$p_p = p_{p0} \exp\left(-\frac{q\Psi}{k_B T}\right) = p_{p0} \exp(-\beta\Psi), \quad (2.4)$$

onde  $\Psi$  é positivo quando a banda é curvada para baixo,  $n_{p0}$  e  $p_{p0}$  são as densidades dos elétrons e das lacunas no equilíbrio, respectivamente, no corpo do semicondutor;  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  é a constante de Boltzmann e  $\beta \equiv q/k_B T$ . Na superfície, temos:

$$n_s = n_{p0} \exp(\beta\Psi_s) \quad (2.5)$$

e

$$p_s = p_{p0} \exp(-\beta\Psi_s). \quad (2.6)$$

Os seguintes intervalos ou regiões do potencial de superfície podem ser definidos:

- $\Psi_s < 0$ : acumulação de lacunas (bandas curvadas para cima);
- $\Psi_s = 0$ : condição de banda plana;

- $\psi_B > \psi_s > 0$ : depleção de lacunas (bandas curvadas para baixo);
- $\psi_s = \psi_B$ : condição de concentração intrínseca ( $n_s = p_s = n_i$ );
- $2\psi_B > \psi_s > \psi_B$ : inversão fraca (formação da camada de elétrons, bandas curvadas para baixo);
- $\psi_s \approx 2\psi_B$ : inversão forte ( $n_s = p_{p0}$ ).

O potencial  $\Psi$  como função da distância pode ser obtido através da equação de Poisson em uma dimensão:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_s \epsilon_0}, \quad (2.7)$$

onde  $\epsilon_s$  é a constante dielétrica relativa do semiconductor (adimensional),  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo em  $F \cdot cm^{-1}$  e  $\rho(x)$  é a densidade total de carga espacial, em  $cm^{-3}$ , dada por:

$$\rho(x) = q(N_D^+ - N_A^- + p_p - n_p), \quad (2.8)$$

onde  $N_D^+$  e  $N_A^-$  são as densidades dos doadores e aceitadores ionizados, respectivamente. No *bulk* do semiconductor, longe da superfície, a neutralidade de carga deve existir, o que implica em  $\rho(x) = 0$  e  $\psi = 0$ , o que nos dá:

$$N_D^+ - N_A^- = n_{p0} - p_{p0}. \quad (2.9)$$

Em geral, para qualquer valor de  $\psi$ , obtemos, com as equações 2.3 e 2.4:

$$p_p - n_p = p_{p0} \exp(-\beta\psi) - n_{p0} \exp(\beta\psi). \quad (2.10)$$

Com isso, a equação de Poisson resultante a ser resolvida é

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = -\frac{q}{\epsilon_s \epsilon_0} \{ p_{p0} [\exp(-\beta\psi) - 1] - n_{p0} [\exp(\beta\psi) - 1] \}, \quad (2.11)$$

cuja integração do corpo do semiconductor à superfície [44],

$$\int_0^{\partial\psi/\partial x} \left( \frac{\partial\psi'}{\partial x} \right) d \left( \frac{\partial\psi'}{\partial x} \right) = -\frac{q}{\epsilon_s \epsilon_0} \int_0^{\psi} \{ p_{p0} [\exp(-\beta\psi') - 1] - n_{p0} [\exp(\beta\psi') - 1] \} d\psi', \quad (2.12)$$

fornece a relação entre o campo elétrico ( $\mathcal{E} \equiv -\partial\psi/\partial x$ ) e o potencial  $\psi$ :

$$\mathcal{E}^2 = \left( \frac{2k_B T}{q} \right)^2 \left( \frac{q p_{p0} \beta}{2\epsilon_s \epsilon_0} \right) \left\{ [\exp(-\beta\psi) + \beta\psi - 1] + \frac{n_{p0}}{p_{p0}} [\exp(\beta\psi) - \beta\psi - 1] \right\}. \quad (2.13)$$

Cabe aqui, definir as seguintes abreviações:

$$L_D = \sqrt{\frac{2k_B T \epsilon_s \epsilon_0}{p_{p0} q^2}} = \sqrt{\frac{2\epsilon_s \epsilon_0}{q p_{p0} \beta}} \quad (2.14)$$

e

$$F \left( \beta\psi, \frac{n_{p0}}{p_{p0}} \right) \equiv \left\{ [\exp(-\beta\psi) + \beta\psi - 1] + \frac{n_{p0}}{p_{p0}} [\exp(\beta\psi) - \beta\psi - 1] \right\}^{1/2} \geq 0, \quad (2.15)$$

onde  $L_D$  é chamado de comprimento de Debye para lacunas. Assim, o campo elétrico fica:

$$\mathcal{E} = -\frac{\partial\psi}{\partial x} = \pm \frac{k_B T \sqrt{2}}{q L_D} F \left( \beta\psi, \frac{n_{p0}}{p_{p0}} \right), \quad (2.16)$$

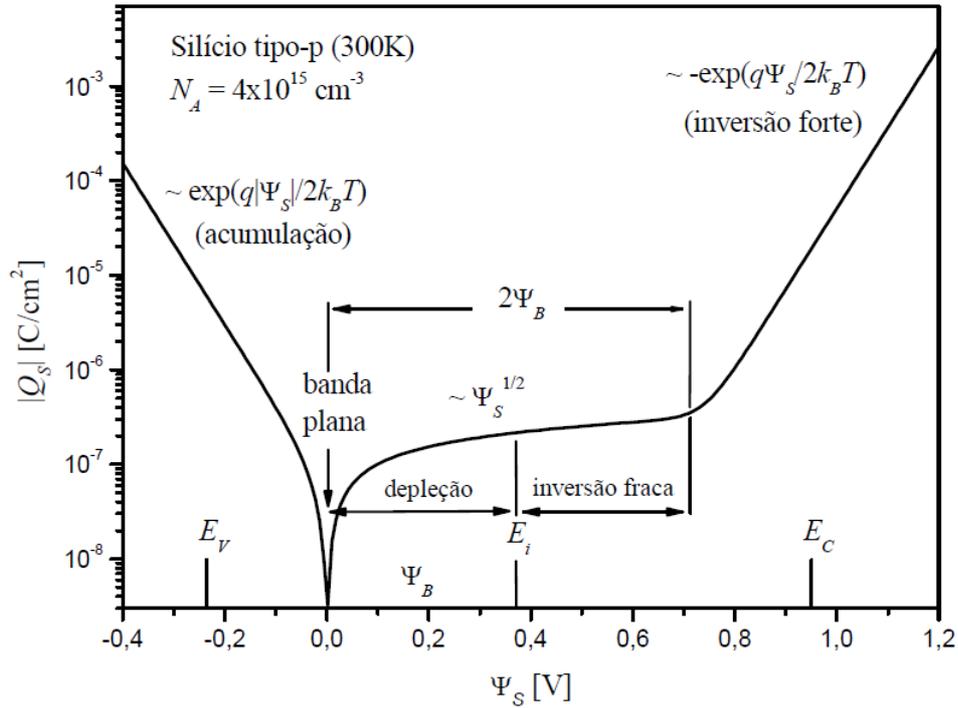
com sinal positivo para  $\psi > 0$  e negativo para  $\psi < 0$ . A fim de determinar o campo elétrico na superfície do semiconductor, fazemos  $\psi = \psi_s$ :

$$\mathcal{E}_s = \pm \frac{k_B T \sqrt{2}}{q L_D} F \left( \beta\psi_s, \frac{n_{p0}}{p_{p0}} \right). \quad (2.17)$$

Pela lei de Gauss, a carga espacial por unidade de área necessária para produzir esse campo é

$$Q_s = -\epsilon_s \epsilon_0 \mathcal{E}_s = \mp \frac{k_B T \epsilon_s \epsilon_0 \sqrt{2}}{q L_D} F \left( \beta\psi_s, \frac{n_{p0}}{p_{p0}} \right). \quad (2.18)$$

O comportamento típico da densidade de carga espacial  $Q_s$  em função do potencial de superfície  $\psi_s$  é representado na figura 2.9 para o silício. A função  $F$  é dominada pelo primeiro termo na equação



**Figura 2.9:** Variação da densidade de carga espacial no semiconductor em função do potencial de superfície  $\psi_s$  para silício tipo-p com  $N_A = 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

2.15, ou seja,  $Q_s \propto \exp(\beta|\psi_s|/2)$ . Para  $\psi_s = 0$ , temos a condição de banda plana e  $Q_s = 0$ . Para  $\psi_B > \psi_s > 0$ ,  $Q_s$  é negativa, e temos a condição de depleção. A partir desse ponto, a função  $F$  passa a ser governada pelo segundo termo,  $Q_s \propto \sqrt{\psi_s}$ . Para  $\psi_s \gg \psi_B$ , temos a inversão com  $F$  dominada pelo quarto termo,  $Q_s \propto -\exp(\beta\psi_s/2)$ . É importante observar que a inversão forte começa no valor de potencial de superfície dado por:

$$\psi_s(\text{inv}) \approx 2\psi_B = \frac{2k_B T}{q} \ln \left( \frac{N_A}{n_i} \right). \quad (2.19)$$

A capacitância da camada de depleção, em  $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ , na superfície do semiconductor é dada por:

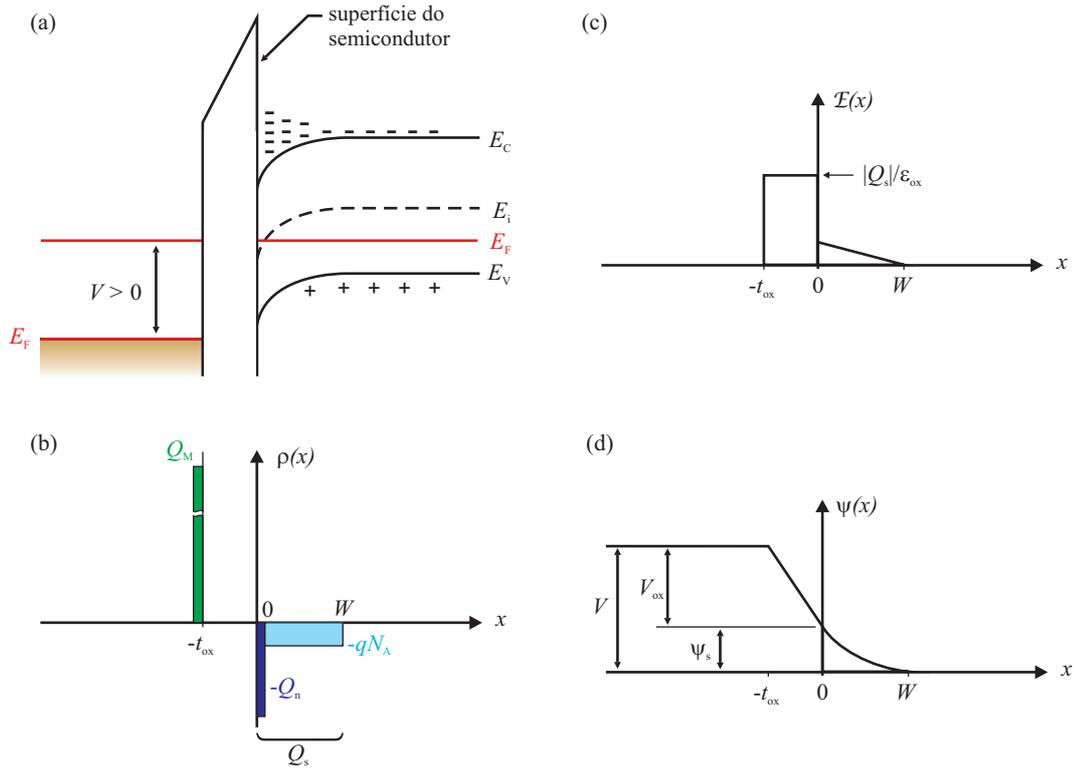
$$C_D \equiv \frac{\partial Q_s}{\partial \psi_s} = \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{L_D} \frac{\left\{ 1 - \exp(-\beta\psi_s) + \left( \frac{n_{p0}}{p_{p0}} \right) [\exp(\beta\psi_s) - 1] \right\}}{F \left( \beta\psi_s, \frac{n_{p0}}{p_{p0}} \right)}. \quad (2.20)$$

Na condição de banda plana, onde  $\psi_s = 0$ ,  $C_D$  pode ser obtida pela expansão dos termos de depen-

dência exponencial em séries de potência para obtermos:

$$C_D(\text{bandaplana}) = \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{L_D} \quad (2.21)$$

A figura 2.10(a) mostra o diagrama de bandas de energia de uma estrutura MOS ideal em inversão. A



**Figura 2.10: (a) Diagrama de bandas da estrutura MOS tipo-p ideal. (b) Distribuição espacial de cargas na inversão. (c) Distribuição do campo elétrico. (d) Distribuição do potencial.**

distribuição de carga é representada na figura 2.10(b). Para que haja neutralidade de carga no sistema, é necessário que

$$Q_M = Q_n + qN_A W = -Q_s, \quad (2.22)$$

onde  $Q_M$  é a densidade de carga no metal,  $Q_n$  é o número de elétrons por unidade de área na região de inversão,  $qN_A W$  é o número de aceitadores por unidade de área na região de carga espacial com largura  $W$  e  $Q_s$  é a densidade total de cargas no semiconductor. O potencial e o campo elétrico obtidos pela integração da equação de Poisson são mostrados na figura 2.10(c) e 2.10(d), respectivamente.

A tensão aplicada irá aparecer parte através do óxido e parte através do semicondutor. Assim,

$$V = V_{\text{ox}} + \psi_s, \quad (2.23)$$

onde  $V_{\text{ox}}$  é o potencial através do óxido e é dado (figura 2.10(c)) por

$$V_{\text{ox}} = \mathcal{E}_{\text{ox}} d = \frac{|Q_s| d}{\epsilon_{\text{ox}} \epsilon_0} \left( \equiv \frac{|Q_s|}{C_{\text{ox}}} \right), \quad (2.24)$$

sendo  $\epsilon_{\text{ox}}$  a constante dielétrica relativa do óxido. A capacitância total  $C$  do sistema é uma associação em série entre a capacitância  $C_{\text{ox}}$  do óxido,  $C_{\text{ox}} = \epsilon_{\text{ox}} \epsilon_0 / d$ , e a capacitância da camada de depleção do semicondutor,  $C_D$ :

$$C = \frac{C_{\text{ox}} C_D}{C_{\text{ox}} + C_D}. \quad (2.25)$$

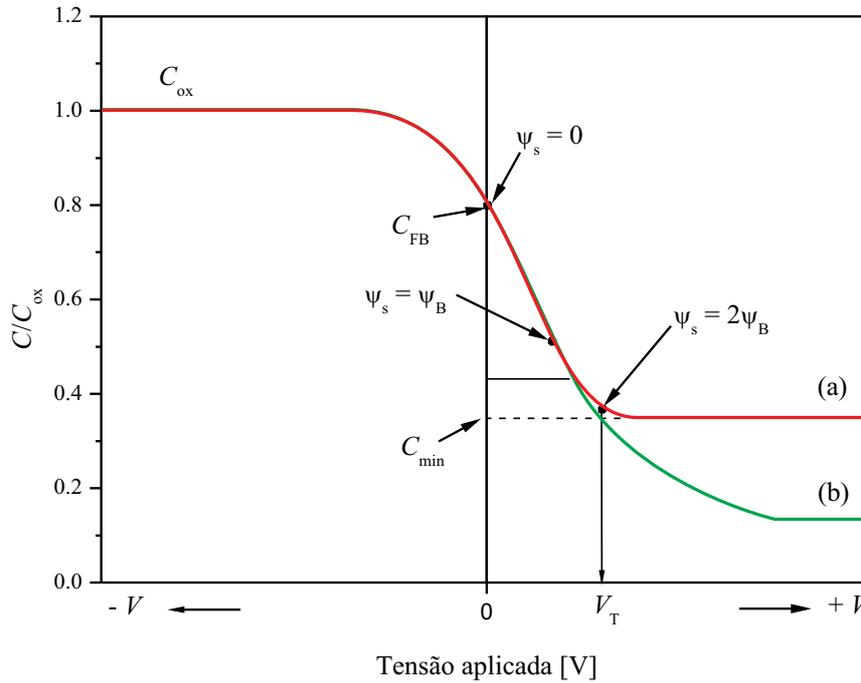
Para uma dada espessura de óxido  $d$ , o valor de  $C_D$  é constante e corresponde à capacitância máxima do sistema. A capacitância  $C_D$  na forma dada pela equação (2.20) depende da tensão aplicada. A combinação das equações (2.23), (2.24), e (2.25) fornece a descrição completa da curva  $C \times V$  de um capacitor MOS ideal, como representado na figura 2.11, curva (a).

Um caso particular e de interesse é a capacitância total medida na condição de banda plana,  $C_{\text{FB}}$  (do inglês *flat band*), ou seja, com  $\psi_s = 0$ . Das equações (2.21) e (2.25) temos

$$C_{\text{FB}}(\psi_s = 0) = \frac{\epsilon_{\text{ox}} \epsilon_0}{d + (\epsilon_{\text{ox}} / \epsilon_0) L_D}, \quad (2.26)$$

onde  $L_D$  é dado pela equação (2.14).

Vamos analisar a curva  $C \times V$  da figura 2.11. Começando da esquerda, onde a tensão é negativa, há acumulação de lacunas e uma capacitância diferencial mais alta no semicondutor. Como resultado,  $C \cong C_{\text{ox}}$ . Assim que a tensão negativa é suficientemente reduzida em módulo, forma-se uma região de depleção próxima à interface, a qual atua como um dielétrico em série com o óxido. Com isso, a capacitância total diminui. Como estamos considerando que existe um sinal AC de baixa amplitude e frequência alta aplicado juntamente à tensão DC, os portadores minoritários que formam a camada



**Figura 2.11:** Curvas  $C \times V$  para a estrutura MOS de (a) alta frequência e (b) depleção profunda.

de inversão deixam de responder ao AC por possuírem tempos de geração e recombinação muito maiores que o ciclo da frequência aplicada. Logo, a capacitância medida será a soma em série da camada de depleção, que varia com a tensão DC, mais  $C_{ox}$ . Desse modo, a capacitância medida atinge um mínimo,  $C_{min}$ , como indicado na curva (a) da figura 2.11.

A figura 2.11 ainda mostra os potenciais de superfície correspondentes. Para um sistema MOS ideal, a capacitância de banda plana ocorre em  $V = 0$ , onde  $\psi_s = 0$ . A região de depleção corresponde ao intervalo do potencial de superfície que vai de  $\psi_s = 0$  a  $\psi_s = \psi_B$ , onde se inicia a chamada inversão fraca. O início da inversão forte ocorre para  $\psi_s = 2\psi_B$ . Neste ponto, a largura da camada de depleção atinge seu máximo e é chamada largura máxima da camada de depleção,  $W_m$ , e é dada por

$$W_m \cong \sqrt{\frac{2\epsilon_s \epsilon_0 \psi_s(\text{inv})}{qN_A}} = \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{C_{min}}, \quad (2.27)$$

onde  $\psi_s(\text{inv})$  é definido pela equação (2.19).

A curva de alta frequência pode ser obtida usando-se uma aproximação análoga a uma junção

p-n abrupta. Quando a superfície do semiconductor é depletada, a quantidade de aceitadores ionizados na região de depleção é dada por  $(-qN_A W)$ , onde  $W$  é a largura da camada de depleção. Integrando a equação de Poisson unidimensional, obtemos a distribuição do potencial na região de depleção:

$$\Psi = \Psi_s \left(1 - \frac{x}{W}\right)^2, \quad (2.28)$$

onde o potencial de superfície  $\Psi_s$  é dado por

$$\Psi_s = \frac{qN_A W^2}{2\epsilon_s \epsilon_0}. \quad (2.29)$$

Quando a tensão aplicada aumenta,  $\Psi_s$  e  $W$  aumentam. Como mostra a figura 2.11, a inversão forte começa em  $\Psi_s(\text{inv}) \approx 2\Psi_B$ . Nesse ponto, a largura da camada de depleção atinge um máximo. Quando as bandas estão suficientemente curvadas para baixo, em  $\Psi_s = 2\Psi_B$ , o semiconductor é efetivamente blindado de posteriores penetrações do campo elétrico pela camada de inversão. Até mesmo um pequeno aumento na curvatura (correspondente a um pequeno aumento na largura da depleção) resulta em um grande aumento na densidade de carga dentro da camada de inversão.

A curva (b) da figura 2.11 mostra uma situação de depleção profunda. Isso ocorre quando a carga da camada de inversão,  $Q_n$ , mais a da camada de depleção não é suficiente para compensar a carga no metal,  $Q_M$ . Então, para que a equação (2.22) continue valendo,  $Q_M$  é compensada pelo termo  $qN_A W$ , fazendo com que a largura da região de carga espacial,  $W$ , estenda-se além de  $W_m$ , reduzindo o valor de  $C_{\text{min}}$ . Essa carência de portadores na camada de inversão pode ser causada por uma variação muito rápida na tensão DC aplicada e/ou por um número muito baixo de portadores intrínsecos. Para evitar esse tipo de efeito, usa-se uma variação mais lenta na tensão aplicada e exposição do capacitor a luz de energia da ordem da largura de banda do semiconductor.

A largura máxima da região de depleção da superfície,  $W_m$ , sob condições estacionárias, pode ser obtida das equações (2.28) e (2.29):

$$W_m \cong \sqrt{\frac{2\epsilon_s \epsilon_0 \Psi_s(\text{inv})}{qN_A}} = \sqrt{\frac{4\epsilon_s \epsilon_0 k_B T \ln(N_A/n_i)}{q^2 N_A}}. \quad (2.30)$$

Podemos encontrar a concentração de portadores  $N_A$  no semiconductor resolvendo numericamente a

equação (2.30) em conjunto com

$$W_m = \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{C_D(\psi_s = 2\psi_B)}, \quad (2.31)$$

onde  $C_D(W = W_m)$  é obtida da curva experimental.

A capacitância total correspondente é:

$$C_{\min} \approx \frac{\epsilon_{\text{ox}} \epsilon_0}{d + (\epsilon_{\text{ox}}/\epsilon_s)W_m}. \quad (2.32)$$

Outra quantidade importante é a chamada tensão de limiar (do inglês, *threshold voltage*),  $V_T$ , na qual ocorre a inversão forte. Das equações (2.19) e (2.23) obtemos

$$V_T = \frac{|Q_s|}{C_{\text{ox}}} + 2\psi_B. \quad (2.33)$$

Devido ao fato de no início da inversão forte  $|Q_s| = qN_A W_m$ , a tensão de limiar pode ser obtida da equação (2.22):

$$V_T \approx \frac{\sqrt{2\epsilon_s \epsilon_0 q N_A (2\psi_B)}}{C_{\text{ox}}} + 2\psi_B. \quad (2.34)$$

### 2.2.3 Capacitor MIS real

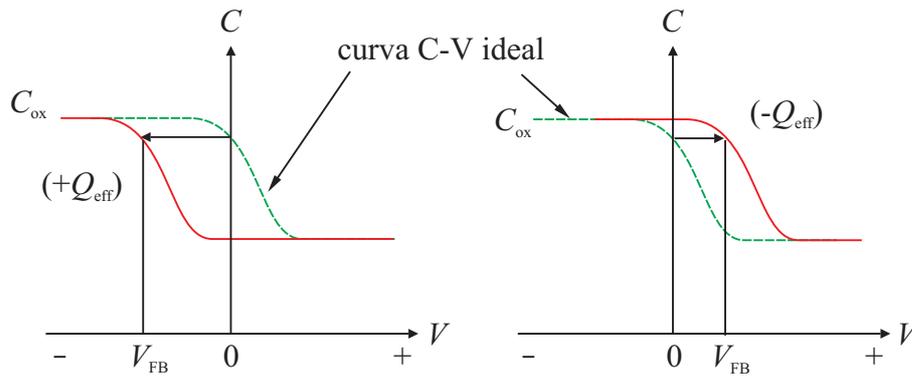
Considerando agora um capacitor MOS real, devemos levar em conta a presença das cargas no dielétrico que foram apresentadas na figura 2.6. Dentre todas as cargas no óxido, é possível que existam as cargas nos estados da interface óxido/semicondutor,  $Q_{it}$ , as cargas móveis  $Q_m$  e a carga efetiva,  $Q_{\text{eff}}$ . Esta última, é definida como

$$Q_{\text{eff}} = \frac{1}{t_{\text{ox}}} \int_0^{t_{\text{ox}}} x \rho(x) dx. \quad (2.35)$$

Com a aproximação de que toda a carga esteja localizada na interface óxido/semicondutor,  $Q_{\text{eff}}$  torna-se uma variável que depende apenas da quantidade de carga total no dielétrico.

A compensação das cargas no metal, para  $Q_{\text{eff}} = 0$ , dá-se pelos doadores ionizados presentes no semiconductor. Quando existem cargas efetivas no óxido, estas passam a compensar parte da carga do metal. A figura 2.12 mostra como essas cargas efetivas deslocam a curva  $C \times V$  no eixo da tensão aplicada, em comparação com a curva ideal, onde  $Q_{\text{eff}} = 0$ . Quantidades de carga efetiva positivas deslocam as curvas, por uma quantidade  $\Delta V$ , para a esquerda, enquanto que cargas efetivas negativas exercem o efeito contrário, deslocando a curva para a direita:

$$\Delta V = \frac{Q_{\text{eff}}}{C_{\text{ox}}} . \quad (2.36)$$



**Figura 2.12:** Deslocamento das curvas  $C \times V$  ao longo do eixo de tensão aplicada devido à presença de cargas fixas no óxido para semiconductor tipo-p.

Outro fato que deve ser levado em conta é o de que a diferença de função trabalho entre metal e semiconductor,  $\phi_{\text{ms}}$ , é diferente de zero. Assim, o deslocamento na tensão de banda plana,  $V_{\text{FB}}$ , será dado por:

$$V_{\text{FB}} = \phi_{\text{ms}} - \frac{Q_{\text{eff}}}{C_{\text{ox}}} . \quad (2.37)$$

Finalmente, podemos definir a tensão de limiar do capacitor,  $V_{\text{T}}$ , deslocada por  $\phi_{\text{ms}}$  e  $\Delta V$ :

$$V_{\text{T}} = V_{\text{FB}} + \frac{\sqrt{4\epsilon_s \epsilon_0 q N_A \psi_B}}{C_{\text{ox}}} + 2\psi_B . \quad (2.38)$$

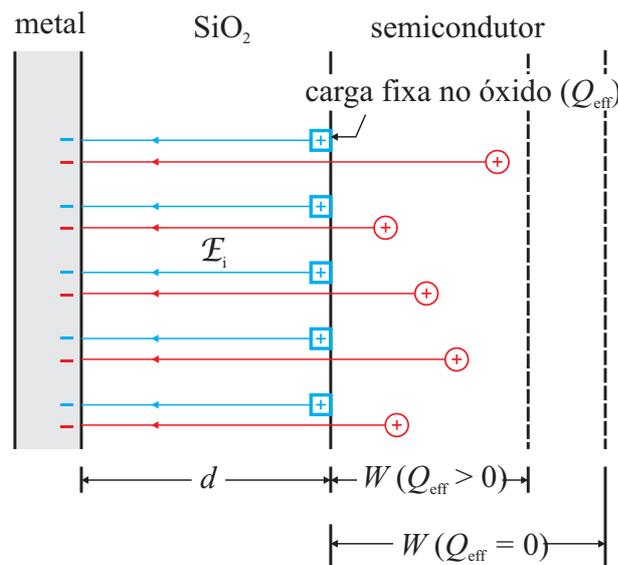


Figura 2.13: Seção transversal de um capacitor MOS com tensão aplicada negativa representando o efeito da carga fixa no óxido.

O deslocamento nas curvas  $C \times V$  causadas pelas cargas  $Q_{\text{eff}}$  pode ser explicado com a ajuda da figura 2.13. A neutralidade de cargas impõe que toda a carga negativa no metal seja compensada por uma mesma quantidade de carga de sinal oposto no óxido e no semicondutor. Para o caso ideal, em que  $Q_{\text{eff}} = 0$ , essa compensação de cargas se dá inteiramente pelos doadores ionizados presentes no semicondutor e eventualmente pela carga de inversão. Em um capacitor MOS real com  $Q_{\text{eff}}$  positiva, parte da compensação de cargas é dada por  $Q_{\text{eff}}$  e parte pelas cargas no semicondutor, como mostrado na figura 2.13. Como é necessária uma quantidade menor de doadores ionizados, a camada de depleção do semicondutor será menor que no caso de  $Q_{\text{eff}} = 0$ , levando a um deslocamento na curva por

$$\Delta V_f = -\frac{Q_{\text{eff}}}{C_{\text{ox}}} . \tag{2.39}$$

O efeito causado pelas cargas dos estados da interface,  $Q_{\text{it}}$ , é deformar a curva  $C \times V$ , e não simplesmente deslocá-la por um  $\Delta V$ . Isso ocorre devido ao preenchimento dos *traps* devido à mudança do nível de Fermi  $E_F$  que, por sua vez, é causada pela variação da tensão DC aplicada durante a medida. Não entraremos em detalhes de como a medida desse tipo de carga é realizada pois fugiríamos do escopo do trabalho.

## 2.3 Memória de *Charge Trapping*: conceitos e definições básicas

### 2.3.1 Nitreto de silício como camada armazenadora de carga

O nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) é um material amplamente utilizado na indústria mecânica e eletrônica. Na primeira, ele é aplicado como revestimento em peças e rolamentos mecânicos por possuir alta resistência a choques mecânicos e fricção [23]. Esse material possui três fases cristalinas bem conhecidas, além da forma amorfa: trigonal, chamada de fase  $\alpha$ ; hexagonal, conhecida como a fase  $\beta$  e a fase cúbica ( $\gamma$ ) [23]. Já na indústria eletrônica, o nitreto de silício possui diversas aplicações. Ele é utilizado como máscara durante o processo de manufatura de semicondutores [24], também serve como camada de passivação final [25] e é aplicado na fabricação de guias de onda em circuitos optoeletrônicos [26].

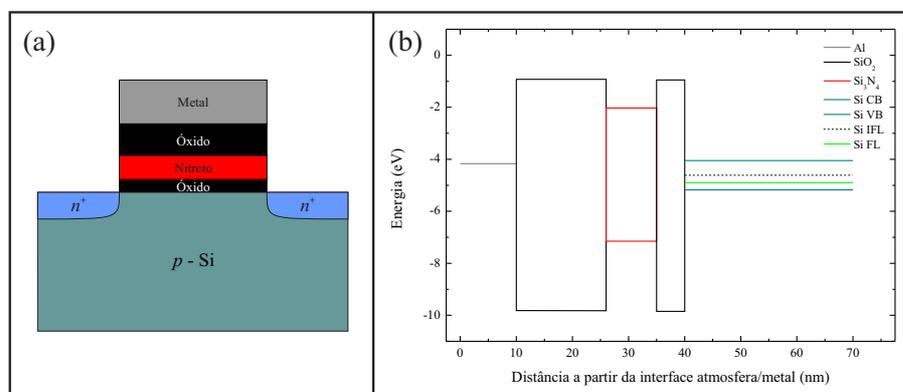
Além das aplicações citadas acima, o nitreto de silício possui uma característica que possibilita o armazenamento de cargas. Essa característica é a existência de defeitos em sua estrutura que estão associados a níveis permitidos de energia dentro de sua banda proibida. A literatura descreve que tais níveis estão a uma energia de 1.5eV abaixo da banda de condução do nitreto [27] e apresentam concentração que varia de 0.5 a  $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  [28]. Como veremos neste trabalho, esta propriedade dos filmes de nitreto é fundamental para a construção de dispositivos de memória.

### 2.3.2 Operações de gravação e limpeza de dados da memória

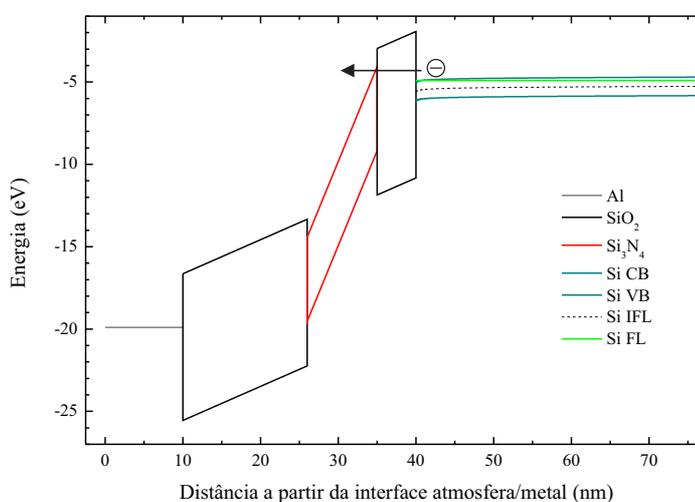
A operação que corresponde à transferência de informação do ambiente externo do dispositivo para dentro do mesmo é chamada de programação ou gravação. Já a operação que traz o dispositivo de um estado qualquer, mas em geral do estado gravado, para seu estado inicial - onde poderá ocorrer uma operação de gravação - é chamada de operação de limpeza de dados ou, simplesmente, o uso do verbo apagar a memória. Em inglês, tais operações são denominadas *programming* ou *write* para gravação e *erase* para limpeza de dados. Em geral, os tempos para esses processos são da ordem de milisegundos para memórias flash [29].

Para uma visualização física desses processos, a figura 2.14 mostra um transistor MONOS, em (a), e o diagrama de bandas de energia na condição de banda plana, em (b), para esse transistor

quando o mesmo se encontra em estado inicial. Estamos considerando os dielétricos, nesse caso das representações em bandas de energia, como ideais. Ou seja, não há carga nos mesmos que não seja oriunda do semiconductor ou do metal.



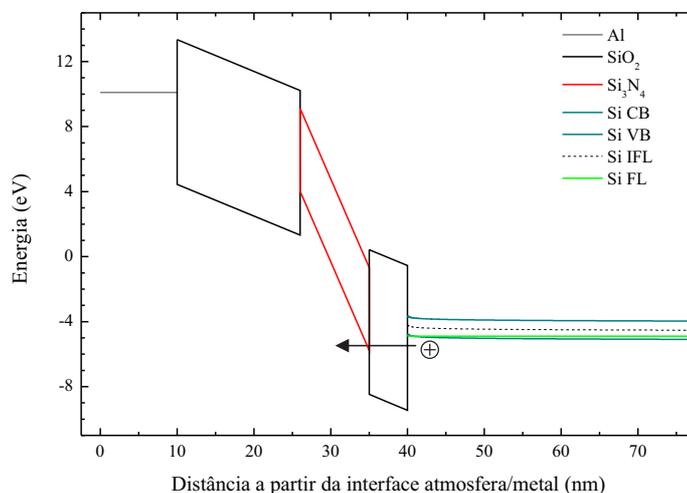
**Figura 2.14:** (a) Representação fora de escala de um transistor MONOS e (b) diagrama de bandas de energia para o seu respectivo capacitor em condição de banda plana no silício. Não foram consideradas cargas nos dielétricos.



**Figura 2.15:** Diagrama de bandas de energia para o capacitor de um transistor MO-NOS em processo de gravação.

Estabeleceremos a seguinte convenção utilizada na literatura: o dielétrico com o acúmulo de cargas negativas ( $V_{FB}$  deslocado para a direita na curva  $C \times V$ ) é definido como sendo o estado gravado da memória. Uma vez que o semiconductor considerado na figura 2.14 é tipo-p, para que elétrons sejam armazenados no dielétrico, é necessário que uma diferença de potencial positiva seja aplicada no metal do capacitor MIS. A figura 2.15 mostra o diagrama de bandas de energia para essa situação.

Se o campo elétrico é suficientemente forte, elétrons da camada de inversão no silício conseguem tunelar através do óxido de porta, chegar ao nitreto de silício e ser aprisionados por seus defeitos.



**Figura 2.16: Diagrama de bandas de energia para o capacitor de um transistor MO-NOS quando sujeito a um potencial negativo na porta.**

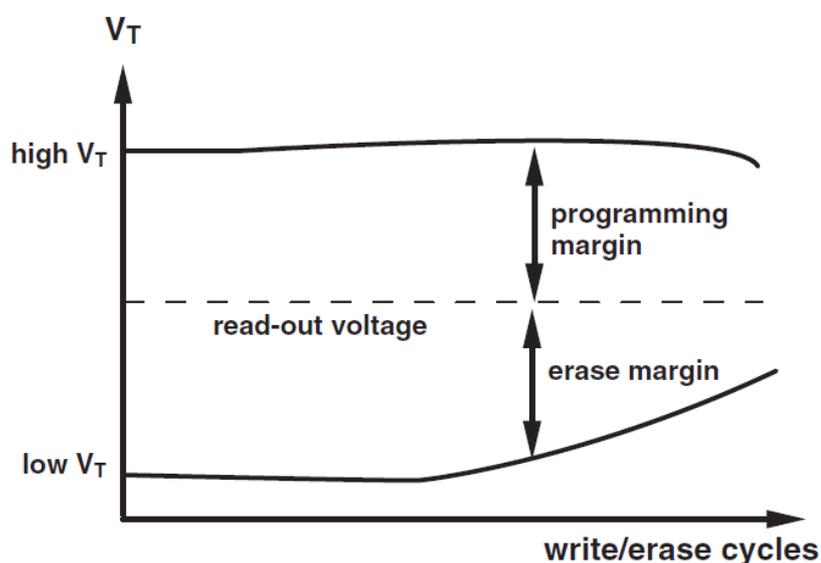
Da mesma forma, lacunas também podem tunelar o óxido se uma diferença de potencial negativa suficientemente grande for aplicada na porta do capacitor. Nesse caso, como ilustrado pelo diagrama de bandas de energia na figura 2.16, lacunas tunelam através do óxido a partir da camada de acumulação no semiconductor. Dessa forma, é possível apagar a memória pela recombinação entre elétrons e lacunas que ocorrerão nos defeitos do nitreto de silício. Uma outra interpretação para o processo de *erase*, que não foi ilustrada, é que elétrons também podem tunelar a partir do nitreto para o semiconductor.

### 2.3.3 Resiliência a ciclos de gravação e limpeza de dados (*Endurance*)

A resistência a ciclos de gravação e limpeza de dados de uma memória é uma de suas características mais importantes, pois determina a degradação do dispositivo e, com isso, seu tempo de vida em termo do número de ciclos de gravar/apagar que pode ser aplicado no mesmo até que haja falha. Uma definição geral de *endurance* é dada por [22]: é a habilidade que o dispositivo possui de desempenhar de acordo com a especificação quando submetido a repetitivos ciclos de gravar/apagar.

Usualmente, a medida de *endurance* é realizada pelo monitoramento da tensão de limiar ( $V_T$ ),

dos estados gravado e apagado, como uma função do número de ciclos aplicados. A figura 2.17 ilustra essa medida.



**Figura 2.17:** Comportamento típico das tensões de limiar de uma memória em função do número de ciclos de gravação e limpeza de dados. Adaptado de [29].

Podemos observar, a partir da figura 2.17, que se os  $V_T$ 's dos estados gravado e apagado se aproximarem da tensão de leitura do dispositivo, não será mais possível identificar o estado do mesmo. A diferença entre as tensões de limiar gravado/apagado é chamada, em geral, de janela de *program/erase*. Se esta janela não for suficientemente grande, o dispositivo torna-se inoperante. Entre os motivos principais para o fechamento da janela, podemos citar a degradação do óxido de tunelamento devido ao stress causado pelo campo elétrico. Essa degradação gera caminhos de fuga preferenciais através do óxido o que dificulta o aprisionamento da carga no nitreto.

### 2.3.4 Retenção de carga

A característica mais básica para uma memória não volátil, é a capacidade de guardar a informação na ausência de uma fonte de energia externa. Com isso, a retenção de um dispositivo de memória pode ser definida como a habilidade de guardar informação por um período prolongado de tempo sob condições de operação adequadas.

Como foi visto nas seções anteriores, a informação física contida em uma memória flash é baseada na presença, ou não, de cargas no dielétrico de porta do transistor. Com isso, a retenção está

diretamente relacionada com o comportamento dos elétrons quando os mesmos estão aprisionados no dielétrico. Abaixo, na figura 2.18 apresentamos uma curva típica para a medida de retenção.

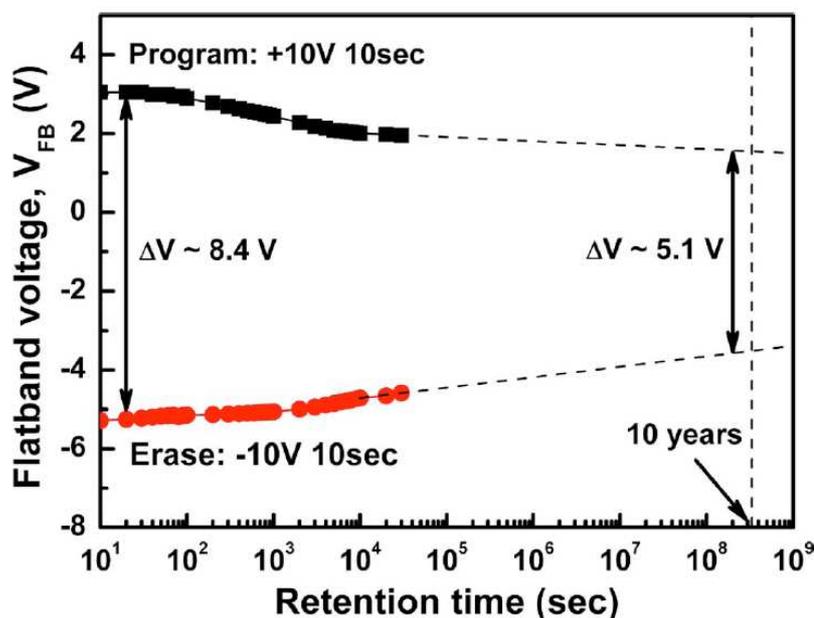


Figura 2.18: Figura retirada de [30], onde a experiência foi realizada à temperatura ambiente e uma projeção se fez para dez anos.

Podemos observar a janela de  $V_{FB}$ , da mesma forma que para a medida de *endurance*, exceto que nesta trata-se da tensão de banda plana e não do  $V_T$ . Mas ambos são análogos e representam a quantidade de carga que está no dielétrico de porta do capacitor ou transistor em questão. A janela fecha com o passar do tempo devido aos fenômenos de emissão de carga que ocorrem no dielétrico. Entre estes, podemos citar: perda de carga intrínseca [31], a qual deve-se ao fato dos elétrons aprisionados no dielétrico conseguirem “pular” a barreira de poli-silício (ou nitreto) mais a barreira física do óxido de tunelamento; perda de carga devido a defeitos no óxido [31] que ocorre, como o próprio nome já diz, devido a defeitos no óxido. Estes auxiliam a passagem dos elétrons através do dielétrico. Também, é possível que a emissão de carga do dielétrico seja auxiliada pela presença de impurezas iônicas (íons móveis) no dielétrico [31]. Nesse caso, a mobilidade desses íons é responsável pela mudança de campo elétrico no interior do dielétrico e assim uma aceleração no processo de emissão pode ocorrer.

# Capítulo 3

## Procedimentos e Técnicas Experimentais

### 3.1 Limpeza Química de Substratos

A limpeza das lâminas de silício é fundamental em um processo de microfabricação. A presença de qualquer partícula ou compostos orgânicos na superfície pode ser responsável pelo não funcionamento do dispositivo. Por este motivo são utilizadas durante todo o processo de fabricação de amostras as etapas de limpeza citadas abaixo. A realização destas etapas, seguida de uma limpeza RCA [32] (passos II e III) garantem uma limpeza eficaz.

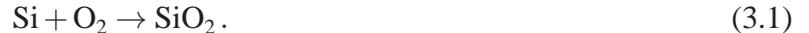
- Solução I:  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  na proporção de 4:1 a  $120^\circ\text{C}$  por 10 minutos. Esta solução é conhecida como solução piranha, e sua finalidade principal é remover materiais orgânicos na superfície da lâmina.
  - Lavagem durante 5 minutos em água deionizada.
- Solução II:  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  na proporção de 1:1:4 a  $80^\circ\text{C}$  durante 10 minutos. Esta solução é utilizada para remoção de orgânicos e metais do grupo IB e IIIB (Cu, Ag, Zn, Cd).
  - Lavagem durante 5 minutos em água deionizada.
- Solução III:  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  na proporção 1:1:4 por 10 minutos em temperatura de  $80^\circ\text{C}$ . Este passo serve para remoção de íons alcalinos e hidróxidos de  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{Mg}^{+3}$ .

- Lavagem durante 5 minutos em água deionizada.

Após as soluções I, II e III, as amostras são submetidas à solução HF + álcool isopropílico na proporção 1:6 por 30s e uma lavagem em álcool isopropílico durante 20s. Esse procedimento visa a remoção do óxido que é formado durante o processo de limpeza, como também, do óxido nativo. Depois disso, as amostras são secas com jato de nitrogênio e estão prontas.

## 3.2 Processo de Oxidação Térmica

O dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) é um material amplamente usado na indústria de circuitos integrados devido a suas qualidades elétricas quando formado a partir do processo de oxidação térmica do silício. Quando a superfície de uma lâmina de silício é exposta a um ambiente com oxigênio, ocorre a seguinte reação química:



A taxa com que a reação ocorre (taxa de oxidação) é um parâmetro que depende de diversos fatores.



**Figura 3.1:** Para processos térmicos, o L $\mu$ E possui dois fornos para oxidação, úmida e seca, fornos para dopagem e difusão de dopantes, forno para recozimento dos estados de interface, forno de SiC (carbeto de silício) para recozimentos em altas temperaturas e um forno para deposição de poli-silício.

Entre eles, podemos citar a temperatura como o principal. Quanto maior a temperatura do processo, maior a taxa de oxidação. Também é possível o uso de vapor de água como elemento oxidante para elevar a taxa de oxidação. Quando a água em vapor é utilizada no processo de oxidação, o denominamos de oxidação úmida. Se o agente oxidante é o oxigênio, o processo é chamado de oxidação seca.

Nesse trabalho, empregamos a oxidação térmica seca para a fabricação dos dispositivos de memória não-voláteis. Foi utilizado um forno horizontal com três zonas de controle de temperatura do Laboratório de Microeletrônica (L $\mu$ E) do IF-UFRGS (veja figura 3.1).

### 3.3 Deposição de Filmes-Finos por *Sputtering*

O fenômeno do *sputtering* ocorre quando átomos da superfície de um material são arrancados através do choque com partículas incidentes, por meio de transferência de *momentum*. Para que a ejeção dos átomos aconteça, a partícula incidente deve ter uma energia cinética mínima, chamada energia limiar de *sputtering*, definida como a energia de ligação dos átomos da superfície mais fracamente ligados. Além disso, a energia dos projéteis é diretamente relacionada ao *sputtering yield* ( $S$ ): número de átomos desbastados de um material por partícula incidente. Embora a energia limiar fique em torno de 20 eV, nessa faixa de energia o *sputtering* se realiza em um regime de colisões únicas, com valores de  $S$  muito baixos. O intervalo de energias considerado útil para a deposição se encontra entre 50 e 700 eV, onde o processo ocorre no regime de cascata linear, ou seja, o choque do projétil com um átomo da superfície faz que este penetre no material, desencadeando mais colisões. Essa reação em cadeia possibilita a obtenção de  $S$  da ordem de 10, podendo ser maximizados se houver um casamento entre as massas do projétil e do alvo [33].

O uso de fonte DC comum para a deposição de dielétricos torna-se inviável devido à eletrização do alvo. Para a deposição de filmes dielétricos, geralmente usam-se fontes de tensão alternada na faixa de frequência das ondas de rádio. A utilização de fontes RF (13.56 MHz) para *sputtering* só é possível por causa do chamado *self-bias* do alvo, que nada mais é do que a criação de um potencial efetivo negativo próximo ao alvo, o qual permite um bombardeamento iônico. Para que as fontes RF sejam funcionais é preciso casar as impedâncias dela e da máquina. Este casamento é alcançado

conectando-se o cátodo a um sistema de ajuste de impedância. A máquina de *sputtering* pode ser descrita como um circuito de dois capacitores em série ligados à fonte RF. Um destes capacitores é o alvo e o outro é o substrato. O casamento de impedância nos leva, calculando-se as reatâncias capacitivas [34] a:

$$\frac{V_a}{V_s} = \left( \frac{A_s}{A_a} \right)^4, \quad (3.2)$$

onde  $V_a$  e  $V_s$  são, respectivamente, as tensões no alvo e no substrato;  $A_s$  e  $A_a$  são as áreas do substrato e do alvo, respectivamente. A capacitância está intimamente relacionada à área do capacitor. Se  $A_s > A_a$ , essa diferença nas áreas acaba por criar um potencial efetivo\*. Como os elétrons têm maior mobilidade comparados aos íons, estes seguem mais facilmente as variações periódicas no campo elétrico oscilante. Os íons, por outro lado, possuem muito mais massa e não acompanham o campo elétrico, respondendo apenas ao potencial negativo efetivo no alvo.

O processo *sputtering* inicia-se pelo bombeamento da câmara de deposição até uma pressão na faixa do alto vácuo, a fim de minimizar a presença de contaminantes. A seguir, o gás de trabalho é admitido no processo. Ele é o responsável por desbastar os átomos do alvo, que contém o material de interesse a ser depositado. Para esta finalidade, o argônio (Ar) é utilizado na maior parte das aplicações, e será o gás de escolha no decorrer da explicação. Assim, temos íons de  $\text{Ar}^+$  e elétrons livres dentro da câmara. Os íons  $\text{Ar}^+$  são atraídos em direção ao cátodo e, conseqüentemente, ao alvo. Inicia-se, dessa forma, o processo de *sputtering*. À medida que as colisões se sucedem e os átomos são arrancados do alvo, elétrons secundários são emitidos. Esses são novamente acelerados em direção ao plasma, sendo responsáveis por realimentar o processo. Por fim, o material arrancado do alvo deposita-se nos substratos posicionados sobre o ânodo.

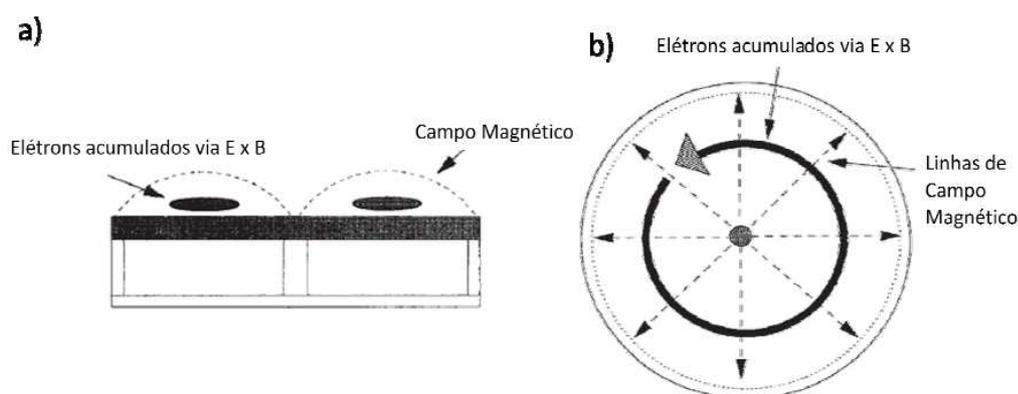
### 3.3.1 Magnetron Sputtering

A grande maioria das aplicações de *sputtering* utiliza a configuração *magnetron*. As principais razões para isso são: maiores taxas de deposição alcançadas com menor tensão aplicada e o plasma formado é mais denso, permitindo trabalhar-se com menores pressões. Para a obtenção dessas me-

---

\*Na prática, liga-se o substrato à câmara para se obter uma área maior que a área do alvo.

lhorias, no *magnetron sputtering* utiliza-se um campo magnético perpendicular ao campo elétrico gerado pelo cátodo. Dessa maneira, considerando o produto vetorial contido implicitamente na força de Lorentz ( $\vec{E} \times \vec{B}$ ), o cruzamento dos campos elétrico e magnético tem o efeito de confinar os elétrons secundários emitidos devido ao bombardeamento iônico em uma região muito próxima do alvo (figura 3.2). A formação desse anel de acumulação de elétrons, também conhecido como *etch track*, aumenta consideravelmente a probabilidade de ionização dos átomos, tornando o plasma extremamente denso e arrancando material do alvo a taxas muito maiores.



**Figura 3.2:** Ilustração do arranjo de *magnetron sputtering*. (a) Visão lateral. (b) Visão superior. Adaptado de [33].

### 3.3.2 *Sputtering* Reativo

O *sputtering* reativo consiste em admitir durante o processo de deposição, além do gás de trabalho, um fluxo de gás reativo. Este gás reagirá com os átomos provenientes do alvo já depositados sobre o substrato, formando o composto desejado. O uso da técnica possibilita a obtenção de maiores taxas de deposição e maior controle do processo; em especial, a técnica permite o controle da estequiometria do filme depositado.

A utilização desta variante da técnica se deve a dois fatores principais. Primeiro, a maior parte do material ejetado em um processo de *sputtering* é composta por átomos, em detrimento a moléculas ou aglomerados, fazendo que a taxa de deposição desses compostos seja menor. Outro fato bastante conhecido a respeito desses processos é a baixa probabilidade de ocorrerem reações durante o “vôo” das partículas entre o alvo e o substrato. Logo, é mais provável que elas aconteçam quando os átomos vindos do cátodo já estiverem depositados.

### 3.3.3 Equipamento e procedimentos para as deposições

Os filmes depositados no presente trabalho utilizaram *magnetron sputtering* e o processo de deposição foi reativo. O sistema Orion-8 UHV da empresa AJA Internacional Inc., localizado no Laboratório de Conformação Nanométrica do Instituto de Física da UFRGS, foi o equipamento utilizado para todas as deposições. Uma foto do mesmo é mostrada na figura 3.3. Alcançamos, para todas as deposições, pressões de base entre  $4$  e  $6 \times 10^{-8}$  torr. Os outros parâmetros (como pressão de deposição, fluxo de gases, temperatura, potência e tempo de deposição) foram ajustados para cada experimento e serão descritos em detalhe ao longo do trabalho.



Figura 3.3: Equipamento Orion-8 UHV da empresa AJA Internacional Inc. utilizado para as deposições por *sputtering* nesse trabalho.

## 3.4 Deposição de Filmes por Evaporação Resistiva

A evaporação resistiva é uma técnica de deposição por fase vapor (PVD – *Physical Vapor Deposition*). O objetivo deste tipo de processo de deposição é transferir de forma controlada átomos ou moléculas de uma fonte para um substrato. Na evaporação térmica resistiva, uma determinada densidade de corrente é forçada a passar pelo cadinho que contém o material e, por efeito Joule, o

aquece, evaporando o material, que então viaja até o substrato, onde deposita-se e forma o filme fino. Para prevenir a oxidação do material a ser depositado e do cadinho, trabalha-se em ambiente de baixa pressão. Além disso, quanto menor a pressão durante a deposição, menor a quantidade de impurezas no filme depositado.

Nesse trabalho, usamos a evaporação resistiva para deposição de alumínio para contato elétrico. O sistema usado para tal fim é mostrado na figura 3.4.



**Figura 3.4: Evaporadora resistiva utilizada para deposição de alumínio. Equipamento do Laboratório de Microeletrônica do IF-UFRGS.**

Um ponto importante quando tratamos de evaporação térmica resistiva são os cadinhos utilizados. Eles devem atingir a temperatura de evaporação do material a ser depositado apresentando uma pressão de vapor desprezível. Idealmente não devem contaminar, reagir ou liberar gases como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio na temperatura de evaporação do material. Os cadinhos podem ser feitos de diversos materiais, em diferentes formas, e a escolha do cadinho adequado depende do material a ser depositado. Para a evaporação de alumínio, usamos cadinhos de tungstênio na preparação de todas as amostras.

A formação dos contatos elétricos foi feita com o uso de uma máscara mecânica com círculos de  $200\mu\text{m}$  de diâmetro e densidade de 1000 círculos por centímetro quadrado. Todas as deposições realizadas nesse trabalho tiveram uma pressão de trabalho entre  $8 \times 10^{-7}$  e  $2 \times 10^{-6}$  torr. A espessura dos contatos depositados ficou entre 200 e 400 nm.

### 3.5 Recozimentos Térmicos em Forno Rápido de Lâmpadas Halógenas

Para o estudo de estabilidade térmica dos filmes depositados, usamos o forno de lâmpadas halógenas do LμE. O equipamento, mostrado na figura 3.5, possui excelente precisão no controle de temperatura ( $5^{\circ}\text{C}$ ) e pode realizar rampas com acréscimo de temperatura de até  $1000^{\circ}\text{C}/\text{s}$ . É possível realizar recozimentos desde  $100^{\circ}\text{C}$  até  $1100^{\circ}\text{C}$ . Além disso, os tratamentos térmicos podem ser realizados em atmosferas de argônio e nitrogênio.

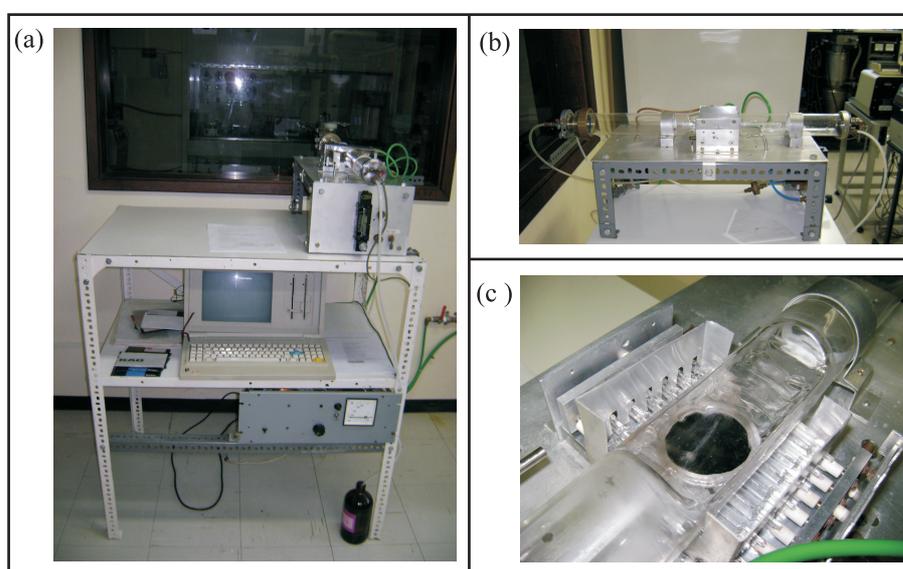


Figura 3.5: (a) Visão geral do forno de recozimento rápido. (b) Tubo de quartzo onde é posto o porta amostra. (c) Porta amostra e lâmpadas halógenas.

### 3.6 Caracterização Ótica por Elipsometria

A elipsometria é uma técnica ótica não destrutiva que permite medir as propriedades de filmes finos como, por exemplo, o índice de refração ( $n$ ) e o índice de absorção ( $\kappa$ ). A caracterização pode ser feita em materiais isotrópicos, anisotrópicos, dielétricos, entre outros. Além disso, é possível medir espessura de filmes finos que apresentam baixa absorção com grande precisão. Essa técnica consiste em incidir um feixe de luz polarizado sob a amostra e medir a mudança de polarização após interagir com o material através da reflexão. Isso permite conhecer as propriedades físicas

do material. A mudança de polarização é determinada pelas amplitudes relativas das componentes paralela ( $\rho^p$ ) e perpendicular ( $\rho^s$ ) ao plano de incidência em conjunto com a diferença de fase entre as duas componentes ( $\Delta^p - \Delta^s$ ) [35]. A partir da razão entre as reflexões das duas polarizações são definidos os parâmetros  $\psi$  e  $\Delta$  :

$$\frac{R^p}{R^s} = \frac{\rho^p}{\rho^s} e^{i(\Delta^p - \Delta^s)} = \tan\psi e^{i\Delta}, \quad (3.3)$$

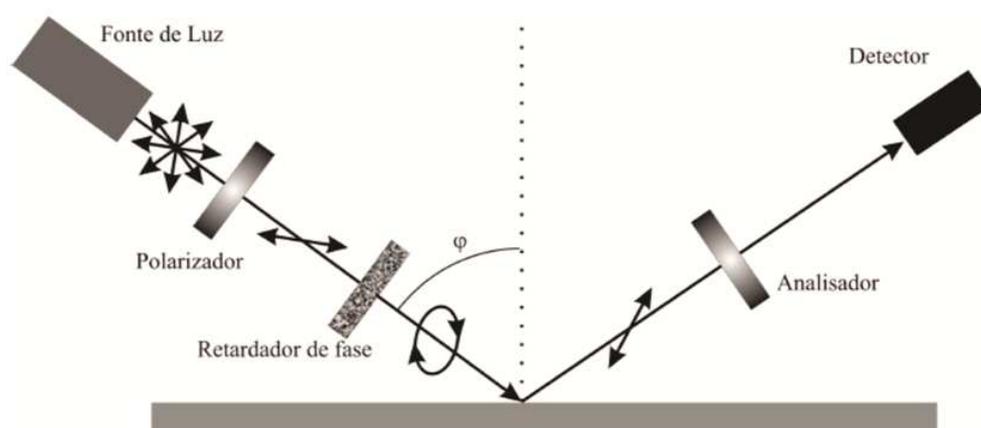


Figura 3.6: Desenho esquemático do elipsômetro.

Para medir os parâmetros  $\psi$  e  $\Delta$ , utiliza-se um arranjo experimental conforme a figura 3.6. O elipsômetro SOPRA GES-E, mostrado na Figura 3.7, utiliza um feixe colimado e monocromático que atravessa um polarizador e um retardador de fase (cristal birrefringente responsável pela defasagem entre as componentes p e s) tornando o feixe elipticamente polarizado. O polarizador e o retardador de fase são ajustados de maneira com que o feixe refletido seja plano-polarizado. O feixe refletido atravessa o analisador (outro polarizador) que é ajustado até atingir um mínimo sinal no detector (espectrômetro). O elipsômetro permite obter as constantes óticas na faixa espectral de 0,25 até 1,88 $\mu\text{m}$  variando o comprimento de onda do feixe incidente.

Essa medida permite obter os parâmetros  $A$ ,  $B$  e  $C$  da fórmula de dispersão de Cauchy, representada pela equação (3.4), que relaciona o índice de refração ( $n$ ) com o comprimento de onda ( $\lambda$ ) [36]:



Figura 3.7: Elipsômetro SOPRA GES-E utilizado para caracterização.

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}. \quad (3.4)$$

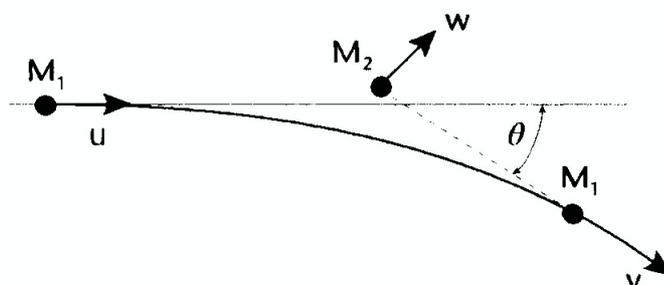
Para obter a espessura do filme e o índice de refração ( $n(\lambda)$ ) foi utilizado o software Winelli II. As medidas foram feitas com o ângulo de incidência de  $75^\circ$  com a normal e no intervalo espectral de 300 a 800 nm.

## 3.7 Medidas Composicionais

### 3.7.1 Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)

A técnica de RBS [37] é baseada na detecção de partículas que são incididas numa amostra e espalhadas em grandes ângulos (maiores do que  $90^\circ$ ). Tipicamente é usado um feixe monoenergético de partículas alfa ou de prótons. Ao penetrar na amostra, as partículas sofrerão colisões com os átomos da mesma e, dependendo dos parâmetros da colisão, as partículas serão espalhadas em diferentes

ângulos e com diferentes valores de energia. Algumas destas partículas irão atingir o detector, que, então, perceberá qual a energia de cada partícula e desta forma será montado um espectro contendo o número de partículas para cada valor de energia. A energia final da partícula espalhada depende



**Figura 3.8:** Colisão coulombiana entre íon de massa  $M_1$  e velocidade inicial  $u$  e átomo do alvo de massa  $M_2$  e inicialmente em repouso. Após a colisão, a velocidade do íon passa a ser  $v$  e a do átomo,  $w$  [38].

da sua massa, da massa do átomo que ela atingiu, da sua energia antes da colisão e do ângulo de espalhamento. Como o detector está numa posição fixa, somente serão detectadas as partículas que sofrerem espalhamento na direção do detector e, portanto, o ângulo de espalhamento está fixo e as diferenças de energia entre as partículas detectadas estarão relacionadas apenas à sua massa e energia e à massa dos átomos do alvo. A figura 3.8 representa uma colisão. Considerando que não ocorrem reações nucleares, a colisão é elástica, e, a partir da conservação de energia e momentum linear, obtemos o fator cinemático  $K$ , que é a razão entre a energia da partícula após a colisão ( $E_1$ ) e a energia antes da colisão ( $E_0$ ).  $K$  é dado por:

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2. \quad (3.5)$$

Como se vê na equação acima, cada combinação de projétil, alvo e ângulo de espalhamento terá seu fator cinemático característico. Conhecendo-se a massa e a energia das partículas do feixe incidente e medindo a energia das partículas retroespalhadas é possível calcular o fator cinemático e então, conhecendo o ângulo de detecção, pode-se calcular a massa do átomo do alvo com o qual a partícula colidiu. Desta forma, átomos de diferentes massas aparecerão em posições diferentes no espectro (mesmo que na amostra eles estejam à mesma profundidade) devido às diferenças na energia que transferem às partículas.

Para que se possa entender um espectro de RBS é preciso também conhecer as chances de que as colisões ocorram e, além disso, as chances de que após a colisão as partículas sejam espalhadas no ângulo onde se encontra o detector. Para isso existe o conceito de seção de choque diferencial para as colisões nucleares,  $d\sigma/d\Omega$ , onde  $\Omega$  é o ângulo de detecção.  $d\sigma/d\Omega$  pode ser calculado utilizando-se o potencial coulombiano de repulsão na interação entre os núcleos dos íons do feixe e os núcleos dos átomos da amostra. A expressão final fica sendo [37]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 q^2}{16\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\{[1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2]^{1/2} + \cos \theta\}^2}{[1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2]^{1/2}}. \quad (3.6)$$

A partir desta expressão podem-se extrair importantes informações:

- $d\sigma/d\Omega$  é proporcional a  $Z_1^2$ . O rendimento de uma análise feita com feixe de He é 4 vezes maior do que uma feita com feixe de H;
- $d\sigma/d\Omega$  é proporcional a  $Z_2^2$ . Para um dado projétil, átomos pesados são espalhadores muito mais eficientes do que íons leves, ou seja, a técnica é mais sensível a elementos pesados;
- $d\sigma/d\Omega$  é inversamente proporcional ao quadrado da energia do feixe. A quantidade de partículas retroespalhadas aumenta com a diminuição da energia das partículas do feixe;
- $d\sigma/d\Omega$  é simétrica em torno do eixo do feixe e é função apenas do ângulo de espalhamento  $\theta$ ;
- Quando  $M_1 \ll M_2$ ,  $d\sigma/d\Omega$  é inversamente proporcional à quarta potência de  $\sin \theta$ , fazendo o rendimento de espalhamento aumentar rapidamente à medida que  $\theta$  se aproxima de  $180^\circ$ .

Para  $\Omega$  pequeno, o número total de partículas detectadas  $A$  é dado por:

$$A = \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega Q N t, \quad (3.7)$$

onde  $Q$  é o número total de partículas que incidem na amostra,  $N$  é a densidade atômica do material do alvo e  $t$  é a espessura do alvo que é “vista” pelo feixe.  $Nt$  é, portanto, uma densidade de átomos por  $\text{cm}^2$  do alvo.

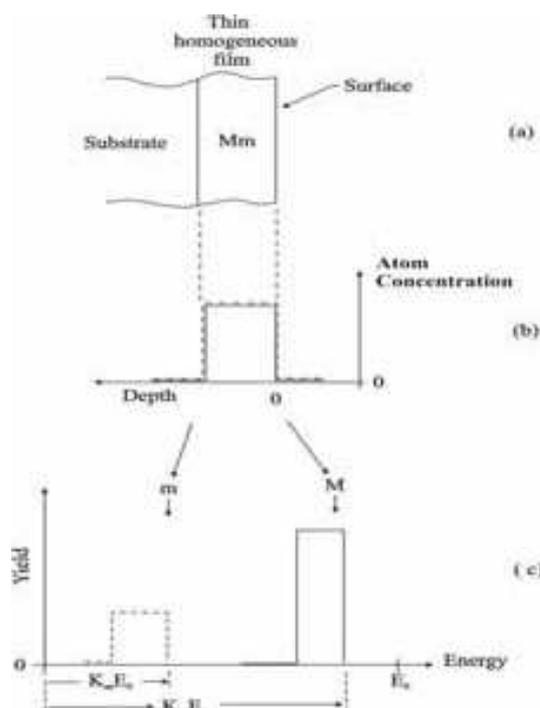
Portanto, conhecendo-se  $d\sigma/d\Omega$  e  $\Omega$  e fazendo a contagem do número total de partículas detectadas e incididas é possível determinar a densidade por área dos átomos do alvo, para cada elemento diferente (no caso de alvos compostos por diferentes elementos químicos).

Colisões que causam o espalhamento do projétil em grandes ângulos são pouco prováveis e, mesmo quando ocorrem, pode ser necessário que a partícula do feixe penetre até certa profundidade até sofrer a colisão que cause este tipo de espalhamento. Neste caso, ao penetrar no alvo, a partícula do feixe perde parte de sua energia antes de sofrer a colisão. Outra parte da energia é perdida na colisão e, por fim, no seu trajeto de saída da amostra perde-se mais uma parte. Sendo assim, uma partícula que colidiu com um átomo da superfície do alvo será detectada com energia maior do que uma partícula idêntica que tenha colidido com um átomo idêntico do alvo que estivesse a uma profundidade maior. Portanto, é possível determinar através da energia da partícula detectada a profundidade do alvo na qual ocorreu o retroespalhamento.

A perda de energia dos íons do feixe em suas trajetórias no interior do alvo pode ser interpretada como a soma da energia dissipada na interação dos íons com cada átomo do alvo. O número de átomos que participa das interações é  $SN\Delta x$ , onde  $S$  é a área do alvo que está sendo “iluminada” pelo feixe,  $N$  é a densidade dos átomos do alvo e  $\Delta x$  é a espessura do alvo irradiada pelo feixe. Projetando o número de átomos na superfície  $S$ , tem-se a densidade por área de átomos iluminados pelo feixe  $SN\Delta x/S = N\Delta x$ , que é uma quantidade que aumenta linearmente com  $\Delta x$ , da mesma forma que a energia total perdida pelo feixe  $\Delta E = (dE/dx)\Delta x$  (nas aproximações onde  $dE/dx$  pode ser considerada constante em função da energia). Então, determina-se que  $\Delta E$  é proporcional a  $N\Delta x$  e a constante de proporcionalidade fica sendo  $\varepsilon \equiv (1/N)(dE/dx)$ , que é chamada de seção de choque de freamento. A seção de choque de freamento é uma medida da capacidade das espécies químicas presentes no alvo de frear os íons do feixe.

A relação entre a energia perdida pelo íon e a profundidade  $x$  onde ocorreu a colisão é dada por:

$$\Delta E = [\varepsilon]Nx, \quad (3.8)$$



**Figura 3.9:** Representação de um (c) espectro RBS de um (a) filme composto por dois elementos em (b) igual concentração. As diferenças no fator cinemático,  $K$ , e na seção de choque,  $d\sigma/d\Omega$ , de cada elemento fazem que seus espectros apareçam em posições e com alturas diferentes [37].

sendo:

$$[\varepsilon] = \frac{1}{N} \left[ \frac{K}{\cos \theta_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{in} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{out} \right], \quad (3.9)$$

onde  $(dE/dx)_{in,out}$  são as perdas de energia do íon nas suas trajetórias de entrada e saída da amostra, respectivamente e  $\theta_{1,2}$  são os ângulos de incidência do feixe e de detecção, respectivamente, sendo ambos medidos em relação à normal da amostra.

Combinando todos os conceitos apresentados podem-se extrair, a partir de espectros medidos, informações sobre os elementos contidos numa amostra bem como o perfil de concentração de cada um deles. A figura 3.9 mostra como seria um espectro de RBS de um filme composto por elementos químicos diferentes, com massas  $m$  (mais leve) e  $M$  (mais pesado), de mesma concentração. A diferença nas posições é devida aos diferentes fatores cinemáticos  $K$  para cada elemento e as diferenças de altura se devem às diferentes seções de choque. Utilizando os valores de seção de choque de freamento é possível, então, converter os valores de energia do eixo horizontal do espectro em valores de

profundidade, extraindo assim o perfil de concentração dos dois elementos que compõem o filme.

Na realidade, os espectros nunca são tão abruptos, apresentando sempre inclinações nas bordas devido a vários fatores, como flutuações na energia do feixe, flutuações na perda de energia e precisão do sistema de detecção. Além das flutuações, à medida que o feixe penetra na amostra e perde energia, a seção de choque de espalhamento aumenta (pois é proporcional a  $E^{-2}$ ) e por essa razão, o número de contagens aumenta para camadas mais profundas da amostra. A figura 3.10 mostra um exemplo destes efeitos num espectro real.

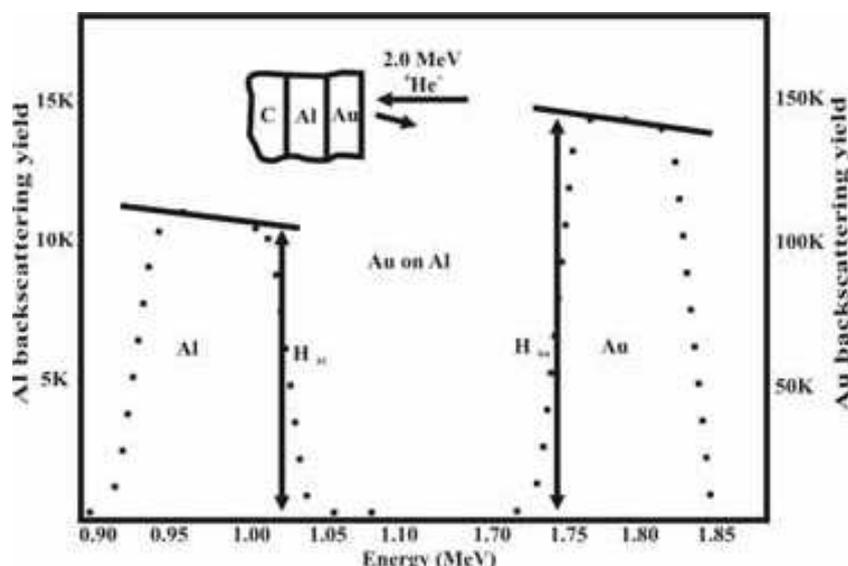


Figura 3.10: Exemplo de espectro real de RBS evidenciando as inclinações nas bordas e o aumento das contagens em função da profundidade [37].

### 3.7.1.1 Canalização

Os conceitos apresentados até agora são referentes a alvos amorfos. Quando o alvo é cristalino, um importante efeito pode ocorrer: a canalização. A canalização ocorre quando os íons do feixe são conduzidos pelo interior de canais formados pelas linhas ou planos de átomos como mostra a figura 3.11. As colisões sofridas no interior dos canais serão fracas, apenas defletindo a trajetória dos íons em pequenos ângulos, o que, em termos práticos, significa que o número de partículas retroespalhadas e, portanto, a contagem cairá enormemente. Esta técnica é utilizada para medidas de quantidade e distribuição dos defeitos da rede cristalina (somente os defeitos que causam o bloqueio dos canais), composição e espessura de camadas amorfas sobre substratos cristalinos e substitucionalidade de

átomos de impurezas na rede.



Figura 3.11: Cristal de Si visto de diferentes ângulos. À esquerda, visto de um ângulo aleatório de forma que a estrutura parece ser amorfa. No meio, podem ser vistos os canais formados pelos planos horizontais e à direita, os canais formados pelas linhas de átomos de Si. [37]

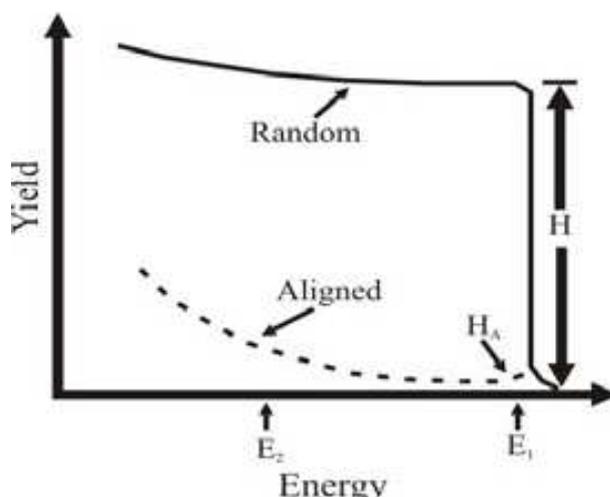
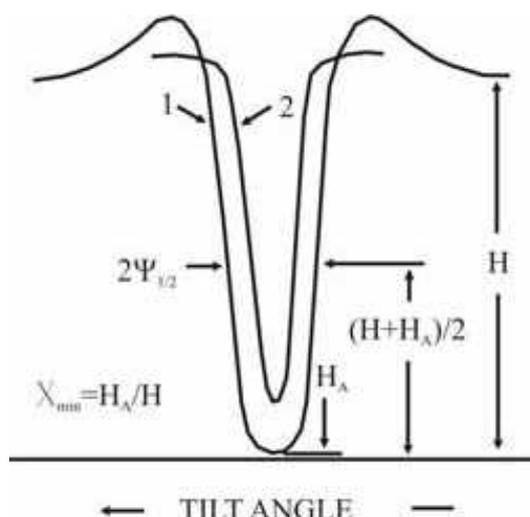


Figura 3.12: Comparação entre um espectro canalizado (alinhado) e um random da mesma amostra cristalina. Percebe-se o pequeno pico de superfície no espectro canalizado e a grande diferença no número de contagens [37].

A figura 3.12 compara um espectro de RBS em que o cristal não está alinhado com o feixe (chamado de espectro *random*) com um espectro para o qual o feixe está alinhado com uma direção cristalina, ou seja, está canalizado. Sempre existe no espectro canalizado um pequeno pico relacionado aos íons que são retroespalhados pelos átomos da superfície. Logo atrás deste pico encontra-se a região com a menor contagem ( $H_A$ , na figura 3.12). A razão entre  $H_A$  e  $H$  ( $H$  é a contagem no espectro *random*) é conhecida como rendimento mínimo (*minimum yield*),  $\chi_{\min}$ . Fazendo medidas de  $\chi_{\min}$  em função do ângulo de orientação da amostra em relação ao feixe incidente pode-se obter um espectro como o da figura 3.13, de onde se extrai o parâmetro  $\psi_{1/2}$ , que é a metade da largura angular à meia altura do espectro de  $\chi_{\min}$ .  $\chi_{\min}$  é o ângulo crítico de canalização, isto é, se o feixe incidir



**Figura 3.13:** Variação de  $\chi_{\min}$  em função do ângulo entre a amostra e o feixe em duas profundidades diferentes da amostra. Próximo à superfície (1) o feixe “enxerga” os canais largos e o número de contagens é baixo. Em maiores profundidades (2), o canal parece mais estreito devido ao aumento de eventos de retroespalhamento, como se vê na região de baixas energias do espectro canalizado da figura 3.12. Adaptado de [37].

na amostra com ângulo superior ao ângulo crítico o feixe não será canalizado.  $\chi_{\min}$  é, portanto, uma medida da largura dos canais, quanto maior for  $\chi_{\min}$ , mais largo é o canal.

### 3.7.1.2 Equipamento

O equipamento utilizado para RBS é um implantador iônico (figura 3.14) com duas modificações: o suporte da amostra pode fazer rotações tridimensionais com precisão de centésimos de grau e um detector de partículas é colocado no interior da câmara para fazer a contagem de partículas retroespalhadas ligado a um sistema de aquisição de dados com analisador multicanal. Os detectores usados são detectores de barreira de silício. Ao penetrar no detector, cada partícula gera um sinal elétrico que é amplificado e enviado a um analisador multicanal. O multicanal envia, de acordo com a amplitude do sinal recebido, um sinal para um determinado canal. Cada canal possui um contador que soma o número de sinais recebidos do analisador multicanal, determinando assim o número de partículas que atingiram o detector em cada faixa de energia.

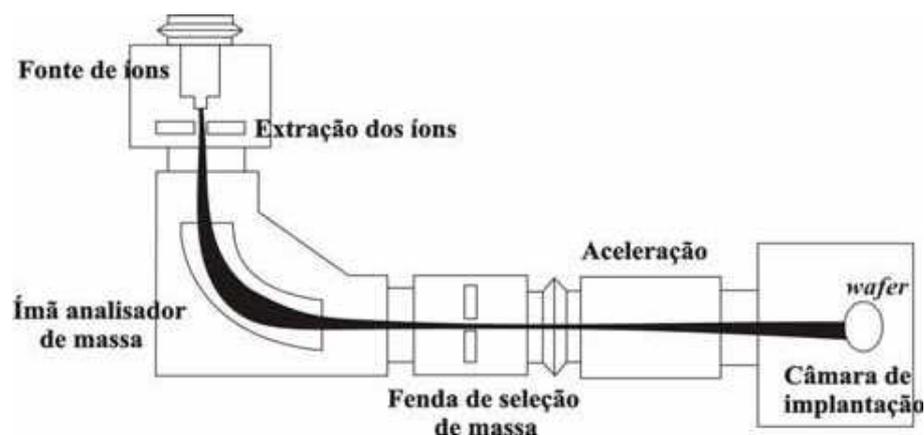
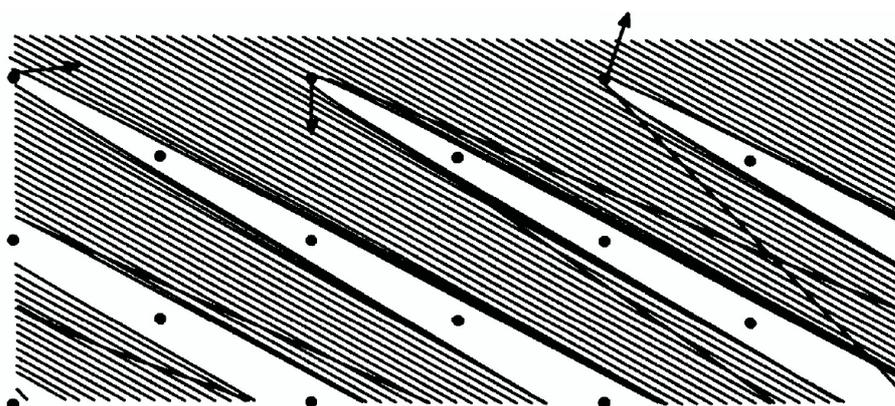


Figura 3.14: Principais componentes de um implantador iônico. Adaptado de [3].

### 3.7.2 *Medium Energy Ion Scattering (MEIS)*

Os mesmos princípios físicos apresentados para o RBS são válidos para MEIS, além de se usarem, em geral, os mesmos tipos de feixe (H ou He). A principal diferença entre RBS e MEIS consiste na faixa de energias do feixe de íons. Enquanto no RBS o feixe possui energia entre 200 keV até alguns MeV, no MEIS ela fica em torno de 100 keV. Isto representa um menor alcance em profundidade, porém com ganho de sensibilidade na região mais superficial da amostra. Para aumentar ainda mais a sensibilidade às primeiras camadas pode-se alinhar o feixe numa direção canalizada, formando então o cone de sombra, que está mostrado na figura 3.15. Ele ocorre devido ao fato dos átomos da superfície espalharem a maior parte dos íons do feixe em pequenos ângulos e direcioná-los ao interior dos canais cristalinos, de forma que os íons não enxergam os átomos das camadas inferiores da amostra. É o mesmo fenômeno presente na canalização já explicada na seção de RBS, porém, devido às menores energias do MEIS, o efeito é muito mais significativo.

Para estudo de perfis muito rasos, o MEIS apresenta uma dificuldade relativa à determinação mais precisa das perdas de energia nas colisões dos íons do feixe com os elétrons do alvo. Por se tratar de uma análise dominada pelos espalhamentos ocorridos próximos à superfície, sabe-se que antes do evento de retroespalhamento o íon não sofreu muitas interações com o substrato. As perdas de energia utilizadas no RBS são na verdade médias entre todos os processos dissipativos sofridos pelo projétil ao longo de sua trajetória [37]. Por esta razão e por se tratarem de inúmeras colisões dissipativas (colisões eletrônicas) a probabilidade de perda de energia em função da energia perdida pode ser muito bem aproximada por uma gaussiana. De posse dessa distribuição gaussiana de perda



**Figura 3.15:** Cone de sombra formado pelos átomos mais superficiais que gera dois efeitos: impede que o feixe “enxergue” átomos das camadas logo abaixo e provoca a focalização do feixe, que é o aumento do número de íons do feixe nas bordas do cone [38].

de energia, pode-se extrair o valor médio de perda de energia e as flutuações, que estão relacionadas ao valor da perda de energia e do *stragglings* medidos experimentalmente. Já no MEIS essa aproximação gaussiana não é válida, justamente por se tratarem de poucos eventos de colisão. Os modelos utilizados nas simulações para a obtenção de perfis por MEIS atualmente fazem aproximações gaussianas da perda de energia (as mesmas do RBS) introduzindo um erro na medida. Ainda assim, pode-se obter precisão subnanométrica, sendo que muito disso se deve aos detectores utilizados.

### 3.7.2.1 Equipamento

O equipamento é praticamente o mesmo utilizado para RBS, com exceção do detector de partículas retroespalhadas [41]. Por se trabalhar com energias mais baixas, é possível se utilizar analisadores eletrostáticos como o da Figura 3.16. O sistema apresentado na figura permite detectar simultaneamente uma faixa de cerca de  $20^\circ$  de ângulos de espalhamento. A detecção em função da energia é feita através de uma varredura no analisador eletrostático toroidal, selecionando uma pequena faixa de energia por vez. A resolução da medida é determinada pelos campos aplicados no analisador e pela abertura das fendas, podendo chegar a valores de cerca de 100 eV, contra os 15 keV dos detectores semicondutores usados no RBS. Atrás da fenda existe uma placa multicanal, que funciona como multiplicadora de elétrons e, atrás desta placa, fica um detector de posição, ou seja, é possível saber qual ponto da placa foi atingido pelo íon, podendo determinar desta maneira o seu ângulo de espalhamento.

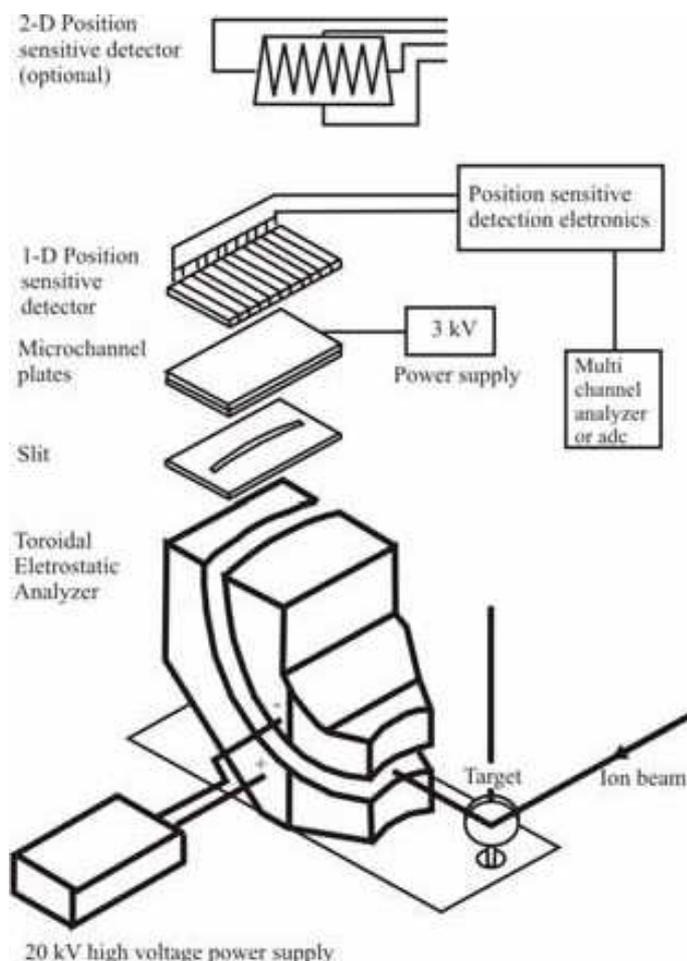


Figura 3.16: Sistema de detecção de MEIS composto por um analisador eletrostático toroidal, uma fenda, uma placa multicanal e um detector de posição. Adaptado de [40].

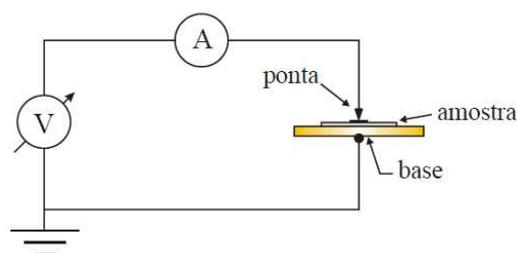
### 3.8 Medida de Corrente-Tensão ( $I \times V$ )

As medidas de corrente-tensão ( $I \times V$ ) são largamente utilizadas para caracterizar diversos dispositivos na microeletrônica, e consistem basicamente na aplicação de uma diferença de potencial elétrico através de determinado dispositivo enquanto se mede a resposta deste em corrente. O uso de curvas  $I \times V$  em estruturas MIS (Metal/Isolante/Semicondutor) permite obter informações sobre corrente de fuga e estimar grandezas como, por exemplo, rigidez dielétrica, campo de ruptura e condutividade elétrica.

A figura 3.18 ilustra o circuito da medida  $I \times V$ . As medidas  $I \times V$  realizadas nesse trabalho têm por objetivo a caracterização da condutividade elétrica das camadas depositadas, bem como a observação da ruptura do dielétrico. Para isso, foi empregada uma das estações de medidas elétricas



**Figura 3.17:** Visão geral do sistema de medidas  $I \times V$ : blindagem, Analisador de Parâmetros Semicondutores HP4155A e sistema de posicionamento de ponteiros.



**Figura 3.18:** Circuito para as medidas  $I \times V$ .

do Laboratório de Microeletrônica ( $L\mu E$ ) do Instituto de Física da UFRGS. A estação de medida utilizada dispõe de um Analisador de Parâmetros Semicondutores HP4155A (à esquerda da figura 3.17), uma blindagem metálica para o sistema de medidas (à direita da figura 3.17) - considerando que muitas vezes são medidos valores de corrente na ordem de pico amperes - e um sistema de posicionamento, com microscópio ótico, das ponteiros de medida (figura 3.19). Os contatos de Al da amostra são tocados por uma ponta metálica (figura 3.19) e a amostra fica apoiada sobre uma base metálica, a qual está em contato ôhmico com as costas da lâmina. Então, é feita uma varredura de tensão DC através do capacitor, da ponta para a base, e a corrente que passa pelo circuito é medida. Esse processo é controlado pelo Analisador de Parâmetros Semicondutores HP4155A.



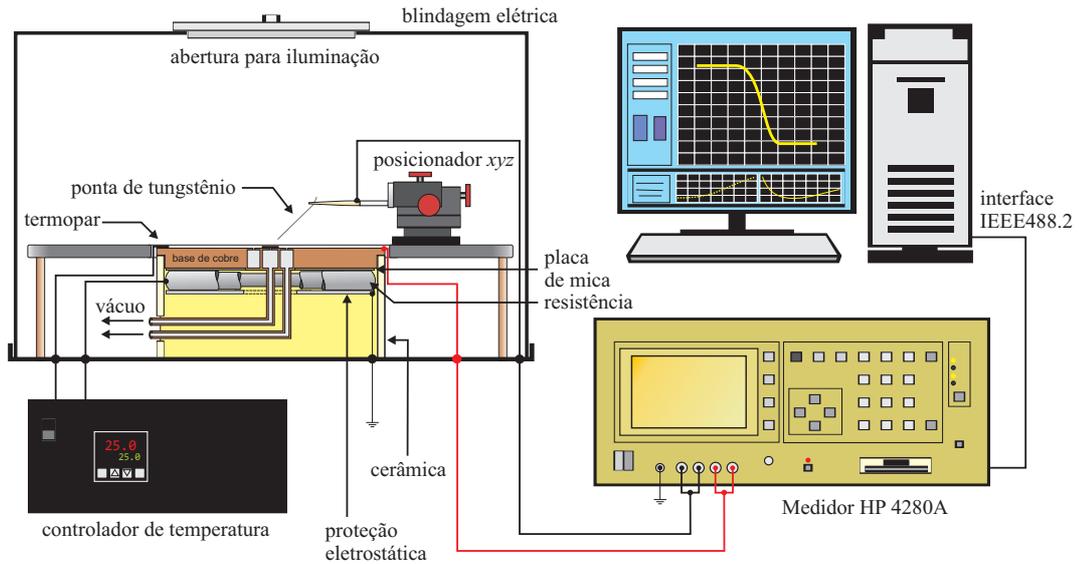
Figura 3.19: Em detalhe, o sistema e posicionadores de precisão com agulhas de tungstênio.

### 3.9 Medidas $C \times V$ de alta-frequência

No capítulo anterior, vimos os conceitos fundamentais sobre o comportamento da capacitância, em função da tensão aplicada, em uma estrutura MIS. Agora, descreveremos o aparato experimental para a realização desse tipo de medida e como a mesma está implementada.

A montagem do experimento está representada na figura 3.20. A amostra é fixada através de vácuo em uma base condutora, a qual está isolada de interferências eletromagnéticas por uma caixa metálica. A ponteira é posicionada sobre o contato metálico de um capacitor MOS na amostra por meio de um sistema  $xyz$  e com a ajuda de um microscópio óptico. A base e a ponteira estão ligadas a um medidor de precisão HP4280A, que por sua vez é controlado por *software* via interface GPIB. A temperatura da amostra, que pode ser controlada de temperatura ambiente até  $300^{\circ}\text{C}$ , é medida através de um termopar em contato com a base metálica. Antes das medidas  $C \times V$ , as amostras são iluminadas para evitar que o capacitor entre em depleção profunda.

O software utilizado para as medidas foi o TestPoint. O mesmo permite a montagem de rotinas, através de interface gráfica, para controle e monitoramento do processo, aquisição e análise dos dados. Também oferece grande compatibilidade com os equipamentos e interfaces de comunicação envolvidos nas medidas.



**Figura 3.20: Esquema do sistema experimental para medidas  $C \times V$  de alta frequência em sistemas MOS.**

Os parâmetros da medida (área do capacitor MOS, temperatura da amostra, valores inicial e final de  $V$  e passo da medida) são informados na tela principal do programa. O procedimento para as medidas de curvas  $C \times V$  de alta frequência e extração dos parâmetros das estruturas MOS consiste em alguns passos que serão resumidos a seguir:

1. Em primeiro lugar, as constantes e os valores necessários ao programa e aos cálculos são definidos. A concentração intrínseca de portadores no Si,  $n_i$ , dependente da temperatura é calculada através da equação (ver, por exemplo, a referência [42])

$$n_i = n_i(T) = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(-\frac{E_g(T)}{2k_B T}\right), \quad (3.10)$$

onde  $N_C = 3,5 \times 10^{15} T^{3/2} \text{ cm}^{-3}$  é a densidade de estados efetiva na banda de condução e  $N_V = 6,2 \times 10^{15} T^{3/2} \text{ cm}^{-3}$  a densidade de estados na banda de valência do silício. A energia da banda proibida para o silício,  $E_g(T)$ , é calculada através da relação

$$E_g(T) = 1,17 - 4,73 \times 10^{-4} \frac{T^2}{636 + T} \quad (3.11)$$

e é expressa em eV.

2. Os valores de  $V$  máximo e mínimo para a medida são aplicados ao capacitor, em sequência, e

são medidos os valores de capacitância correspondentes. Esses valores são comparados para determinar se o capacitor é construído com semicondutor tipo-n ou tipo-p. O programa, então, comanda a variação de  $V$  da inversão para a acumulação, usando o passo de tensão fornecido. A capacitância obtida no medidor é plotada contra a tensão aplicada,  $V$ . O valor máximo de capacitância medido na acumulação é tomado como a capacitância do óxido,  $C_{ox}$ , em F, e dividido pela área do capacitor. Através desses dados, a espessura do óxido,  $t_{ox}$ , em nm, é calculada [42]:

$$t_{ox} = \frac{\epsilon_{ox}\epsilon_0 A}{C_{ox}} \times 10^{-7}, \quad (3.12)$$

onde  $\epsilon_{ox} = 3,9$  é a constante dielétrica do  $\text{SiO}_2$ ,  $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$  é a permissividade elétrica no vácuo e  $A$  é a área do capacitor em  $\text{cm}^2$ . Também é tomado o valor mínimo da capacitância,  $C_{min}$  (figura 2.11), na inversão forte. Esse valor é usado para se obter a abertura máxima da camada de depleção,  $W_m$ , dada pela equação (2.32):

$$W_m = \left( \frac{\epsilon_s}{\epsilon_{ox}} \right) \frac{\epsilon_{ox}\epsilon_0 - t_{ox}C_{min}}{C_{min}}. \quad (3.13)$$

3. Para o cálculo da concentração de portadores,  $N_A$  (considerando semicondutor tipo-p), é necessário resolver numericamente a equação (2.30). Isso é necessário porque  $N_A$  é argumento de uma função logarítmica e outra linear, na mesma equação. Reescrevemos (2.30), igualando essas funções:

$$N_A = \frac{4\epsilon_s\epsilon_0 k_B}{q^2 W_m^2} \ln \left( \frac{N_A}{n_i} \right). \quad (3.14)$$

O procedimento aqui é definir um valor numérico inicial para  $N_A$ , em  $\text{cm}^{-3}$ , maior que  $n_i$  e iterar essa equação numericamente até que haja convergência no valor de  $N_A$ . Com o valor de  $N_A$  determinado e aproximando que  $p_{p0} = N_A$  devido à aproximação  $n_i \ll N_A$ , temos que a concentração dos portadores minoritários  $n_{p0}$  é

$$n_{p0} = \frac{n_i^2}{p_{p0}}. \quad (3.15)$$

A capacitância na banda plana,  $C_{\text{FB}}$ , é calculada através da equação (2.26), em  $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ . A partir daí, o valor de tensão na banda plana,  $V_{\text{FB}}$ , é obtido diretamente da curva  $C \times V$  experimental por interpolação gráfica. Com o valor fornecido da função trabalho do metal,  $\phi_{\text{m}}$ , e  $V_{\text{FB}}$  conhecida, é possível determinar o valor da concentração de carga efetiva,  $Q_{\text{eff}}$ , em  $\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ , pela equação:

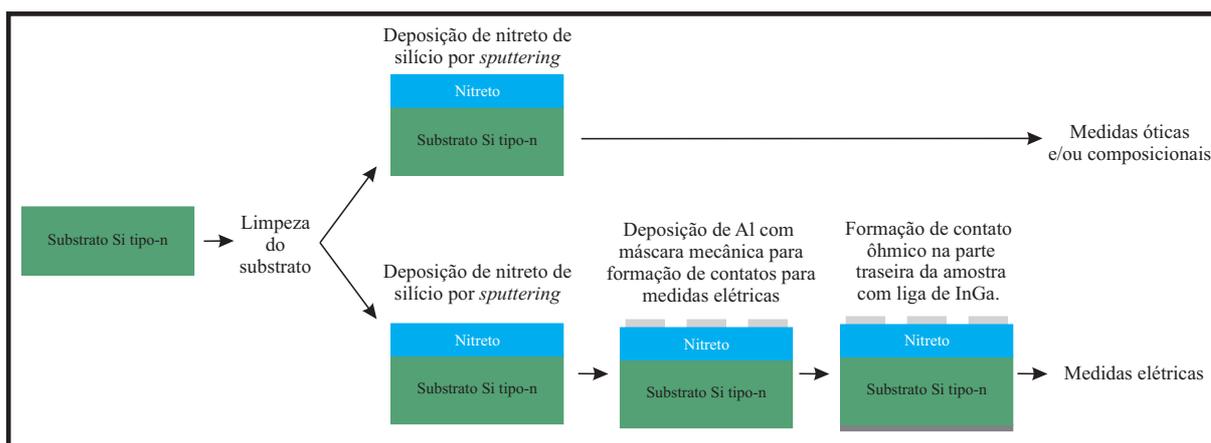
$$Q_{\text{eff}} = C_{\text{FB}} |\phi_{\text{ms}} - V_{\text{FB}}|. \quad (3.16)$$

## Capítulo 4

# Nitreto de Silício Depositado por *Sputtering*

## Reativo

A preparação das amostras, cujos resultados serão apresentados nesse capítulo, passou pela metodologia apresentada no fluxograma da figura 4.1. O substrato de silício utilizado foi tipo-n com orientação cristalina (100) e resistividade entre  $0.01$  e  $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ . A escolha desse tipo de substrato justifica-se pela caracterização  $I \times V$  que será aplicada nos filmes. Logo, uma estrutura mais próxima possível de metal/isolante/metal deve ser utilizada.



**Figura 4.1:** Fluxograma da preparação das amostras das três experiências cujos resultados serão apresentados ao longo do capítulo.

Para uma melhor organização do texto, este capítulo será dividido em três seções. A cada uma será associado um conjunto de amostras que foram feitas em uma determinada experiência. Foram

realizados 3 grupos de experimentos nos quais variamos parâmetros como pressão, concentração de gases e temperatura. Com isso, temos três conjuntos de amostras com filmes de nitreto de silício sobre silício, para os quais apresentaremos os parâmetros de deposição e os resultados obtidos.

## 4.1 *Sputtering* Reativo com N<sub>2</sub>

Por se tratar de uma primeira experiência, variou-se apenas a pressão do gás reativo no processo a fim de se obter um filme com campo elétrico de ruptura ( $E_{br}$ ) e índice de refração ( $n$ ) de acordo com o relatado na literatura para o nitreto de silício estequiométrico. Este material possui  $E_{br} = 10\text{MV/cm}$  [45] e  $n = 2.03$  para  $\lambda = 520\text{nm}$  [46].

### 4.1.1 Descrição das amostras

A tabela 4.1 apresenta a nomenclatura que será utilizada para cada amostra dessa primeira experiência, como também, as pressões de deposição do processo de *sputtering* reativo que foram utilizadas para a preparação das mesmas. Mantivemos a temperatura de deposição  $T = 25^\circ\text{C}$ , a potência  $P = 150\text{W}$ , o tempo de deposição de 34 min e o fluxo de N<sub>2</sub> igual a 20 (sccm) para todas as amostras dessa experiência.

**Tabela 4.1: Regimes utilizados para a deposição em cada amostra na primeira experiência. Além dos parâmetros apresentados dentro da tabela, fixamos os seguintes parâmetros para todas as deposições: temperatura de deposição  $T = 25^\circ\text{C}$ , potência  $P = 150\text{W}$ , tempo de deposição de 34 min e fluxo de N<sub>2</sub> igual a 20 (sccm).**

Nome da amostra	Pressão (mtorr)
E1A	2
E1B	4
E1C	6
E1D	8
E1E	10

### 4.1.2 Caracterização ótica

A tabela 4.2 e a figura 4.2 apresentam os resultados óticos obtidos por elipsometria para as amostras da primeira experiência. Podemos observar na tabela 4.2 que as taxas de deposição dos filmes são praticamente iguais em quase todas as amostras com exceção da amostra E1E. Essa última foi depositada com o regime de maior pressão do gás reativo  $N_2$ . É possível que, para uma determinada pressão a partir de 8 mtorr, a concentração de gás seja alta o suficiente para diminuir drasticamente o livre caminho médio dos átomos de silício que são retirados do alvo pelo processo de *sputtering* ocasionando uma menor taxa de deposição.

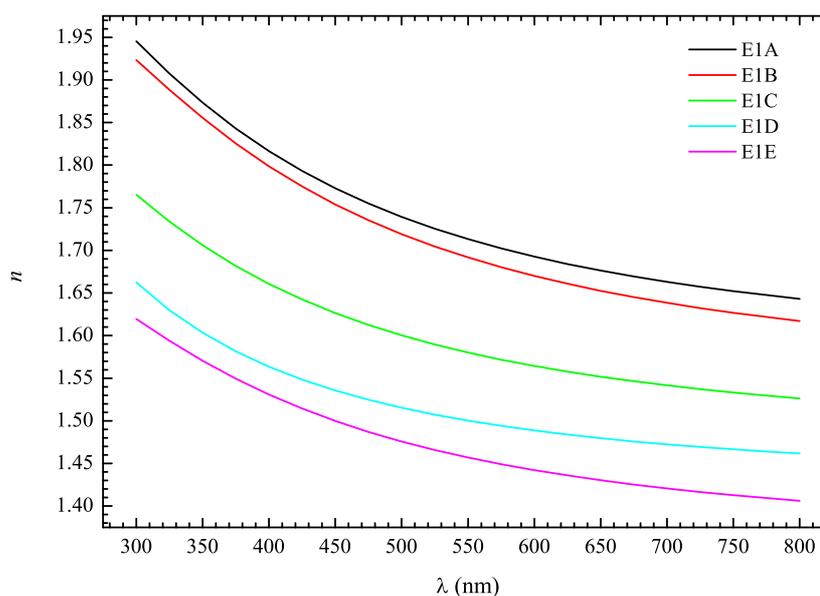
**Tabela 4.2: Resultado da espessura dos filmes de nitreto de silício depositados sobre silício na experiência 1. Medida realizada por elipsometria.**

Amostra	Espessura (nm)
E1A	15.7
E1B	15.5
E1C	15.9
E1D	15.6
E1E	13.7

Em relação às curvas de dispersão dos filmes de nitreto de silício da primeira experiência apresentadas na figura 4.2, podemos observar que todos os filmes obtidos não possuem índice de refração de acordo com o apresentado na literatura ( $n = 2.03$  para  $\lambda = 520$  nm). Além disso, quanto maior a pressão de  $N_2$  durante a deposição do filme, menor é o índice de refração do mesmo. Tal fato é simplesmente explicado pela quantidade do gás reativo dentro da câmara de deposição. Quanto maior a pressão, maior a quantidade de gás e vice-versa. Logo, para altas concentrações de  $N_2$ , baixos índices de refração são obtidos devido a falta de silício.

### 4.1.3 Caracterização elétrica

Os resultados das medidas elétricas para as amostras dessa primeira experiência são mostrados na figura 4.3. Essa figura apresenta medidas de corrente-tensão ( $I \times V$ ) de capacitores cujos dielétricos



**Figura 4.2:** Curva de dispersão dos filmes de nitreto de silício depositados na primeira experiência.

são os filmes de nitreto de silício. Para cada amostra, são apresentadas, aproximadamente, curvas de dez capacitores distintos. Afim de normalização, o gráfico mostra o campo elétrico no eixo x. Esse valor foi obtido dividindo-se a tensão aplicada para a medida  $I \times V$  pela espessura do filme medida por elipsometria (apresentada anteriormente na tabela 4.2).

Podemos observar que a amostra E1A apresenta baixa condutividade para pequenos valores de campo elétrico. Para valores médios a altos de campo elétrico, a amostra E1E é a mais resistiva, porém apresenta valores insuficientes de campo de ruptura ( $E_{br}$ ) para um dielétrico como o nitreto de silício. Ainda que a amostra E1A não seja tão resistiva a altos campos como a E1E, ela apresenta o maior valor de  $E_{br}$  entre todas.

## 4.2 *Sputtering* Reativo com Mistura de Ar + N<sub>2</sub>

Com base nos resultados obtidos no capítulo anterior, resolvemos tentar aperfeiçoar o filme de nitreto de silício variando outros parâmetros durante a deposição. Uma vez que a amostra E1A apresentou os melhores resultados óticos e elétricos, resolvemos manter a pressão de deposição fixa em 2mtorr nessa experiência. Porém, também podemos observar que não atingimos na primeira

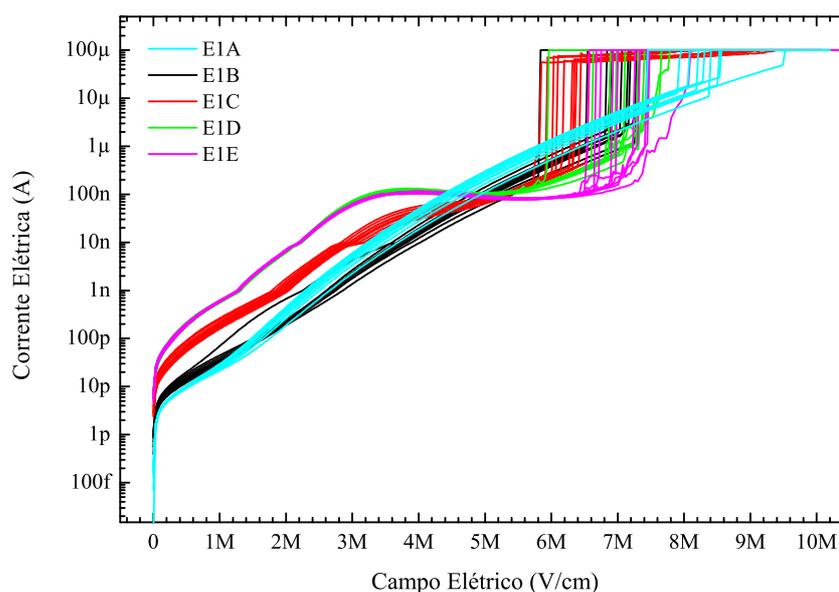


Figura 4.3: Caracterização  $I \times V$  das amostras do experimento 1.

experiência o  $n$  dado na literatura como padrão para o nitreto de silício. Para isso, usaremos nessa segunda experiência mais um gás: o argônio. Sendo esse um gás inerte, tentaremos aumentar a concentração de silício no filme e conseqüentemente o índice de refração.

#### 4.2.1 Descrição das amostras

A tabela 4.3 apresenta a nomenclatura que será utilizada para cada amostra dessa segunda experiência, como também os parâmetros usados para cada deposição. Os parâmetros que mantivemos fixos nessa segunda experiência foram: a potência  $P = 150 \text{ W}$ , o tempo de deposição de 30 min e a pressão total na câmara em 2 mtorr.

#### 4.2.2 Caracterização ótica

Os primeiros resultados óticos para as amostras da segunda experiência são mostrados na tabela 4.4. Podemos observar primeiramente que não há significativa variação na espessura e no índice de refração para as amostras E2A, E2C e E2D, que possuem a mesma concentração de gases e foram depositadas em temperaturas diferentes. Fica evidente, ao compararmos as amostras E2B, E2E e o grupo citado anteriormente, a contribuição da concentração de argônio durante o processo de

**Tabela 4.3: Regimes utilizados para a deposição em cada amostra na segunda experiência. Além dos parâmetros apresentados dentro da tabela, fixamos os seguintes parâmetros para todas as deposições: pressão de 2 mtorr, potência  $P = 150$  W e tempo de deposição de 30 min.**

Nome da amostra	T (°C)	Fluxo de Ar (sccm)	Fluxo de N <sub>2</sub> (sccm)
E2A	25	10	10
E2B	25	5	15
E2C	100	10	10
E2D	200	10	10
E2E	25	14	7

deposição. A amostra E2B possui a menor espessura devido a baixa concentração de argônio em relação a de nitrogênio, enquanto a amostra E2E é a mais espessa devido a alta razão da concentração argônio/nitrogênio.

**Tabela 4.4: Resultado da espessura dos filmes de nitreto de silício depositados sobre silício na experiência 2. Medida realizada por elipsometria.**

Amostra	Espessura (nm)
E2A	19.2
E2B	15.9
E2C	19.1
E2D	18.9
E2E	25

Em relação aos resultados de índice de refração, também é possível dividir as amostras em três grupos de acordo com a figura 4.4. No primeiro, temos a amostra E2B, que possui o menor conjunto de índices de refração. O segundo grupo, formado pelas amostras E2A, E2C e E2D, possui índices intermediários. Já o terceiro grupo é formado pela amostra E2E e apresenta a curva de dispersão com os maiores índices de refração. Esses comportamentos podem ser relacionados diretamente com a razão Ar/N<sub>2</sub> dos regimes de deposição, ou seja, o aumento da concentração de argônio durante o processo de deposição aumentou a concentração de silício nos filmes, o que ocasionou o aumento do índice de refração.

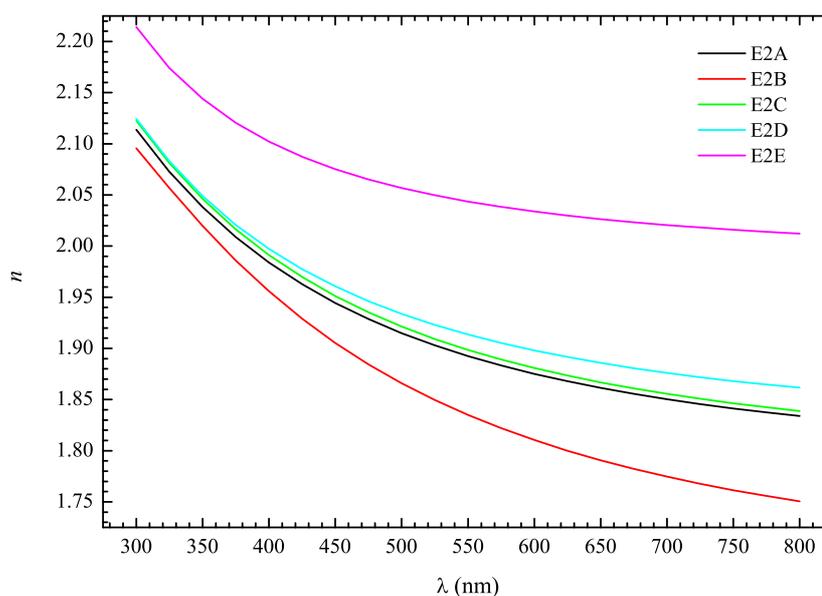


Figura 4.4: Curva de dispersão dos filmes de nitreto de silício depositados na segunda experiência.

### 4.2.3 Caracterização elétrica

A caracterização elétrica das amostras dessa segunda experiência foi feita de maneira similar à realizada na primeira experiência: curva  $I \times V$  com campo elétrico normalizado pelas espessuras dos filmes. Para cada amostra, foram medidos aproximadamente dez capacitores, cujos resultados são mostrados na figura 4.5.

Podemos observar, primeiramente, que a amostra E2B é a mais condutiva, enquanto as demais possuem comportamento elétrico muito semelhante. Mesmo que ainda semelhante, é possível notar que, as amostras que apresentam a mesma concentração de gases e foram depositadas em temperaturas diferentes possuem um comportamento particular: quanto maior a temperatura de deposição, menor a corrente elétrica para baixos campos.

## 4.3 Otimização dos Filmes

Nessa terceira experiência, iremos realizar deposições com tempos de duração menores a fim de obter filmes com espessuras mais finas, uma vez que filmes de nitreto de silício para aplicações

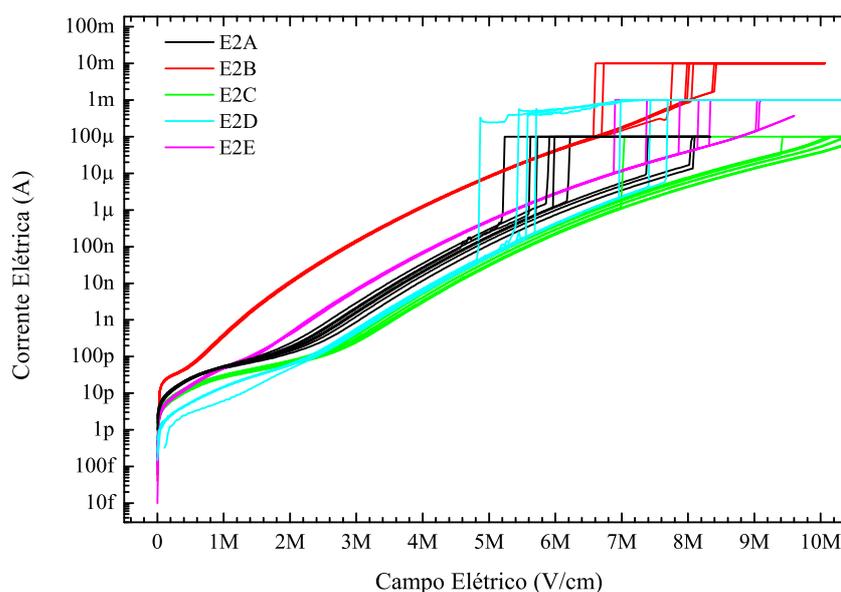


Figura 4.5: Caracterização  $I \times V$  das amostras do experimento 2.

em memórias não-voláteis são empregados com espessuras da ordem de 7 a 9 nm. Além disso, repetiremos o regime da amostra E2E e faremos mais 3 regimes com diferentes razões  $\text{Ar}/\text{N}_2$  durante o processo de deposição.

### 4.3.1 Descrição das amostras

Diferentemente da experiência anterior, todas as deposições serão realizadas à temperatura  $T = 25^\circ\text{C}$ . Também mantivemos fixas para todas as deposições a potência  $P = 150\text{W}$  e a pressão de 2 mtorr. Além de tempos de deposição menores, variamos o tempo de deposição com o objetivo de que filmes com espessuras iguais, ou muito próximas disso, fossem obtidos. Essa variação de tempo entre os regimes se faz necessária porque observamos na experiência anterior que a razão de gás  $\text{Ar}/\text{N}_2$  tem papel fundamental na taxa de deposição. Como variamos essa razão, também ajustamos o tempo de deposição. A tabela 4.5 mostra a nomenclatura das amostras e seu respectivo regime de deposição.

### 4.3.2 Caracterização ótica

As medidas de elipsometria das quatro amostras preparadas nessa experiência apresentaram espessuras muito próximas do que foi planejado, como citado no início da subseção. A tabela 4.6

**Tabela 4.5: Regimes utilizados para a deposição em cada amostra na terceira experiência. Além dos parâmetros apresentados dentro da tabela, fixamos os seguintes parâmetros para todas as deposições: pressão de 2 mtorr, potência  $P = 150$  W e temperatura de deposição  $T = 25^\circ\text{C}$ .**

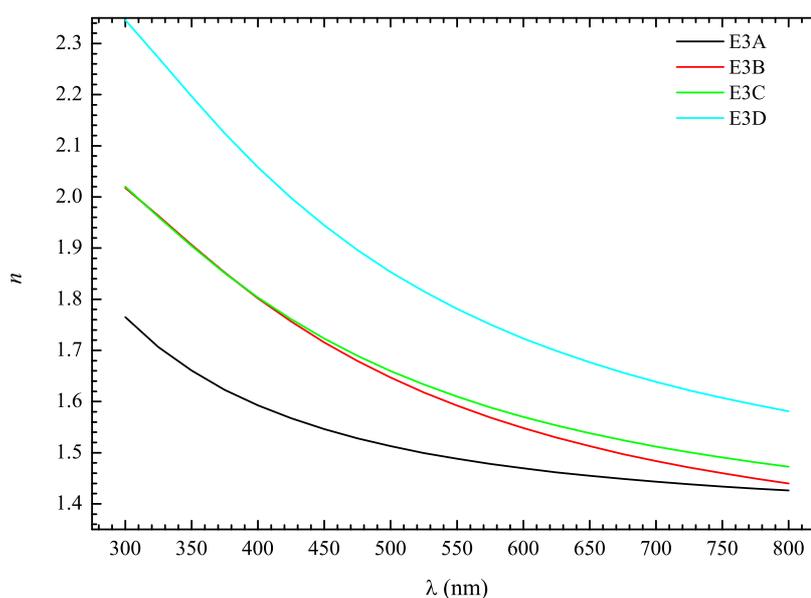
Nome da amostra	$t$ (min)	Fluxo de Ar (sccm)	Fluxo de $\text{N}_2$ (sccm)	Razão Ar: $\text{N}_2$
E3A	9.5	14	7	2
E3B	8	18	7	2.3
E3C	7	20	5	4
E3D	6	22	3	7.3

mostra os resultados obtidos. Podemos observar que a concentração de argônio tem um papel fundamental na taxa de deposição. Para obtermos, aproximadamente, a mesma espessura para as três últimas amostras que possuem concentração de argônio cada vez maior, foi necessário diminuir o tempo de deposição.

**Tabela 4.6: Resultado da espessura dos filmes de nitreto de silício depositados sobre silício na experiência 3. Medida realizada por elipsometria.**

Amostra	Espessura (nm)
E3A	10.7
E3B	8.5
E3C	8.9
E3D	8.6

A curva de dispersão medida por elipsometria é mostrada na figura 4.6. É possível observar que a amostra E3A, que teve a menor concentração de argônio durante a deposição, apresenta o menor conjunto de índices de refração. Isso sugere um filme de nitreto de silício sub-estequiométrico (com falta de silício). A mesma lógica aplica-se à amostra E3D, que possui os maiores valores de índice de refração e foi obtida com a maior razão Ar/ $\text{N}_2$ . Como veremos mais à frente neste capítulo, esse filme possui excesso de silício em sua composição. É importante notar que, para razões intermediárias, como nas amostras E3B e E3C, os índices de refração de ambas são muito semelhantes mesmo que as razões ainda sejam diferentes. Isso pode ser explicado pelo consumo de nitrogênio durante o processo de deposição que tende à estequiometria de equilíbrio. Ou seja, para uma dada região da



**Figura 4.6:** Curva de dispersão dos filmes de nitreto de silício depositados na terceira experiência.

razão  $\text{Ar}/\text{N}_2$ , o processo está muito próximo do regime estequiométrico e converge para o mesmo.

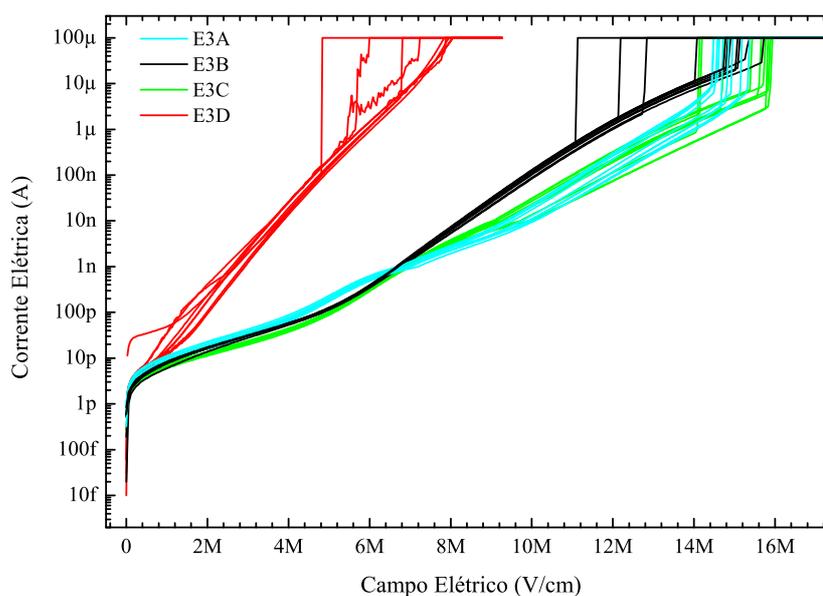
### 4.3.3 Caracterização elétrica

Na figura 4.7, podemos observar que existem 2 grupos bem distintos em relação às características elétricas: o primeiro, composto pelas amostras E3A, E3B e E3C, com características similares e condutividade elétrica menor se comparado ao segundo grupo, que é composto pela amostra E3D. Essa amostra, por sua vez, é extremamente condutiva em relação as outras.

Para investigar esses comportamentos, realizamos medidas de MEIS nas amostras E3B e E3D. Os resultados são apresentados na seção a seguir.

### 4.3.4 Caracterização composicional (MEIS)

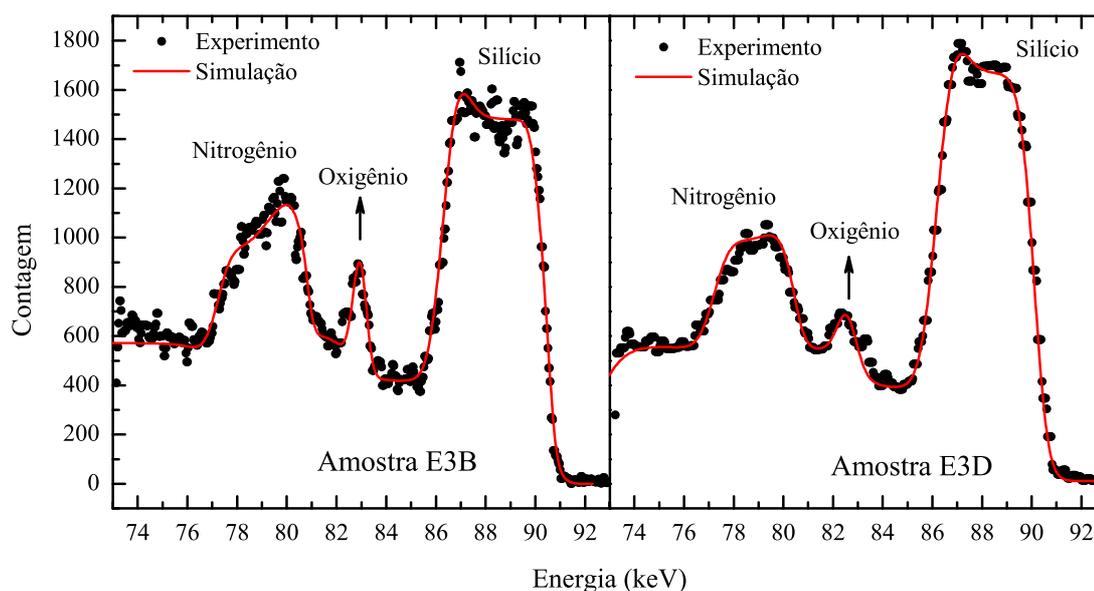
Para as medidas de MEIS, empregamos um feixe monoenergético de prótons com energia de 100 keV. O detector toroidal eletrostático é centrado em  $120^\circ$ , medindo espalhamentos entre  $108^\circ$  e  $132^\circ$ . Canalizou-se o feixe incidente para diminuir o sinal do substrato. A resolução do sistema é de 400 eV.



**Figura 4.7:** Caracterização  $I \times V$  das amostras do experimento 3.

No tratamento dos dados experimentais, escolhemos partículas espalhadas a  $125 \pm 2^\circ$ , ou seja, somamos as contagens entre  $123^\circ$  e  $127^\circ$ . Uma vez que a medida de MEIS é extremamente longa, essa soma visa aumentar a estatística. O valor de  $\pm 2^\circ$  foi escolhido de tal maneira a não exceder a resolução experimental.

A figura 4.8 apresenta os espectros das amostras E3B e E3D. Os pontos circulares estão relacionados aos dados experimentais, enquanto as linhas em vermelho são os resultados das simulações para estes dados. A simulação foi realizada com o software MEIS [47] e os parâmetros usados na mesma estão na tabela 4.7. Cada amostra possui três picos, como mostra a figura 4.8. O primeiro, entre energias de 76 a 80 keV está relacionado ao elemento químico nitrogênio. Sua forma é diferente na amostra E3B comparada à amostra E3D porque a amostra E3B possui mais nitrogênio em sua camada superficial. Podemos observar, pela tabela, que ambas as amostras possuem uma concentração pequena de oxigênio, que está representada pelo menor pico em ambos os espectros. O terceiro pico, entre 85 e 91 keV, está relacionado ao silício presente no filme de nitreto. Observando a tabela 4.7 com os parâmetros usados na simulação das curvas em vermelho, vemos que se fez necessária a divisão da camada de nitreto de silício em duas, para ambas as amostras. Essas camadas foram denominadas de camada superficial e nitreto. Esta última, está sobre o substrato de silício e possui apenas átomos de nitrogênio e silício. A camada superficial está sobre a camada de nitreto e possui,



**Figura 4.8:** Dados experimentais e simulação da medida de MEIS das amostras E3B e E3D, onde indicamos, também, a correspondência entre os picos e seu elemento químico.

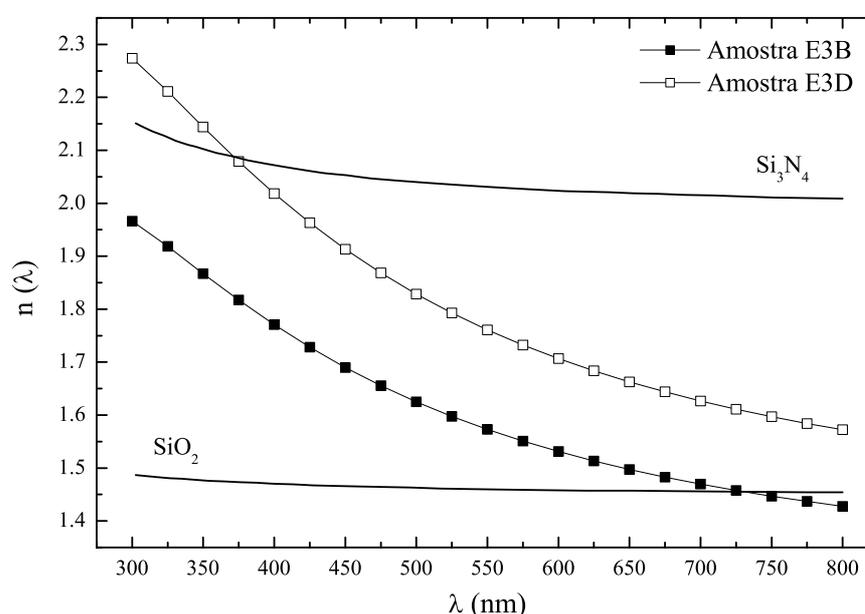
**Tabela 4.7:** Parâmetros usados na simulação para o ajuste dos resultados da medida de de MEIS.

Amostra	Camada	Composição			Espessura (nm)
E3B	Superficial	Si 2	N 4	O 5	1.2
	Nitreto	Si 2.6	N 4		6.5
E3D	Superficial	Si 3.3	N 4	O 3.3	1.2
	Nitreto	Si 3.3	N 4		5.8

além de silício e nitrogênio, oxigênio em sua composição. Como a técnica de MEIS é extremamente sensível a pequenas concentrações, a formação dessa camada de oxinitreto pode ser explicada pela difusão na amostra de oxigênio proveniente do ambiente de trabalho após o processo de deposição. Como o nitreto de silício é uma excelente barreira de difusão [45], esse processo é auto limitado à temperatura ambiente. Por isso, a camada de oxinitreto torna-se apenas superficial. A composição da mesma é diferente em ambas amostras uma vez que a composição química dos nitretos também são diferentes.

A partir dos dados obtidos das simulações dos espectros de MEIS (tabela 4.7), observamos que a concentração de silício na camada de nitreto da amostra E3D é maior do que na amostra E3B, resultando em um nitreto com excesso de silício. Esse comportamento é explicado pela concentração

dos gases utilizados no processo de deposição reativo como mostrado na tabela 4.5.



**Figura 4.9:** Comparação entre as curvas de dispersão dos filmes das amostras E3B e E3D com filmes de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) e óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) retirados da literatura[46].

Associando os resultados obtidos pela medida de MEIS com os resultados das medidas elétricas e óticas, podemos concluir que o excesso de silício torna o filme condutivo e aumenta o índice de refração do mesmo. Além disso, a figura 4.9 evidencia que, apesar do filme da amostra E3D possuir excesso de silício, ele se comporta como sub estequiométrico (índice de refração  $n$  abaixo do índice de refração do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) para grande parte dos comprimentos de ondas medidos. Há três hipóteses para esse comportamento. A primeira, é a respeito da compactação do filme, que pode não ser a mesma do medido na literatura. Isso deve-se ao processo de *sputtering* ser muito mais físico do que químico e, durante a formação do filme, há a probabilidade de que átomos não se sobreponham exatamente uns sobre os outros, fazendo que *voids* sejam criados no interior da camada. Com isso, a densidade efetiva do filme é diminuída e seu índice de refração também. A segunda hipótese é a de que, em diversos experimentos com filmes muito finos (abaixo de 10nm, como os deste trabalho), o índice de refração é menor do que o mesmo filme mais espesso. Uma explicação é que, ao diminuirmos a espessura do filme, a interface já não é mais desprezível e mudanças na polarizabilidade do filme podem ocorrer. Uma vez que  $n \propto 1/\sqrt{\mu\epsilon}$ , onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica, relacionada à polarizabilidade do filme e  $\mu$  é a permeabilidade magnética do material, temos que se  $\epsilon$  variar,  $n$  também sofrerá alteração. Existem

trabalhos na literatura que associam o fenômeno da interferência da interface sobre a mudança da polarizabilidade do material [48]. Por fim, uma combinação dessas duas primeiras hipóteses também é possível.

## Capítulo 5

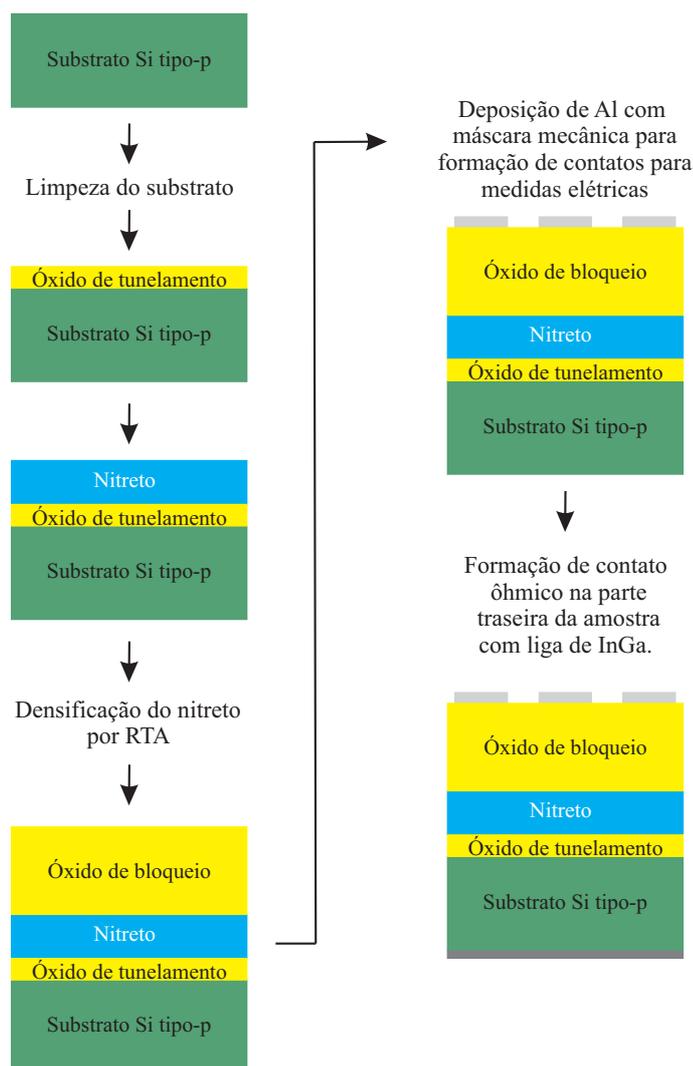
# Memória Não-Volátil com Nitreto de Silício Depositado por *Sputtering* Reativo

Nesse capítulo, apresentaremos o processo de microfabricação empregado para o desenvolvimento de dois dispositivos de memória não-volátil: um deles utilizará o nitreto de silício da amostra E3B e o outro da amostra E3D. A segunda seção do capítulo, mostraremos os resultados dos dispositivos fabricados e como que cada tipo de nitreto de silício influencia nas características de funcionamento das memórias.

### 5.1 Processo de Microfabricação

Para a fabricação dos dispositivos de memória não-volátil (o qual é ilustrado na figura 5.1) usamos lâminas de silício tipo-p com orientação cristalina (100) e resistividade  $\rho$  entre 5 e  $10\Omega \cdot \text{cm}$  como substratos. Após o processo padrão de limpeza que foi descrito no capítulo 3, os substratos foram submetidos ao seguinte processo de oxidação térmica (cujo aparato experimental foi descrito no capítulo 3) para a formação do óxido de tunelamento:

- 5 minutos em argônio, para estabilização térmica, após a colocação da amostra no forno;
- 30 minutos em oxigênio super seco com fluxo de 1 l/min e 1 atmosfera de pressão;



**Figura 5.1:** Ilustração das etapas usadas durante o processo de fabricação dos dispositivos. Note que as camadas não estão em escala.

- 10 minutos em argônio para o término do processo de difusão do oxigênio.

O processo descrito acima resultou em um óxido de tunelamento com espessura de 5 nanômetros, medidos por elipsometria.

A etapa seguinte do processo de microfabricação foi a deposição dos filmes de nitreto de silício para a formação da camada de *charge trapping*. Foram utilizados os regimes de deposição dos filmes das amostra E3B e E3D, como citado no início deste capítulo. Os parâmetros da deposição estão descritos no capítulo anterior. Lembrando que os processos resultam em nitretos com espessuras de 8.5 e 8.6 nm, respectivamente para os regimes das amostras E3B e E3D. Com isso, vale introduzir, nesse momento, a nomenclatura que será utilizada para os dispositivos fabricados: o dispositivo de

memória que empregou o filme de nitreto proveniente da amostra E3B, será denominado de Memória B e o mesmo raciocínio é aplicado para o segundo dispositivo, o qual será Memória D.

Após o processo de deposição dos nitretos por *sputtering*, as amostras foram submetidas a um processo de recozimento térmico rápido, durante 3 min, a uma temperatura de 750°C, em atmosfera de argônio com fluxo de 3.5 l/min e à pressão atmosférica.

Depois do processo de densificação, a técnica de deposição de filmes finos por *sputtering* foi novamente utilizada. Desta vez, ela foi empregada para a deposição do óxido de bloqueio. Foi utilizado um alvo de óxido de silício e o equipamento foi o mesmo descrito no capítulo 3. Usou-se uma potência RF de 90 W, 2 mtorr de pressão de argônio com um fluxo de 20 sccm e 25 min de deposição. Com esses parâmetros de deposição, obtivemos um filme de óxido de silício com 16 nanômetros de espessura, medido por elipsometria.

Por fim, foi empregada a técnica de evaporação resistiva, com o uso de uma máscara mecânica, para a formação de contatos circulares com diâmetro de 200 micrômetros para a obtenção de capacitores do tipo MIS. O contato ôhmico traseiro foi feito com a aplicação manual da liga metálica InGa.

Os processos realizados até o momento foram ajustados a fim de se obter espessuras próximas das utilizadas nas memórias SONOS. O ITRS sugere [3], em sua publicação denominada “*Process Integration, Devices, and Structures*” de 2010, espessuras do dielétrico de tunelamento entre 3 e 4 nm, nitreto de silício entre 5 e 7 nm e dielétrico de bloqueio entre 6 e 8 nm de espessura equivalente de óxido de silício. Ou seja, para esta última camada, pode-se empregar dielétricos de alta constante dielétrica de tal forma que sua espessura produza a mesma capacitância de uma camada de óxido de silício.

É importante salientar que, a memória MONOS (metal-óxido-nitreto-óxido-silício), como vimos nos capítulos iniciais, é constituída de um transistor. O processo tecnológico descrito acima, e que foi utilizado no trabalho, é para a fabricação de dispositivos (capacitores MIS) de memória. Isso deve-se a maior simplicidade de micro fabricação. Ainda assim, é possível realizar a caracterização elétrica básica de um dispositivo de memória. Este “atalho” é amplamente utilizado na literatura [49].

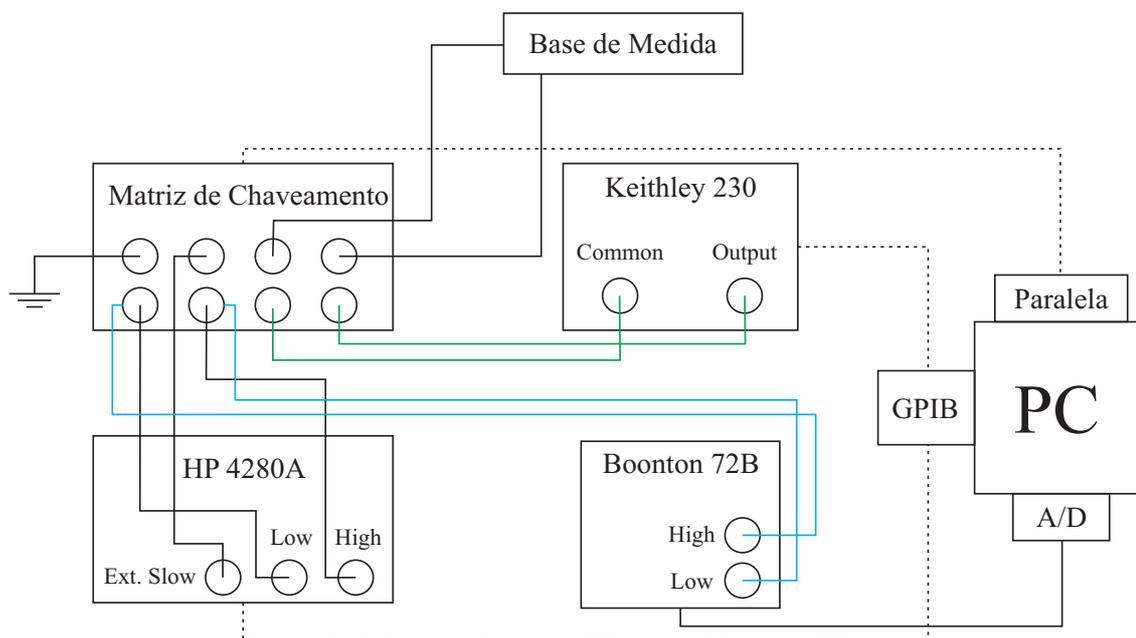
## 5.2 Caracterização Elétrica de Memórias Não-Voláteis

Nessa seção, vamos explicar brevemente como as medidas básicas utilizadas para a caracterização de uma memória não volátil foram implementadas experimentalmente.

### 5.2.1 Medida de retenção

No capítulo 2, foram apresentados os conceitos envolvidos na medida de retenção. Agora, vamos ver como a mesma foi realizada nesse trabalho.

Junto ao aparato experimental apresentado na figura 3.20, adicionamos uma matriz de chaveamento de 4 entradas por 4 saídas, uma fonte de tensão Keithley 230 e um capacitômetro Boonton 72B ao sistema, além de uma placa A/D da National Instruments ao computador. Esse novo aparato experimental, como suas ligações elétricas, está ilustrado na figura 5.2.



**Figura 5.2:** Arranjo experimental para as medidas de retenção dos dispositivos de memória.

A matriz de chaveamento tem como função realizar as trocas de equipamentos que mandam sinal para o dispositivo sem que seja necessário trocar fios, evitando uma possível perda de contato da ponta de medida na porta do capacitor. Três equipamentos ligam-se à amostra: Keithley 230 a fim de aplicar tensão para gravar e apagar o dispositivo; o medidor LCR HP4280A para as medidas de

curvas  $C \times V$  a alta frequência e o medidor de capacitância Boonton 72B para a medida de retenção. O uso desse equipamento torna-se necessário pelo método que medimos retenção: mantendo-se a capacitância constante e ajustando o valor de tensão aplicado no dispositivo por meio de um algoritmo PID. Como na medida de retenção estamos interessados em saber o quanto a tensão de banda plana ( $V_{FB}$ ) diminui (em módulo) com o passar do tempo, mantemos a capacitância de banda plana ( $C_{FB}$ ) como constante. A figura 5.3 mostra a janela principal do software que foi desenvolvido no L $\mu$ E para a realização dessa medida. Essa técnica requer um equipamento que meça a capacitância com um tempo de resposta baixo. Por tal motivo, o uso do HP4280A torna-se inapropriado.

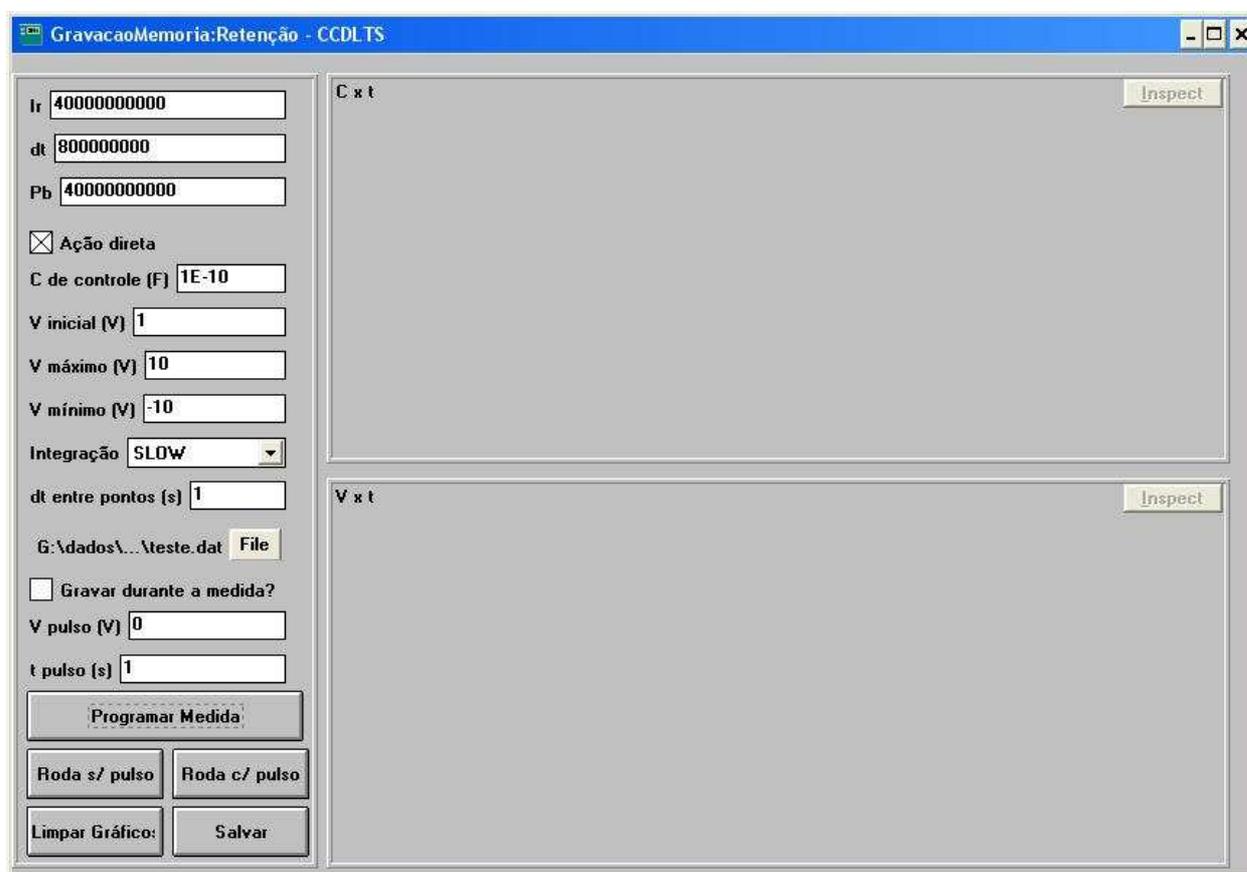


Figura 5.3: Janela principal do software utilizado para a medida de retenção de carga.

Os três primeiros campos superiores da figura 5.3 à esquerda são referentes ao algoritmo PID. Após, podemos visualizar a capacitância de controle, que no nosso caso é igual a  $C_{FB}$ . Abaixo, temos a tensão inicial que é necessária para iniciar o algoritmo PID e os valores máximo e mínimo que serão usados para o controle da capacitância. A integração diz respeito ao número de pontos de capacitância medida que serão lidos para a comparação com o valor de controle inserido no programa.

*Slow* significa que mais pontos serão integrados e, com isso, mais estatística será adquirida. O campo “dt” é o intervalo com que a medida da capacitância é realizada. Além disso, esse mesmo software comunica-se com a matriz de chaveamento e a fonte de tensão para que um pulso de gravação, ou de limpeza de dados, seja aplicado na amostra antes da medida. O gráfico à direita na metade superior da janela mostrará a curva capacitância em função do tempo, que deverá ser uma constante (capacitância de controle), se a medida for realizada com sucesso. O gráfico na metade direita inferior mostrará a variação da tensão aplicada no capacitor para que a capacitância tenha sido mantida constante, ou seja, se a capacitância de controle for  $C_{FB}$ , temos  $V_{FB} \times t$  que é a curva de retenção do estado gravado ou apagado.

### 5.2.2 Medida de *endurance*

Para a medida de *endurance*, usamos o mesmo aparato experimental da figura 5.2 com exceção do equipamento Boonton. Durante essa medida, adquire-se uma curva  $C \times V$  com o medidor LCR HP4280A após um determinado número de ciclos de gravação e limpeza de dados. Esta curva nos permitirá avaliar  $V_{FB}$  como função do número de ciclos de gravação e limpeza de dados. Para a aplicação do ciclo de pulsos, foi desenvolvido um software de controle no Laboratório de Microeletrônica (figura 5.4).



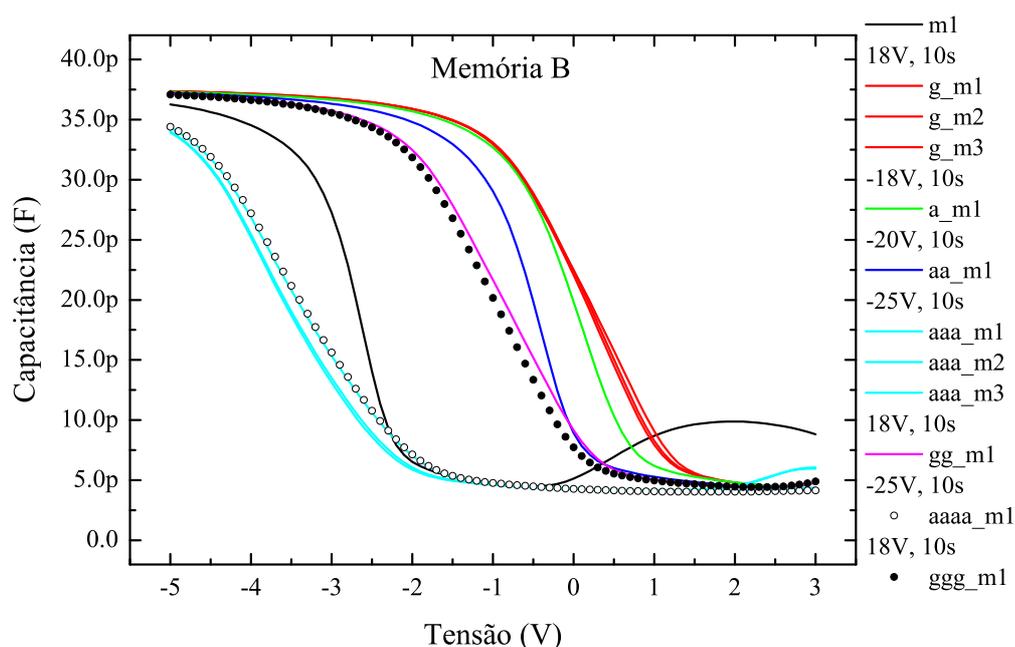
**Figura 5.4: Janela principal do software utilizado para a medida de *endurance*.**

A figura 5.4 mostra os dados de entrada que são necessários para executar o programa e realizar a medida, como: tensões e larguras dos pulsos de gravação e limpeza de dados, além do número de

ciclos que devem ser executados.

### 5.3 Resultados e Discussões

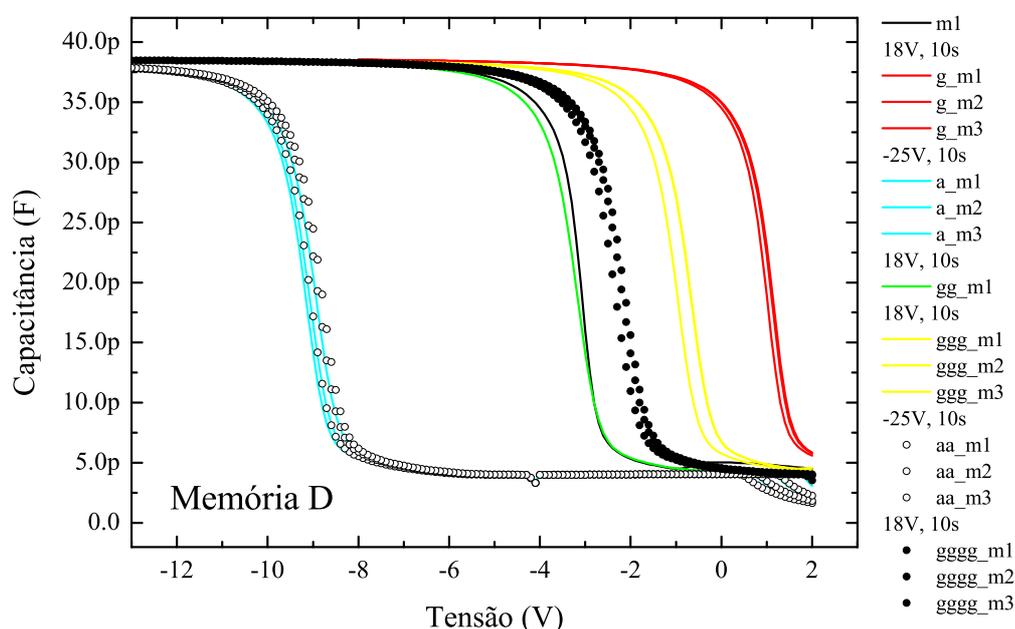
O estudo dos dispositivos fabricados envolveu uma série de medidas  $C \times V$ . Diversas tensões de pulso para gravar e apagar os dispositivos foram testadas. As figuras 5.5 e 5.6 apresentam as primeiras medidas e testes executados com as memórias B e D, respectivamente. A legenda do gráfico de ambas figuras seguem uma ordem cronológica, onde adotamos as seguintes abreviações: “m1” significa primeira medida, “m2” significa segunda medida e assim por diante; “g” diz que a curva foi medida após o dispositivo ser gravado apenas uma vez, “gg” significa que a curva foi medida após o dispositivo ser gravado duas vezes e assim por diante; “a” diz que a curva foi medida após o dispositivo ser apagado apenas uma vez e “aa” significa que a curva foi medida após o dispositivo ser apagado duas vezes.



**Figura 5.5: Primeiras medidas e testes de gravação realizadas na Memória B.**

Para exemplificar, a legenda da figura 5.5 apresenta os seguintes eventos em ordem cronológica: uma primeira medida (“m1” em preto) foi realizada a fim de obter-se a curva do dispositivo recém fabricado. Aplicou-se um pulso de 18V de tensão e 10s segundos de duração e, após, mediu-se o dispositivo 3 vezes (“g\_m1”, “g\_m2” e “g\_m3”). Uma vez gravado, aplicou-se um pulso de -18V de tensão e 10s de duração para apagar a memória, que em seguida, foi medida uma vez (“a\_m1”).

Aplicou-se um novo pulso de -20V de tensão e 10s de duração para apagar novamente e, em seguida, mediu-se o dispositivo (“aa\_m1”). Um terceiro pulso de apagar de -25V de tensão e 10s de duração foi aplicado na memória e após o dispositivo foi medido 3 vezes (“aaa\_m1”, “aaa\_m2” e “aaa\_m3”). Com isso, a memória foi gravada com 18V por 10s e medida em seguida (“gg\_m1”). Após isso, a memória foi apagada a -25V por 10s, medida (“aaaa\_m1”) e, por fim, gravada a 18V por 10s e medida (“ggg\_m1”).



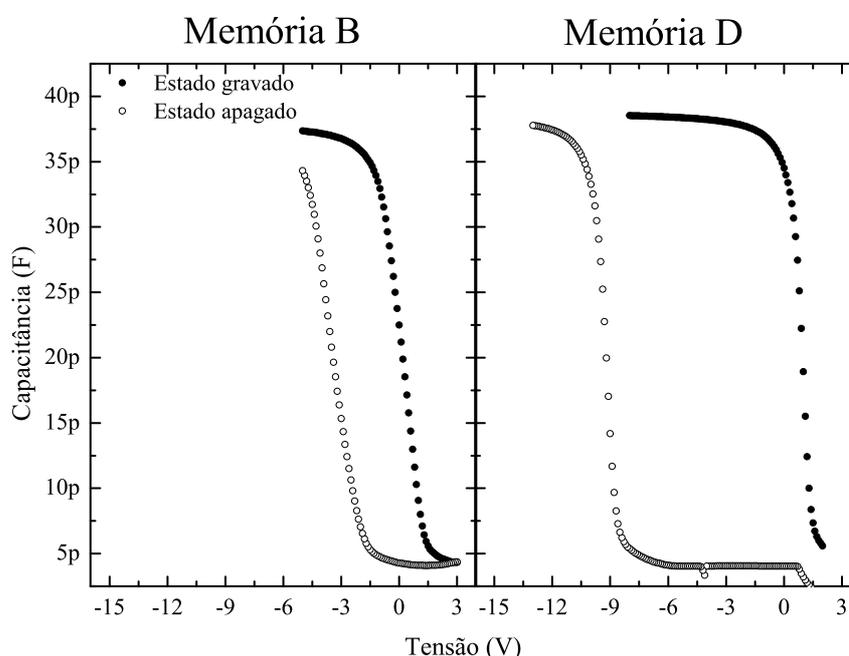
**Figura 5.6: Primeiras medidas e testes de gravação realizadas na Memória D.**

Podemos observar que, para esse dispositivo após a primeira gravação, a tensão de -18V não é suficiente para apagá-lo. Por isso, aumentamos (em módulo) a tensão de apagar até -25V. Com esta última, podemos observar uma boa janela. Repetimos o ciclo com as curvas rosa, círculos sem preenchimento e com preenchimento nas condições de 18V para gravação e -25V para apagar a memória. Observamos que com esses valores houve uma consistência nos resultados obtidos, uma vez que a janela manteve-se praticamente constante.

Já para o dispositivo de memória D, observamos que após “m1” e a primeira gravação (curva em vermelho), o valor de -25V é suficiente para apagar o dispositivo. Porém, ao regravarmos, não chegamos ao primeiro estado gravado (curva em vermelho), uma vez que partimos de um estado

diferente (curva azul). Ainda assim, aplicando as condições de 18V para gravação e -25V para apagar a memória, obtemos uma janela consistente nos ciclos posteriores.

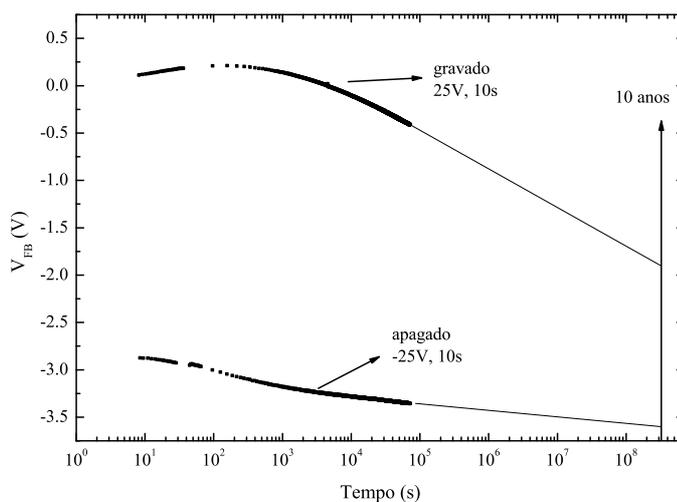
A fim de comparação da janela de gravação de ambas memórias, separamos as curvas do último ciclo das medidas  $C \times V$  mostradas nas figuras 5.5 e 5.6, colocando-as juntas na figura 5.7. Apresentamos nessa figura as curvas que foram realizadas com os parâmetros que melhor possibilitaram a comparação entre ambos dispositivos. Tais parâmetros foram, para ambas memórias, 18V para tensão de gravação e -25V para tensão de apagar, utilizando 10 segundos de largura de pulso para ambos os processos.



**Figura 5.7: Caracterização  $C \times V$  dos dispositivos fabricados nos estados de memória gravada e apagada. Ambos dispositivos foram gravados e apagados com tensões de 18V e -25V, respectivamente e a largura do pulso foi de 10s.**

Podemos observar que a janela obtida para a Memória B é de aproximadamente 3V e a da Memória D é de aproximadamente 10V.

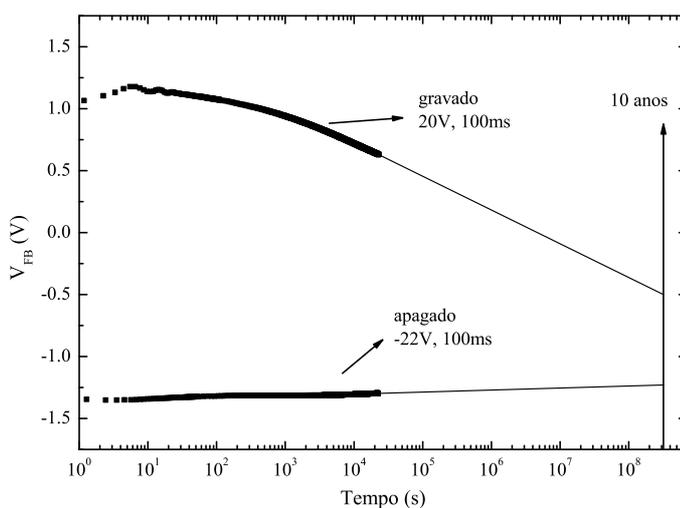
Após as medidas  $C \times V$ , realizamos uma medida de retenção, descrita sucintamente no capítulo 2, à temperatura ambiente, uma vez que, as tentativas de medida de retenção em temperaturas mais altas, degradou o óxido depositado por *sputtering* e estragou os dispositivos. O resultado de retenção à temperatura ambiente para a Memória B é mostrado na figura 5.8, onde os parâmetros usados para gravar e apagar o dispositivo também são mostrados.



**Figura 5.8: Medida de retenção à temperatura ambiente para a Memória B.**

Ainda que a tensão para apagar o dispositivo tenha sido aumentada, em relação à medida  $C \times V$ , não foi obtida uma janela inicial significativamente maior. No entanto, a projeção (linhas) mostra uma retenção para 10 anos com uma perda efetiva de carga da ordem de 43%.

Já a figura 5.9 mostra a mesma medida para a Memória D. Observamos que as tensões e largura de pulsos utilizadas foram menores do que as utilizadas nas medidas  $C \times V$  e, ainda assim, uma janela inicial de mais de 2V foi obtida para a medida de retenção.

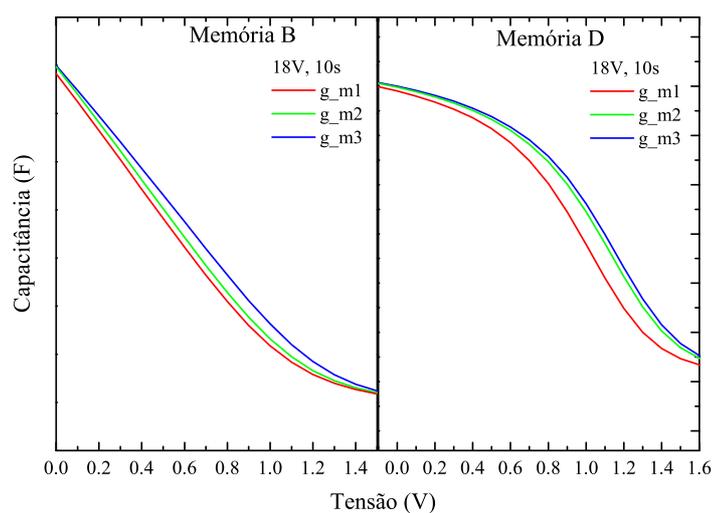


**Figura 5.9: Medida de retenção à temperatura ambiente para a Memória D.**

Pode-se notar que a linha projetada indica retenção de carga para um tempo de 10 anos e a perda efetiva de carga ao final desse período para esse dispositivo é aproximadamente 51%.

Um fenômeno interessante que pode ser observado no início da medida de retenção para ambas amostras, porém de forma mais acentuada para a Memória B, é a abertura da janela no início do processo. Como vimos no capítulo 2, a equação (2.35) indica que a carga efetiva é proporcional à distancia da interface óxido/semicondutor. Logo, cargas mais próximas à interface contabilizam uma carga efetiva maior e que, conseqüentemente, desloca a curva  $C \times V$  para a direita. Com isso, o fenômeno de abertura da janela, nada mais é do que a migração de elétrons para a interface logo após a gravação.

Para comprovar isto, retiramos do gráfico das figuras 5.5 e 5.6 as primeiras três medidas realizadas após a primeira gravação. Elas são mostradas na figura 5.10. Observamos que após cada medida, a próxima se encontra deslocada à direita da anterior, caracterizando a movimentação de carga.



**Figura 5.10: Deslocamento da curva  $C \times V$  devido ao deslocamento de cargas.**

Com os mesmos parâmetros (25V, 10s para gravar e -25V, 10s para apagar) empregados para medir retenção na Memória B, foi realizada uma medida de *endurance*, que foi descrita anteriormente no capítulo 2. A figura 5.11 apresenta os resultados dessa medida. Observa-se após 200 ciclos empregando os processos de gravar e apagar, o dispositivo não está mais em condições de operação, uma vez que a janela tende a zero. Além disso, também ocorre um fenômeno de abertura de janela para os primeiros ciclos de gravação e limpeza de dados, pois durante esses primeiros ciclos há a criação de defeitos que auxiliam o tunelamento. Porém, com o decorrer dos ciclos, esses defeitos aumentam e tornam-se caminhos de fuga de carga, acabando com o efeito de memória e até mesmo

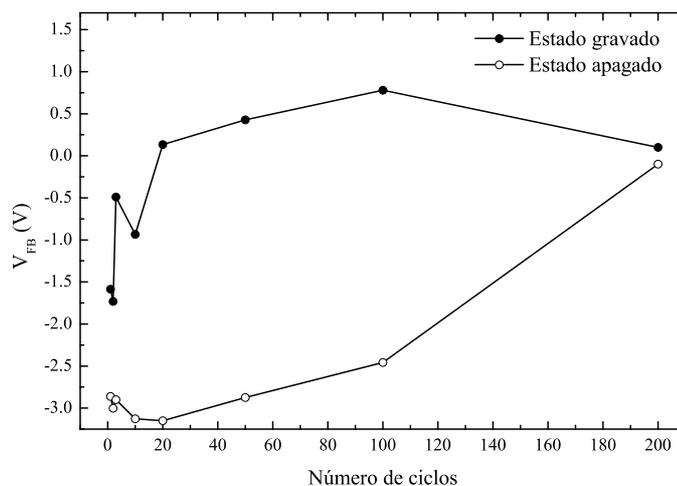


Figura 5.11: Medida de *endurance* à temperatura ambiente para a Memória B.

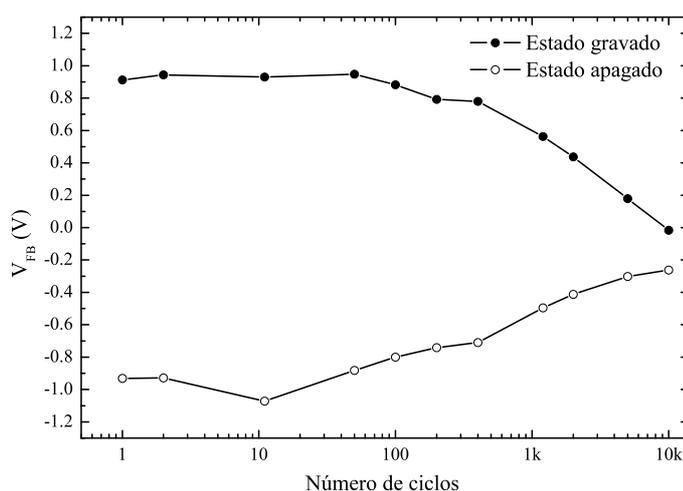
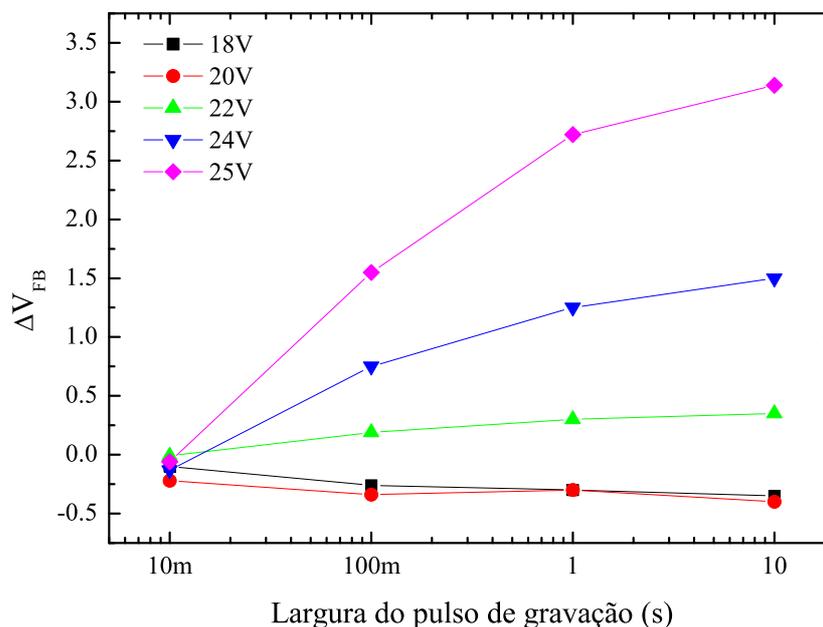


Figura 5.12: Medida de *endurance* à temperatura ambiente para a Memória D.

ocasionando a ruptura do dielétrico.

Para a Memória D, também empregamos os mesmos parâmetros (20V, 100ms para gravar e -22V, 100ms para apagar) usados para medir retenção na Memória D. A figura 5.12 apresenta os resultados dessa medida. Observa-se que mesmo após 1k ciclos empregando os processos de gravar e apagar, o dispositivo ainda mostra uma certa janela de aproximadamente 1V.

Um estudo mais aprofundado sobre as características do processo de gravação dos dispositivos de memória também foi realizado. Definiu-se um valor fixo de  $V_{FB}$  no qual consideramos que o dispositivo esteja no estado apagado. A partir disso, iniciamos a gravar a memória e calcular a variação



**Figura 5.13: Estudo do processo de gravação para a Memória B.**

de  $V_{FB}$ , ou seja,  $\Delta V_{FB}$ . A tensão inicial foi de 18V para a Memória B e 17V para a Memória D. Para ambos dispositivos a largura de pulso inicial foi 10ms. Para a tensão inicial definida, a largura do pulso foi incrementada por um fator  $\times 10$  até uma largura de pulso de 10s. A cada processo de gravação que foi executado com uma largura de pulso diferente, o dispositivo foi apagado com uma determinada tensão para que atingisse seu estado inicial ( $V_{FB}$  previamente definido para o estado apagado). Uma vez medido  $\Delta V_{FB}$  para pulsos entre 10ms e 10s, com um fator de incremento  $\times 10$ , para a tensão inicial, repetimos as medidas de  $\Delta V_{FB}$  para uma nova tensão utilizando as mesmas larguras de pulso. As tensões usadas, além da tensão inicial, para a Memória B foram 20, 22, 24 e 25V. Já para a Memória D usamos 18, 19, 20 e 21V.

Para a Memória B, o estudo de gravação é mostrado na figura 5.13. Usamos tensões maiores do que na Memória D a fim de obtermos  $\Delta V_{FB}$  maiores, uma vez que, se fossem utilizados os mesmos valores, isso não seria possível. Podemos observar que apenas a partir de 24V é que conseguimos  $\Delta V_{FB}$  superiores a 0,5, independentemente da largura do pulso utilizado. Isso demonstra a dificuldade de gravar esse dispositivo.

Já a figura 5.14, mostra o estudo do processo de gravação da Memória D entre tensões de 17

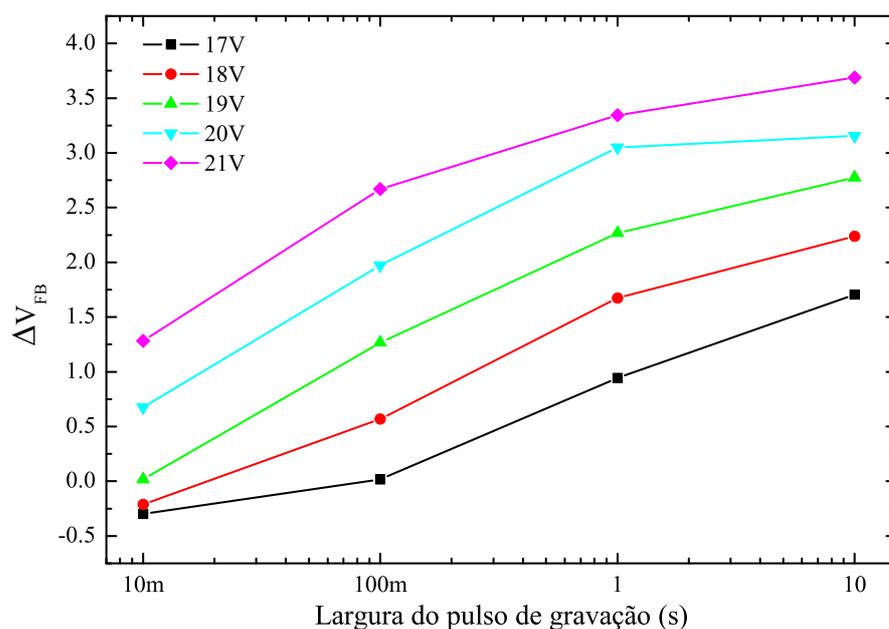


Figura 5.14: Estudo do processo de gravação para a Memória D.

a 21V. Boas condições de funcionamento foram encontradas para tensões de gravação de 20 e 21V uma vez que pulsos curtos foram suficientes para proporcionar  $\Delta V_{FB}$  consideráveis.

A partir desses resultados e de todo o estudo realizado para a obtenção de um regime de nitreto de silício depositado por *sputtering* para aplicações em memória de *charge trapping*, nota-se que apesar do nitreto da amostra E3D possuir características dielétricas inferiores comparado com o da amostra E3B, seu excesso de silício é responsável pelo aumento da condutividade e proporcionou um melhor desempenho ao dispositivo de memória que usou ele (Memória D), pois com pulsos de tensões curtos foi possível obter-se boa janela de gravação.

# Capítulo 6

## Conclusões e Perspectivas

### 6.1 Conclusões

O presente trabalho foi constituído de duas grandes frentes de pesquisa: na primeira, criamos regimes de deposição por *sputtering* de nitreto de silício reativo visando obter o regime que apresentasse as propriedades físicas mais próximas do nitreto de silício relatado na literatura; na segunda, a aplicamos esse material depositado por *sputtering* para a fabricação de um dispositivo de memória não-volátil.

Diversos regimes foram testados variando-se os gases ( $N_2$  e  $N_2 + Ar$ ) no processo de deposição de nitreto de silício por *sputtering* reativo. Além disso, variamos a concentração dos mesmos e avaliamos o papel da temperatura durante a deposição, realizando-a em temperatura ambiente, 100 e 200 graus Celsius.

As propriedades óticas, elétricas e composicionais dos filmes de nitreto de silício foram investigadas com medidas de elipsometria, medida de corrente tensão e MEIS. Um dos primeiros resultados obtidos foi que a adição de argônio no processo aumenta a taxa de deposição, o índice de refração e a condutividade dos filmes. Além disso, não houve significativa alteração das propriedades físicas dos filmes com deposições realizadas em temperaturas até 200 graus Celsius.

Foram medidos 2 filmes com diferentes concentrações de argônio, que chamamos de amostra E3B e E3D. Obtivemos um filme com falta de silício (E3B) e outro com excesso de silício (E3D).

Com as medidas de MEIS, ficou claro que o argônio é o responsável pela a adição de silício ao filme, uma vez que a amostra E3B teve uma concentração de 18 sccm de Ar para 7 sccm de N<sub>2</sub>, enquanto a amostra E3D foi feita com 22 sccm de Ar para 3 sccm de N<sub>2</sub>. Os resultados composicionais obtidos por MEIS mostraram a estequiometria de Si<sub>2,6</sub>N<sub>4</sub> para a o filme E3B e Si<sub>3,3</sub>N<sub>4</sub> para o filme E3D. Além disso, podemos afirmar que a condutividade do filme tem relação direta com a concentração de silício, que é ocasionada pela alta concentração de argônio durante o processo de deposição.

Um resultado interessante obtido foi que o filme da amostra E3D, que possui excesso de silício, teve índice de refração de aproximadamente 1.8 para um comprimento de onda de 550nm. O esperado era, no mínimo, 2.03, que é o do índice de refração do nitreto de silício estequiométrico descrito na literatura. Como foi sucintamente abordado no capítulo 4, o filme pode ter índice de refração abaixo do descrito na literatura para espessuras na escala nanométrica. Isto ocorre por não podermos mais considerá-lo *bulk* devido ao fato de as interações nas interfaces do filme não serem mais desprezíveis.

Em relação aos dispositivos de memória fabricados, além do desenvolvimento do processo de deposição da camada de nitreto de silício, desenvolvemos um processo de oxidação térmica para óxido finos (na faixa de 5nm de espessura) e montamos o aparato experimental de hardware e software para a caracterização de memórias não voláteis no Laboratório de Microeletrônica da UFRGS. Dois dispositivos de memória foram fabricados para comparação. Um deles usou o regime de nitreto da amostra E3B, o qual chamamos de Memória B, e o outro usou o regime de nitreto da amostra E3D, o qual chamamos de Memória D.

Nos primeiros testes realizados com as memórias, pudemos observar que a Memória D possui janela de gravação aproximadamente 3 vezes maior que a Memória B. Com as mesmas condições de gravar e apagar o dispositivo, a Memória B apresentou 3V de janela, enquanto a D apresentou 10V.

A segunda medida que realizamos foi a medida de retenção à temperatura ambiente. Após mais de 10<sup>4</sup> segundos, conseguimos projetar uma retenção de 10 anos para ambos dispositivos. Usando os mesmos parâmetros para gravar e apagar a memória na medida de retenção, realizamos a medida de *endurance*. Essa medida nos revelou que apenas a Memória D possui janela não nula após 10 mil ciclos, enquanto a Memória B já possui janela praticamente nula após 200 ciclos.

Com isso, concluímos que, apesar do nitreto de silício da amostra E3B apresentar características

dielétricas melhores do que o da amostra E3D, ele não se mostrou adequado para a aplicação em memórias não voláteis, uma vez que a condutividade maior apresentada pelo nitreto da amostra D favoreceu a gravação de dados com tensões mais baixas e pulsos mais curtos. Provavelmente, esse fato deve-se a cristalização do excesso de silício, o que, se for verdade, diminui a altura da barreira de tunelamento de elétrons da banda de condução do silício para o nitreto. Além disso, a Memória D mostrou-se aceitável quando comparada com os requisitos dados pelo ITRS [3], uma vez que possui tensões de gravação e limpeza de dados de aproximadamente 18V, com largura de pulso na casa das dezenas de milissegundos, retenção estimada de 10 anos e *endurance* de aproximadamente 10k ciclos.

## 6.2 Perspectivas

Uma das perspectivas que temos em relação ao trabalho que foi desenvolvido, é o estudo da estabilidade térmica do dispositivo para a realização de medidas de retenção a altas temperaturas. Também planejamos estudar os mecanismos de condução elétrica em dielétricos para entender como as propriedades de condução do nitreto de silício alteram os processos de gravação e armazenamento de carga da memória. Além disso, uma medida de microscopia eletrônica de transmissão deve ser realizada para validar a hipótese levantada no parágrafo anterior em relação a cristalização de silício no nitreto.

Por fim, podemos otimizar o óxido de bloqueio depositado por *sputtering* a fim de aumentarmos a propriedade de *endurance* da memória e, também, implementar um dielétrico de alta constante dielétrica, como o óxido de alumínio, para reduzir as tensões de gravação e limpeza de dados.

# Referências Bibliográficas

- [1] Jerry C. Whitaker, Microelectronics, 2nd Edition, CR Press, 2005.
- [2] Sematech, International Technology Roadmap For Semiconductors, Austin, 2010.
- [3] <http://www.itrs.net/>
- [4] <http://www.wsts.org/>
- [5] Electronics.ca Research Network, Flash Memory Market to 2020 - Heading towards a Solid Recovery Driven by Sales Growth of Tablet PCs, Smart Phones and Digital Cameras, Jan. 10 2011
- [6] Yang Michael, Flash Memory Market Share, iSuppli Reports, 2011.
- [7] Yang Michael, Data Flash Market Tracker, iSuppli Reports, 2010.
- [8] K. K. Likharev, Layered tunnel barriers for nonvolatile memory devices, Appl. Phys. Lett., vol. 73, no. 15, pp. 2137-2139, Oct. 1998.
- [9] S. Lai, Tunnel oxide and ETOXTM flash scaling limitation, 1998 Int'l Non-Volatile Memory Technology Conference, pp. 6-7, 1998.
- [10] Jongwan Jung e Won-Ju Cho. TUNNEL BARRIER ENGINEERING FOR NON-VOLATILE MEMORY. JOURNAL OF SEMICONDUCTOR TECHNOLOGY AND SCIENCE, VOL.8, NO.1, MARCH, 2008.

- [11] J. Buckley, B. De Salvo, G. Ghibaudo, M. Gely, J. F. Damlencourt, F. Martin, G. Nicotra, and S. Deleonibus, Investigation of SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> gate stacks for application to non-volatile memory devices, *Solid-State Elect.*, vol. 49, pp. 1833-1840, 2005.
- [12] B. Govoreanu, P. Blomme, M. Rosmeulen, J. Van Houdt, e K. De Meyer, VARIOT: a novel multilayer tunnel barrier concept for low-voltage nonvolatile memory devices, *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 24, no. 2, pp. 99-101, Feb. 2003.
- [13] International Technology Roadmap for Semiconductors, edição de 2010, PROCESS INTEGRATION, DEVICES, AND STRUCTURES.
- [14] D. Tsoukalas, P. Dimitrakis, S. Kolliopoulou e P. Normand, Recent advances in nanoparticle memories, *Materials Science and Engineering B*, vol. 124-125, p. 93-101, 2005.
- [15] B. Eitan, P. Pavan, I. Bloom, E. Aloni, A. Frommer, and D. Finzi, NROM: A Novel Localized Trapping, 2 bit Nonvolatile Memory Cell, *IEEE Electron Device Lett.*, 21, pp. 543-545, Nov. (2000).
- [16] Marvin H. White, Yang (Larry) Yang, Ansha Purwar e Margaret L. French, A Low Voltage SONOS Nonvolatile Semiconductor Memory Technology, *IEEE TRANSACTIONS ON COMPONENTS, PACKAGING, AND MANUFACTURING TECHNOLOGY-PART A*, VOL. 20, NO. 2, JUNE 1997.
- [17] H.M. Lee et al., NeoFlash - true logic single poly flash memeory technology, *IEEE Non-volatile Semiconductor Memory Workshop*, pp. 15-16 (2006).
- [18] <http://www.ememory.com.tw/3-neoflash.htm>
- [19] H. T. Lue, S. Y. Wang, E. K. Lai, Y. H. Shih, S. C. Lai, L. W. Yang, K. C. Chen, J. Ku, K. Y. Hsieh, R. Liu, and C. Y. Lu, BE-SONOS: A Bandgap Engineered SONOS with Excellent Performance and Reliability, in *Tech. Digest 2005 International Electron Devices Meeting*, pp. 547-550, 2005.
- [20] A. Furne´mont et al., Physical understanding and modeling of SANOS retention in programmed state, *Solid-State Electronics*, v. 52, p. 577-583, 2008.

- [21] Man Chang et al., Improvement of memory properties for MANOS-type nonvolatile memory devices with high-pressure wet vapor annealing, *Microelectronic Engineering*, v. 84 (9-10), p. 2002-2005, Oct. 2007.
- [22] J. Van Houdt, Reliability Issues of Flash Memory, short course of the 14th IEEE Nonvolatile Semiconductor Memory Workshop, Monterrey, CA, 1995.
- [23] F. L. Riley, Nitride and Related Materials. *Journal of the American Ceramics Society*, v. 83, p. 245-265, Feb. 2000.
- [24] S.M. Sze, VLSI technology. Auckland. McGraw- Hill International, 1986. p.119-21.
- [25] E. Pincik et al.. Passivation of Si and a-Si:H surfaces by thin oxide and oxy-nitride layers. *Applied Surface Science*, v. 252, 2006.
- [26] I.K. Naik, Low-loss integrated optical waveguides fabricated by nitrogen ion implantation. *Applied Physics Letter*, v.46,n.6,p.519-21, 1983.
- [27] Yang, Y. (Larr), White, M. H. (2000). Charge retention of scaled SONOS nonvolatile memory devices at elevated temperatures. *Solid-State Electronics*, 44(6), 949-958.
- [28] Awan, S. A., Gould, R. D., Gravano, S. (1999). Electrical conduction processes in silicon nitride thin films prepared by r.f. magnetron sputtering using nitrogen gas. *Thin Solid Films*, 355-356, 456-460.
- [29] Joe Brewer (Editor), Manzur Gill (Editor). *Nonvolatile Memory Technologies with Emphasis on Flash*, Wiley, (2007).
- [30] Lo, Y., Liu, K., Wu, J., Hou, C., Wu, T.. Bandgap engineering of tunnel oxide with multistacked layers of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  for Au-nanocrystal memory application. *Applied Physics Letters*, 93(13), 132907, 2008.
- [31] R. Shiner et all. Data Retention in EPROMs, *Proc. IRPS*, p. 238, 1980.
- [32] KERN, W.; POUTINEN, D. A. Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for use in Silicon Semiconductor Technology. *RCA Review*, Princeton, v. 31, n. 2, p. 187-206, June 1970.

- [33] K. SESHAN (editor); Handbook of thin film deposition processes and techniques; William Andrew Publishing, Norwich, EUA (2002).
- [34] M. OHRING; Materials Science of Thin Films; Academic Press, 2nd Edition (2001).
- [35] K. Vedam, Spectroscopic ellipsometry: a historical overview, Thin Solid Films, pp. 1-9, 1998.
- [36] H. Fujiwara; Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications; Wiley (2007).
- [37] CHU, W. K. *Backscattering Spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- [38] KAIJAKS, N. S. *Ion scattering spectrometry of III-V semiconductor surfaces*. 2000. 163 f. Thesis (Doctor of Philosophy) - Department of Physics, University of Warwick, Coventry, 2000.
- [39] JONES, E. C.; ISHIDA, E. Shallow junction doping technologies for ULSI. Materials Science and Engineering R, Lausanne, v. 24, n. 1, p. 1-80, Oct. 1998.
- [40] Particle accelerator systems, HVE Systems. Disponível em: <http://www.highvolteng.com>.
- [41] COPEL, M. Medium energy ion scattering for analysis of microeletronic materials, IBM Journal of Research and Development, New York, v. 44, n. 4, p. 571-582, July 2000.
- [42] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley and Sons, New York (1981).
- [43] B. E. Deal, IEEE Transactions on Electron Devices 27(3), 606 (1980).
- [44] C. G. B. Garret, W. H. Brattain, Physics Review, 99, 375 (1955).
- [45] Sze, S. M. (1967). Current Transport and Maximum Dielectric Strength of Silicon Nitride Films. Journal of Applied Physics, 38(7), 2951. doi:10.1063/1.1710030
- [46] SOPRA n,k optical database (available at <http://www.sopra-sa.com/more/database.asp>).
- [47] Nishimura, T. MEIS Simulation v 1.01. New Brunswick: Physics Department, Rutgers University, 2002.
- [48] Pham, T.; Li, T.; Shankar, S.; Gygi, F.; Galli, G. (2011). *Microscopic modeling of the dielectric properties of silicon nitride*. Physical Review B, 84(4), 1-9.

- 
- [49] Arreghini, A., Driussi, F., Vianello, E., Esseni, D., van Duuren, M. J., Golubovic, D. S., Akil, N., et al. (2008). Experimental Characterization of the Vertical Position of the Trapped Charge in Si Nitride-Based Nonvolatile Memory Cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 55(5), 1211-1219.