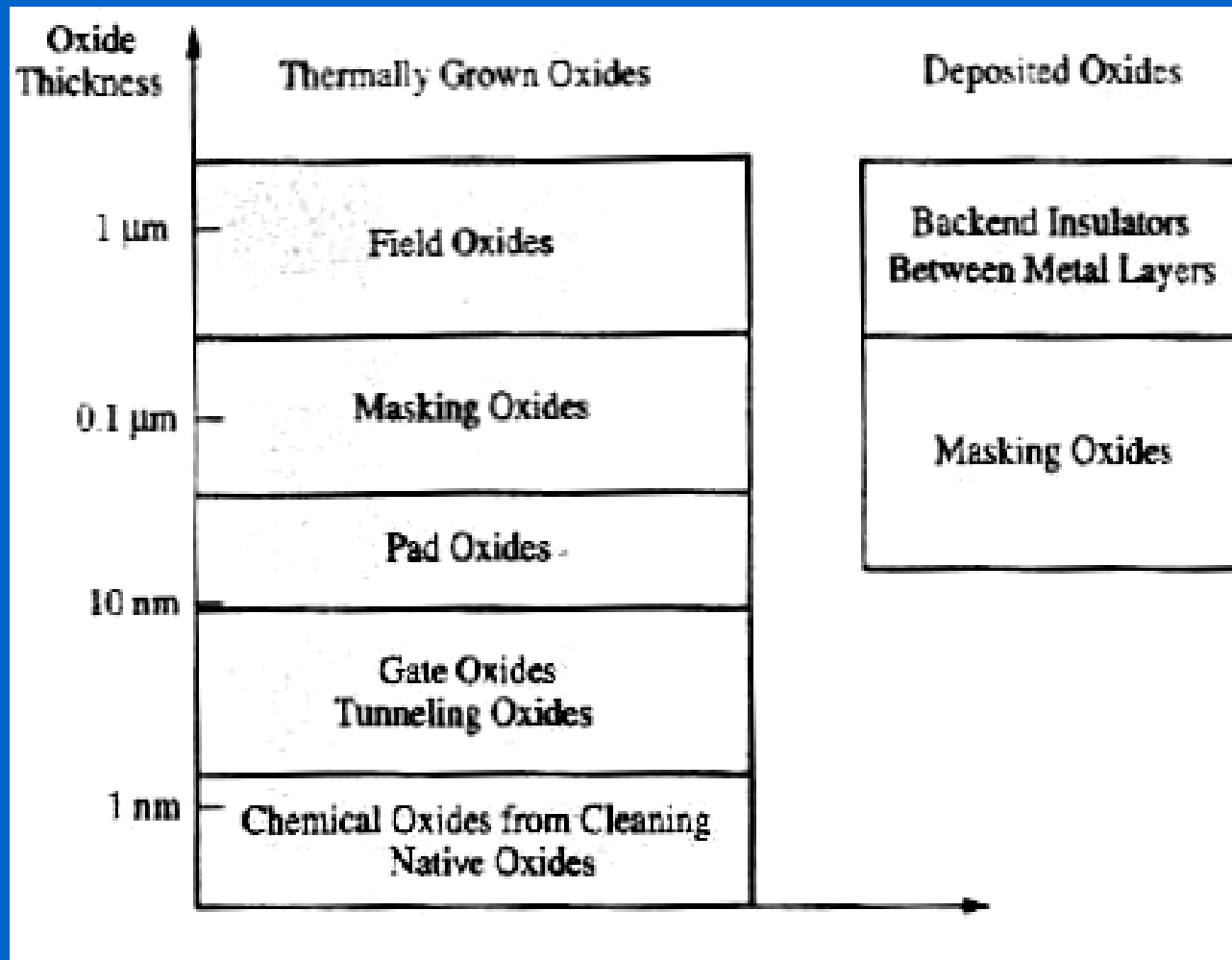
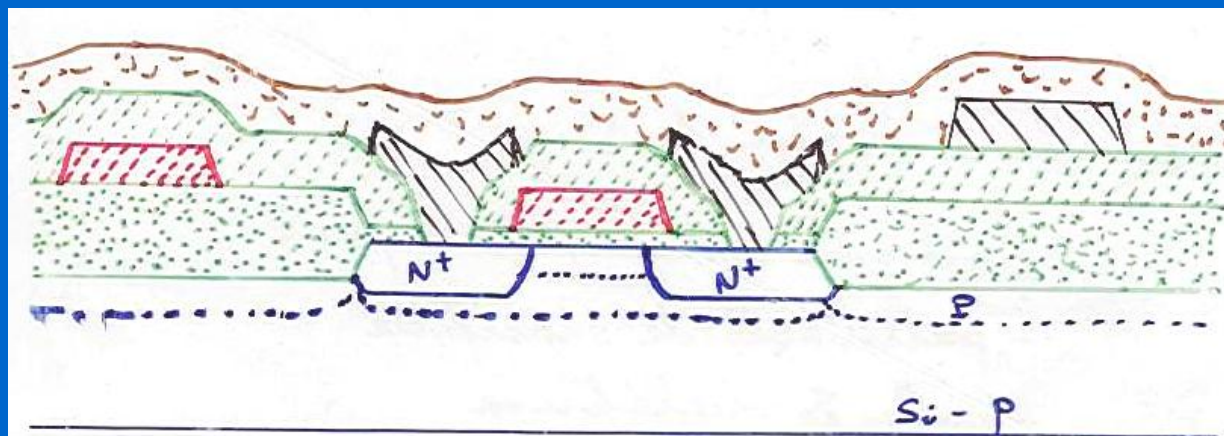


# APLICAÇÕES DO ÓXIDO DE SILÍCIO NA TECNOLOGIA DE FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS

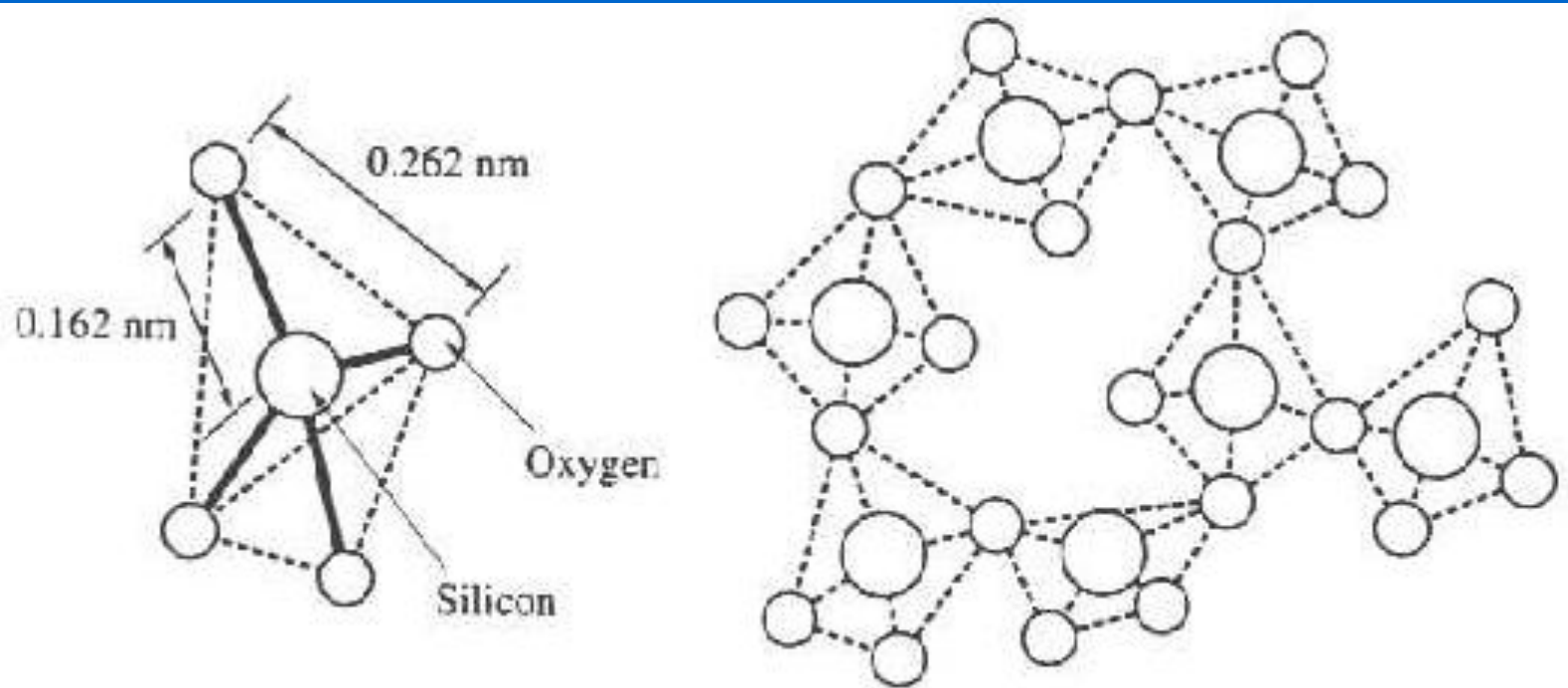


# APLICAÇÕES DO ÓXIDO DE SILÍCIO NA TECNOLOGIA DE FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS



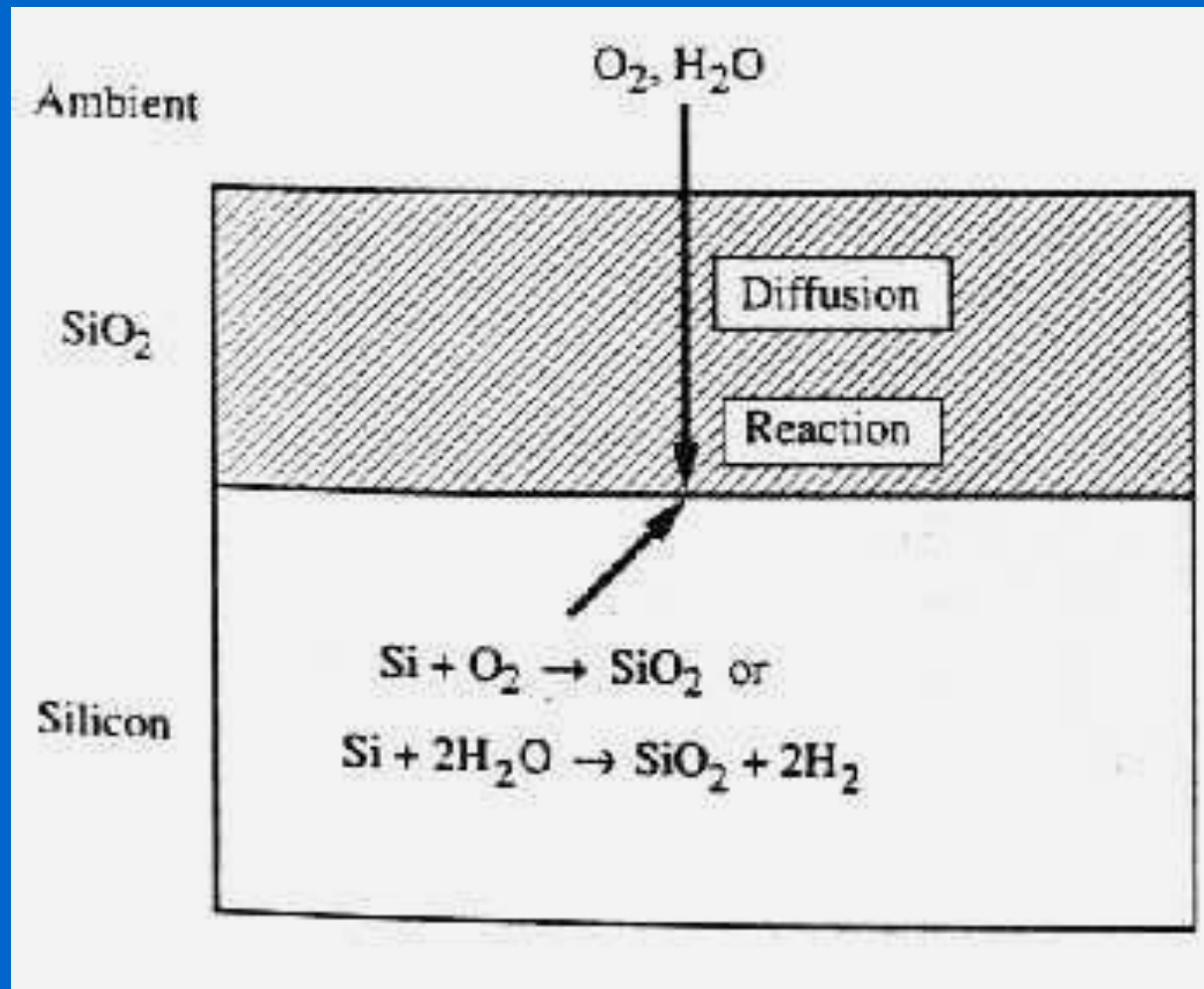
<u>cor</u>	<u>material.</u>
—	Si
...	SiO <sub>2</sub> térmico
////	SiO <sub>2</sub> depositado
////	Si-poli
////	Al.
...	SiN

## ESTRUTURA DO ÓXIDO DO SILÍCIO

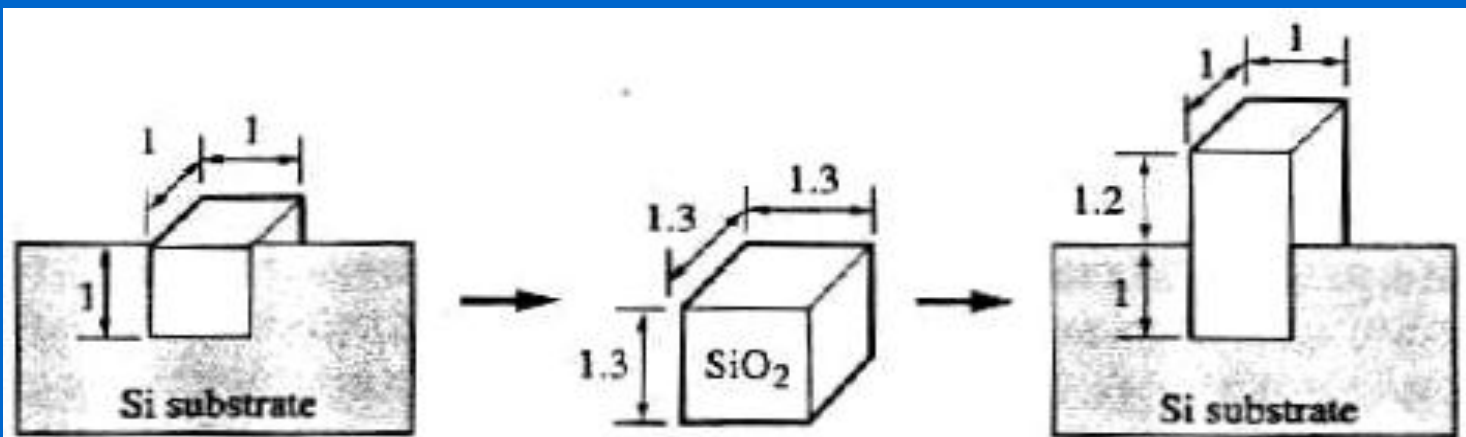


**Figure 6-5** Structure of fused silica glass. The silicon atoms are in the center of each of the tetrahedra. The O-O distance is 0.262 nm; and the Si-O distance is 0.162 nm. The Si-Si bond distance depends on the particular form of SiO<sub>2</sub>, but is about 0.31 nm. The six-membered ring structure of SiO<sub>2</sub> is shown conceptually on the right.

# PROCESSOS BÁSICOS (DIFUSÃO E REAÇÃO) P/ OXIDAÇÃO DO SILÍCIO



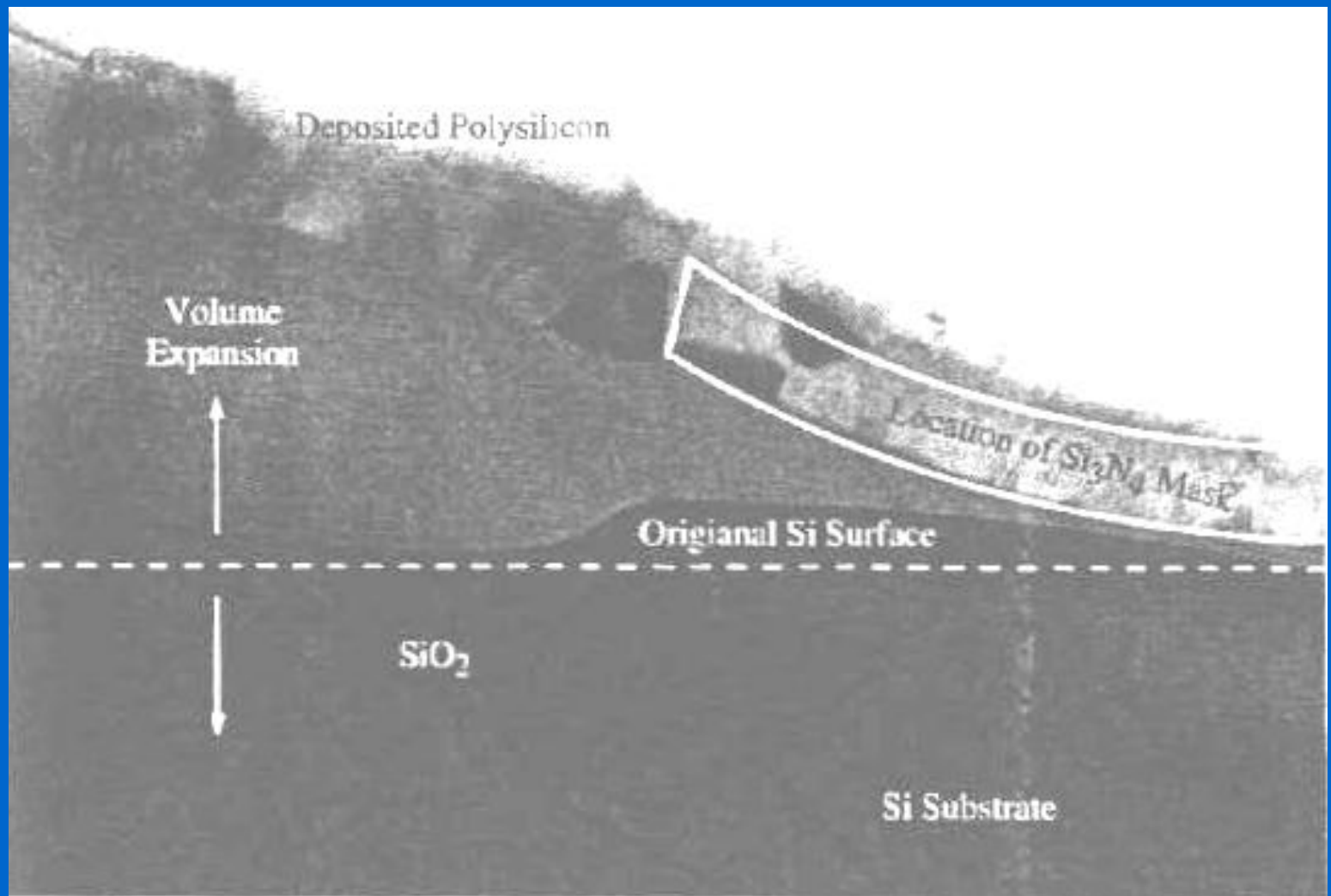
# CONSUMO DO SUBSTRATO DE Si DURANTE A OXIDAÇÃO TÉRMICA P/ FORMAÇÃO DO SiO<sub>2</sub>



**Figure 6-3** Volume expansion that occurs during silicon oxidation. A unit volume of silicon on the left is transformed into SiO<sub>2</sub>. In the middle the volume expansion is unconstrained; on the right the substrate restricts the expansion to one dimension.

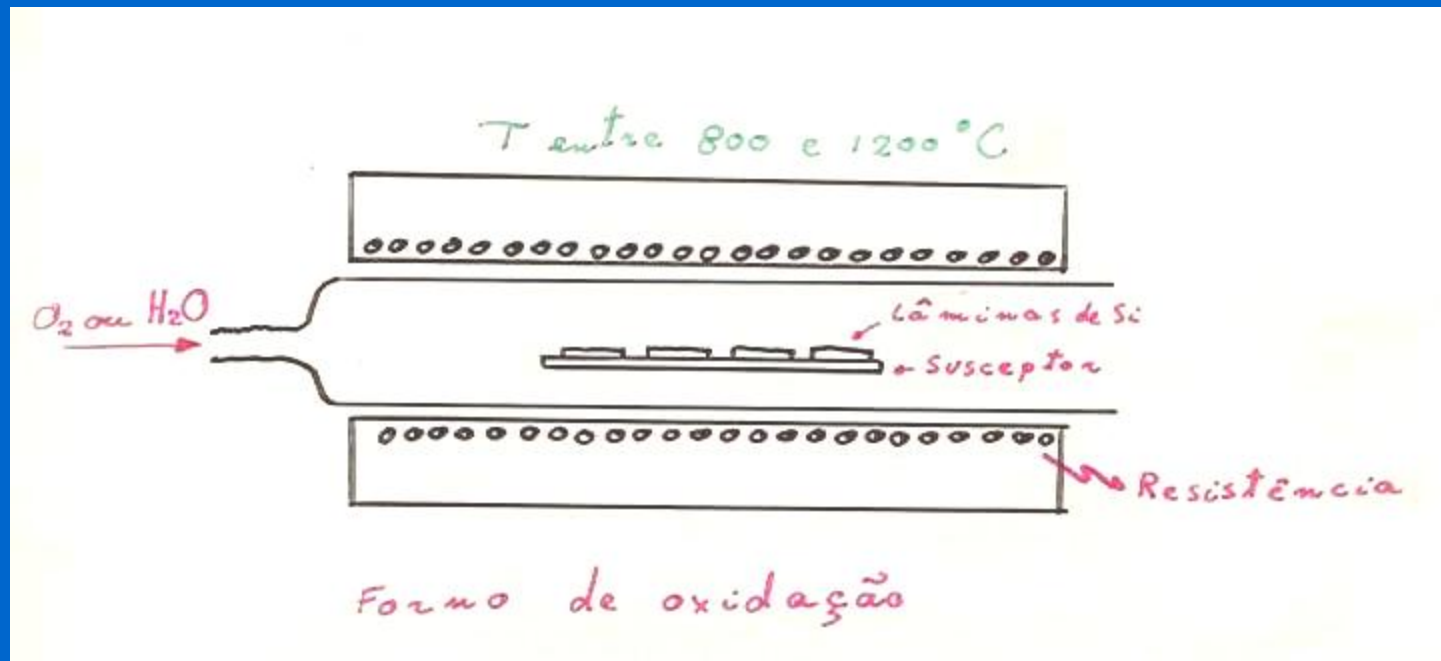
$X_{Si}$  (ESPESSURA-CAMADA CONSUMIDA DO Si)  $\approx 0,44$ .  $X_{Ox}$ (ESPESSURA - CAMADA DE SiO<sub>2</sub>)

# INFLUÊNCIA DA EXPANSÃO DE VOLUME NA TECNOLOGIA DE ISOLAÇÃO POR OXIDAÇÃO LOCAL (LOCOS)





# OXIDAÇÃO TÉRMICA DO SILÍCIO

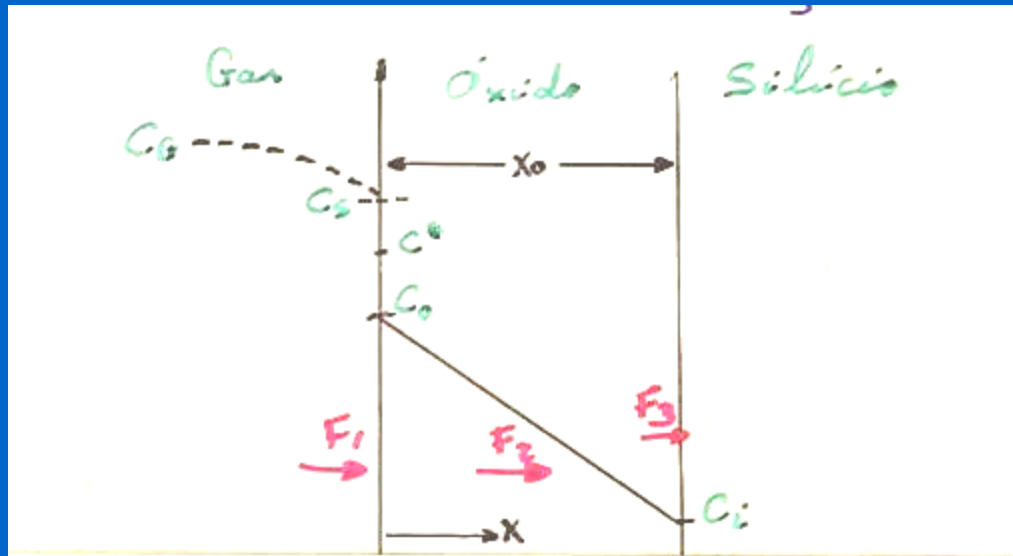


Reação:



$$\Delta \chi_{Si} \cong 0,44 \chi_{ox.}$$

# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)



$$a) F_1 = h(C^* - C_0)$$

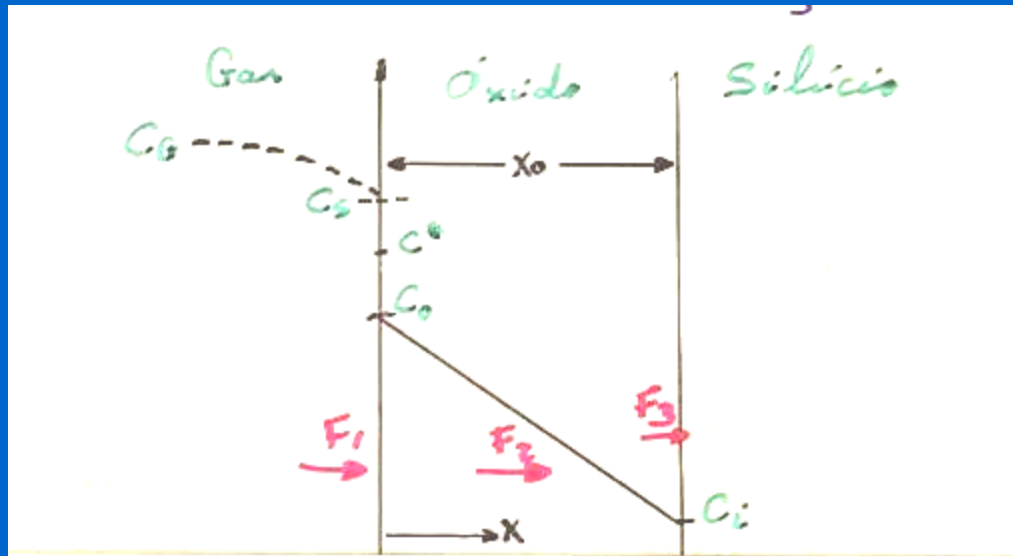
$h$  = coeficiente de transporte de massa da fase gasosa

$C^*$  = concentração de equilíbrio da espécie no óxido

$C_0$  = concentração da espécie na superfície do óxido.



# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)



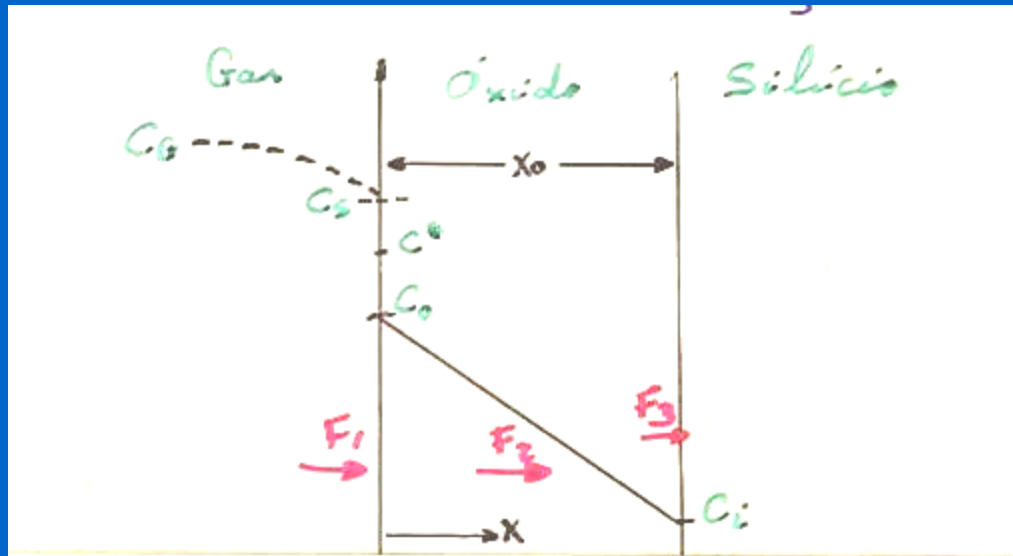
$$b) F_2 = D \frac{C_0 - C_i}{x_0}$$

$D$  = coeficiente de difusão

$C_i$  = concentração da espécie na interface

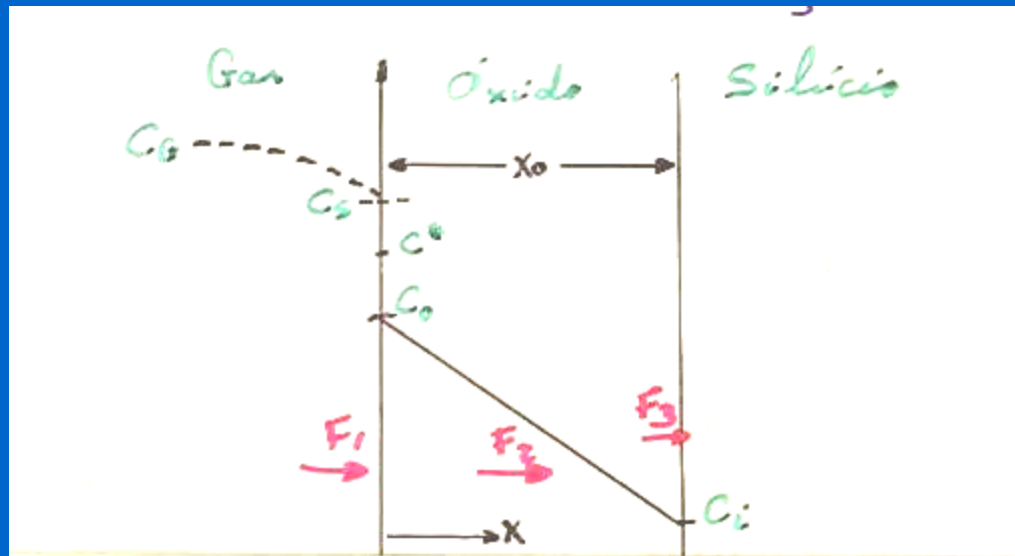
$x_0$  = espessura do óxido.

# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)



$$c) F_3 = k C_i$$

# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)



$$F_1 = h_G (C_G - C_s)$$

porém :  $C_G = \frac{p_G}{kT}$  ( $p_G$  = pressão parcial no corpo do gás)

$C_s = \frac{p_s}{kT}$  ( $p_s$  = pressão parcial no gás junto à superfície)

$$\begin{aligned} C^* &= H p_G \\ C_0 &= H p_s \end{aligned} \quad \left| \begin{array}{l} \text{Lei de Henry} \end{array} \right.$$

$$\therefore F_1 = h (C^* - C_0)$$

onde  $h = \frac{h_G}{H kT}$

# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)

Condições de Estado Estacionário :

$$F_1 = F_2 = F_3 \Rightarrow$$

$$C_i = \frac{C^*}{1 + \frac{k}{h} + \frac{k x_0}{D}}$$

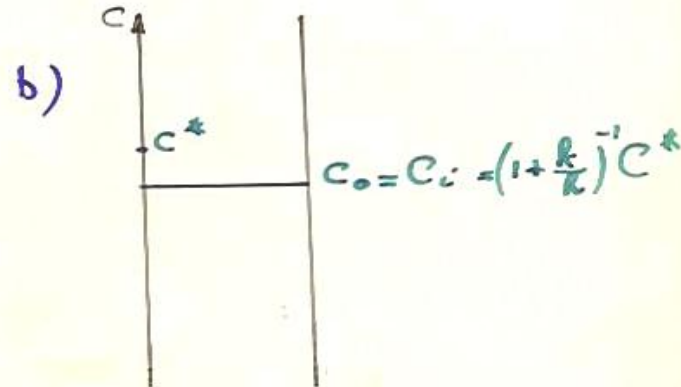
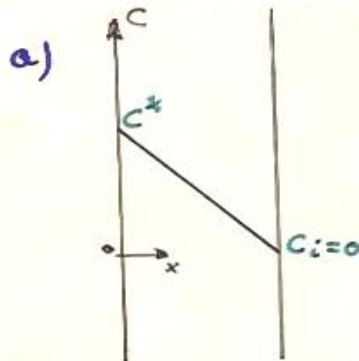


$$C_o = \frac{\left(1 + \frac{k x_0}{D}\right) C^*}{1 + \frac{k}{h} + \frac{k x_0}{D}}$$

Dois casos limites :

a)  $D \ll k x_0 \Rightarrow C_i \rightarrow 0, C_o \rightarrow C^*$   
(oxidação controlado por difusão)

b)  $D \gg k x_0 \Rightarrow C_i = C_o = \left(1 + \frac{k}{h}\right)^{-1} C^*$   
(oxidação controlado pela reação)



# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)

Temos ainda que:

$$F = N \frac{dx_o}{dt}$$

$N$  = concentração de moléculas da espécie oxidante incorporadas no óxido

$$N = 2,3 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \rightarrow \text{O}_2$$

$$N = 4,6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$$

(= densidade de moléculas de  $\text{SiO}_2$  no filme)

# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)

Temos ainda que:

$$F = N \frac{dx_o}{dt}$$

$N$  = concentração de moléculas da espécie oxidante incorporadas no óxido

$$N = 2,3 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \rightarrow \text{O}_2 \quad (= \text{densidade de moléculas de SiO}_2 \text{ no filme})$$

$$N = 4,6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$$



Iguando este fluxo a:

$$F = k C_i = \frac{k C^*}{1 + \frac{k}{h} + \frac{k}{D} x_o} = N \frac{dx_o}{dt}$$

e resolvendo esta equação diferencial, obtém-se  
(condições de contorno iniciais:  $x_o = x_i$  no instante  $t = 0$ )



# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)

Temos ainda que:

$$F = N \frac{dx_o}{dt}$$

$N$  = concentração de moléculas da espécie oxidante incorporadas no óxido

$$N = 2,3 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \rightarrow \text{O}_2 \quad (= \text{densidade de moléculas de SiO}_2 \text{ no filme})$$

$$N = 4,6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$$



Iguando este fluxo a:

$$F = k C_i = \frac{k C^*}{1 + \frac{k}{h} + \frac{k}{D} x_o} = N \frac{dx_o}{dt}$$

e resolvendo esta equação diferencial, obtêm-se  
(condições de contorno iniciais:  $x_o = x_i$  no instante  $t=0$ )

$$x_o^2 + A x_o = B (t + \tau)$$

$$A = 2D \left( \frac{1}{k} + \frac{1}{h} \right)$$

$$B = \frac{2DC^*}{N}$$

$$\tau = \frac{x_i^2 + A x_i}{B}$$

$$x_i = x_o \Big|_{t=0}$$

# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)

$$x_0^2 + A x_0 = B (t + \tau)$$

$$A = 2D \left( \frac{1}{k} + \frac{1}{h} \right)$$

$$B = \frac{2DC^*}{N}$$

$$\tau = \frac{x_i^2 + A x_i}{B}$$

$$x_i = x_0 \Big|_{t=0}$$

Obtem-se ainda:

$$\frac{x_0}{A/2} = \sqrt{1 + \frac{t + \tau}{A^2/4B}} - 1$$

# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)

$$x_0^2 + A x_0 = B (t + \tau)$$

$$A = 2D \left( \frac{1}{k} + \frac{1}{h} \right)$$

$$B = \frac{2DC^*}{N}$$

$$\tau = \frac{x_i^2 + A x_i}{B}$$

$$x_i = x_0 \Big|_{t=0}$$

Obtem-se ainda:

$$\frac{x_0}{A/2} = \sqrt{1 + \frac{t + \tau}{A^2/4B}} - 1$$

Dois casos limites:

a)  $t \gg A^2/4B$  e  $t \gg \tau \Rightarrow x_0^2 = Bt$

$\therefore B = \text{coeficiente parabólico } (k_p) = \frac{2DC^*}{N}$

OXIDAÇÃO CONTROLADA POR DIFUSÃO

# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)

$$x_o^2 + A x_o = B (t + \tau)$$

$$A = 2D \left( \frac{1}{k} + \frac{1}{h} \right)$$

$$B = \frac{2DC^*}{N}$$

$$\tau = \frac{x_i^2 + A x_i}{B}$$

$$x_i = x_o |_{t=0}$$

Obtem-se ainda:

$$\frac{x_o}{A/2} = \sqrt{1 + \frac{t + \tau}{A^2/4B}} - 1$$

Dois casos limites:

a)  $t \gg A^2/4B$  e  $t \gg \tau \Rightarrow x_o^2 = Bt$

$\therefore B =$  coeficiente parabólico ( $k_p$ ) =  $\frac{2DC^*}{N}$

OXIDAÇÃO CONTROLADA POR DIFUSÃO

b)  $t + \tau \ll A^2/4B \Rightarrow x_o = \frac{B}{A} (t + \tau)$

$\therefore \frac{B}{A} =$  coeficiente linear ( $k_l$ ) =  $\frac{kh}{h+k} \frac{C^*}{N}$

OXIDAÇÃO CONTROLADA POR REAÇÃO

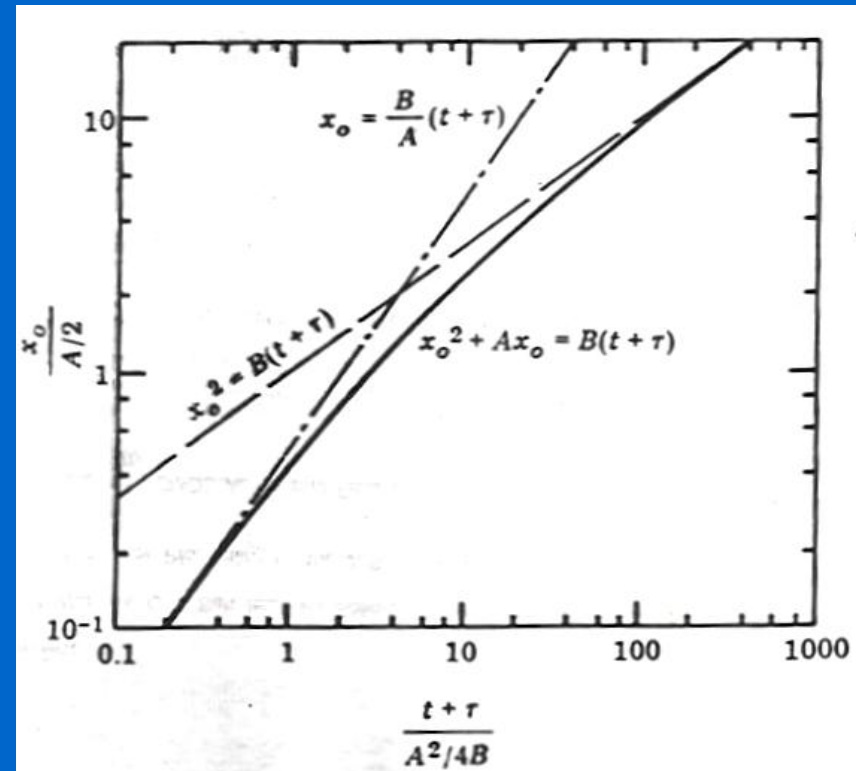
# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)

Em larga faixa de condições, a oxidação térmica segue o seguinte modelo de crescimento:

$$x_o^2 + A x_o = B (t + \tau)$$

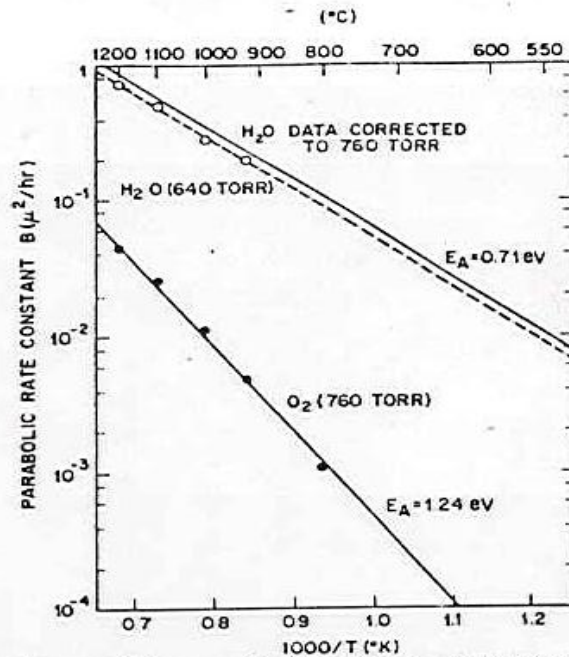


onde:  $x_o$  = espessura do óxido  
 $t$  = tempo de oxidação  
 $A, B$  e  $\tau$  = constantes que dependem de: temperatura, gás, pressão e orientação do cristal.



# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)

TAXA  
PARABÓLICA  
B



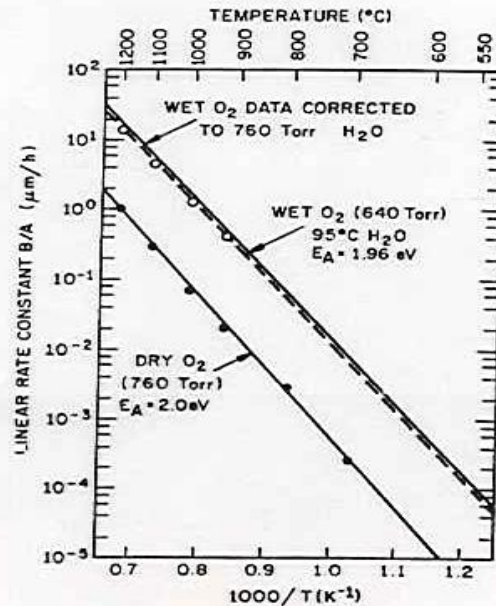
The temperature dependence of the parabolic rate constant for dry and wet oxidations<sup>3</sup> and with permission of the American Physical Society.

$B \Rightarrow E_a |_{H_2O} \neq E_a |_{O_2}$   
 (0,74 eV)      (1,24 eV)       $\approx$  energia de ativação de difusão  
 das espécies  $H_2O$  e  $O_2$  no óxido, res



# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)

TAXA  
LINEAR  
B/A

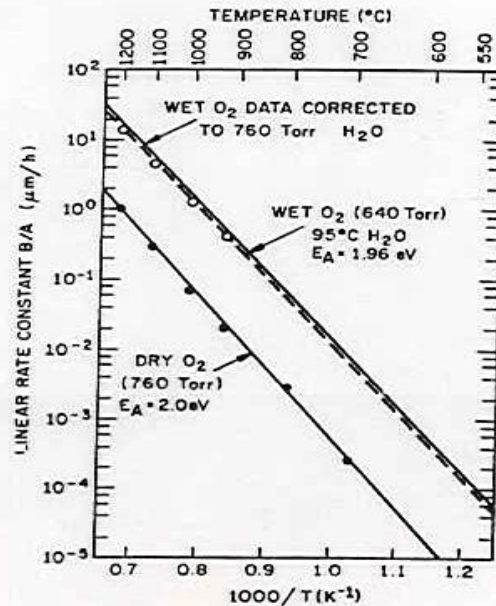


Temperature dependence of the linear rate constant for dry and wet oxidation.



# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)

TAXA  
LINEAR  
B/A



Temperature dependence of the linear rate constant for dry and wet oxidation.

$B/A \Rightarrow E_{a/H_2O} \approx E_{a/O_2} \approx 2 \text{ eV} \approx \text{energia de rompimento das ligações de Si. (1.83 eV)}$

$$\therefore B/A = f(k) \neq f(h)$$

ou seja  $k \ll h$

# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)

TAXA  
LINEAR  
**B/A**

$$\frac{B}{A} = \frac{k_c h}{k_c + h} \frac{C^*}{N} \approx k_c \frac{C^*}{N}$$

Valores de  $C^*$

$$O_2 \rightarrow 5.2 \times 10^{16}$$

$$H_2O \rightarrow 3.0 \times 10^{19}$$

$$\Rightarrow B, \frac{B}{A} \Big|_{H_2O} > B, \frac{B}{A} \Big|_{O_2}$$

$$B = \frac{2DC^*}{N}$$

Evidência adicional:  $\frac{B}{A} \sim$  independente do fluxo dos gases.

# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)

TAXA  
PARABÓLICA  
**B**

FATORES QUE ALTERAM **D** e **C\***, ALTERAM **B**

Exemplos :

- mudança da estrutura do óxido
- incorporação de elementos estranhos no óxido.
- pressão

# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)

TAXA  
LINEAR  
**B/A**

FATORES QUE ALTERAM **k** e **C\***, ALTERAM **B/A**

Exemplos:

- orientação do substrate:  $(111) > (110) > (100)$
- I/I sobre a superfície, antes da oxidação
- Presença de outros elementos
- Alta dopagem de silício.
- pressão.

# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)

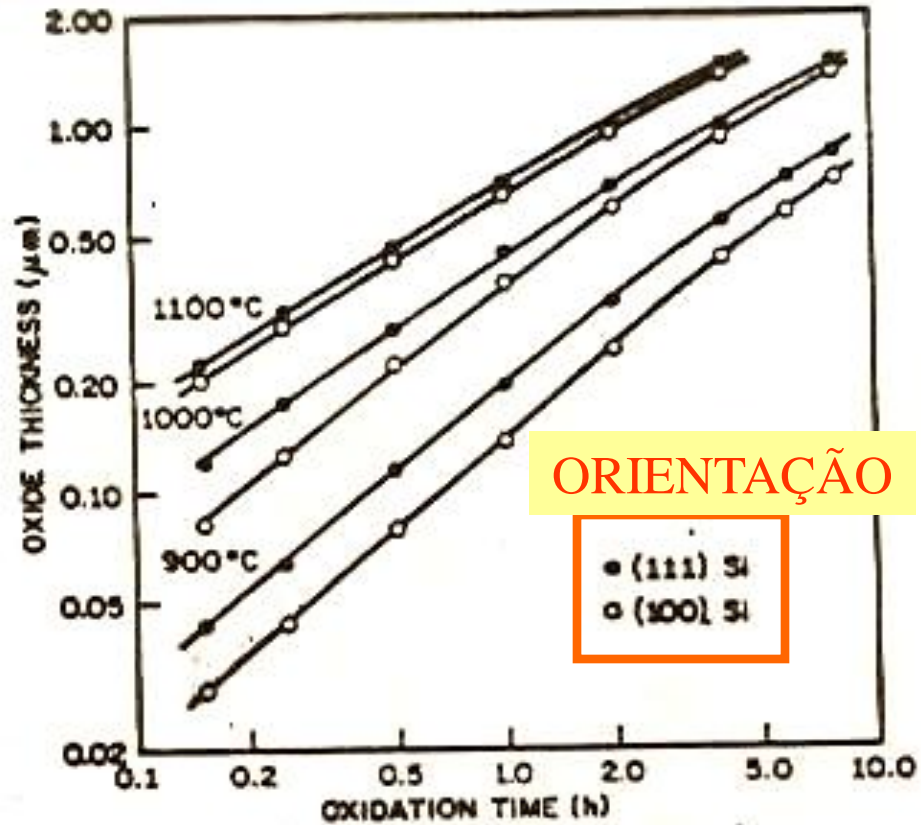


Fig. 5 Oxide thickness versus oxidation time for silicon in  $H_2O$  at 640 Torr.



# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)

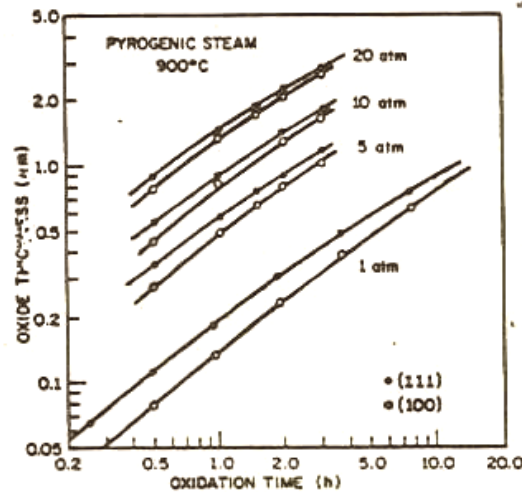


Fig. 10 Oxidation thickness versus oxidation time for pyrogenic steam at 900°C for (100) and (111) silicon and pressures up to 20 atm.

**TAXA PARABÓLICA:  
OXIDAÇÃO CONTROLADA  
PELA DIFUSÃO**

## PRESSÃO E ORIENTAÇÃO

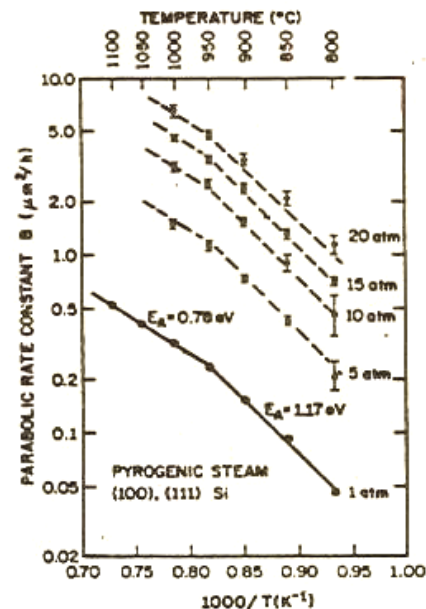


Fig. 11 Parabolic rate constant versus  $1000/T$  for (100) and (111) silicon oxidized at pressures of 1, 5, 10, 15, and 20 atm in pyrogenic steam. (After Razouk, Lie, and Deal, Ref. 40.)

# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)

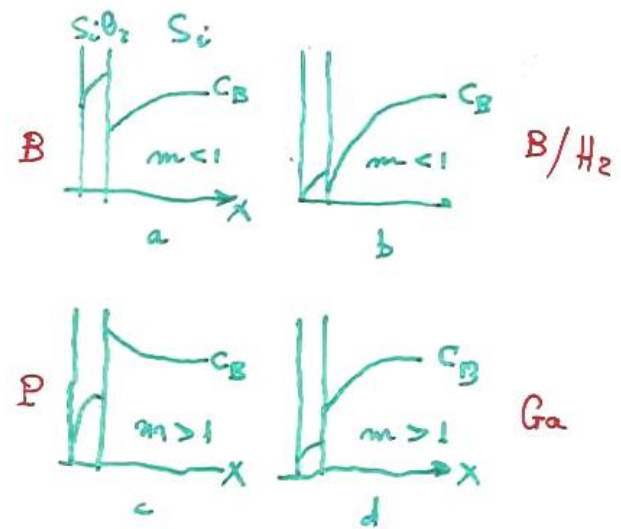
Redistribuição de dopantes na interface

$m$  = coeficiente de segregação

$m = \frac{C(\text{Si})}{C(\text{SiO}_2)}$ , razão das concentrações em equilíbrio.

B  $\rightarrow m < 1$

P, A<sub>2</sub>  $\rightarrow m > 1$

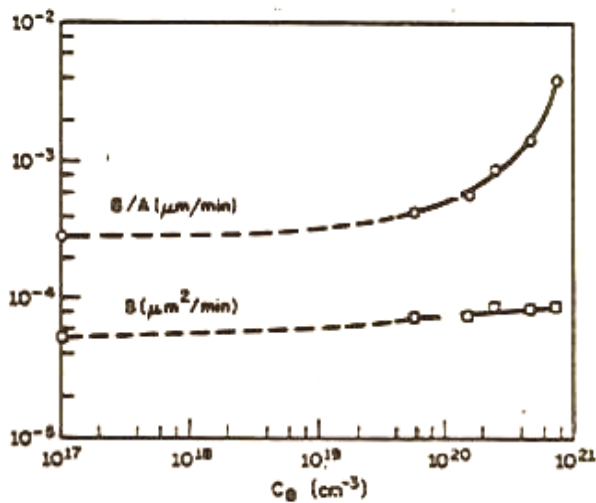


a, c  $\rightarrow$  difusão lenta no SiO<sub>2</sub>  
 b, d  $\rightarrow$  " rápida " "

$m = f(T, \text{ambiente}, \text{orientação})$

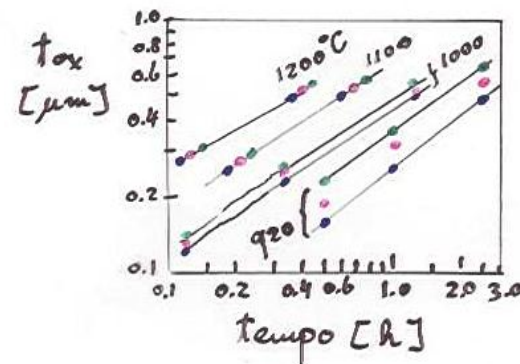
# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)

## LÂMINAS DE Si DOPADAS COM FÓSFORO



Oxidation rate constants for dry oxygen as a function of phosphorus doping level at 900°C.

No caso de Fosforo temos um "pile-up" de Fosforo  
 $\Rightarrow B \sim$  não é afetado  
 $B/A$  é afetado  $\Rightarrow$  taxa  $\uparrow$  para  $T \downarrow$  e  $t_{ox} \downarrow$

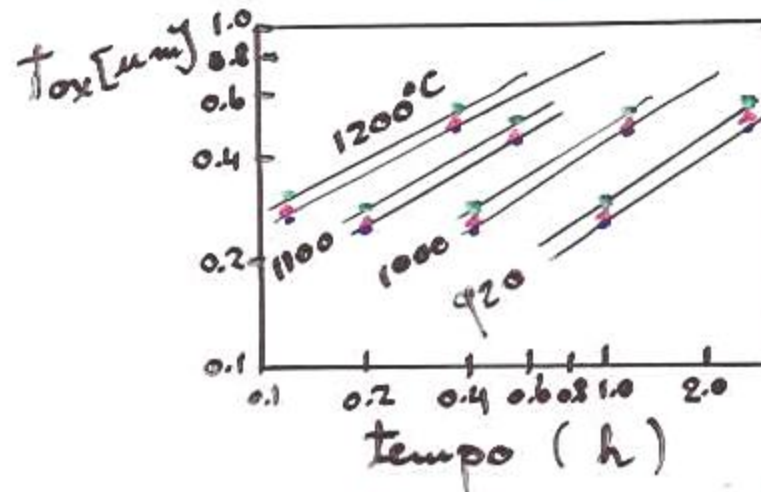


$C_B$ : concentrações de Fosforo

- $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
- $3.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
- $4.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)

## LÂMINAS DE Si DOPADAS COM BORO



$C_B$ : concentrações de Boro.

•  $2,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

•  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

•  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

oxidação úmida.

Para  $C_B \uparrow$ , Boro é incorporado no óxido  $\rightarrow B \uparrow$

# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)

Efeitos sobre a taxa de oxidação:

a) da água

pequenas quantidades como 25 ppm de  $H_2O$  em  $O_2$  tem influência perceptível sobre  $B$  e  $B_0$

fontes possíveis: -  $H_2O$  no gas de  $O_2$

-  $H_2$  ou hidrocarbonetos no gas de  $O_2$   
(formam  $H_2O$  no forno)

- difusão de  $H_2O$  através do tubo de quartzo.



# CINÉTICA DE CRESCIMENTO (MODELO DEAL-GROVE)

Efeitos sobre a taxa de oxidação:

## b) de cloro

é comum adicionar pequena porcentagem de  $\text{HCl}$ , TCE, ou  $\text{C}_{33}$  ao  $\text{O}_2$  para:

- reduzir carga móvel (contaminação iônica)
- aumentar o tempo de vida de portadores no S
- reduzir defeitos no óxido  $\Rightarrow BV_{\text{óxido}} \uparrow$
- reduzir cargas fixas e de interface
- reduzir o n.º e comprimento de SFs.

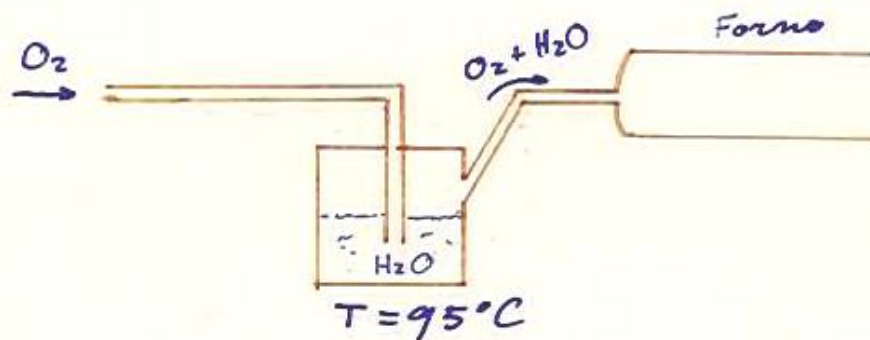
Estes aditivos aumentam  $B$  e  $B/A$

## DIFERENTES TIPOS DE OXIDAÇÃO

1.3.1 Oxidação seca, úmida, e a vapor; pirogênic

- Seca :  $\rightarrow O_2$  puro

- Úmida :  $O_2 + H_2O$





## DIFERENTES TIPOS DE OXIDAÇÃO

- Vapor :  $H_2O$  . Este processo fornece menor reprodutibilidade devido ao pouco controle sobre a produção do vapor (não fornece fluxo uniforme).

Taxas de oxidação :

Vapor > Úmida >> Seca .

- Pirogênica :  $O_2 + H_2 \rightarrow H_2O + O_2$

## DIFERENTES TIPOS DE OXIDAÇÃO

### 1.3.2 Oxidação na presença de compostos contendo $\text{Cl}$ (29)

Iniciou-se em 1970.

Tem como objetivos:

- diminuir a densidade de carga móvel
- melhorar a qualidade da interface ( $Q_{ss}$  e  $N_{ss} \downarrow$ )
- melhorar o rendimento pelo aumento da tensão de ruptura média do óxido.

## DIFERENTES TIPOS DE OXIDAÇÃO

### 1.3.2 Oxidação na presença de compostos contendo $\text{Cl}$ (29)

Iniciou-se em 1970.

Tem como objetivos:

- diminuir a densidade de carga móvel
- melhorar a qualidade da interface ( $Q_{ss}$  e  $N_{ss} \downarrow$ )
- melhorar o rendimento pelo aumento da tensão de ruptura média do óxido.

Normalmente usa-se  $\text{O}_2$  seco  
Os compostos usados são:

- $\text{HCl}$
- $\text{Cl}_2$
- $\text{C}_2\text{HCl}_3$  = tricloroetileno = TCE
- $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$  = tricloroetano = C33

## DIFERENTES TIPOS DE OXIDAÇÃO

### 1.3.2 Oxidação na presença de compostos contendo Cl (29)

Iniciou-se em 1970.

Tem como objetivos:

- diminuir a densidade de carga móvel
- melhorar a qualidade da interface ( $Q_{ss}$  e  $N_{ss}$  ↓)
- melhorar o rendimento pelo aumento da tensão de ruptura média do óxido.

Normalmente usa-se  $O_2$  seco  
Os compostos usados são:

- HCl
- $Cl_2$
- $C_2HCl_3$  = tricloroetileno = TCE
- $C_2H_3Cl_3$  = tricloroetano = C33

Estes compostos alteram a taxa de oxidação (A e B)

Átomos de Cl são incorporados ao óxido e se localizam, com maior concentração, perto da interface.  
Admite-se que há formação de ligações Cl-Si na interface

Vapor  $\Rightarrow$  Cl ↓