

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Junções Rasas em Si e SIMOX

Mateus Dalponte

Dissertação elaborada sob orientação do prof.
Dr. Henri Ivanov Boudinov apresentada ao
Instituto de Física da UFRGS como requisito
final à obtenção do título de Mestre em Física.



Porto Alegre
2004

Índice

| | |
|--|------------|
| AGRADECIMENTOS | 3 |
| ABREVIATURAS | 4 |
| RESUMO | 6 |
| ABSTRACT | 7 |
| 1. INTRODUÇÃO | 8 |
| 2. JUNÇÕES RASAS EM SI | 11 |
| 2.1. TRANSISTOR MOS..... | 11 |
| 2.2. PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE JUNÇÃO RASA..... | 17 |
| 2.3. SOI..... | 29 |
| 2.3.1. SIMOX..... | 32 |
| 2.3.2. Outros métodos de fabricação de SOI..... | 36 |
| 3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS | 39 |
| 3.1. IMPLANTAÇÃO IÔNICA..... | 39 |
| 3.1.1. Alcance projetado e perda de energia..... | 40 |
| 3.1.2. Equipamento..... | 45 |
| 3.2. TRATAMENTO TÉRMICO..... | 47 |
| 3.2.1. Equipamento..... | 49 |
| 3.3. RBS E CANALIZAÇÃO..... | 50 |
| 3.3.1. Canalização..... | 56 |
| 3.3.2. Equipamento..... | 59 |
| 3.4. MEIS..... | 59 |
| 3.4.1. Equipamento..... | 61 |
| 3.5. SIMS..... | 62 |
| 3.5.1. Equipamento..... | 65 |
| 3.6. MEDIDAS DE R_S E HALL..... | 67 |
| 3.6.1. Resistência de folha (R_S)..... | 67 |
| 3.6.1.1. Método Van der Pauw..... | 67 |
| 3.6.1.2. Método 4-pontas..... | 69 |
| 3.6.2. Medidas de efeito Hall..... | 70 |
| 3.6.3. Equipamento..... | 73 |
| 3.7. PERFIL DE PORTADORES POR OXIDAÇÃO ANÓDICA..... | 73 |
| 4. JUNÇÕES RASAS EM SI E SIMOX FEITAS POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE AS^+ | 77 |
| 4.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 77 |
| 4.2. SIMS..... | 80 |
| 4.3. RBS E CHANNELING..... | 82 |
| 4.4. MEIS..... | 88 |
| 4.4. MEDIDAS DE R_S E HALL..... | 91 |
| 4.5. PERFIL DE PORTADORES..... | 92 |
| 5. DISCUSSÃO | 95 |
| 6. CONCLUSÃO | 102 |
| REFERÊNCIAS | 105 |
| APÊNDICE I | 109 |
| PROCESSOS PARA A FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS VAN DER PAUW TIPO N EM SI..... | 109 |
| PROCESSOS PARA A FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS VAN DER PAUW TIPO N EM SIMOX..... | 111 |
| APÊNDICE II | 114 |

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao professor Henri Boudinov pela excelente orientação, pela liberdade que ele dá a todos nos trabalhos dentro do laboratório e pelas oportunidades de aprendizagem.

Agradeço também a todo o grupo do Laboratório de Microeletrônica (Artur, Elza, Giovanni, Gustavo, prof. Henri, Ítalo, Leandro, Palmieri, Parizotto (que não está mais entre nós; ele não morreu, apenas deixou a carreira acadêmica), Ricardo e prof. Rogério) por se tratar não somente de um grupo de colegas de trabalho, mas de um grupo de amigos dentro e fora do laboratório.

Quero fazer um agradecimento especial à minha família pelo apoio e suporte que tem me dado desde o início da minha graduação no curso de Física.

E, por último, agradeço ao CNPq pelo suporte financeiro que tem me dado através das bolsas de iniciação científica e de mestrado que recebi durante o período em que realizei o trabalho apresentado nesta dissertação.

Abreviaturas

| | |
|----------|---|
| BJT | <i>Bipolar Junction Transistor</i> |
| BOX | <i>Buried OXide</i> |
| CMOS | <i>Complementary Metal-Oxide-Semiconductor</i> (circuitos compostos por MOSFETs tipo <i>p</i> e tipo <i>n</i>) |
| DIBL | <i>Drain Induced Barrier Lowering</i> |
| E_C | Energia crítica na qual as perdas de energia nuclear e eletrônica são iguais |
| EOR | <i>End Of Range</i> |
| FA | <i>Furnace Annealing</i> |
| GILD | <i>Gas Imersion Laser Doping</i> |
| ITM | <i>Implantation Through Metal</i> |
| ITS | <i>Implantation Through Silicide</i> |
| L | Comprimento de canal de um MOSFET |
| LTP | <i>Laser Thermal Processing</i> |
| μ | Mobilidade dos portadores (elétrons ou lacunas) |
| MEIS | <i>Medium Energy Ion Scattering</i> |
| MOSFET | <i>Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor</i> |
| N_{ox} | Concentração de oxigênio |
| OSF | <i>Oxidation Stacking Fault</i> |
| PACE | <i>Plasma-Assisted Chemical Etching</i> |
| PIII | <i>Plasma Imersion Ion Implantation</i> |
| R_D | Profundidade do pico do perfil de concentração de defeitos gerados por implantação iônica |

| | |
|----------------------|---|
| R_p | Profundidade do pico do perfil de concentração de dopantes introduzidos no material por implantação iônica |
| R_s | Resistência de folha, em Ω/sq |
| RBS | <i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i> |
| RTA | <i>Rapid Thermal Annealing</i> |
| SADS | <i>Silicide As Diffusion Source</i> |
| SCE | <i>Short Channel Effects</i> |
| SDE | <i>Source/Drain Extension</i> |
| SIMOX | <i>Separation by IMplanted (ou IMplantation of) OXYgen</i> |
| SIMS | <i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i> |
| SOI | <i>Silicon On Insulator</i> |
| SWB | <i>SIMOX Wafer Bonding</i> |
| TED | <i>Transient Enhanced Diffusion</i> |
| TEM | <i>Transmission Electron Microscopy</i> |
| TRIM | <i>Transport and Range of Ions in Matter</i> , programa de simulação que fornece perfis de dopantes implantados |
| ULSI | <i>Ultra Large Scale Integration</i> |
| UNIBOND [®] | Não é sigla, é o nome dado ao processo de produção de SOI por <i>Smart-Cut</i> [®] . |
| V_{GB} | Tensão entre aplicada entre a porta e o substrato de um MOSFET |
| V_T | <i>Threshold voltage</i> , tensão mínima necessária para a formação do canal condutivo num MOSFET |
| VDP | Van Der Pauw |
| x_j | Profundidade da junção <i>pn</i> |
| WB | <i>Wafer Bonding</i> |

Resumo

Foi estudado o comportamento do As (dopante tipo n) em dois tipos diferentes de substratos de Si: *bulk* e SIMOX (*Separation by Implanted OXygen*). Ambos os substratos receberam uma implantação de $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ de As^+ com energia de 20 keV. Após as implantações, as amostras foram recozidas por um dos dois processos a seguir: recozimento rápido (RTA, *Rapid Thermal Annealing*) ou convencional (FA, *Furnace Annealing*). A caracterização física e elétrica foi feita através do uso de diversas técnicas: SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*), RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), MEIS (*Medium Energy Ion Scattering*), medidas de resistência de folha, medidas Hall e medidas de perfil de portadores por oxidação anódica. Na comparação entre os substratos SIMOX e Si *bulk*, os resultados indicaram que o SIMOX se mostrou superior ao Si *bulk* em todos os aspectos, ou seja, menor concentração de defeitos e menor perda de dopantes para a atmosfera após os recozimentos, maior concentração de portadores e menor resistência de folha. A substitucionalidade do As foi maior no SIMOX após RTA, mas semelhante nos dois substratos após FA. Na comparação entre RTA e FA, o primeiro método se mostrou mais eficiente em todos os aspectos mencionados acima. As explicações para o comportamento observado foram atribuídas à presença de maior concentração de vacâncias no SIMOX do que no Si *bulk* e à interação destas vacâncias com os dopantes.

Abstract

The As dopant behavior was studied in two different types of substrates: bulk Si and Separation by IMplanted OXYgen (SIMOX). Both substrates were implanted with a dose of $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ As}^+$ at 20 keV. After ion implantation, the samples were thermal annealed by one of the following processes: Rapid Thermal Annealing (RTA) or conventional Furnace Annealing (FA). Physical and electrical characterizations were performed by various techniques: Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS), Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), Medium Energy Ion Scattering (MEIS), sheet resistance and Hall measurements and carriers profiling. Comparing SIMOX and bulk Si, the former one showed superior results in all aspects, i.e., lower defect concentration in the Si lattice and dopant loss to the atmosphere after thermal treatments, lower sheet resistance and higher sheet carrier concentration. The only exception has been related to dopant substitutionality: it was higher in SIMOX after RTA and similar for both substrates after FA. Comparing RTA and FA, the rapid annealing was more efficient in all aspects mentioned above. Such behavior was attributed to the presence of higher concentration of vacancies in SIMOX substrate than in bulk Si and their interaction with the dopant atoms.

1. Introdução

Os dispositivos de microeletrônica estão presentes em praticamente todos os bens produzidos pela indústria eletro-eletrônica, constituindo a base física de um dos setores econômicos mais dinâmicos do mundo e desempenhando um papel crítico no desenvolvimento de áreas estratégicas para a economia do país.

As estatísticas nacionais apontam que os componentes semicondutores (dispositivos e circuitos integrados) são hoje o segundo item na pauta de importações, ficando atrás apenas do petróleo. Apesar da importância deste setor estratégico, o Brasil carece desta tecnologia em termos de conhecimentos e tradição na área de processamento de silício (atividades de desenvolvimento e produção de *chips* em sala limpa). O resultado desta carência é uma falta de competitividade do setor produtivo, que sofre com a concorrência dos produtos estrangeiros com alto valor agregado, especialmente em áreas como eletrônica e comunicações.

A insuficiência de investimentos nacionais em pesquisa e desenvolvimento tem impedido o país de participar ativamente do processo de inovação tecnológica que resultou na contínua evolução da microeletrônica. Desta forma, a incorporação de novas tecnologias aos produtos brasileiros tem ocorrido pela importação massiva de componentes semicondutores (dispositivos e circuitos integrados), contribuindo para o aumento do déficit da balança comercial.

Esta situação reflete a ausência de uma política industrial específica para a área e de um plano adequado de formação de recursos humanos para o desenvolvimento da microeletrônica no país.

O silício é hoje o semicondutor mais utilizado na microeletrônica. Isto ocorre basicamente porque este material apresenta um óxido nativo, o SiO_2 , que propicia a criação de interfaces semicondutor/isolante de altíssima qualidade (com uma concentração muito baixa

de defeitos), o que é essencial do ponto de vista tecnológico para a confecção de circuitos integrados. A tecnologia mais utilizada atualmente para a construção de chips, a tecnologia CMOS, depende crucialmente deste fator.

O avanço da tecnologia faz com que aparelhos eletrônicos estejam cada vez mais presentes na vida da população. Para tal, é preciso que os equipamentos se tornem mais baratos, mais funcionais (em termos de quantidade de funções desempenhadas) e mais econômicos. Isso tudo se traduz numa palavra: miniaturização. A miniaturização de um dispositivo envolve a redução de todas as suas dimensões em função de um mesmo fator de escala, sendo uma dessas dimensões a profundidade das junções de fonte e dreno dos transistores MOSFET (*Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*), que são o bloco fundamental dos circuitos digitais.

A junção rasa se torna necessária devido ao surgimento de diversos efeitos degradantes do correto funcionamento dos MOSFETs no caso delas (as junções rasas) não serem utilizadas. Sem elas, não há controle dos transistores por parte da porta, impedindo que os estados lógicos 0 e 1 sejam obtidos e mantidos da maneira desejada.

Paralelamente à miniaturização são realizadas pesquisas em busca de substratos alternativos, sendo um deles o SIMOX. Este substrato já se mostrou extremamente eficiente na proteção dos circuitos contra efeitos de radiação, na eliminação de componentes parasitas, na possibilidade de maior integração (mais dispositivos por *chip* e, portanto, mais funções desempenhadas) e na maior simplicidade dos processos de fabricação. Em geral, circuitos produzidos em SIMOX estão uma geração à frente dos produzidos em Si em termos de desempenho.

No trabalho apresentado nesta dissertação, foram estudadas as características de amostras de Si e SIMOX dopadas com As por meio de implantação iônica de baixa energia para a formação de junções rasas. A dissertação está dividida em 6 capítulos. O 1º é esta introdução. O capítulo 2 situa o trabalho no contexto atual da pesquisa científica na área de

microeletrônica e nas possíveis aplicações futuras. Este capítulo se divide em duas partes, a primeira trata das junções rasas e a segunda dos substratos SOI, mais especialmente do SIMOX. Na primeira parte, são evidenciadas as razões pelas quais as junções rasas são necessárias, os processos já utilizados e os desafios enfrentados na sua obtenção. Na segunda parte, são explicados os principais métodos de fabricação de lâminas SOI com destaque para o SIMOX. São apresentadas características físicas e elétricas deste material em comparação ao Si *bulk*. No capítulo 3 é feita uma breve descrição de todas as técnicas experimentais utilizadas no trabalho. São elas: implantação iônica, tratamentos térmicos rápido e convencional, RBS e *channeling*, MEIS, SIMS, medidas de resistência de folha e de efeito Hall e extração de perfil de portadores por oxidação anódica e medida de resistência de folha. No capítulo 4 são apresentados os resultados das medidas com uma rápida interpretação de cada um deles. O capítulo 5 traz uma discussão dos resultados apresentados no capítulo 4 explicando a origem física do comportamento dos dopantes através de um modelo de interação dos mesmos com defeitos pontuais (vacâncias) presentes no substrato. Finalmente, o 6º e último capítulo é a conclusão que compreende uma retomada resumida dos resultados apresentados e também perspectivas para a continuidade do trabalho.

2. Junções Rasas em Si

2.1. Transistor MOS

Na tecnologia de circuitos digitais, os transistores com estrutura MOS (*Metal-Oxide-Semiconductor*) são amplamente mais utilizados que os bipolares devido a algumas vantagens que apresentam sobre estes [1]. A principal vantagem é o baixo consumo de energia dos circuitos inversores, que são o bloco básico para a construção de circuitos digitais mais complexos. Num inversor construído com MOSFETs (*Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*) somente há passagem de corrente elétrica durante os transientes de estado lógico, ou seja, quando ocorre a mudança de 0 para 1 lógico ou vice-versa. O circuito consegue manter o estado lógico no qual se encontra sem a necessidade de passagem de corrente elétrica, o que significa baixíssimo consumo de energia. Já nos inversores com BJTs (*Bipolar Junction Transistor*) a passagem de corrente elétrica é necessária tanto nos transientes de estado lógico quanto na manutenção dos mesmos, o que eleva consideravelmente o consumo de energia, podendo impossibilitar a fabricação de circuitos mais complexos devido à grande potência dissipada.

A Figura 2.1 apresenta a estrutura de um MOSFET. O que se tem são duas regiões laterais, a fonte e o dreno, profundas, mas que nas proximidades do canal apresentam uma extensão com profundidade bastante reduzida chamadas de SDE (*source/drain extensions*). A dopagem dessas regiões é contrária à do substrato. A região localizada entre a fonte e o dreno é chamada de canal. Sobre o canal existe um filme dielétrico que, por sua vez, está recoberto por uma camada de material condutivo, podendo ser metal ou Si policristalino bastante dopado. Esta estrutura central, que nada mais é do que um capacitor MOS, é chamada de porta e é ela a responsável pelo controle do transistor. Se a diferença de potencial aplicada entre a porta e o substrato (V_{GB}) for superior a um certo valor de limiar (V_T , *Threshold Voltage*) haverá acumulação de portadores de carga na região superior do canal próxima ao

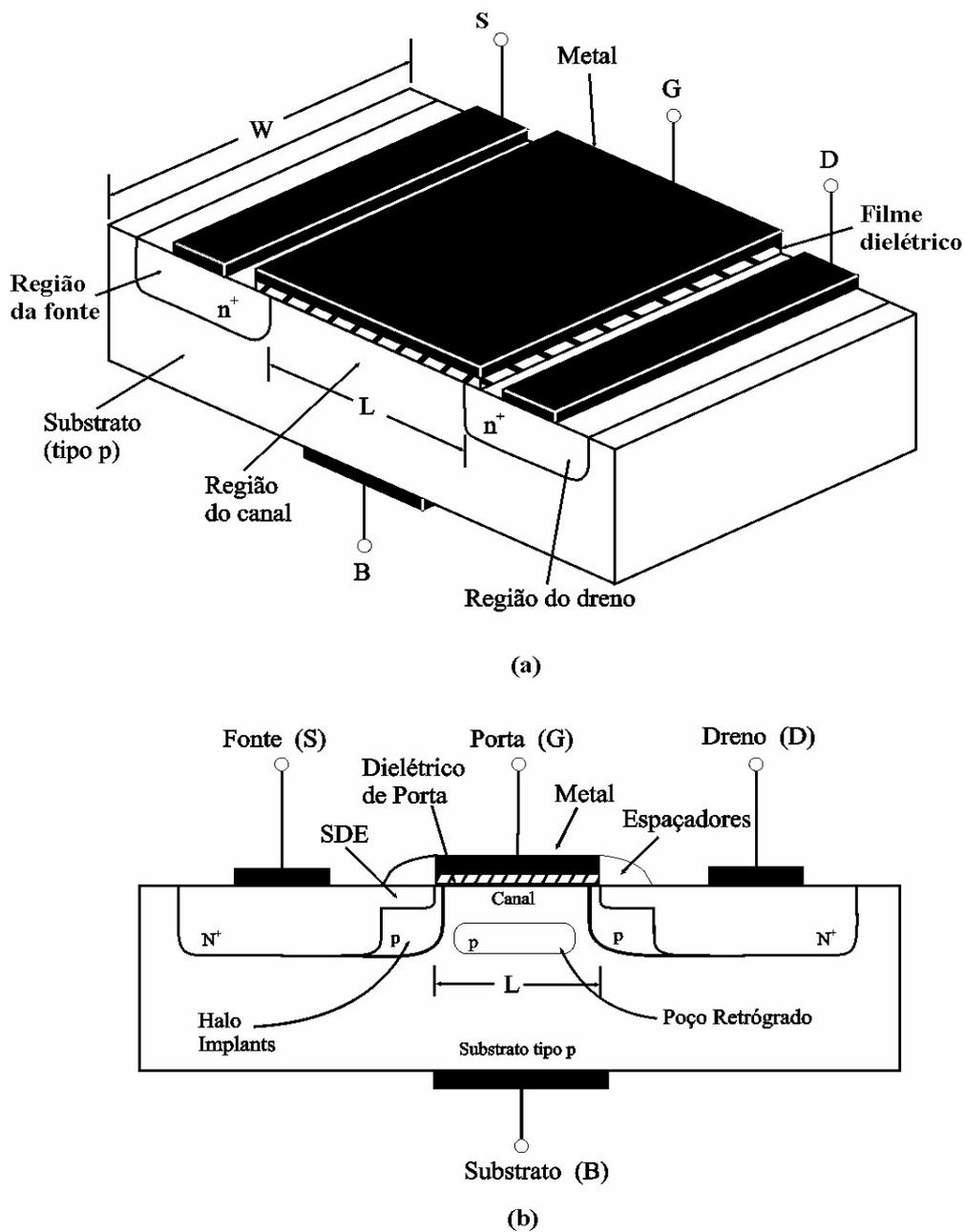


Figura 2.1.(a) Estrutura básica de um MOSFET, com fonte, dreno e porta. Em (b) já são mostradas outras estruturas (como os *halo implants* e o poço retrógrado) utilizadas para eliminar os efeitos de canal curto. Adaptado de [2, 3, 4].

filme dielétrico, possibilitando a passagem de corrente entre a fonte e o dreno. Se V_{GB} for inferior a V_T , os portadores não se acumulam e a fonte e o dreno são mantidos isolados um do outro. Portanto, não há necessidade de passagem de corrente elétrica para controlar o dispositivo, sendo suficiente aplicar na porta uma diferença de potencial superior a V_T .

Outra vantagem do MOSFET é a menor área necessária para se construir um circuito. Num circuito com BJTs há sempre a necessidade de se incluir resistores e capacitores para limitar a corrente de polarização base-emissor dos BJTs. Já com MOSFETs esse problema não existe pois como o controle do dispositivo é feito através da tensão aplicada na porta, não há a necessidade de se incluir dispositivos adicionais no circuito. E, sabendo que resistores e capacitores de valores grandes ocupam uma área grande, é fácil concluir que o aproveitamento de espaço num circuito com BJTs fica prejudicado em comparação com MOSFETs. Os BJTs têm sido utilizados preferencialmente em circuitos de potência devido à sua capacidade de fornecer maiores correntes enquanto que os MOSFETs dominam o campo dos circuitos digitais.

Desde o início do desenvolvimento dos circuitos integrados tem se buscado construir circuitos cada vez mais rápidos, econômicos e com maior número de funções. Nesse contexto, a melhor solução encontrada até os dias de hoje foi a redução das dimensões dos dispositivos tornando-os mais rápidos (devido à redução das distâncias percorridas pelos sinais elétricos), econômicos (menor potência dissipada por porta lógica) e permitindo a fabricação de circuitos com maior número de dispositivos por área, o que aumenta o número de funções desempenhadas por estes circuitos. Em 1965, Gordon Moore publicou um artigo [5] fazendo algumas estimativas de como seria o futuro dos circuitos integrados. Essas estimativas ficaram conhecidas como a lei de Moore, que diz que o número de transistores por chip num circuito deveria dobrar a cada 18 meses (ver Figura 2.2). Essa “lei”, que foi criada quando os circuitos possuíam apenas cerca de 50 componentes, continua sendo seguida pela indústria de semicondutores até hoje, quando já existem circuitos com mais de 100 milhões de transistores disponíveis no mercado. Porém, para que a lei de Moore continue sendo seguida e se possam fabricar dispositivos de tamanhos reduzidos que mantenham o desempenho elétrico é preciso que todas as suas dimensões, tanto as laterais quanto as verticais, sejam reduzidas de acordo com certas regras de escalonamento. O principal parâmetro a ser reduzido é o

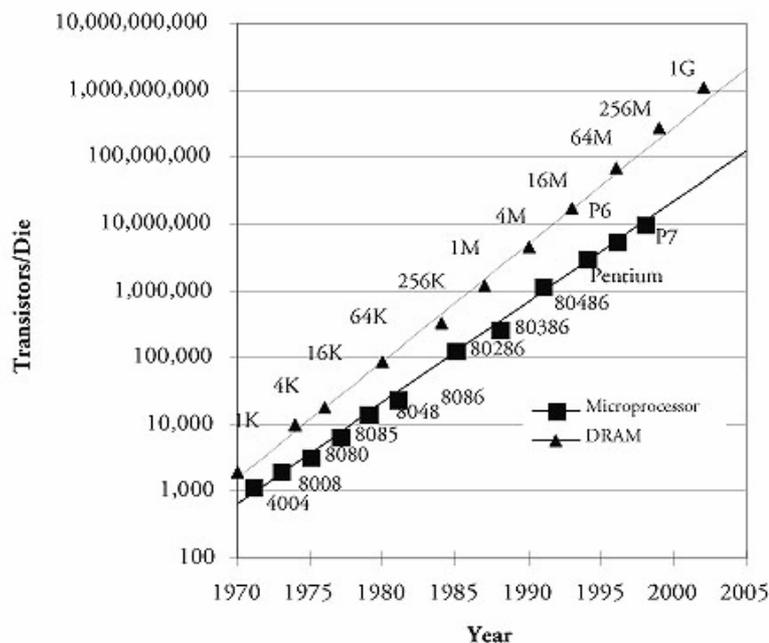


Figura 2.2. Lei de Moore, mostrando o aumento do número de transistores por chip ao longo dos anos. [6].

Tabela 2.1. Algumas regras de escalonamento e seus efeitos. [1, Cueto*].

| | | | |
|----------------------------------|-----------|---------------|----------------------|
| Comprimento de canal | L | \rightarrow | L/S |
| Largura de canal | W | \rightarrow | W/S |
| Espessura do óxido de porta | t_{ox} | \rightarrow | t_{ox}/S |
| Dopagem do substrato | $N_{A,D}$ | \rightarrow | $N_{A,D} \times S^2$ |
| Profundidade de junção (SDE) | x_j | \rightarrow | x_j/S |
| Tensão de limiar | V_T | \rightarrow | V_T/S |
| Corrente de dreno | I_D | \rightarrow | $I_D \times S$ |
| Capacitância de entrada | C_{in} | \rightarrow | C_{in}/S |
| Frequência máxima de chaveamento | F | \rightarrow | $f \times S^2$ |
| Área da célula | A | \rightarrow | A/S^2 |

comprimento de canal L . A Tabela 2.1 mostra alguns exemplos de como as dimensões do

* CUETO, M. E. *Dielectrics for subnanometric devices*. SBMicro 2003, 18th Symposium on Microelectronics Technology and Devices. São Paulo, 8-11 de setembro de 2003.

transistor devem ser reduzidas se quisermos reduzir o comprimento de canal L por um fator de escala S e alguns efeitos no desempenho do mesmo.

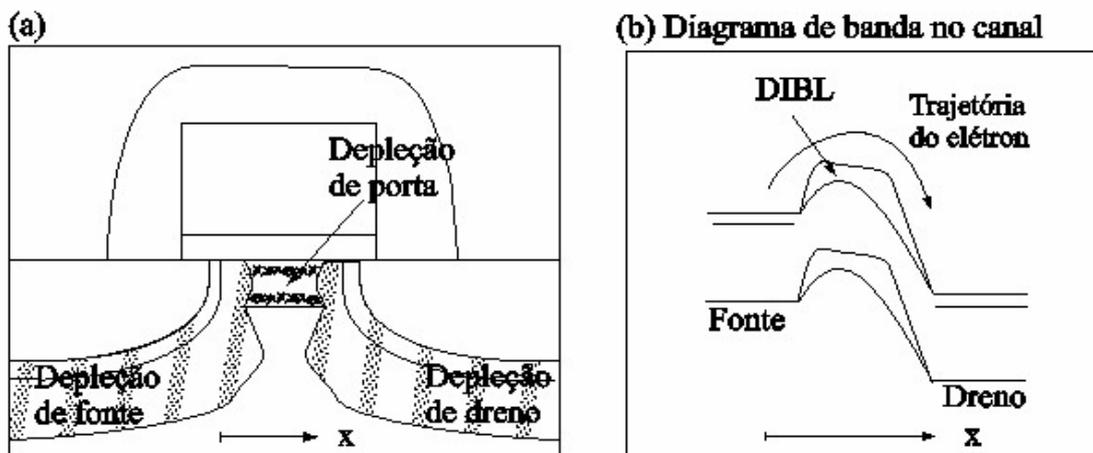


Figura 2.3. (a) Compartilhamento de cargas reduz o comprimento efetivo do canal. (b) Redução da barreira induzida pela tensão no dreno facilita a passagem dos elétrons pelo canal. Adaptado de [3].

A estrutura apresentada na Figura 2.1 para a fonte e o dreno, contendo junções profundas na parte externa e junções rasas na parte interna próxima ao canal, é essencial para o bom funcionamento do MOSFET, evitando os efeitos de canal curto (SCE, *short channel effects*) [3]. Esses efeitos fazem com que o dispositivo deixe de ser controlado pela porta. São eles:

- **Redução de V_T :** esse efeito é causado por dois fenômenos diferentes, o compartilhamento de cargas e a redução da barreira de potencial do canal induzida pelo dreno (DIBL, *Drain Induced Barrier Lowering*). O compartilhamento de carga ocorre devido às zonas de depleção da fonte e do dreno se estenderem abaixo do canal, como mostra a Figura 2.3a, fazendo que a carga necessária para formação do canal condutivo seja menor, isto é, a tensão aplicada na porta para formação do canal (V_T) é reduzida. A redução da barreira induzida pelo dreno ocorre devido à aplicação de tensão entre fonte e dreno que faz a zona de depleção do dreno se estender ainda mais sob o canal, reduzindo a barreira de potencial que separa os portadores da fonte e dreno e causando uma redução ainda maior de V_T (Figura 2.3b). A redução de V_T

provoca o acionamento do dispositivo para valores de V_{GB} abaixo daqueles para os quais ele foi projetado.

- **Punchthrough:** ocorre quando há o contato das zonas de depleção da fonte e do dreno na região abaixo do canal, permitindo que haja a passagem de corrente entre os dois terminais sem sofrer influência da tensão aplicada na porta, pois se trata de um caminho alternativo ao canal para o fluxo de portadores. Esse efeito é evitado através da formação de poços retrógrados, dos *halo implants* e das junções rasas nas SDE (ver Figura 2.1), que causam um confinamento das zonas de depleção às regiões próximas à fonte e ao dreno.
- **Elétrons quentes:** são elétrons de alta energia gerados pelos campos elétricos intensos que existem na borda do dreno quando o transistor está em saturação, ou seja, quando a tensão no dreno é alta. Estes elétrons causam danos na interface óxido-semicondutor do canal e danos no próprio óxido. Em MOSFETs tipo *n*, eles criam estados de interface que alteram V_T , reduzem a corrente de dreno e degradam o comportamento do dispositivo para tensões sublimiar. Em MOSFETs tipo *p*, os elétrons que ficam aprisionados no óxido funcionam como se fosse uma tensão aplicada na porta, atraindo as lacunas para o canal e aumentando a corrente sublimiar. Este efeito está presente tanto em dispositivos de canal curto quanto nos de canal longo, porém ele é intensificado nos dispositivos de canal curto devido às menores tensões de saturação de dreno. No entanto, com a redução das tensões utilizadas nos circuitos atualmente, tanto no dreno quanto na porta, esse efeito não tem mais causado grandes preocupações.

A utilização de junções rasas resolve boa parte desses problemas, porém alguns cuidados devem ser tomados. A resistência da fonte e do dreno está reversamente relacionada com a profundidade das junções, de forma que quanto mais rasa for a junção, maior será a

resistência, a menos que a dopagem e/ou a mobilidade dos portadores seja aumentada de modo a compensar o efeito. Outra precaução é referente aos defeitos. Por se encontrarem as junções tão próximas da superfície, aumentam as chances de que um defeito se estenda da superfície e atravesse-as. Esses defeitos acabam agindo como um curto circuito entre a superfície e o substrato, desviando a corrente de dreno (ou parte dela) em direção ao substrato. Por essa razão é preciso excelente controle dos defeitos presentes no material ou que possam ser gerados em alguma etapa do processo.

A profundidade x_j das junções das SDE deve ser reduzida seguindo as regras de escalonamento, ou seja, deve ser reduzida pelo mesmo fator de escala S utilizado para a redução do comprimento de canal, como pode ser visto na Tabela 2.1. Isso tem exigido a obtenção de perfis de dopantes bastante rasos pois tipicamente $x_j \sim 0,4 L$, ou seja, para um MOSFET com $L=0,13 \mu\text{m}$, x_j deve ser da ordem de 50 nm, por exemplo.

2.2. Processos de fabricação de junção rasa

Existem vários métodos para se alcançar essas exigências por junções tão rasas, entre as quais se destacam a implantação iônica e o tratamento térmico rápido (RTA, *Rapid Thermal Annealing*).

A implantação iônica continua sendo a técnica de formação de junções rasas mais utilizada pela indústria. As grandes vantagens são o controle da dose de implantação (relacionada à concentração de dopantes) e da energia de implantação (relacionada à profundidade da junção) independentes. O maior problema apresentado pela implantação iônica, por se tratar de uma técnica balística, é a necessidade de um tratamento térmico subsequente, feito para a reconstrução da rede cristalina e ativação dos dopantes. Existe um forte compromisso entre estes dois processos e a difusão dos dopantes. Ao mesmo tempo em que há a necessidade de se utilizar altas temperaturas no recozimento para eliminar os defeitos

criados pela implantação e ativar os dopantes é preciso evitar que ocorra a difusão destes últimos, que é favorecida pela alta temperatura.

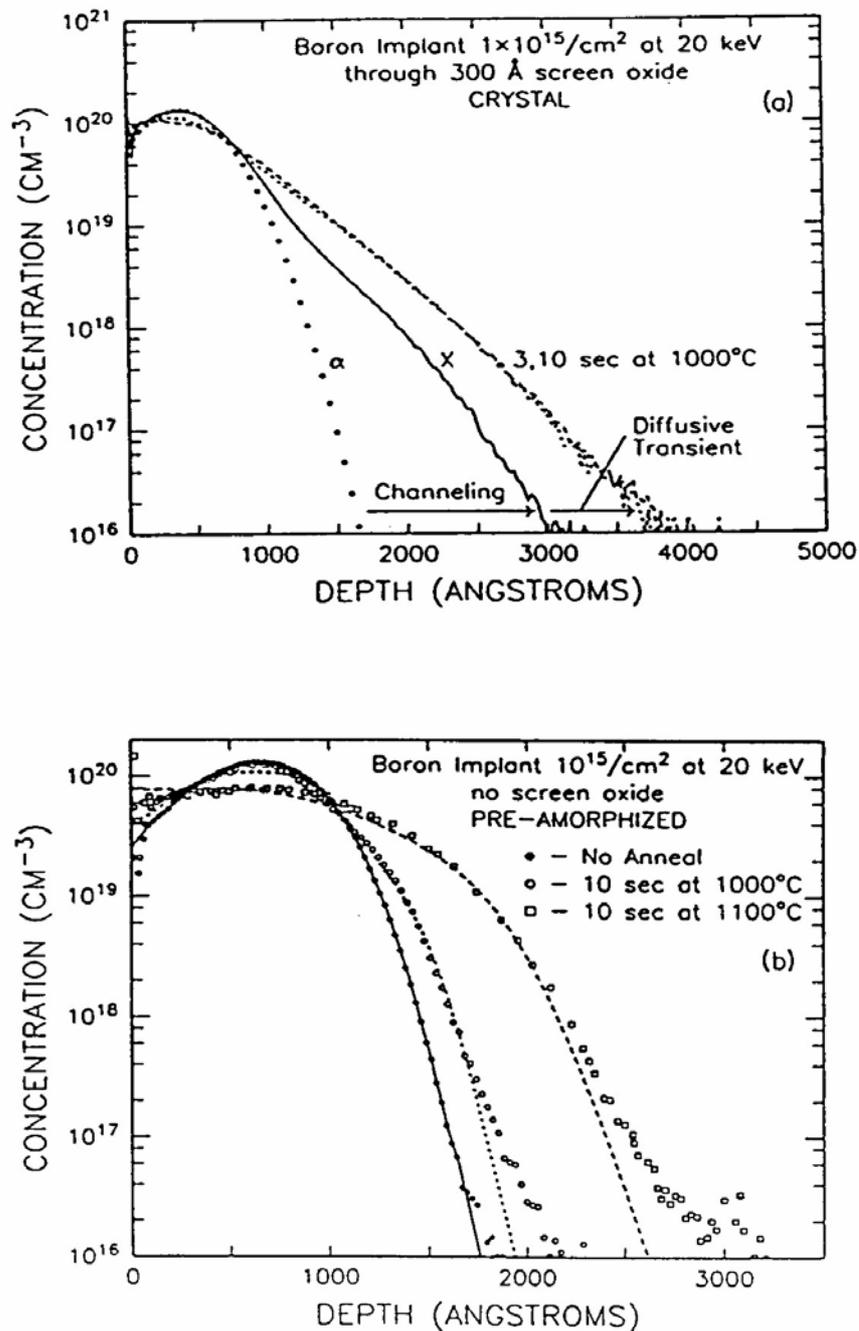


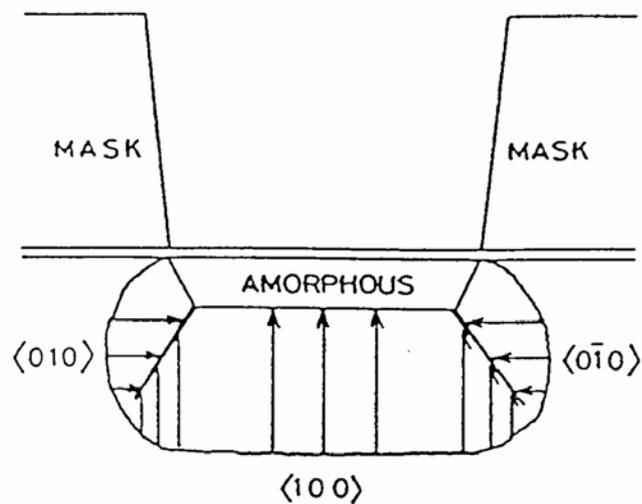
Figura 2.4. (a) Perfis de implantação em Si cristalino: (α) - perfil simulado para um alvo amorfo, (x) - perfil obtido experimentalmente, onde se percebe a cauda devido à canalização e um terceiro perfil ainda mais profundo devido ao TED (*Transient Enhanced Diffusion*). (b) Perfis obtidos em Si pré-amorfo, antes e após os recozimentos. As linhas tracejadas são dados extraídos de simulações que correspondem a difusões normais. Percebe-se que tanto a canalização quanto o TED foram eliminados com a pré-amorfoização. [7].

A formação de um perfil raso de dopantes enfrenta suas primeiras dificuldades já na etapa da implantação iônica. A energia utilizada deve ser baixa para que a penetração dos íons no substrato seja de curto alcance. No caso de dopantes do tipo *p*, mais especificamente o boro, que é um átomo leve, somente implantá-lo a baixa energia não basta para que o perfil final seja raso. É necessário se tomar certos cuidados para evitar a canalização do feixe de íons, que provoca a formação de uma longa cauda no perfil do dopante e torna a junção significativamente mais profunda [7], como mostra a Figura 2.4a. Esse problema não tem tanta importância nos dopantes do tipo *n* devido ao fato de que os íons utilizados nestes casos são íons pesados, como arsênio, que não sofrem essa canalização no silício, pois a grande quantidade de defeitos gerados por eles durante a implantação (geralmente suficiente para amorfizar o substrato) bloqueia os canais cristalinos e impede a canalização. Já o boro, por ser um íon leve e pequeno, facilmente penetra nos canais cristalinos do silício e por essa razão tem a sua perda de energia bastante reduzida, o que pode ser traduzido como um maior alcance em profundidade no substrato. Já existem algumas soluções para esse problema da canalização. A pré-amorfização do substrato com implantações de Si, Ge ou Sn [3, 8, 9] antes da implantação do boro é um dos métodos mais eficientes na obtenção de perfis rasos deste dopante. Esta pré-implantação se faz necessária porque o substrato não chega a ser realmente amorfizado mesmo após altas doses de implantação de boro, restando apenas uma região com alta densidade de defeitos [10]. Ao ser implantado num substrato amorfo o boro não terá a possibilidade de penetrar nos canais cristalinos, tendo então seu alcance reduzido como mostram as Figuras 2.4a, b.

No caso dos dopantes tipo *n*, por se tratarem de íons pesados e gerarem grandes quantidades de defeitos, eles próprios podem amorfizar o silício mesmo com doses relativamente baixas ($\sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ para arsênio) [10], não havendo a necessidade da pré-amorfização. Porém existem alguns detalhes em relação à interface amorfo-cristalino que devem ser levados em consideração. O primeiro deles é a sua localização, que pode

influenciar fortemente a difusão dos dopantes durante a etapa de recozimento [3, 7]. Outro fator importante é a rugosidade da interface, que deve ser a menor possível para que a frente de recristalização tenha maior uniformidade, reduzindo então a quantidade de defeitos residuais após o tratamento térmico [11].

Na prática, ou seja, na fabricação de circuitos, essas implantações são realizadas através de máscaras de litografia, o que acaba criando um problema na etapa de recristalização. A Figura 2.5 mostra a estrutura da região amorfizada com a utilização de uma máscara. Como se pode notar, a região amorfa não é uma camada que estende por toda lâmina, e sim um pequeno volume cercado por material cristalino. Durante o recozimento haverá várias frentes de recristalização, vindas das laterais e da parte inferior, cada uma seguindo uma orientação cristalina diferente. Ao final, quando estas frentes se encontram formam-se defeitos tipo fronteira de grão nas bordas da máscara que podem provocar correntes de fuga no dispositivo.



SPE REGROWTH IN (100) SILICON

Figura 2.5. Diferentes frentes de recristalização ao encontrar-se criam defeitos tipo fronteira de grão nas bordas da máscara. [12].

O uso de correntes de feixe maiores ajuda a reduzir a cauda do perfil, pois a densidade de defeitos gerados é maior para correntes de feixe maiores, mantendo-se constante a

temperatura do substrato [3]. Este procedimento também pode ser utilizado para dopantes tipo n , apesar de seu efeito ser menos relevante do que com boro.

Outra questão importante é a produção de defeitos durante a implantação. A amorfização do substrato é desejada pois resulta em maior ativação dos dopantes e menor quantidade de defeitos residuais após o tratamento térmico [3]. No entanto, a região imediatamente abaixo da interface amorfo-cristalino contém alta concentração de interstícios, que são, nesse caso, conhecidos como defeitos EOR (*End Of Range*), justamente por estarem localizados no final da trajetória dos íons implantados. Durante um posterior tratamento térmico, eles evoluem em deslocamentos estendidos. É muito importante que estes defeitos sejam eliminados ao máximo possível, ou então mantidos longe da zona de depleção do dispositivo, para evitar a criação de correntes de fuga.

O terceiro método é a implantação de espécies moleculares, como As_2^+ para tipo n e, para tipo p , tipicamente BF_2^+ ou BF_3^+ . Esse método apresenta duas grandes vantagens. Ao implantar uma molécula, a energia do feixe é dividida entre cada componente da molécula de acordo com a sua massa, ou seja, numa molécula de BF_2^+ o boro é implantado com 11/49 da energia do feixe o que permite que a implantação seja feita com energias mais altas, já que os implantadores comerciais implantam com energia mínima de 5 keV, e ainda assim obter-se um perfil raso de boro. Além disso, o fato de se estar implantando um íon mais pesado gera mais defeitos no substrato podendo torná-lo amorfo, reduzindo assim a canalização do boro e a formação da cauda indesejada no perfil. A dose crítica de amorfização do silício com BF_2 é em torno de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ [3].

Como já foi mencionado, a implantação iônica exige uma etapa posterior para a eliminação dos defeitos e também para a ativação dos dopantes. Esse tratamento pós-implantação consiste em elevar a amostra a altas temperaturas, podendo ser através de fornos convencionais, fornos de recozimento rápido (*Rapid Thermal Annealing*, RTA) ou com o uso de lasers. Existe nessa etapa uma forte competição entre a eliminação dos defeitos e ativação

dos dopantes e a difusão destes últimos, como também já foi mencionado. É possível reconstruir a rede cristalina mesmo em temperaturas bastante baixas, na faixa de 500-600°C [7, 10], porém deixando grande quantidade de defeitos residuais que podem degradar completamente o desempenho elétrico de um dispositivo. Portanto, daí surge a necessidade do recozimento em alta temperatura, em torno de 1000°C, para que a quantidade de defeitos residuais, principalmente os EOR, seja a menor possível. Sabendo que a profundidade de difusão dos dopantes depende do tempo de recozimento, foi proposta a utilização do recozimento rápido, RTA. Este método consiste em elevar a amostra às altas temperaturas necessárias para eliminar os defeitos da implantação durante tempos muito curtos, da ordem de segundos ou alguns minutos (tipicamente 1 ou 2 minutos), utilizando uma taxa de subida rápida e controlada da temperatura. Ao contrário do RTA, o recozimento em forno convencional dura vários minutos podendo chegar a horas. A Figura 2.6 mostra a diferença nos perfis de As após diferentes processos de recozimento. Cada perfil foi medido para o mais

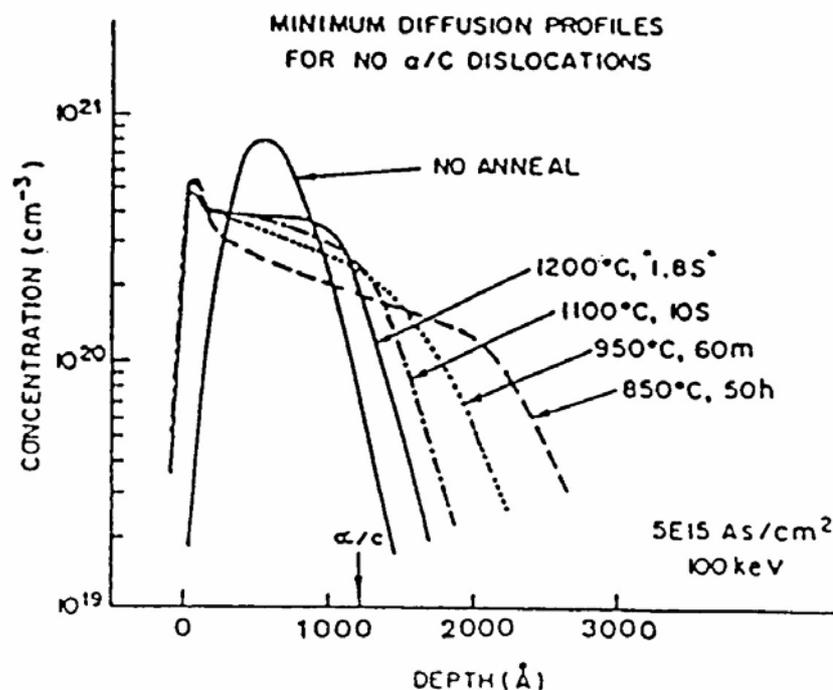


Figura 2.6. Perfis de As após diferentes tratamentos térmicos. Os perfis foram medidos após os mais curtos tempos de recozimentos necessários para a remoção dos defeitos na interface amorfo-cristalino.[13].

curto tempo de recozimento necessário para a eliminação dos EOR em cada temperatura. A vantagem do uso de recozimentos rápidos na obtenção de perfis rasos é nítida.

No entanto, um fenômeno até então desconhecido mas que passou a ser observado com o surgimento do RTA trouxe grandes dificuldades na formação das junções rasas. Esse fenômeno é conhecido como *Transient Enhanced Diffusion*, TED [7], e consiste numa difusão extremamente rápida que ocorre nos instantes iniciais do recozimento e é causado pela interação dos dopantes implantados com os defeitos gerados durante a implantação, principalmente intersticiais. Apesar de ocorrer também em dopantes tipo *n*, como arsênio [14] e fósforo [15], o seu efeito mais pronunciado é observado com boro. O uso de camadas pré-amorfidizadas foi comprovado como sendo um método eficiente de evitar o TED, pois os defeitos EOR presentes na interface amorfo-cristalino capturam o fluxo de intersticiais responsável pelo aumento da difusividade dos dopantes [7]. As Figuras 2.4a, b apresentam perfis de recozimento de amostras cristalinas (onde houve TED), e de amostras pré-amorfidizadas (onde o TED foi eliminado). Procura-se dar preferência ao uso de camadas pré-amorfidizadas finas, pois o tempo de recozimento necessário para sua reconstrução é menor, combinado com implantações de BF_2^+ ou B^+ de baixa energia.

Um outro fator a ser considerado é o ambiente em que são feitos os tratamentos térmicos. É sabido que a oxidação causa a injeção de intersticiais. Isto ocorre devido ao próprio mecanismo da oxidação, onde os átomos de oxigênio difundem através do óxido até a interface com o Si onde ocorre a reação. Porém, devido às tensões de interface e a reações incompletas, átomos de Si acabam sobrando e são injetados como intersticiais. Estes intersticiais são os responsáveis pela formação das falhas de empilhamento de oxidação, OSF (*Oxidation Stacking Faults*) e também podem causar aumento da difusão de B e P [16]. O mecanismo que envolve a formação das OSF é ilustrado na Figura 2.7. O seu crescimento ou diminuição são determinados pela concentração em excesso de intersticiais acima da concentração de equilíbrio, γ . O lado esquerdo da figura ilustra a situação em que γ é maior

que zero, ou seja, há injeção de intersticiais e, portanto, crescimento das OSF [17]. Quando Cl é adicionado ao processo, se acredita que ele reage com o Si da interface SiO_2/Si , reduzindo o excesso de intersticiais, fazendo que γ seja igual ou menor que zero, ou até mesmo gerando vacâncias [18]. O resultado é a dissolução das OSF e uma redução na difusão dos dopantes que difundem por mecanismo intersticial, como B e P. É, portanto, adequado evitar ambientes oxidantes nos tratamentos térmicos após implantação iônica, pois os intersticiais injetados contribuem para o crescimento das OSF e também dos defeitos EOR, caso estejam presentes na amostra.

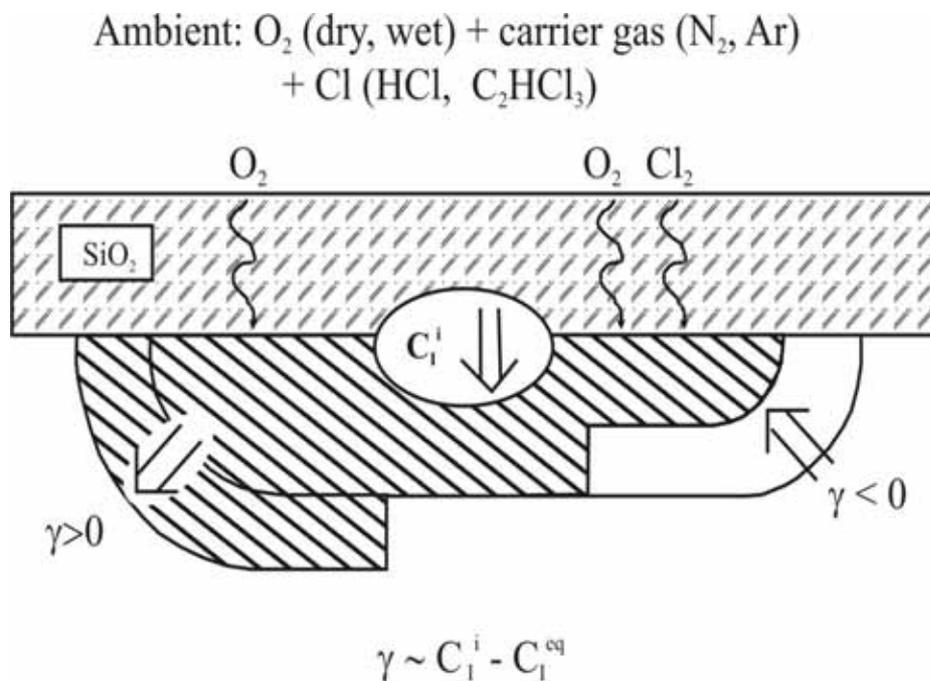


Figura 2.7. Concentração de excesso de intersticiais γ gerados durante uma oxidação determina o crescimento ou diminuição das OSF. Quando γ é maior que zero (lado esquerdo da figura) as OSF aumentam e quando γ é menor ou igual a zero (centro e lado direito da figura) as OSF se mantêm constantes ou diminuem, respectivamente. Adaptado de [16].

Além da implantação iônica e do RTA, existem outros métodos que não são utilizados tão amplamente pela indústria, seja por limitações do próprio processo ou por ainda não possuírem uma tecnologia dominada. Entre estes métodos podemos citar a difusão de dopantes a partir de silicetos (SADS, *Silicide As Diffusion Source*) [19], implantação iônica por imersão em plasma (PIII, *Plasma Imersion Ion Implantation*) [3], dopagem a laser por imersão em gás (GILD, *Gas Imersion Laser Doping*) [3], tratamentos térmicos a laser (LTP,

laser thermal processing) [20] e outras tantas de menor expressão. No caso da SADS, existem algumas variações nas quais ao invés de silicetos é possível se utilizar outras fontes de difusão, como óxidos, metais, *poly-Si* ou camadas depositadas de SiGe, por exemplo. Cada um destes métodos será descrito brevemente, colocando em evidência suas vantagens e desvantagens.

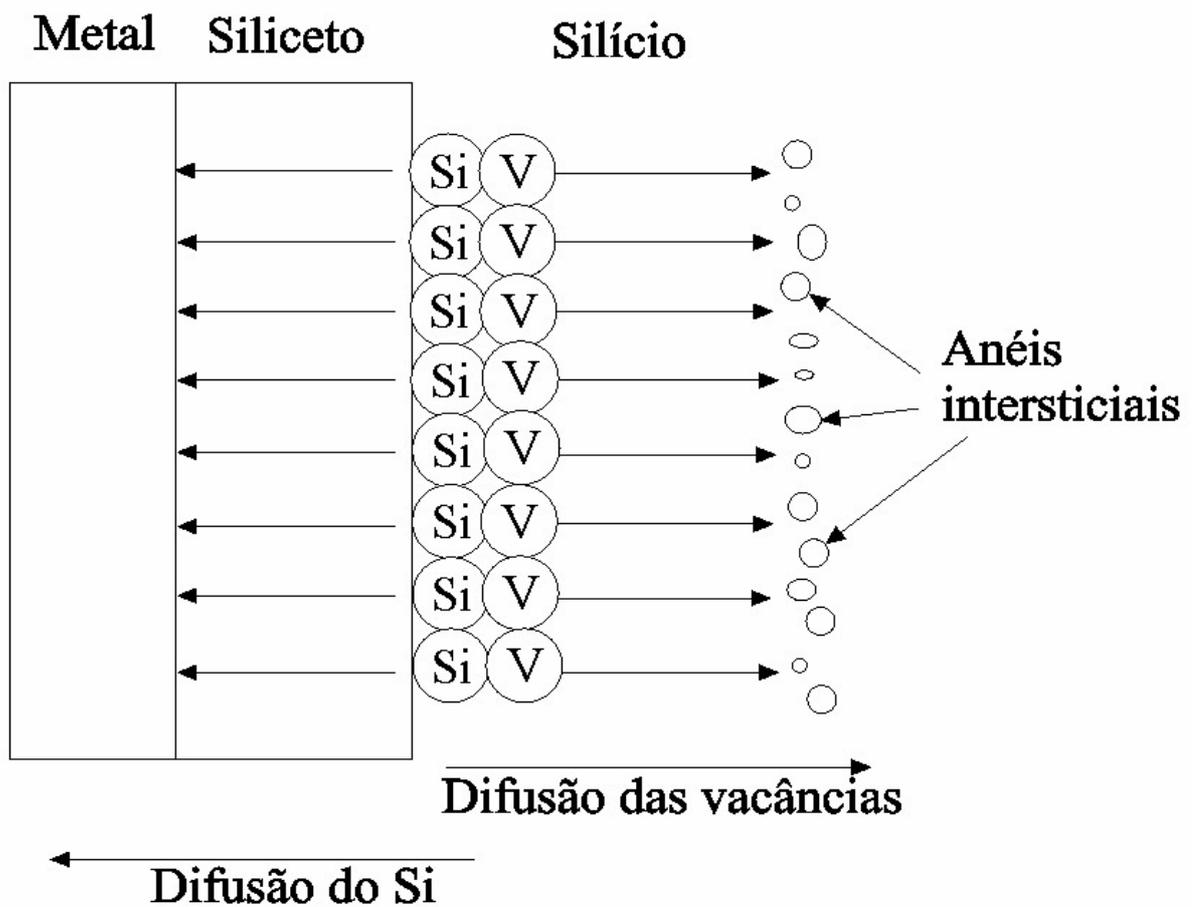


Figura 2.8. Ao difundir em direção ao metal para a formação do siliceto, o Si cria vacâncias, que, por sua vez, podem difundir até regiões que contém defeitos do tipo intersticiais, como os EOR, e eliminá-los. Adaptado de [16].

Começando pelo SADS, este método consiste em formar um siliceto sobre a região na qual se localizará a junção rasa. Para formá-lo, um metal é depositado sobre o silício e após um tratamento térmico obtém-se o siliceto. Durante sua formação, há consumo de silício criando vacâncias no material, como mostra a Figura 2.8. Estas vacâncias podem até mesmo promover a eliminação de defeitos como anéis de deslocações ao difundirem até eles [16]. No

processo convencional, os silicetos são usados para melhorar o contato elétrico entre as regiões de fonte/dreno com o metal das trilhas, de modo que são formados após aquelas regiões. Também é possível formar o siliceto antes da implantação de fonte/dreno e posteriormente realizar a implantação através do siliceto, processo conhecido como ITS, *Implantation Through Silicide*. Outra possibilidade é o ITM, *Implantation Through Metal*, que consiste em depositar o metal, realizar a implantação de fonte/dreno através do metal e, por último, realizar o tratamento térmico que irá formar o siliceto e as junções. No processo SADS propriamente dito, o siliceto é formado antes da fonte/dreno e os dopantes são então implantados no siliceto que servirá de fonte de dopantes durante a difusão. Em seguida há duas etapas de tratamento térmico. Na primeira os dopantes difundem por fronteira de grão dentro do siliceto até atingirem a interface do siliceto com o silício, porém eles também difundem em direção à superfície. A segunda etapa consiste num tratamento térmico rápido para difundir os dopantes do siliceto para o interior do silício. Parte dos dopantes (a que está próximo à superfície) é perdida por evaporação para a atmosfera. A Figura 2.9 mostra um

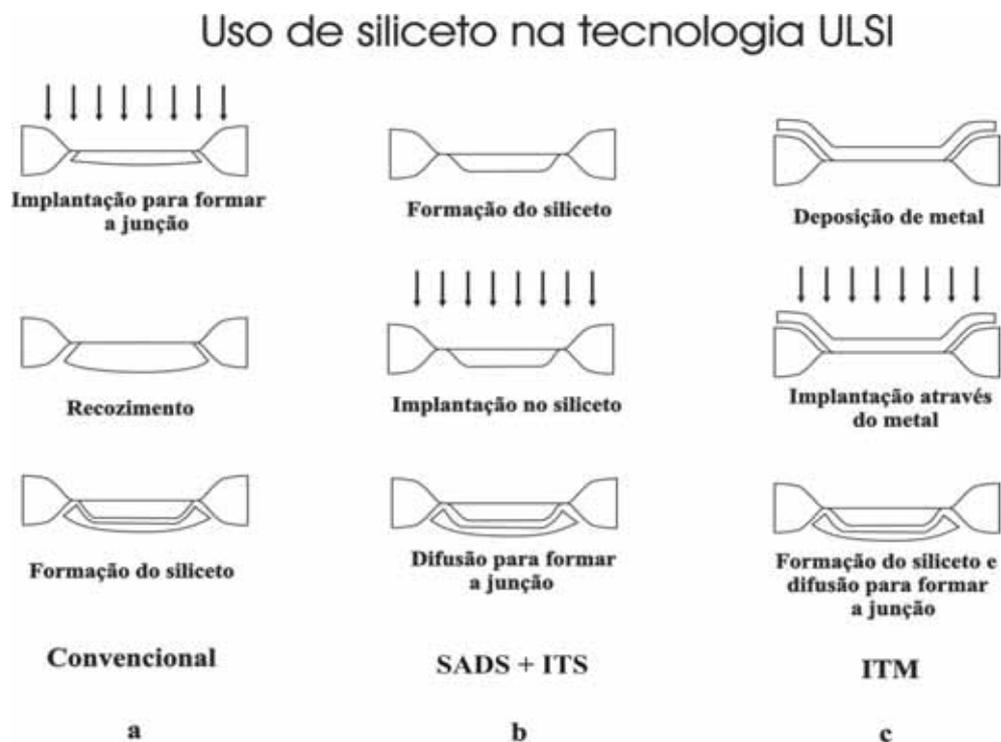


Figura 2.9. Diferentes processos envolvendo silicetos: (a) convencional, (b) SADS e ITS e (c) ITM.

esquema comparando os quatro processos mencionados envolvendo silicetos: o convencional, ITS, SADS e ITM. As principais vantagens do SADS são que os danos causados pela implantação ficam retidos apenas no siliceto e que os tratamentos térmicos podem ser realizados em temperaturas mais baixas. Porém o siliceto apresenta problemas nas bordas, causando defeitos no silício que acarretarão maior difusão dos dopantes naquela região aumentando a profundidade das junções. Existem também problemas relacionados à formação de aglomerados no siliceto durante o tratamento térmico, tornando sua interface com silício e sua superfície rugosas e aumentando a resistência de folha do siliceto. Os danos criados no siliceto pela implantação também provocam aumento da sua resistência de folha. A Figura 2.10 mostra a estrutura final do siliceto.

Phenomena in silicided junctions

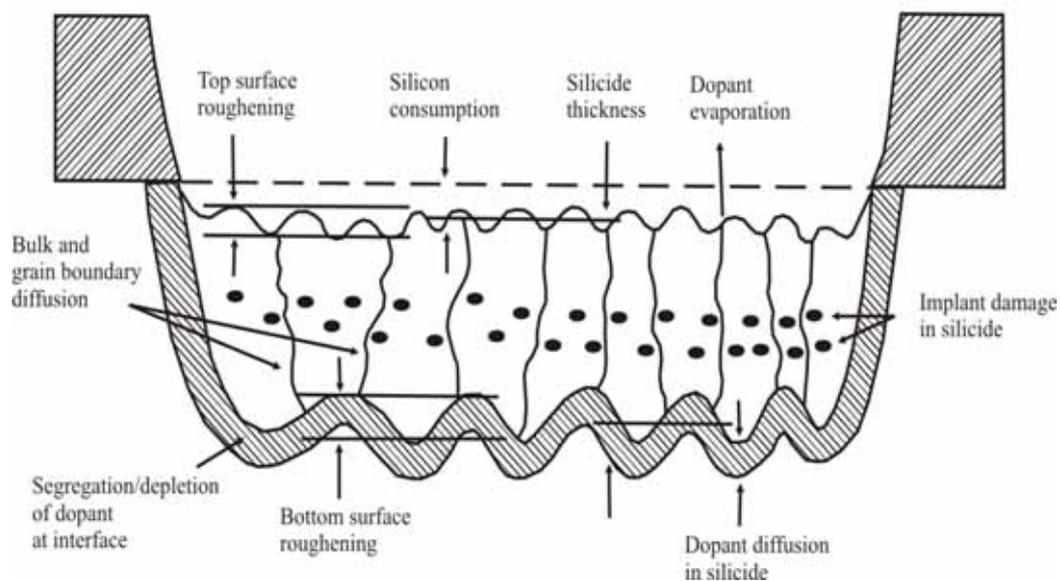


Figura 2.10. Estrutura final do siliceto, mostrando rugosidades na superfície e na interface com Si, defeitos de implantação e difusão de dopantes por fronteira de grãos entre outros fenômenos que ocorrem no processo.

Na PIII, o *wafers* é colocado numa câmara em presença de um plasma contendo os íons dopantes. Um pulso de tensão negativa é aplicado no *wafers* atraindo os íons positivos em direção a ele e implantando-os. Os equipamentos utilizados para PIII são simples e permitem grande volume de produção, pois o tempo de implantação independe da área dos *wafers*. No

entanto, o controle da dose implantada é difícil de ser realizado, além de haver altos níveis de contaminação por não haver seleção de massa dos íons implantados.

O método GILD consiste em deixar o *wafer* imerso num gás de dopantes. Então um primeiro pulso de laser deposita os dopantes sobre a superfície do *wafer*. Logo após, um segundo feixe de laser é varrido sobre o *wafer* seguindo um modelo, tornando desnecessárias etapas de litografia. Os pontos da superfície atingidos pelo laser são derretidos fazendo que o dopante penetre a profundidades bastante rasas. A camada derretida tem recrescimento epitaxial, incorporando o dopante, que já fica eletricamente ativado. Este é um método que permite a formação de perfis abruptos e com alta ativação, além de dispensar as etapas de litografia e recozimentos posteriores à etapa de dopagem. Porém, a modelagem dos perfis de dopantes apresenta dificuldades, além de haver diferenças na profundidade das junções feitas no Si e no poly-Si e no derretimento dos dois tipos de substrato mencionados.

Os recozimentos a laser, LTP, são realizados após uma etapa de implantação iônica, atuando como substituto ao RTA. Ele consiste em aplicar pulsos de laser que causam o derretimento local do silício. A profundidade do derretimento é controlada pela densidade de energia do laser. Este processo apresenta várias vantagens, entre elas o coeficiente de segregação dos dopantes entre as fases líquida e sólida do silício, que faz com que os dopantes migrem para a região derretida. Ao cessar o pulso, a região líquida se solidifica rapidamente aprisionando os dopantes, que ficam eletricamente ativados, mesmo estando em concentrações bem acima do limite de solubilidade sólida. Devido ao alto coeficiente de difusão em estado líquido, as concentrações dos dopantes se redistribuem bem uniformemente na região derretida, formando, desta forma, junções bastante rasas e com perfis abruptos. Uma desvantagem é a desativação dos dopantes em tratamentos térmicos posteriores. Isso ocorre porque os dopantes se encontram num estado metaestável, devido à sua alta concentração, e, portanto, tendem a buscar o estado de equilíbrio que é alcançado através da desativação [21].

2.3. SOI

Na busca pelos avanços já mencionados anteriormente neste trabalho, não apenas a redução dos dispositivos tem sido alvo de pesquisa, mas também a possível utilização de outros materiais. No caso, estamos falando da estrutura SOI (*Silicon On Insulator*), que não se trata propriamente de um novo material, e sim de uma nova estrutura dada aos *wafers* de silício. Esta estrutura é composta por um filme de silício sobre algum material isolante, podendo ser dióxido de silício, que é o mais utilizado, ou outros materiais como safira, utilizados em casos mais específicos. Porém o que se tem feito é uma variação da estrutura descrita acima, que consiste numa lâmina de silício com uma camada de material isolante enterrada, como mostra a Figura 2.11. Nesses casos o isolante utilizado é o dióxido de silício, que recebe a terminação BOX (*Buried OXide*). As espessuras do filme superficial de silício e do BOX podem variar de acordo com os parâmetros do processo de fabricação, ficando em

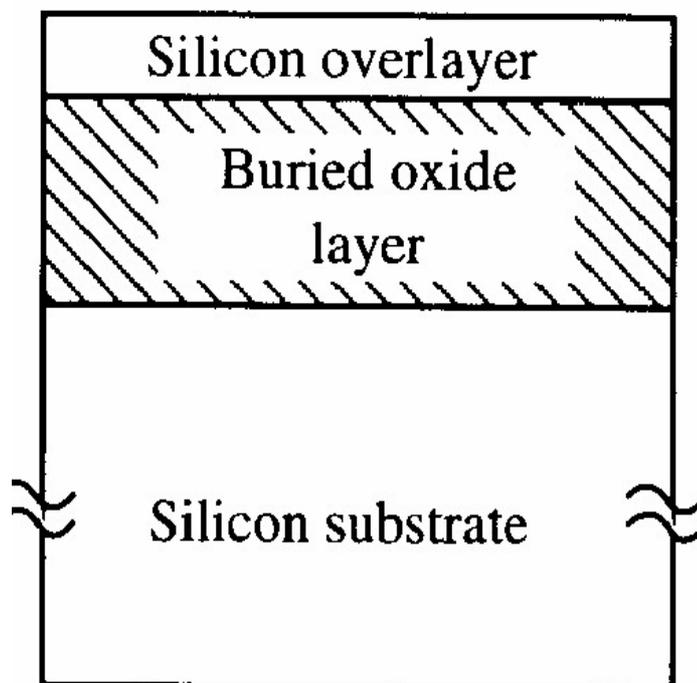


Figura 2.11. Estrutura SOI contendo uma camada de óxido de silício enterrada (BOX). [22].

torno de 1000 a 2000 Angstrom para o primeiro e 2000 a 4000 Angstrom para o segundo [22, 23].

Este tipo de substrato foi inicialmente projetado para reduzir o efeito da radiação em circuitos que fossem expostos a ambientes hostis, como os que são utilizados em satélites no espaço. Num *wafers*, a região realmente utilizada no transporte eletrônico se restringe apenas ao topo da lâmina, aos primeiros 0.1-0.2 μm de espessura. Todo o resto do material, que serve apenas para atuar como suporte, também acaba provocando efeitos parasitas ao funcionamento do circuito. No caso das radiações, fótons ou partículas que atingem a lâmina geram pares elétron-lacuna, proporcionalmente ao volume da lâmina, que podem difundir até a região ativa (onde se encontra o circuito) e causar correntes de fuga, acumulação de carga e os chamados *soft errors*. Esses erros se constituem de sinais elétricos que surgem em momentos para os quais não foram projetados (por terem sido gerados por radiação), podendo causar a inversão de um bit e, conseqüentemente, provocar um erro ainda maior no processamento de alguma informação. Ao introduzirmos uma camada de material isolante logo abaixo da região ativa da lâmina, estamos isolando-a de todo o volume do substrato, impedindo assim que portadores de carga que forem gerados naquele volume possam atingir o circuito e causar erros. Essa possibilidade de atingir o circuito fica resumida aos portadores gerados no filme superficial de silício, que, devido ao volume reduzido, gera uma quantidade muito pequena de pares elétron-lacuna, reduzindo drasticamente os *soft errors*.

Porém, as vantagens da estrutura SOI foram muito além da maior imunidade à radiação. A isolação de dispositivos (que apresenta grandes dificuldades em circuitos com comprimento de canal dos transistores inferior a 0.25 μm em Si-*bulk*) construídos sobre uma lâmina SOI é extremamente simplificada, que é feita apenas removendo todo o silício localizado entre os dispositivos até atingir o BOX e preenchendo o local com material isolante. Também não há necessidade de se fazer poços para a construção de transistores com canal de mesmo tipo que o substrato, como mostra a Figura 2.12. Essas duas diferenças, além

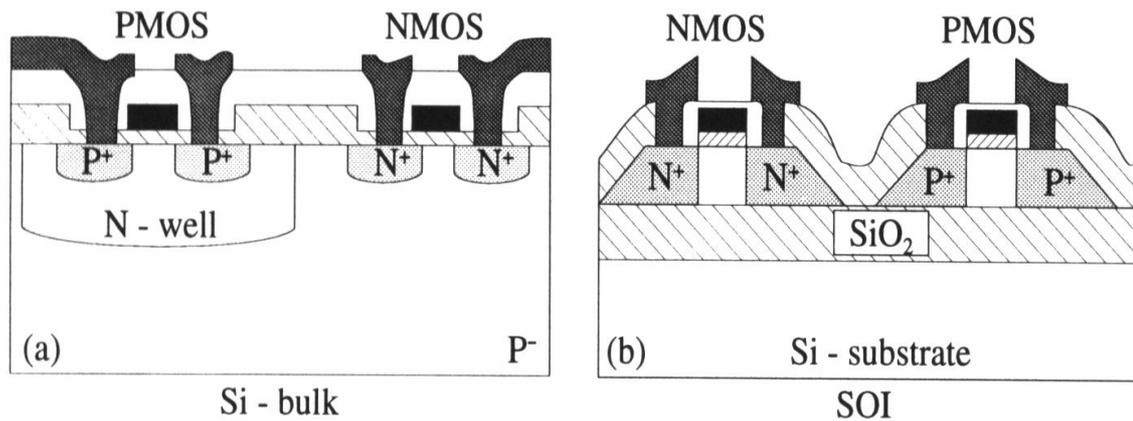


Figura 2.12. a) dispositivos construídos em *Si-bulk* e b) em SOI. O substrato SOI permite processos mais simples e evita surgimento de dispositivos parasitas como acontece no *bulk*. [23].

de simplificarem o processo de fabricação pela ausência dos poços e das trincheiras de isolamento, permitem que se possam construir os dispositivos mais próximos uns dos outros e também eliminam o *latch-up*, que consiste no acionamento indesejado de algum dispositivo parasita, como o transistor NPN formado pelo dreno do *n*-MOSFET, o substrato *p* e o poço *n* da Figura 2.12, que no SOI simplesmente não existe. Na fonte e no dreno, que se estendem até o BOX, apenas as suas laterais ficam sendo realmente junções, o que reduz a área das junções quando comparadas ao *Si-bulk*. O resultado disto é uma redução nas capacitâncias parasitas e, por conseqüência, redução nos tempos de atraso e na dissipação de potência do circuito. Na prática isto permite que, para um certo valor de potência dissipada, se possa construir circuitos muito mais densos e rápidos em SOI do que em *Si-bulk*. Em geral, os circuitos CMOS em SOI estão uma geração a frente do *Si-bulk*, isto é, MOSFETs de 0.35 μm em SOI apresentam desempenho similar aos de 0.25 μm em *Si-bulk*. Além de todas estas vantagens, ainda existe a possibilidade de criação de dispositivos inovadores, como os transistores com mais de uma porta.

Para se ter uma idéia mais concreta das potencialidades do SOI, serão dados alguns exemplos de comparações feitas entre o desempenho de dispositivos ou circuitos fabricados em SOI e *Si-bulk*. Inicialmente, um oscilador em anel feito em SOI utilizando tensões de

alimentação de 1.5 e 2 V apresentou tempos de atraso por estágio em torno de 3 vezes menores que os apresentados por um circuito semelhante construído em *Si-bulk* e que utilizava tensão de alimentação de 3.3 V [23]. Vale lembrar que o tempo de atraso diminui com o aumento da tensão de alimentação. No caso de circuitos bipolares, os construídos em SOI chegam a ter densidade de componentes comparáveis aos circuitos MOS, além de terem sua velocidade aumentada e processo de fabricação simplificado. Além destes exemplos existem muitos outros em áreas como circuitos que combinam num único chip funções lógicas e dispositivos de potência, sensores de vários tipos (de pressão, magnéticos, químicos, ópticos, etc.) e circuitos para aplicações em alta temperatura, onde o *Si-bulk* não pode ser usado devido às altas correntes de fuga e o *latch-up* que são causados por efeitos térmicos.

2.3.1. SIMOX

Entre as tecnologias SOI, o SIMOX tem sido considerado uma das mais promissoras para circuitos CMOS de ultra-alta escala de integração (ULSI, *Ultra Large Scale Integration*). O processo de fabricação é formado basicamente por duas etapas: (1) implantação de altas doses de oxigênio e (2) longos tratamentos térmicos em altas temperaturas para sintetizar o óxido de silício estequiométrico e recuperar a qualidade cristalina do filme de silício danificado pela implantação. Estas duas etapas oferecem várias possibilidades, como variações na dose, energia e temperatura da implantação e variações na temperatura e tempo de recozimento. Estas variações nos parâmetros do processo resultam em diferenças nas espessuras do filme de Si, do BOX e na qualidade do material. No processo de fabricação do SIMOX que é conhecido como *standard*, o processo utilizado é: implantação de $1,8 \times 10^{18}$ O⁺ cm⁻², 190 keV, a 600°C, seguido de recozimento em torno de 1320°C por 6 horas em ambiente de argônio com 1-2% de oxigênio. No final tem-se um filme de 210 nm de silício e 380 nm de BOX. Quando a dose de oxigênio implantado é superior à dose crítica ($1,4 \times 10^{18}$

cm⁻² para energias em torno de 200 keV), aumenta-se a espessura do BOX devido à alta difusividade do oxigênio dentro do óxido, que migra rapidamente para as interfaces Si-SiO₂ e oxida o silício que se encontra naquela região. Quando a dose implantada é inferior à dose crítica, não se atinge a concentração necessária para formação de SiO₂ estequiométrico e, após o recozimento, não ocorre a formação de uma camada de óxido contínua e, sim, apenas precipitados de oxigênio a uma profundidade em torno de R_p (ver seção 3.1). Para se produzir óxidos estequiométricos de boa qualidade com doses baixas de implantação é preciso também reduzir a energia utilizada nessas implantações. A explicação deste fato vem da análise dos efeitos da implantação do oxigênio. Devem ser observadas as posições dos picos de concentração dos átomos de oxigênio implantados e dos defeitos criados pela implantação. Durante o recozimento ocorre a formação de precipitados em ambos os picos. Numa implantação a 190 keV os picos encontram-se separados, como mostra a Figura 2.13, o que acarretará na formação de precipitados de oxigênio separados (exceto quando a dose implantada é alta, o que provoca o alargamento do pico de concentração de oxigênio e a superposição deste ao pico de defeitos). Se a energia de implantação for reduzida para 120

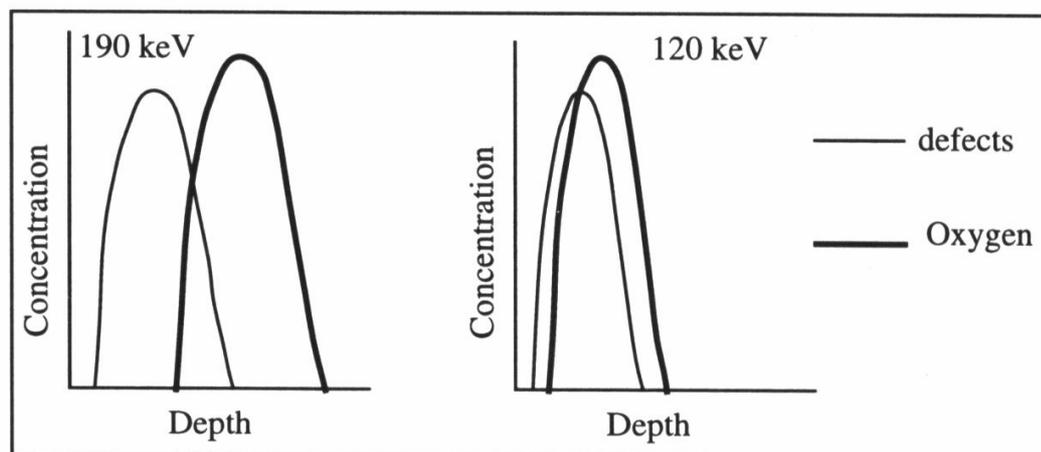


Figura 2.13. Picos de defeitos e de concentração de oxigênio produzidos por implantações de 190 e 120 keV. [22].

keV, ocorre a superposição dos picos de defeitos e de átomos de oxigênio, o que resultará, mesmo com dose baixas de oxigênio, na formação de uma única e contínua camada BOX após o recozimento. O uso de doses baixas de oxigênio também diminui a densidade de

defeitos gerados pela implantação, melhorando a qualidade final do material (densidade de deslocamentos em torno de 300 cm^{-2}). Quanto à energia da implantação, ao reduzi-la, automaticamente se reduz a espessura do filme de silício, o que tem sido uma tendência na produção de circuitos modernos. Por exemplo, utilizando-se uma implantação de $1,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ de oxigênio a 30 keV, seguida de um recozimento acima de 1300°C produziu-se um filme de silício de 57 nm sobre um BOX de 47 nm.

A densidade de defeitos (deslocações) criados no filme de Si durante a implantação é proporcional à dose de oxigênio utilizada, sendo que se observou que uma diminuição drástica dos defeitos ocorria quando a dose implantada era inferior a $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ para uma energia de 150 keV. Este tipo de defeito não é removido durante o recozimento, por isso é conveniente evitar o seu surgimento. Contudo, a dose mencionada logo acima está abaixo do valor crítico para a formação de um óxido contínuo e de boa qualidade para a energia de implantação citada. Baseado nestes fatos foi desenvolvido um processo de múltiplos passos para a produção de SIMOX. O processo consiste em implantar uma dose baixa e realizar um recozimento $1300\text{-}1350^\circ\text{C}$ e repetir estes passos até que a dose total de oxigênio atinja o valor necessário de $1,2\text{-}1,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Nesse processo, também se pode reduzir a energia da implantação em cada passo, permitindo que a região de transição entre o filme de silício e o BOX seja completamente oxidada. O resultado de todo esse trabalho é um filme de silício de alta qualidade, isto é, com baixa densidade de deslocamentos (em torno de $10^3\text{-}10^4 \text{ cm}^{-2}$ contra $10^5\text{-}10^6 \text{ cm}^{-2}$ do processo *standard*), uma interface Si/BOX abrupta e baixa densidade de precipitados de oxigênio no filme de Si e de ilhas de Si no interior do BOX.

Os defeitos dominantes no SIMOX são as deslocações, mas outros tipos de defeitos presentes na camada SOI são as vacâncias criadas durante a implantação do oxigênio, que mesmo após os recozimentos continuam existindo [24, 25]. Apesar de estarem presentes, elas não provocam tensionamento mecânico do filme de silício e, em geral, se encontram

adjacentes a precipitados de oxigênio. O método utilizado para detectá-las é a aniquilação de pósitrons.

Um problema intrínseco do SIMOX é a contaminação com oxigênio da camada SOI. Estes átomos formam agregados com átomos de silício do cristal. Durante o recozimento, o tamanho dos agregados aumenta e os seus respectivos níveis de energia tornam-se mais rasos, isto é, geram portadores de carga com mais facilidade. Estes níveis são ativados com recozimentos a 450-550°C e, por esta razão, são chamados de doadores térmicos. Para reduzir a quantidade destes doadores deve-se reduzir a concentração de oxigênio, pois o número total de doadores é proporcional à N_{ox}^3 . Existem também os novos doadores, que são ativados em recozimentos a cerca de 750°C, e se originam de estados de carga positiva na interface entre precipitados SiO_x e a matriz de Si. Estes doadores se localizam próximos ao BOX. Em recozimentos acima de 750°C esses precipitados se dissolvem, eliminando os novos doadores. O SIMOX sempre apresenta condutividade tipo n , mesmo que tenha sido fabricado numa lâmina tipo p , devido à presença de doadores relacionados com oxigênio.

Os valores de mobilidade de elétrons no SIMOX são bastante próximos ao do Si-*bulk*, além de serem homogêneos em profundidade, comprovando a qualidade do material.

É comum a presença de contaminações com metais como Ca e Fe, que geram os chamados defeitos HF. Estes metais formam silicetos e silicatos no filme de silício e, quando é feito algum tratamento em HF, que não ataca Si, estes compostos são atacados e abrem-se pequenos buracos no filme de silício que podem chegar até o BOX.

Quanto ao BOX, suas características elétricas são inferiores às de um óxido térmico. Ele é rico em Si e apresenta alta densidade de armadilhas de elétrons, além de ser mais denso que o óxido térmico. Existem dois tipos de condução de corrente elétrica através do BOX: a condução *bulk* e a por defeitos. A condução *bulk* é quasi-ôhmica, bem definida, repetitiva e depende da área do *wafers* e da polaridade do campo aplicado. Ela está associada à presença de Si em excesso e sua assimetria na distribuição dentro do BOX (que causa a dependência da

polaridade). Implantações de oxigênio e recozimentos adicionais deixam a densidade do óxido e a sua condução mais parecidas com a de um óxido crescido termicamente. Já a condução por defeitos é localizada e se sobrepõe à condução *bulk*. Ela é causada por defeitos como linhas de Si dentro do BOX, que funcionam como filamentos que ligam o silício do substrato ao filme de silício da superfície. Essas linhas são criadas pelo efeito de mascaramento causado por partículas presentes na superfície do *wafér* durante a implantação de oxigênio. Se a corrente que passar por essas linhas for muito alta, elas derretem como se fossem fusíveis e a condução elétrica cai para o valor de condução *bulk*. No caso das linhas que não atravessam o óxido, elas somente conduzirão corrente quando o campo aplicado for muito alto, pois o mecanismo que se acredita comandar esse processo é a emissão de campo.

As flutuações laterais na espessura do BOX ficam abaixo de 10 nm, o que mostra que as interfaces do óxido são abruptas e uniformes. As densidades de armadilhas e de cargas fixas na interface superior do BOX são suficientemente baixas para não afetar o funcionamento de circuitos integrados. Já em relação às ilhas de Si, presentes em óxidos mais espessos e que se encontram principalmente na parte inferior do BOX, elas podem causar uma redução da sua espessura elétrica efetiva, aumentando a condução comentada anteriormente. No entanto, nenhum destes defeitos compromete o desempenho de um circuito construído sobre uma lâmina SIMOX.

Resumindo, o SIMOX apresenta um filme de silício fino, monocristalino de alta qualidade, com excelentes propriedades elétricas e espessura uniforme. A interface filme de Si/BOX é abrupta e de boa qualidade elétrica. O BOX é homogêneo e de espessura uniforme. Por estas razões, o SIMOX é a tecnologia que melhor se adapta às aplicações que exigem filmes finos, como os circuitos CMOS ULSI.

2.3.2. Outros métodos de fabricação de SOI

Existem vários métodos que podem ser utilizados para a fabricação de SOI além do SIMOX, entre eles se destaca o WB (*Wafer-Bonding*). Neste processo, a fabricação se divide em três etapas: (1) oxidação térmica de um *wafer* de silício, que mais tarde conterá a região ativa. Pode-se também oxidar a superfície dos dois *wafers* que serão colados; (2) união dos dois *wafers*. A colagem é feita pelos óxidos, que serão o BOX quando o processo estiver concluído; (3) polimento do substrato de um dos *wafers* até que o filme de Si atinja a espessura desejada. Este método proporciona cristais de alta qualidade (poucos defeitos) além de ser mais flexível que o SIMOX na escolha das espessuras do filme de Si e do BOX. O maior problema desta técnica é a dificuldade de se fazer camadas muito finas (menos de 0.1 μm) com boa uniformidade utilizando técnicas convencionais de polimento. Por essa razão novas técnicas como polimento químico assistido por plasma (PACE, *Plasma-Assisted Chemical Etching*) têm sido desenvolvidas, os resultados têm sido bons, mas ainda inferiores ao SIMOX. Alguns métodos combinam as técnicas utilizadas no SIMOX (implantação iônica) e no WB (oxidação térmica), como são os casos do SWB (SIMOX-*Wafer-Bonding*) e do UNIBOND[®]. No SWB, usa-se uma lâmina de SIMOX como substituto a um dos *wafers* oxidados, restando ao final uma estrutura composta pelo substrato, o BOX e o filme de Si do SIMOX sobrepostos pelo óxido térmico e o substrato do *wafer* oxidado. Em seguida, o substrato de silício e o BOX do SIMOX são removidos quimicamente, resultando então na estrutura SOI formada pelo filme de Si do SIMOX, pelo óxido crescido termicamente, que passa a ser o BOX, e pelo substrato de Si. Esse processo une as vantagens da uniformidade do filme de Si do SIMOX e da boa qualidade de óxido térmico, porém o custo de produção também é uma combinação dos dois processos. O outro processo, o UNIBOND[®], utiliza a implantação iônica para criar uma camada de bolhas de hidrogênio no silício a uma profundidade controlada. Depois de realizadas a oxidação e a colagem dos *wafers*, a camada de bolhas é utilizada para o *Smart-Cut*[®]. Após o corte da lâmina, é necessária uma etapa de polimento, que, no entanto, é bem mais simples que no processo WB convencional, pois, ao

invés de polir todo o substrato do *wafer* (centenas de μm de espessura), deve-se apenas reduzir a rugosidade deixada pelas bolhas de hidrogênio, que é inferior a 4 nm. Depois de realizado o polimento, a rugosidade fica menor que 2 nm. O UNIBOND[®], juntamente com o SIMOX, são os processos mais promissores para produção de *wafer* destinados à fabricação dos circuitos mais modernos.

3. Técnicas experimentais

3.1. Implantação iônica

A implantação iônica [26] consiste numa técnica balística usada para introduzir impurezas em amostras de qualquer espécie ou modificar as propriedades das camadas superficiais dos materiais. Na microeletrônica, sua principal utilização se dá na introdução de dopantes em substratos semicondutores como alternativa ao uso da difusão. As principais características desta técnica são:

- Separação de massa, que permite a obtenção de feixes de íons monoenergéticos e de alta pureza, evitando a contaminação das amostras. Isto também permite que a mesma máquina possa ser usada para implantação de diferentes íons.
- Ampla faixa de doses de dopantes podem ser implantadas, de 10^{11} a 10^{18} íons por cm^2 , com controle de cerca de 1% da dose absoluta. Já a difusão, nos melhores casos, apresenta controle de 5-10%.
- A implantação pode ser realizada em temperatura ambiente, o que permite o uso de diversos materiais (fotorresiste, alumínio, nitreto de silício) como máscara na produção de circuitos integrados.
- Controle da dose de dopantes e da energia de implantação independentes, o que permite a formação de diversas formas de perfis de dopantes que com a difusão seriam muito difíceis ou até impossíveis de se obter.
- É uma técnica de não-equilíbrio termodinâmico, o que permite introduzir impurezas nos substratos em concentrações bem acima do seu limite de solubilidade.

Existem, no entanto, algumas desvantagens. A primeira delas é em relação ao equipamento, que é bem mais sofisticado e caro do que os utilizados para difusão. A segunda desvantagem vem do fato de se tratar de uma técnica balística. Sendo assim, os dopantes ao serem implantados criam danos no substrato cristalino, tornando necessário um recozimento posterior para eliminar os defeitos criados. Porém, esses problemas não superam as vantagens apresentadas pela técnica e a implantação é extremamente usada na indústria de alta tecnologia pela qualidade que garante aos dispositivos semicondutores.

3.1.1. Alcance projetado e perda de energia

Durante a implantação, o íon quando entra no substrato começa a perder energia à medida que avança dentro do material até atingir o repouso. A perda de energia se dá principalmente por dois mecanismos: por colisões com núcleos de átomos do substrato (chamada de perda de energia nuclear, $(dE/dx)_n$) e por colisões com elétrons dos átomos do substrato (chamada de perda de energia eletrônica, $(dE/dx)_e$). As colisões com os núcleos provocam desvios na trajetória dos íons e deslocamentos dos átomos do substrato. As colisões eletrônicas transferem energia do íon energético para os elétrons do material. A perda total de energia dos íons durante sua trajetória dentro do material se dá pela soma das perdas de energia nuclear e eletrônica. Ao final da trajetória, a distância total percorrida pelo íon é chamada de alcance. Porém, para aplicações práticas, o parâmetro de maior interesse é o alcance projetado, R_p , que consiste na projeção do alcance na direção de incidência do íon, como mostra a Figura 3.1a. Devido às colisões sofridas pelos íons e por se tratar de um processo de natureza estatística, nem todos íons terminarão sua trajetória no mesmo ponto (mesmo R_p), havendo então uma variação deste parâmetro, que é chamada de *straggling*, ΔR_p , que também é mostrado na Figura 3.1a. O mesmo fenômeno ocorre lateralmente, que é chamado de *straggling* transversal, ΔR_T , mostrado na Figura 3.1b. O ΔR_p serve para

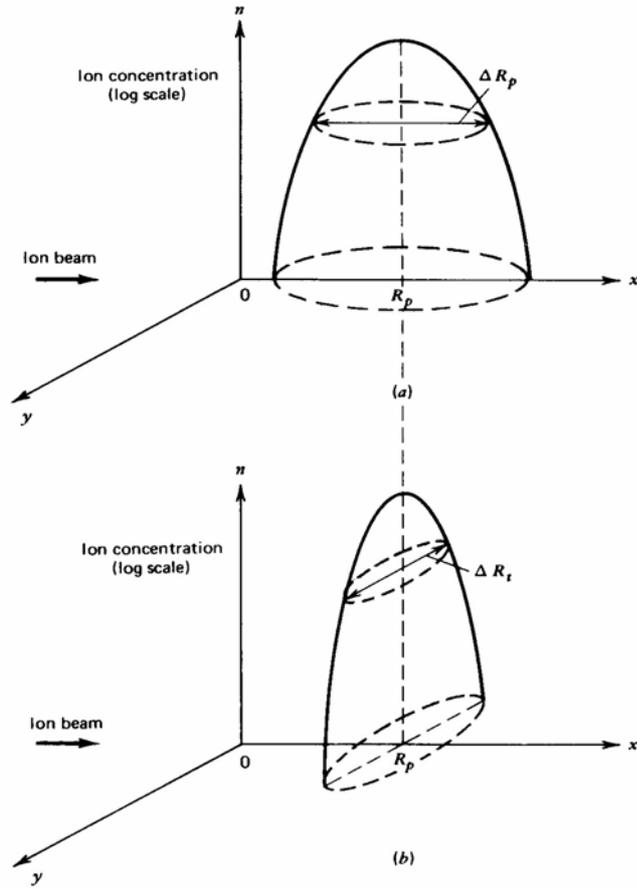


Figura 3.1. Perfil gaussiano de dopantes implantados. Em (a) alcance projetado, R_p , e *straggling*, ΔR_p . Em (b), *straggling* transversal, ΔR_T , na profundidade de R_p . [26].

determinar com mais precisão a forma final do perfil dos íons implantados. Já o ΔR_T é útil para implantações realizadas através de máscaras, pois ajuda a determinar a concentração de dopantes nas regiões do substrato próximas às bordas da máscara que estavam protegidas por ela mas que acabam recebendo uma certa dopagem devido aos desvios laterais sofridos pelo feixe de íons. Esse efeito pode ser desprezado quando a largura da janela da máscara é muito maior do que a profundidade de implantação. No caso de um substrato amorfo, o perfil de concentração final dos dopantes pode ser aproximado pela gaussiana abaixo [26]:

$$N(x) = \frac{Q_0}{(2\pi)^{1/2} \Delta R_p} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - R_p}{\Delta R_p} \right)^2 \right] \quad (0.1)$$

onde $N(x)$ é a concentração de dopantes em função da profundidade e Q_0 é a dose de implantação. Em alvos cristalinos, o perfil de dopantes pode sofrer desvios em relação ao que

é dado pela equação anterior. A razão destes desvios é a possibilidade dos íons se alinharem num eixo cristalino, de modo que sua perda de energia passa a ser somente eletrônica permitindo que eles alcancem profundidades muito maiores no substrato. Esse fenômeno é conhecido como canalização e é responsável pela formação de caudas nos perfis dos íons implantados, como mostra a Figura 3.2. A canalização ocorre principalmente com íons leves (como P e B), que penetram com mais facilidades nos canais. Já os íons pesados (como As) criam mais danos à rede cristalina, bloqueando os canais e impedindo, desta forma, que ocorra a canalização. Na fabricação de circuitos integrados, especialmente na formação de junções rasas, procura-se evitar ao máximo a canalização e para isto se usam várias técnicas já mencionadas no capítulo 2.

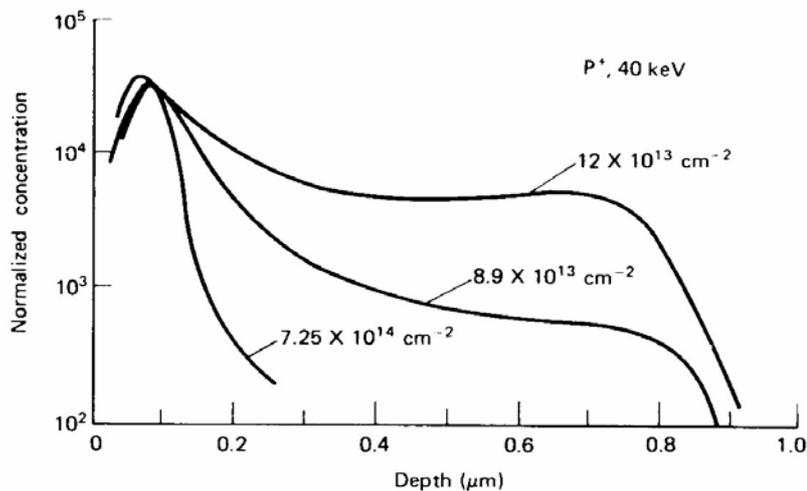


Figura 3.2. Cauda de canalização de íons de fósforo implantados em Si cristalino. O aumento da dose gera mais defeitos e diminui a canalização. [26].

A perda de energia nuclear se dá através de colisões elásticas do íon com os átomos do substrato. Após cada colisão, parte da energia do íon é transferida ao átomo do substrato atingido. A quantidade de energia transferida depende das massas do íon e do átomo e do potencial de interação entre eles. A equação abaixo [26]:

$$T_m = \left[\frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \right] E_0 \quad (0.2)$$

obtida a partir de um modelo que trata a colisão apenas utilizando a mecânica clássica, mostra

a energia transferida numa colisão frontal, onde T_m é a energia transferida, M_1 e E_0 a massa e energia do íon incidente e M_2 a massa dos átomos do alvo. E a perda de energia nuclear, obtida utilizando-se o potencial universal ZBL [27], é dada por [10]:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n(E_0) = \frac{8.462 \times 10^{-15} N Z_1 Z_2 M_1 S_n(\varepsilon)}{(M_1 + M_2)(Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})} \quad (0.3)$$

onde N é a densidade atômica do alvo, $Z_{1,2}$ os números atômicos do íon e do alvo, respectivamente, e:

$$\text{para } \varepsilon \leq 30: \quad S_n(\varepsilon) = \frac{\ln(1 + 1.1383\varepsilon)}{2(\varepsilon + 0.01321\varepsilon^{0.21226} + 0.19593\varepsilon^{0.5})} \quad (0.4)$$

$$\text{para } \varepsilon > 30: \quad S_n(\varepsilon) = \frac{\ln(\varepsilon)}{2\varepsilon} \quad (0.5)$$

$$\text{onde} \quad \varepsilon(E_0) = \frac{32.53 M_2 E_0}{Z_1 Z_2 (M_1 + M_2)(Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})} \quad (0.6)$$

Em algumas colisões, a energia transferida é suficientemente grande para arrancar o átomo do seu sítio no substrato, sendo que ele passa a ser um novo projétil que irá colidir com outros átomos e também arrancá-los de seus sítios e assim sucessivamente, formando-se, desta maneira, as chamadas cascatas de colisão. A energia necessária para arrancar um átomo de Si do seu sítio é de cerca de 15 eV, o que significa que cerca de 10^3 - 10^4 átomos são deslocados por íon incidente, que são implantados, geralmente, com energias na faixa de dezenas a centenas de keV. A forma das cascatas depende da massa do íon incidente. Íons leves transferem pouca energia aos átomos do alvo, arrancando poucos átomos de seus sítios e, mesmo os que são arrancados, possuem pouca energia e, portanto, não poderão arrancar outros átomos de seus sítios. Como resultado, forma-se uma cascata com poucos defeitos e o íon implantado atinge profundidades maiores, pois a sua perda de energia é predominantemente eletrônica (Figura 3.3a). No caso de íons pesados, a energia transferida é

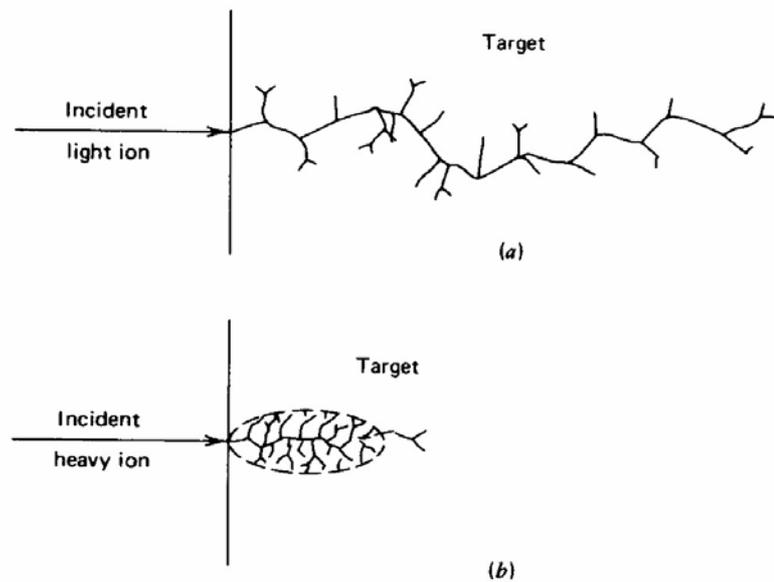


Figura 3.3. Cascatas de colisão geradas pela implantação de íons (a) leves e (b) pesados. Íons de massa média geram cascata com aspecto intermediário entre as de íons leves e pesados. [26].

grande, gerando uma cascata com alta densidade de defeitos e reduzindo o alcance de penetração do íon (Figura 3.3b). Para íons de massa média, a cascata de colisão tem um aspecto intermediário entre as de íons leves e de íons pesados.

O perfil de defeitos formado durante a implantação não necessariamente coincidirá com o perfil dos íons implantados. Em geral os defeitos apresentam um perfil mais raso, sendo que o pico fica localizado a uma profundidade chamada de R_d . A diferença entre R_d e R_p depende da massa. Por exemplo, para As^+ , $R_d \sim 0,7 R_p$, para B^+ , $0,9 R_p$ e para H^+ , $\sim R_p$ [10].

A perda de energia eletrônica [10] ocorre por meio de colisões inelásticas do íon com os elétrons dos átomos do alvo, provocando excitações eletrônicas e ionizações. Ela pode ser dividida em 3 regiões (ver Figura 3.4): íons com energia baixa ($v < v_0 Z_1^{2/3}$), média ($v \sim v_0 Z_1^{2/3}$) e alta ($v > v_0 Z_1^{2/3}$), onde v é a velocidade do íon e v_0 é a velocidade de Bohr, igual a $2,1 \times 10^8 \text{ cm s}^{-1}$. A compreensão completa dos processos de perda de energia só é possível através da mecânica quântica, porém boas estimativas são obtidas com aproximações semi-empíricas [28]. Os valores de perda de energia eletrônica utilizados foram extraídos do

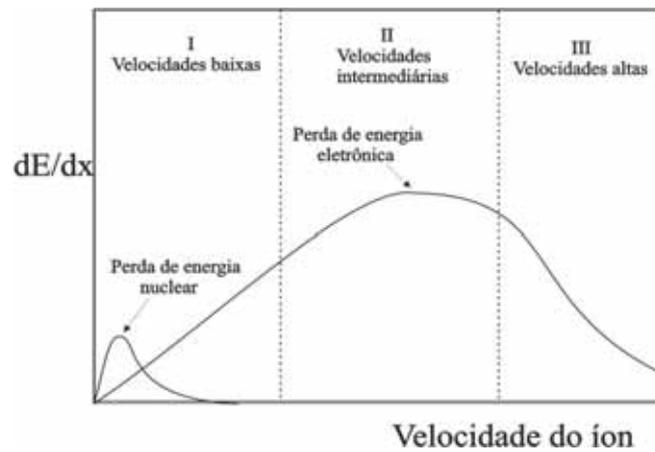


Figura 3.4. Relação entre perda de energia nuclear e eletrônica com a energia (cinética) do íon incidente. Para baixas energias predomina a interação nuclear e para altas, a eletrônica. [10].

software TRIM [27] que utiliza probabilidades gaussianas de perda de energia em função da energia transferida por colisão para realizar os cálculos da perda de energia.

As colisões eletrônicas não causam danos no cristal.

Tanto a perda de energia eletrônica quanto a nuclear são funções da energia de incidência do íon, sendo que para baixas energias a perda é predominantemente nuclear e, para energias mais altas, eletrônica (Figura 3.4). Cada combinação íon-alvo tem sua perda de energia e energia crítica, E_C (energia na qual as perdas de energia nuclear e eletrônica se igualam), características. Por exemplo, no silício, a E_C de íons leves como o boro é de cerca de 17 keV, a de íons médios como o fósforo, 140 keV e a de íons pesados como o arsênio, 800 keV [26]. A partir destas informações sobre perda de energia, é fácil compreender a razão para a maior penetração de íons leves e as diferenças nas cascatas de colisão.

3.1.2 Equipamento

Os implantadores são formados pelos seguintes componentes: uma fonte de íons, onde os íons são extraídos, uma região de aceleração, um separador de massa e uma câmara de implantação, onde são colocadas as amostras, como mostra a Figura 3.5.

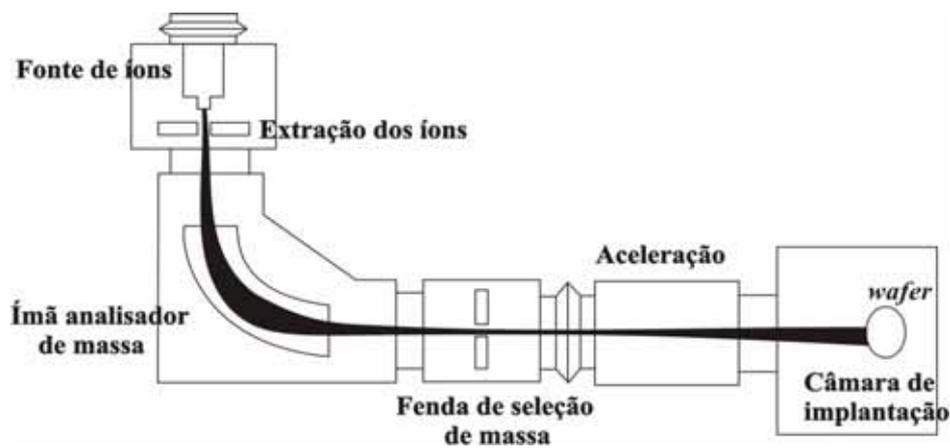


Figura 3.5. Principais componentes de um implantador iônico. Adaptado de [3].

Na fonte de íons, a extração pode ser feita de diversas formas, geralmente utilizando-se de descargas elétricas. Essas descargas acabam ionizando também materiais presentes dentro da fonte, como as próprias paredes da fonte ou filamentos, introduzindo contaminações no feixe. O material contendo os íons de interesse pode ser um gás ou sólido. No caso de ser sólido, será preciso usar um sistema de vaporização do material. O vapor, então, é ionizado por descargas elétricas ou de rádio frequência. No caso de material gasoso, não há a necessidade do sistema de vaporização, as descargas são aplicadas diretamente no gás. Após esta primeira etapa, os íons são extraídos da fonte por uma tensão de alguns quilovolts.

Em alguns equipamentos a separação de massa já é realizada após a extração da fonte, em outros a separação é feita após os íons serem acelerados até a energia de implantação. A separação é feita por analisadores magnéticos. Conhecendo-se a massa (m) e a carga dos íons (q) a serem implantados, o raio de curvatura do analisador (r) e a tensão usada na extração dos íons (V), determina-se o campo magnético (B) que deve ser aplicado (ver equação abaixo):

$$B = \frac{1}{r} \left(\frac{2mV}{q} \right)^{1/2} \quad (0.7)$$

de modo que somente os íons que contêm a exata razão massa/carga conseguirão vencer a curva e atravessar a fenda colocada na saída do analisador, como mostra a Figura 3.6. Quando

os íons são acelerados até a energia de implantação antes da separação de massa, torna-se necessário o uso de campos magnéticos mais fortes como mostra a equação anterior.

A aceleração do feixe é feita através de eletrodos em forma de anel posicionados ao longo do tubo de aceleração, formando um divisor de tensão. A tensão final determina a energia de implantação do íon (e, portanto, a profundidade de penetração do íon no substrato). A dose de implantação é determinada pelo tempo de implantação, sabendo-se a corrente de feixe e a área implantada, ou seja, o número de íons por segundo por cm^2 que atinge a amostra.

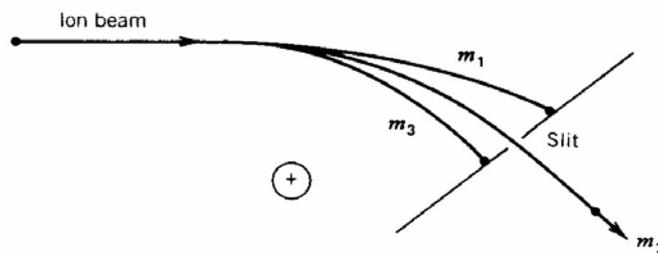


Figura 3.6. Fenda de seleção de massa. Somente os íons com uma determinada razão massa/carga atravessam a fenda. [26].

Na câmara de implantação são colocadas as amostras a serem implantadas. Existe um sistema de varredura do feixe para que a implantação seja uniforme em toda a superfície da amostra e um circuito integrador da corrente de feixe para determinar a carga total que atinge a amostra.

Todo o sistema é mantido em vácuo, em pressões de cerca de 10^{-6} Torr, o que, juntamente com o sistema de separação de massa, garante alta pureza dos íons implantados.

3.2. Tratamento térmico

Nesta seção serão tratados apenas os recozimentos utilizados no presente trabalho: o recozimento em forno convencional e em forno rápido (RTA).

Os danos ao substrato cristalino causados pela implantação iônica degradam as propriedades do material, como mobilidade dos portadores de carga e tempo de vida de minoritários [26]. Além disso, os dopantes implantados não estão eletricamente ativos e, portanto, sem nenhuma função. Para eliminar os danos de implantação e ativar os dopantes é realizado um tratamento térmico numa combinação adequada de temperatura e tempo de recozimento. Na escolha do tratamento térmico a ser utilizado deve-se levar em conta o compromisso da eliminação dos defeitos e da ativação dos dopantes com a difusão destes últimos, que em determinados dispositivos deve ser evitada ao máximo, como é o caso da formação de junções rasas.

Quando se tem uma camada amorfa, a recristalização da camada ocorre em temperaturas baixas, na faixa de 500-600°C. Porém o material resultante conterá muitos defeitos devido ao lento rearranjo dos átomos de Si de volta aos sítios da rede. Estes defeitos se localizam na interface amorfo-cristalina original (defeitos EOR). Impurezas metálicas ligam-se com facilidade a esses defeitos e atuam como centros de captura de portadores, degradando o tempo de vida e mobilidade dos mesmos. Nessa faixa de temperaturas pode-se obter ativação dos dopantes de 50 a 90% [26], o que deixa claro que a ativação é obtida muito antes da eliminação dos defeitos.

Os defeitos formados na interface amorfo-cristalina são do tipo anéis de deslocação. Estes anéis tendem a crescer durante recozimentos feitos em temperaturas de até 800°C. A eliminação deles inicia somente em temperaturas da ordem de 950°C, sendo que uma recuperação completa ocorre na faixa dos 1000-1100°C.

Quando a região danificada pela implantação não chega a se tornar amorfa, a eliminação dos defeitos se torna mais difícil. Para reconstruir uma camada amorfa os átomos precisam percorrer pequenas distâncias para ocuparem um sítio substitucional, já numa camada não-amorfa, a distância entre os defeitos é bem maior, exigindo recozimentos em temperaturas altas e tempos longos para eliminá-los. Esse tipo de situação é comum em

implantações de doses baixas e íons leves (como o boro). Essa é uma das razões pela qual é comum se fazer uma implantação de pré-amorfização do substrato antes da implantação do dopante (outra razão é evitar a canalização dos íons durante a implantação).

Um dos métodos mais eficientes de recozimento é o RTA. Ele consiste em aquecer a amostra até as temperaturas altas necessárias para eliminar os defeitos (1000-1100°C) durante intervalos de tempos muito curtos, da ordem de segundos ou alguns minutos. A taxa de aquecimento também é alta (10^2 - 10^3 °C/s), fazendo que a amostra fique o menor tempo possível nas faixas de temperatura que favorecem o crescimento dos defeitos. Desta maneira é possível se recozer os defeitos, ativar os dopantes e evitar a difusão destes últimos, garantindo assim perfis mais rasos de dopagem [3].

A implantação iônica, por ser uma técnica de dopagem de natureza de não-equilíbrio termodinâmico, permite introduzir dopantes em concentrações superiores à sua solubilidade sólida nos materiais. Esses materiais, ao passarem por uma etapa de RTA após a implantação podem ser mantidos em estados metaestáveis, ou seja, a concentração de dopantes ativados pode superar a sua solubilidade sólida [26]. Em recozimentos mais longos, os dopantes não se mantêm nesta situação, reduzindo a sua ativação. Esse é o caso do As.

3.2.1 Equipamento

Os equipamentos utilizados são relativamente simples. Um forno convencional é composto basicamente de resistências e um tubo, geralmente de quartzo, onde são introduzidas as amostras para o recozimento. Nesses sistemas, os fornos são elevados até a temperatura desejada e então as amostras são introduzidas e lá permanecem durante o tempo necessário. As amostras são então retiradas com o forno ainda na temperatura do recozimento. O mais sofisticado destes equipamentos é o controle de temperatura que deve garantir

precisão de $\sim 1^\circ\text{C}$. Esse tipo de forno é usado para recozimentos longos devido à sua grande inércia térmica, ou seja, as taxas de subida e descida de temperatura são muito baixas.

Os fornos de RTA também são equipamentos simples, sendo que, assim como nos fornos convencionais, o controle de temperatura é a parte mais sofisticada do equipamento. Nestes fornos, além da precisão na temperatura ($\sim 5^\circ\text{C}$), é preciso se obter taxas de aquecimento e resfriamento altas e bem controladas, para garantir que as altas temperaturas serão mantidas por tempos muito curtos, de apenas alguns segundos ou minutos, conforme o caso. Por esse motivo o controle é feito por computador. Esses fornos, em geral, usam lâmpadas halógenas como fonte de aquecimento. A amostra é colocada num tubo de quartzo que está posicionado sobre as lâmpadas. O sistema está representado na Figura 3.7.

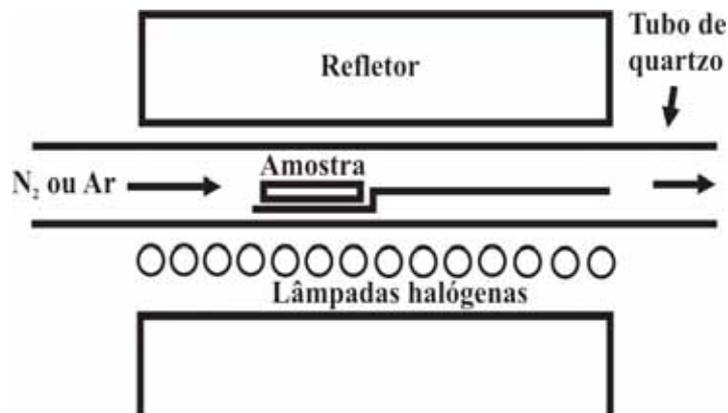


Figura 3.7. Representação esquemática de um forno para RTA com lâmpadas halógenas.

Em ambos os tipos de forno existe um fluxo controlado de gás através do tubo de quartzo, garantido a pureza do ambiente no qual a amostra será recozida. É possível selecionar o gás que será injetado no tubo, sendo que gases como N_2 ou Ar com alto grau de pureza (99,999%) são comumente utilizados.

3.3. RBS e canalização

A técnica de RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) [29] é baseada na detecção de partículas que são incididas numa amostra e espalhadas em grandes ângulos (maiores do que 90°). Tipicamente é usado um feixe monoenergético de partículas alfa (^4He) ou de prótons (^1H). 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 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

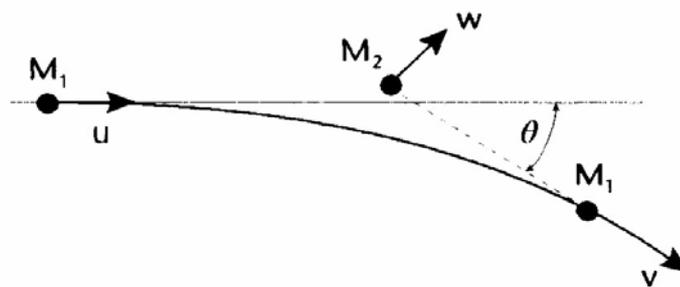


Figura 3.8. Colisão coulombiana entre íon de massa M_1 e velocidade inicial u e átomo do alvo de massa M_2 e inicialmente em repouso. Após a colisão, a velocidade do íon passa a ser v e a do átomo, w . [30].

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 pela energia antes da colisão. K é dado por:

$$K = \frac{E_1}{E_0} \quad (0.8)$$

$$K = \left[\frac{\left(M_2^2 - M_1^2 \text{sen}^2 \theta \right)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (0.9)$$

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 Ω 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:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 q^2}{16\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \frac{4}{\text{sen}^4 \theta} \frac{\left\{ \left[1 - \left((M_1 / M_2) \text{sen} \theta \right)^2 \right]^{1/2} + \cos \theta \right\}^2}{\left[1 - \left((M_1 / M_2) \text{sen} \theta \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (0.10)$$

A partir desta expressão pode-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, sendo função apenas do ângulo de espalhamento θ .
- Quando $M_1 \ll M_2$, $d\sigma/d\Omega$ é aproximadamente inversamente proporcional à quarta potência de $\sin(\theta/2)$, o que faz com que o rendimento de espalhamento aumente rapidamente à medida que θ se aproxima de 180° .

Para Ω pequeno, o número total de partículas detectadas A é dado por:

$$A = \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega Q N t \quad (0.11)$$

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

Portanto, conhecendo-se $d\sigma/d\Omega$ e Ω 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, lembrando-se do conceito de perda de energia (seção 3.1.1), 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 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 Δx é a espessura do alvo iluminada 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 Δx , 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 ΔE 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, independente da sua densidade. Para exemplificar, supõem-se dois alvos feitos do mesmo material, com o mesmo número de átomos, porém com espessuras diferentes (isto é, como se um deles tivesse sofrido uma compactação da sua espessura). Um feixe de partículas, ao atravessar estes alvos, deve perder a mesma quantidade total de energia ΔE em ambos os casos. No entanto, a perda de energia (dE/dx) será diferente, não devido ao material, mas sim, às diferenças de espessura. Já a seção de choque de freamento é invariável, pois leva em conta a densidade do material e, portanto, é característica da interação do feixe com cada espécie química e depende apenas da densidade por área do alvo.

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

$$\Delta E = [\varepsilon]Nx \quad (0.12)$$

onde:

$$[\varepsilon] = \frac{1}{N} \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{in} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{out} \right] \quad (0.13)$$

onde $(dE/dx)_{in, out}$ são as perdas de energia do íon nas suas trajetórias de entrada e saída da amostra, respectivamente, θ_1, θ_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 pode-se extrair espectros contendo 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

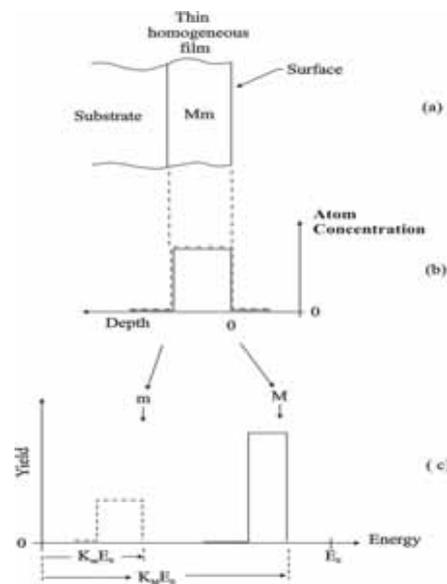


Figura 3.9. Representação de um (c) espectro RBS de um (a) filme composto por dois elementos em (b) igual concentração. As diferenças no fator cinemático, K , e na seção de choque, $d\sigma/d\Omega$, de cada elemento fazem que seus espectros apareçam em posições e com alturas diferentes. [29].

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. Figura 3.10 mostra um exemplo destes efeitos num espectro real.

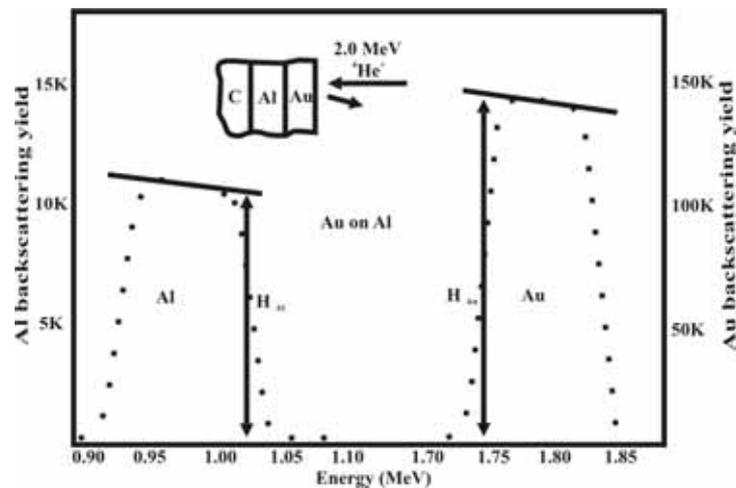


Figura 3.10. Exemplo de espectro real de RBS evidenciando as inclinações nas bordas e o aumento das contagens em função da profundidade. [29].

3.3.1. 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

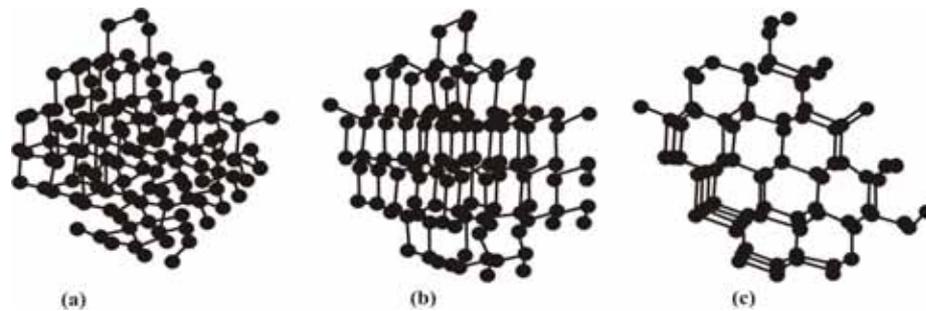


Figura 3.11. Cristal de Si visto de diferentes ângulos. À esquerda, visto de um ângulo aleatório de forma que a estrutura parece ser amorfa. No meio, podem ser vistos os canais formados pelos planos horizontais e à direita, os canais formados pelas linhas de átomos de Si. [29].

da rede cristalina (somente os defeitos que causam o bloqueio dos canais), composição e espessura de camadas amorfas e substitucionalidade de átomos de impurezas na rede. A Figura 3.12 compara um espectro de RBS em que o cristal não está alinhado com o feixe

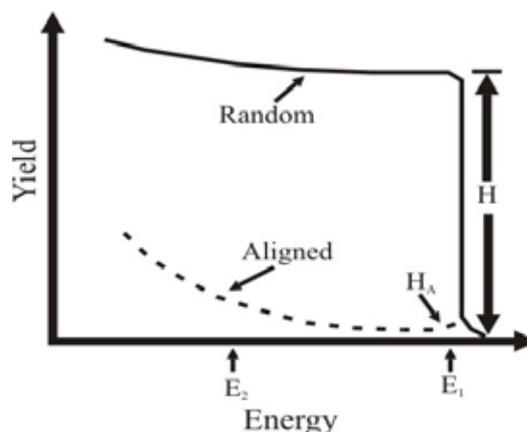


Figura 3.12. Comparação entre um espectro canalizado (alinhado) e um *random* da mesma amostra cristalina. Percebe-se o pequeno pico de superfície no espectro canalizado e a grande diferença no número de contagens. [29].

(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*), χ_{\min} . Fazendo medidas de χ_{\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 χ_{\min} . $\psi_{1/2}$ é o

ângulo crítico de canalização, isto é, se o feixe incidir na amostra com ângulo superior ao ângulo crítico o feixe não será canalizado. $\psi_{1/2}$ é, portanto, uma medida da largura dos canais, quanto maior for $\psi_{1/2}$, mais largo é o canal.

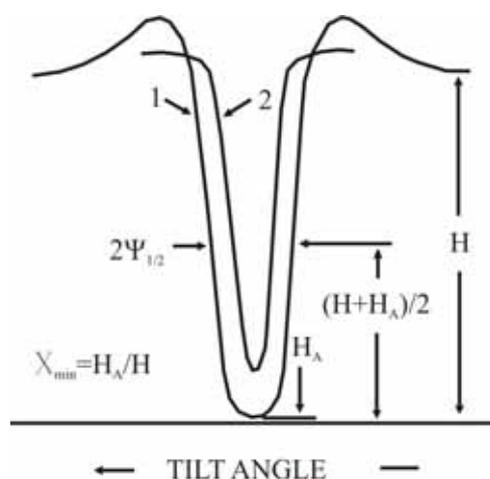


Figura 3.13. Variação de χ_{\min} em função do ângulo entre a amostra e o feixe em duas profundidades diferentes da amostra. Próximo à superfície (1) o feixe “enxerga” os canais largos e o número de contagens é baixo. Em maiores profundidades (2), o canal parece mais estreito devido ao aumento de eventos de retroespalhamento, como se vê na região de baixas energias do espectro canalizado da Figura 3.12. Adaptado de [29].

Conhecendo os valores de χ_{\min} é possível também calcular a fração de impurezas substitucionais na rede através da equação $f = [1 - \chi_{\min}(\text{impureza})] / [1 - \chi_{\min}(\text{substrato})]$. A partir de χ_{\min} também é possível obter informações que fornecem alguns indícios sobre a natureza dos defeitos presentes na amostra [31]. Para isto é necessário fazer várias varreduras angulares utilizando diferentes energias de feixe. De cada espectro extrai-se o valor de χ_{\min} . O mesmo deve ser feito para um cristal perfeito. Calculando-se a dependência de $\Delta\chi_{\min}$ (diferença entre o χ_{\min} da amostra em estudo e do cristal perfeito) com a energia do feixe pode-se relacionar a um determinado tipo de defeito presente na amostra. No caso de defeitos pontuais a dependência fica na faixa de E^{-1} a $E^{-1/2}$. Com deslocamentos, a dependência é com $E^{-1/2}$ e para falhas de empilhamento, com E^0 . Contudo, a dependência de $\Delta\chi_{\min}$ com E também depende da concentração de defeitos.

3.3.2. Equipamento

O equipamento utilizado para RBS é um implantador iônico como o que foi descrito na seção 3.1 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.

3.4. MEIS

Os mesmos princípios físicos apresentados para o RBS são válidos para MEIS (*Medium Energy Ion Scattering*), 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 3.14. 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.

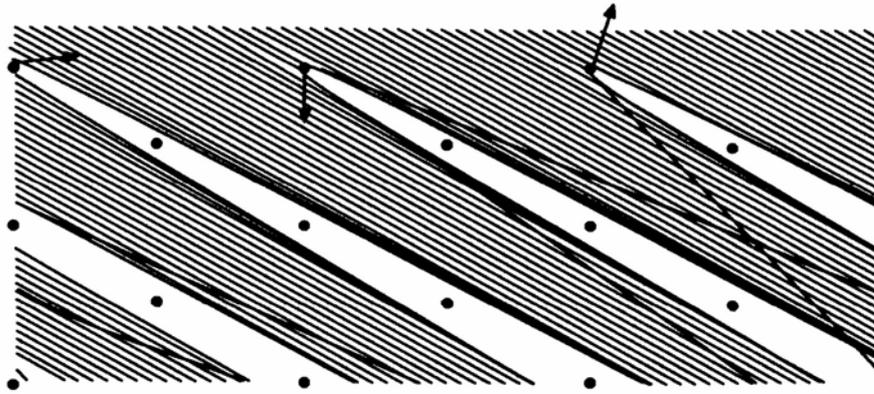


Figura 3.14. Cone de sombra formado pelos átomos mais superficiais que gera dois efeitos: impede que o feixe “enxergue” átomos das camadas logo abaixo e provoca a focalização do feixe, que é o aumento do número de íons do feixe nas bordas do cone. [30].

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 [29]. 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 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 *straggling* 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, pois ainda não se encontrou uma outra aproximação mais correta. Ainda assim, pode-

se obter precisão subnanométrica (com alinhamento duplo e investigando a área do pico de superfície em função do ângulo de detecção), sendo que muito disso se deve aos detectores utilizados.

3.4.1. Equipamento

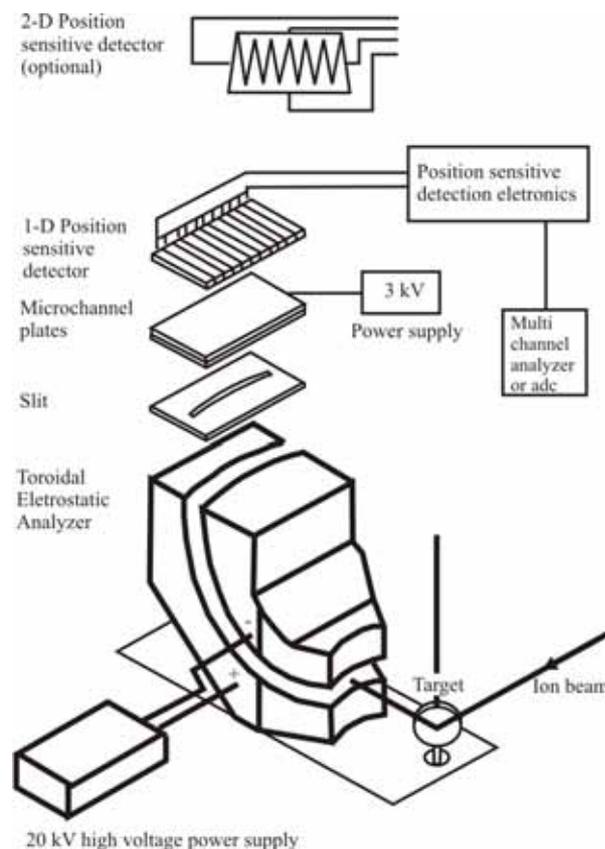


Figura 3.15. Sistema de detecção de MEIS composto por um analisador eletrostático toroidal, uma fenda, uma placa multicanal e um detector de posição. Adaptado de [32].

O equipamento é praticamente o mesmo utilizado para RBS, com exceção do detector de partículas retroespalhadas [33]. Por se trabalhar com energias mais baixas, é possível se utilizar analisadores eletrostáticos como o da Figura 3.15. O sistema apresentado na figura permite detectar simultaneamente uma faixa de cerca de 20° 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 mutlicanal, 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.

3.5. SIMS

Dentre as modalidades do SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*), apenas o SIMS dinâmico será tratado nesta seção por ter sido a única modalidade utilizada nas medidas feitas para esta dissertação.

O SIMS é uma técnica utilizada para medidas de perfis de concentração de elementos dentro de um substrato [34]. O método consiste em bombardear a amostra com um feixe de íons (íons primários) que causam desbaste da superfície. Os íons arrancados da superfície (íons secundários) passam por um analisador de massa e são contados. O número de íons detectados é proporcional à concentração dos elementos. À medida que o desbaste é realizado, regiões mais profundas da amostra vão sendo atingidas e, portanto, pode-se extrair um perfil da concentração em função da profundidade desde que a taxa de desbaste seja conhecida.

Entre os feixes primários utilizados mais comuns estão O^{2+} , O^+ , Ar^+ , Cs^+ e Ga^+ com energias variando entre 1 a 30 keV. O rendimento do desbaste é dado pela razão entre o número de átomos arrancados pelo número de íons primários que atingiram a amostra. Durante o desbaste, as partículas arrancadas podem ser monoatômicas ou poliatômicas e estarem em diferentes estados de ionização, podendo inclusive ser neutras. O tipo de feixe primário utilizado influencia neste aspecto da análise. Por exemplo, o oxigênio tem alta afinidade eletrônica e tende a capturar elétrons dos elementos arrancados aumentando, assim,

o número de íons secundários positivos (o mesmo efeito é observado quando há oxigênio presente na amostra). Em outro exemplo, o céσιο tende a aumentar o número de íons negativos, pois a sua implantação na superfície da amostra reduz a função trabalho e permite que mais elétrons consigam transpor a barreira de potencial da superfície tornando-se disponíveis para ionizar negativamente íons secundários.

Para análises quantitativas o SIMS utiliza fatores de sensibilidade relativa de acordo com a equação:

$$C_E = RSF \frac{I_E}{I_M} \quad (0.14)$$

onde C_E e I_E são, respectivamente, a concentração e intensidade de íons secundários do elemento de interesse, I_M é a intensidade de íons secundários do substrato e RSF é o fator de sensibilidade relativa. O RSF tem dimensão de concentração e é função do elemento de interesse e do substrato. Quanto menor for RSF, mais sensível será a medida em relação aquele elemento, ou seja, mais fácil será para detectá-lo. Os valores de RSF são tabelados, mas podem ser medidos antes da análise para maior precisão usando amostras padrão. A sensibilidade pode ser limitada pela corrente de escuro (originada por íons e elétrons provenientes do sistema de vácuo e por raios cósmicos) quando a sua intensidade for maior do que a dos íons secundários de interesse. Outro limitante são contagens de fundo que surgem quando há no equipamento de medida elementos iguais ao elemento de interesse, como oxigênio residual na câmara de vácuo.

Para converter o eixo horizontal de tempo em profundidade divide-se a profundidade total da cratera pelo tempo total de desbaste, obtendo-se a taxa média de desbaste. Finalmente, basta multiplicar essa taxa pelo tempo de medida e tem-se a profundidade. A resolução em profundidade depende de que a cratera formada seja plana.

É possível que ocorram interferências de massa, ou seja, quando alguma outra partícula tem a mesma razão massa /carga do elemento de interesse. Por exemplo, ao analisar

ferro em silício, pode ocorrer interferência entre $^{28}\text{Si}^{+2}$ e $^{56}\text{Fe}^+$. Óxidos são causadores de interferência, pois as ligações óxido-metal geralmente são estáveis, então, no mesmo exemplo, também poderia ocorrer interferência entre $^{40}\text{CaO}^+$ e $^{56}\text{Fe}^+$. Além dos óxidos, hidretos (por exemplo, $^{30}\text{SiH}^+$ interfere com $^{31}\text{P}^+$) e moléculas formadas pelos íons primários e elementos da amostra também são fontes de interferência. Estes problemas são eliminados através do aumento da resolução de massa, pois, apesar das massas nominais das espécies em interferência serem as mesmas, as suas massas reais diferem por frações de unidade de massa atômica. Essa diferença entre a massa nominal e a massa real é chamada de defeito de massa. A Figura 3.16 apresenta um espectro onde as espécies de mesma massa nominal $^{32}\text{S}^-$ e $^{16}\text{O}_2^-$ aparecem separadas devido aos defeitos de massa. A resolução de massa é dada por $m/\Delta m$, onde m é a massa nominal e Δm é a diferença entre as massas reais dos dois elementos em

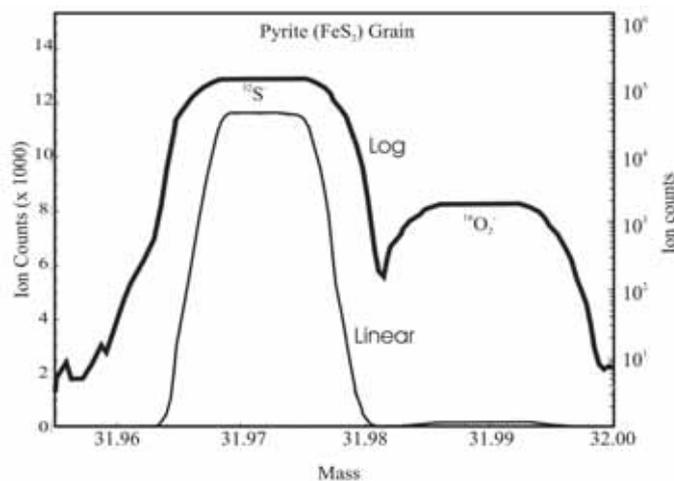


Figura 3.16. Através do defeito de massa é possível fazer a separação entre isótopos de mesma massa nominal. [34].

interferência. Por exemplo, ^{197}Au e $^{133}\text{Cs}^{32}\text{S}_2$ (196,9666 e 196,8496) exigem resolução de massa de 1700. Alguns analisadores podem chegar a resoluções de 10.000. Outra possibilidade é utilizar os isótopos menos abundantes. No entanto, as intensidades desses isótopos são bem menores, piorando os limites de detecção. No caso de na implantação iônica esse procedimento pode ser prejudicado ainda mais devido à seleção de massa feita durante a implantação que altera a razão entre as concentrações dos isótopos da espécie implantada..

Um ajuste no *offset* da voltagem de aceleração dos íons secundários (ver Figura 3.17 na seção 3.5.1) faz com que os íons com energia translacional mais baixa não consigam atravessar a fenda do analisador de massa. Isso permite selecionar íons monoatômicos e bloquear moléculas. A razão disso é o fato de que os íons monoatômicos possuem toda sua energia cinética sob a forma de energia translacional. Já nas moléculas, a energia cinética se divide em translacional, rotacional e de vibração interna. Selecionando-se elementos de maior energia translacional se está favorecendo a detecção de íons secundários monoatômicos. Na realidade, tanto a intensidade de íons monoatômicos quanto a de moléculas serão reduzidas, porém a de moléculas é reduzida numa taxa muito maior.

3.5.1. Equipamento

A fonte de íons primários consiste de um duoplasmatron ou de uma fonte de evaporação. No duoplasmatron, o gás é injetado e transformado em plasma de onde são extraídos os íons. Na fonte de evaporação (geralmente usada com césio), os átomos que são vaporizados do reservatório atravessam uma tela de tungstênio poroso onde são ionizados positivamente.

Depois de gerados os íons, eles passam para a coluna de íons primários. É feita uma seleção de massa para garantir pureza ao feixe e em seguida há um estágio de aceleração e focalização do feixe até atingir a amostra. No final da coluna existem defletores eletrostáticos que varrem o feixe sobre a amostra de modo que a intensidade seja uniforme.

O feixe ao atingir a amostra provoca o desbaste da mesma e gera os íons secundários. A amostra é mantida em alta voltagem (que pode ser ajustada com o *offset*) o que causa a aceleração dos íons secundários em direção a um outro sistema de focalização que conduz o feixe para a entrada do segundo analisador de massa que antecede o sistema de detecção. Ver Figura 3.17.

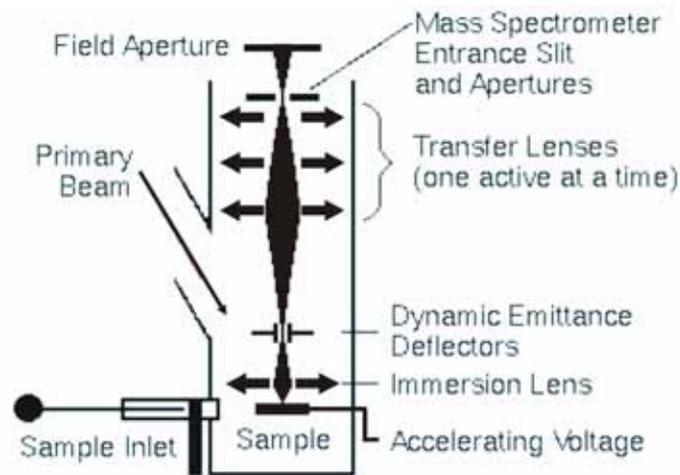


Figura 3.17. Íons primários atingem a amostra desbastando-a e gerando íons secundários que são acelerados em direção ao sistema de focalização e depois entram no espectrômetro de massa. Adaptado de [34]

Esses analisadores de massa podem ser de dois tipos:

- Eletromagnéticos: formados por um setor eletrostático idêntico ao do MEIS seguido de um setor magnético idêntico ao de um implantador iônico.
- Quadrupolos: consistem em quatro barras metálicas dispostas em forma de quadrupolo alinhadas com o feixe. Tensões alternadas e contínuas aplicadas nas barras fazem os íons oscilarem de modo que somente os íons com a razão massa/carga adequada conseguem percorrer todo o trajeto sem colidir com as barras.

Depois de selecionados, os íons atingem uma multiplicadora de elétrons de modo que um pulso de tensão é gerado para cada íon que atinge a multiplicadora. Os pulsos são contados e desta forma é gerado o espectro. Tipicamente, o sistema de detecção tem resolução para detectar até 10^6 íons por segundo. Durante a medida é possível selecionar janelas de detecção de modo que a contagem de pulsos só é feita enquanto o feixe está varrendo o fundo da cratera evitando, assim, que íons secundários gerados nas bordas da cratera (e, portanto, de uma profundidade menor) sejam contados, o que introduziria um erro considerável visto que

comumente os perfis medidos apresentam concentrações maiores em regiões mais próximas à superfície.

3.6. Medidas de R_s e Hall

3.6.1. Resistência de folha (R_s)

3.6.1.1. Método Van der Pauw

Van der Pauw publicou um teorema que se aplica em medidas de resistividade de amostras com espessura uniforme W e que tenham quatro contatos posicionados nas bordas, podendo ter uma forma arbitrária [35, 36]. Segundo o teorema:

$$R_{ABCD} = \frac{V_{AB}}{I_{CD}} \quad (0.15)$$

onde uma corrente elétrica I_{CD} é passada entre os contatos C e D e V_{AB} é a diferença de tensão medida nos contatos A e B (ver Figura 3.18). Van der Pauw também mostrou que a

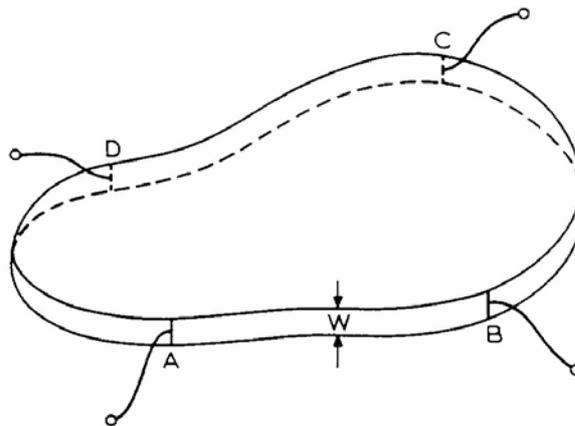


Figura 3.18. Amostra utilizada para medida de R_s pelo método Van der Pauw. Os contatos são colocados nas bordas da amostra, que pode ter um formato aleatório. [36].

resistividade ρ do material de uma amostra pode ser calculada com expressão:

$$\rho = \frac{\pi W}{\ln 2} \left(\frac{R_{ABCD} + R_{BCDA}}{2} \right) f(Q) \quad (0.16)$$

onde $Q=R_{ABCD}/R_{BCDA}$ e a função f assume os valores mostrados na Figura 3.19. Na prática, se mede as quatro combinações de resistência (R_{ABCD} , R_{BCDA} , R_{CDBA} e R_{DABC}), se calcula a resistividade para todas as combinações e se faz a média. Apesar da expressão acima ser válida para amostras com qualquer formato, é mais favorável se utilizar amostras simétricas. Neste caso, as quatro resistências devem ser iguais. Se as resistências diferirem por um fator entre 1 e 2, provavelmente é devido a algum problema nos contatos ou na uniformidade da amostra.

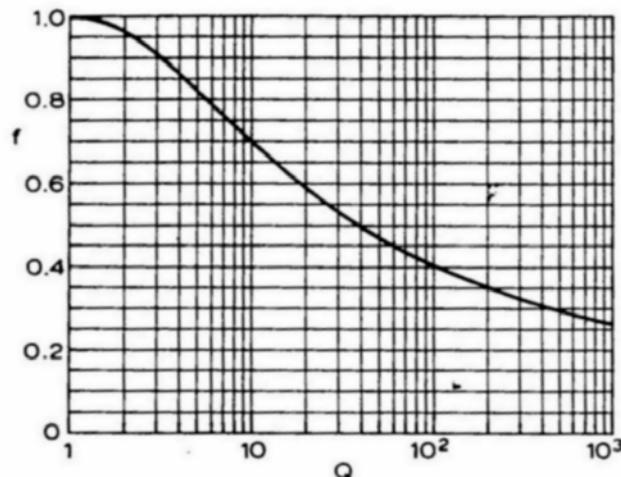


Figura 3.19. valores da função f relacionada à simetria da amostra. [36].

As resistências medidas são as resistências de folha R_s , que é definida como a resistência entre as bordas opostas de um quadrado da amostra de tamanho arbitrário. Supondo um quadrado de lado L , tem-se:

$$R_s = \frac{\rho L}{WL} = \frac{\rho}{W} \quad (0.17)$$

de modo que R_s é uma propriedade da camada medida. A dimensão utilizada para R_s é ohm por quadrado (Ω/sq). O erro no valor de resistividade está relacionado com a forma dos

contatos (que devem ser ôhmicos), sendo que para contatos como o da Figura 3.20 ele é da ordem de:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \approx -\frac{d^2}{16D^2 \ln 2} \quad (0.18)$$

por contato, onde D é o diâmetro da amostra e $d/D \ll 1$. Se os contatos estiverem afastados das bordas da amostra, o erro será maior.

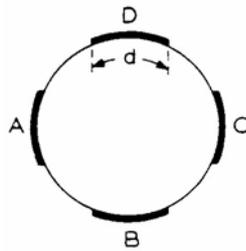


Figura 3.20. Amostra com contatos para medida de R_S pelo método Van der Pauw. O erro da medida é proporcional a $(d/D)^2$, onde D é o diâmetro da amostra. [36].

Outras possíveis fontes de erro são: aquecimento Joule (por excesso de corrente aplicada na amostra), foto-efeitos (por incidência de luz na amostra), correntes de fuga para o substrato ou estados de interface presentes na superfície. As duas primeiras fontes de erro são facilmente eliminadas, porém as duas últimas exigem maiores cuidados na preparação das amostras e na execução da medida, por exemplo, a corrente de fuga aumenta com o aumento da temperatura, portanto pode ser necessário um bom controle de temperatura para eliminar esse efeito.

As amostras usadas para medidas pelo método Van der Pauw foram preparadas segundo o processo apresentado no Apêndice. A razão d/D naquelas amostras era de 0,1, o que introduz um erro $<0,1\%$ na medida.

3.6.1.2. Método 4-pontas

Neste método, a medida é feita através do contato de quatro agulhas metálicas dispostas em linha na sua superfície em um região afastada das bordas, como está mostrado

na Figura 3.21. A corrente I é passada entre as duas agulhas externas e a queda de tensão V é medida entre as duas agulhas internas, para evitar que a resistência dos contatos entre as agulhas e a amostra seja somada à resistência medida.

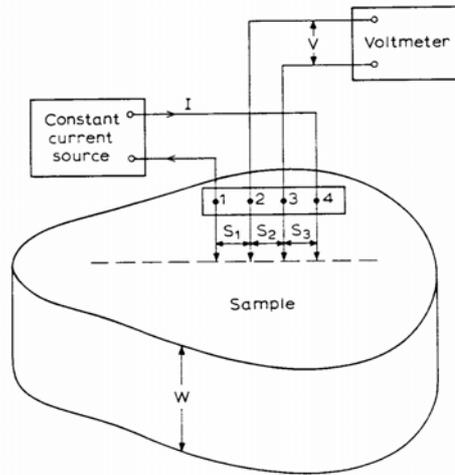


Figura 3.21. Medida de R_s pelo método 4-pontas. A medida é realizada através do contato de quatro agulhas metálicas na superfície da amostra, sem a necessidade de uma preparação prévia da mesma. [36].

A diferença de tensão medida entre as agulhas 2 e 3 (para $W \ll s$) é dada por:

$$V = V_2 - V_3 = \frac{I}{2\pi} R_s \ln \left(\frac{(s_1 + s_2)(s_2 + s_3)}{s_1 s_3} \right) \quad (0.19)$$

onde $s_{1,2,3}$ é a separação entre as agulhas. Quando $s_1 = s_2 = s_3$ (que é a situação mais comum), a relação se reduz a:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} \quad (0.20)$$

3.6.2. Medidas de efeito Hall

Aplicando simultaneamente uma corrente elétrica I_z e um campo magnético uniforme B_x da maneira como mostra a Figura 3.22, surge na direção y uma diferença de potencial V_y , devido à força de Lorentz que atua sobre os portadores de carga levando as lacunas para a

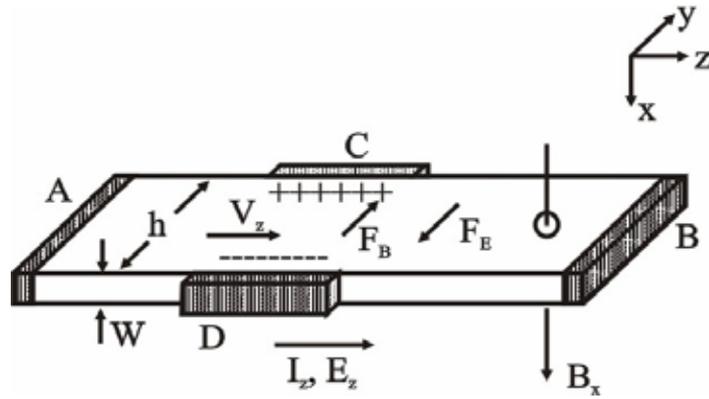


Figura 3.22. Ao passar uma corrente elétrica na direção z e aplicar, simultaneamente, um campo magnético na direção x, surge uma diferença de potencial na direção y da amostra. Esse efeito é conhecido como efeito Hall. Adaptado de [36].

direção positiva de y e os elétrons para a direção negativa. No estado estacionário (quando não há corrente elétrica na direção y), a força elétrica gerada pelo campo elétrico E_y se torna igual à força exercida pelo campo magnético:

$$eB_x v_z = -eE_y \quad (0.21)$$

onde v_z é a velocidade de deriva dos portadores de carga e e é a carga elementar. Sabendo que a densidade de corrente na direção z é $J_z = epv_z$ (num semicondutor tipo p), onde p é a concentração de lacunas, pode-se escrever o campo E_y em função de J_z e B_x :

$$-E_y = R_H J_z B_x \quad (0.22)$$

de modo que a constante de proporcionalidade R_H é dada por:

$$R_H = \frac{r}{ep} \quad (0.23)$$

onde r é um fator de correção, o que mostra que R_H fornece o valor da concentração de portadores. Para um semicondutor tipo n, R_H é dado por:

$$R_H = -\frac{r}{en} \quad (0.24)$$

onde se percebe que o sinal de R_H indica o tipo de material, p ou n. r é o fator de

espalhamento que limita a velocidade de deriva dos portadores (fônons, por exemplo) e tem valores que variam entre 1 e 2, mas geralmente é considerado igual a 1.

Retomando a equação 3.23 e sabendo que a tensão Hall $V_H=V_y=E_y h$ e que $J_z=I_z/Wh$, nota-se que:

$$R_H = \frac{-E_y}{B_x J_z} = \frac{V_H / h}{B_x I_z / Wh} = \frac{V_H W}{B_x I_z} = \frac{(V_C - V_D) W}{B_x I_z} \quad (0.25)$$

A partir deste resultado pode-se extrair a mobilidade dos portadores. Para isto utiliza-se uma medida da condutividade σ ,

$$\sigma = \frac{J_z}{E_z} = \frac{I_z}{(V_A - V_B) Wh} \quad (0.26)$$

Usando 3.25 e $\sigma=en\mu$ (para semicondutores tipo n) temos:

$$\mu = \frac{\sigma}{en} = -\frac{R_H \sigma}{r} \quad (0.27)$$

onde $|R_H \sigma|$ é conhecido como mobilidade Hall, μ_H , que está relacionada com a mobilidade de deriva μ por $\mu_H=r \mu$.

No entanto, quando a espessura da amostra não é conhecida esse método não pode ser usado, sendo possível recorrer a uma alternativa. Como, muito freqüentemente, as medidas Hall são feitas em conjunto com medidas de R_S , pode-se, utilizando as relações $\sigma=1/\rho$ e 3.18 para amostra com perfil de dopantes lateralmente uniforme temos:

$$\sigma = \frac{1}{WR_S} \quad (0.28)$$

Usando as equações 3.26, 3.28 e 3.29 podemos calcular a mobilidade:

$$\mu = \frac{V_H}{B_x I_z R_S r} \quad (0.29)$$

o que torna o cálculo independente das dimensões da amostra. De posse do valor de μ , e

utilizando a relação entre μ e a concentração de portadores n (equação 3.28) e a equação 3.29, chega-se a concentração de folha de portadores n_s :

$$n_s = \frac{1}{\mu e R_s} \quad (0.30)$$

onde $n_s = nW$.

Em resumo, aplicando-se uma corrente elétrica (na direção z) e um campo magnético (na direção x) numa amostra cuja resistência de folha R_s já é conhecida e medindo a tensão Hall (na direção y) pode-se extrair os valores de mobilidade μ e concentração de folha n_s dos portadores de carga.

3.6.3. Equipamento

O equipamento para medida de R_s pelo método Van der Pauw é bastante simples, sendo uma fonte de corrente elétrica e um voltímetro. No método 4-pontas, além destes dois equipamentos, é preciso também um cabeçote com as quatro agulhas. Nas extremidades traseiras das agulhas existem molas para que no momento do contato com as amostras os danos às mesmas sejam minimizados sem perder o contato elétrico.

Para as medidas Hall, existe a necessidade de uma fonte de campo magnético uniforme. A fonte de corrente e o voltímetro podem ser idênticos aos usados na medida de R_s , de modo que, em geral, o sistema todo está montado num único aparelho.

3.7. Perfil de portadores por oxidação anódica

No Laboratório de Microeletrônica do IF-UFRGS foi desenvolvido um método de oxidação anódica para medida de perfis de portadores de carga. Este método consiste em

repetir passos de remoção de uma camada superficial da amostra seguido de uma medida da resistência de folha até que toda camada de interesse tenha sido removida. A maneira de se fazer a remoção das camadas é crescendo um óxido muito fino e removendo em solução de HF. O método da oxidação anódica permite que a oxidação seja feita em baixa temperatura (temperatura ambiente, não alterando a distribuição dos dopantes) e que a espessura do óxido crescido seja controlada pela queda de tensão sobre o mesmo. Podem-se conseguir espessuras

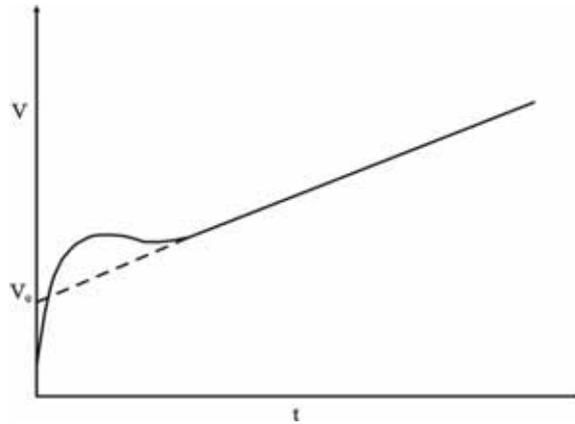


Figura 3.23. Queda de tensão sobre o óxido em função do tempo de oxidação. A espessura do óxido é linearmente proporcional à diferença de tensão $V-V_0$. [36].

de óxido menores que 100 Å. A amostra está protegida e só a superfície que deve ser oxidada está em contato com uma solução oxidante. É aplicada uma corrente constante entre a amostra e um outro eletrodo de platina imerso na solução. Assim aumentando a espessura do óxido, eletroquimicamente criado, a queda total de tensão aumenta. A Figura 3.23 mostra que a queda de tensão, $V-V_0$, aumenta linearmente com o tempo, t , (exceto nos instantes iniciais), o que indica que a espessura do óxido cresce linearmente com $V-V_0$. V_0 é a queda de tensão inicial da medida devido à resistividade do próprio sistema (amostra+solução). A taxa de oxidação é medida em Angstroms de óxido crescido por volt. Para que o processo tenha repetitividade é preciso que a densidade de corrente através da amostra seja constante. A Figura 3.24 apresenta de forma esquemática o sistema utilizado para oxidação anódica que possui uma fonte de corrente constante. É preciso que a área da amostra por onde a corrente passará seja bem determinada para que a densidade de corrente seja constante. Alterando o

valor da densidade de corrente o valor da espessura do óxido crescido para uma mesma queda de tensão $V-V_0$ seria diferente.

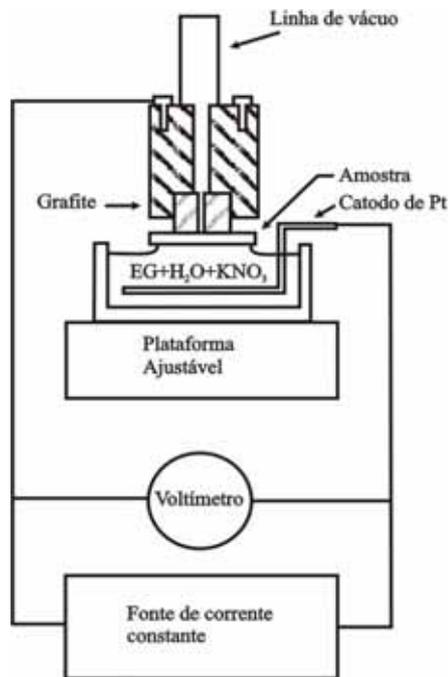


Figura 3.24. Esquema representativo do equipamento usado para oxidação anódica de Si.

Existem inúmeras soluções que podem ser usadas para a oxidação, sendo que cada uma tem sua taxa de oxidação e temperatura de trabalho características. Uma delas (a que foi utilizada no trabalho apresentado nesta dissertação) é composta por 90% EG + 10% H₂O + 0,04N KNO₃, (EG = Etilenoglicol). A escolha foi feita por motivos de conveniência (disponibilidade dos produtos e baixo custo). O EG atua como solvente. O oxigênio responsável pela oxidação do silício é fornecido pela água (88%) e pelo nitrato de potássio (12%) que também tem a função de aumentar a condutividade da solução [37].

Após cada passo de oxidação a amostra é lavada e mergulhada em HF para remoção do óxido formado. É feita, então, uma medida de resistência de folha e em seguida um novo passo de oxidação é realizado e estes passos são repetidos quantas vezes forem necessárias.

Tendo os valores de resistência de folha medidos em função do passo realizado, utiliza-se a relação a seguir para extrair os valores de resistividade de cada camada removida:

$$\frac{1}{R_{S,i}} = \frac{1}{R_{S,i+1}} + \frac{\Delta x}{\rho_{i+1}} \quad (0.31)$$

onde i é o número do passo, $R_{S,i}$ é a resistência de folha medida no passo i , Δx é a espessura da camada de Si removida e ρ_{i+1} é a resistividade da camada removida. É importante observar que Δx é a espessura da camada de Si e não de óxido. Aproximadamente, a razão é de 1:2, ou seja, 100 Å de óxido equivalem a 50 Å de Si. A equação 3.32 surge de um modelo que considera a amostra antes de ter uma camada de Si removida (passo i) como uma associação em paralelo de dois resistores, sendo um deles a camada removida (com resistividade ρ_{i+1} e espessura Δx) e o outro o restante da amostra (com resistência de folha $R_{S,i+1}$). Conhecendo os valores de resistividade de cada camada, pode-se, utilizando as curvas de Irving [38], saber quais as suas concentrações de portadores e, desta forma, extrair um perfil de concentração de portadores em função da profundidade da amostra.

4. Junções rasas em Si e SIMOX feitas por implantação iônica de As⁺

4.1. Preparação das amostras

As lâminas utilizadas foram Si tipo *p* (100) com resistividade inicial de $\sim 14 \Omega \cdot \text{cm}$, o que equivale a uma dopagem de $\sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ e SIMOX Standard tipo *n* (100) com resistividade inicial de $\sim 1-2 \Omega \cdot \text{cm}$, que é equivalente a dopagem de $\sim 4-5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. As amostras que foram utilizadas em medidas físicas, como RBS, SIMS e MEIS, passaram, antes da implantação iônica, pela limpeza RCA, que consiste nas seguintes etapas:

- Limpeza 1:
 - $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (4:1) a 120°C por 10 minutos
 - 5 minutos de lavagem em água deionizada (DI)
- Limpeza 2:
 - H_2O (DI) + $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$ (4:1:1) a 80°C por 10 minutos
 - 5 minutos de lavagem em água deionizada
- Limpeza 3:
 - H_2O (DI) + $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$ (4:1:1) a 80°C por 10 minutos
 - 5 minutos de lavagem em água deionizada
- Remoção do óxido nativo:
 - $\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$ (10:1) em temperatura ambiente, alguns segundos
 - 5 minutos de lavagem em água deionizada

As amostras que foram utilizadas nas medidas elétricas (R_s e Hall) foram preparadas com a estrutura Van der Pauw (VDP, Figura 4.1), que permite obter dados confiáveis, pois as

regiões de interesse ficam isoladas de efeitos indesejados como a difusão de In através da junção durante a colocação dos contatos.

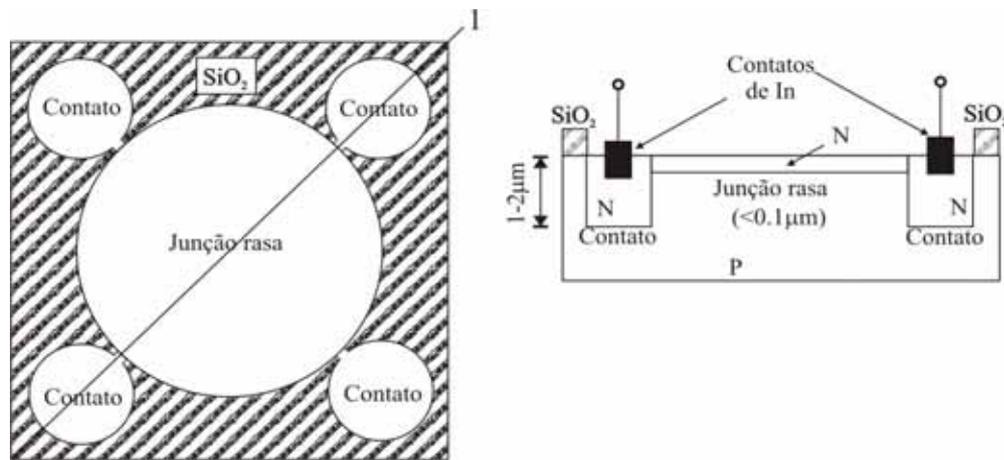


Figura 4.1. Dispositivo VDP em vista superior e em corte ao longo da linha 1. Esta estrutura permite que as medidas sejam realizadas com maior confiabilidade, pois a região de interesse fica isolada dos contatos metálicos.

A preparação dos dispositivos VDP está descrita simplificada no Apêndice.

Seguindo este procedimento, somente o círculo central (região de interesse) e os contatos receberão a implantação a ser estudada. Apesar dos dopantes serem implantados também nos contatos, eles não alteram as medidas, pois aquelas regiões já estavam dopadas com fósforo ($\sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) a uma profundidade de mais de 1 μm no Si e em toda profundidade do silício fino do SIMOX. Depois de feitos os recozimentos, os contatos de In são colocados nos dispositivos de modo que não haja difusão do In na região do círculo central (onde está formada a junção rasa). As primeiras tentativas de medidas elétricas nessas junções rasas foram feitas sem o uso da estrutura VDP. Não foi possível realizar nenhuma medida, pois na colocação dos contatos o In difundia através da junção, colocando em contato a região implantada com o substrato. Além disso, havia o problema da clivagem da lâmina que deixava a junção exposta nas laterais da amostra. Devido a esses problemas notou-se a necessidade de se utilizar os dispositivos VDP, que resolveram tanto o problema da difusão do In quanto o da junção exposta, pois a junção *pn* fica afastada da região onde a amostra é clivada.

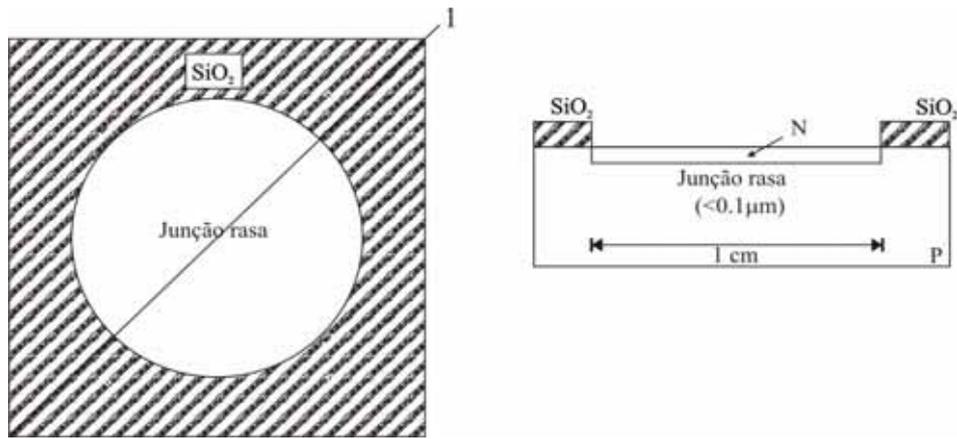


Figura 4.2. Amostra preparada para oxidação anódica em vista superior e em corte ao longo da linha 1. Esta estrutura permite que as medidas sejam realizadas com maior confiabilidade, pois a corrente elétrica de oxidação fica confinada apenas ao círculo central.

Para as medidas de perfil de portadores de carga foi necessário fazer um outro tipo de litografia nas amostras (Figura 4.2). Neste caso se tratava de uma única litografia, tornando o processo muito mais simples do que a fabricação dos VDP. Nas amostras de Si foi crescido termicamente um óxido superficial de 7000 Å e as de SIMOX não foram oxidadas, pois já possuíam uma camada de óxido superficial de 1500 Å e, devido a pequena espessura do filme de Si, uma oxidação consumiria mais uma parte dele. A litografia realizada consistiu em abrir um círculo de 1 cm de diâmetro no centro das amostras, tanto de Si como de SIMOX, deixando exposto o Si nessa região. Foram feitas, então, as implantações e os recozimentos, de modo que só a região do círculo foi dopada. O círculo tem por objetivo definir com precisão a região por onde vai passar a corrente elétrica durante a oxidação anódica, evitando que haja correntes de fuga pelas bordas das amostras que estão em contato com a solução. Desta maneira pode-se estabelecer a densidade de corrente utilizada no processo, ganhando-se confiabilidade e reprodutibilidade.

A implantação iônica foi a mesma para todas as amostras: As^+ , $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, 20 keV em temperatura ambiente. Após a implantação, dois processos diferentes de recozimento foram utilizados, sendo que cada amostra passou por somente um deles:

1. RTA: 1000°C por 10 s, com taxa de subida de temperatura de 50°C/s;

2. Forno convencional (FA): 950°C por 15 min.

Ambos os recozimentos foram realizados em fluxo de N₂ (0,4 l/min).

4.2. SIMS

As medidas SIMS foram realizadas usando O₂⁺ como íon primário com energia efetiva de 3,5 keV. A Figura 4.3 mostra os perfis de As medidos, incluindo também um perfil de implantação simulado no TRIM [27]. O perfil antes do recozimento (*as-implanted*) é mostrado apenas uma vez por ser idêntico no Si e no SIMOX. Percebe-se nitidamente a diferença na profundidade das junções entre as amostras recozidas por RTA e por FA, aproximadamente 150 Å (considerando uma dopagem de substrato igual a $\sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). As

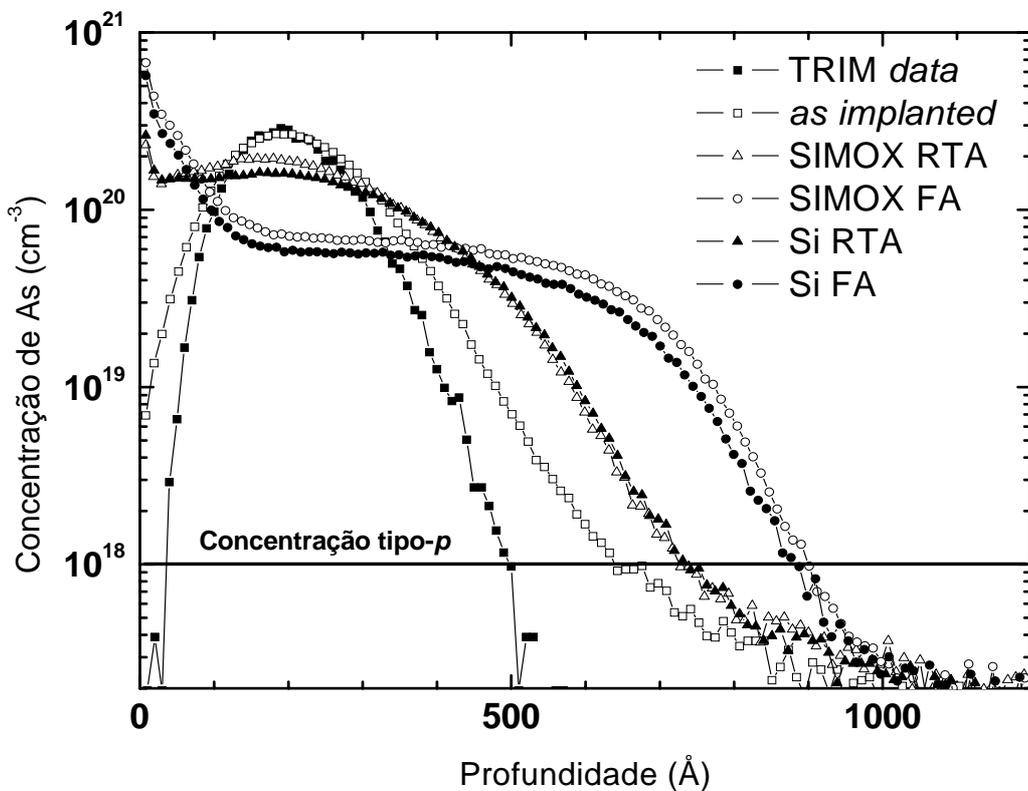


Figura 4.3. Perfis de concentração de As no Si e no SIMOX antes e após recozimentos. Um perfil obtido no TRIM também é mostrado para comparação.

amostras recozidas por RTA apresentaram máximo da concentração de dopantes em torno de R_p ($\sim 195 \text{ \AA}$) e um perfil mais abrupto devido à menor difusão quando comparadas às amostras recozidas por FA. Outra diferença é a concentração de As na região logo abaixo da superfície, que é menor nas amostras do RTA. Nas amostras do FA, os valores de concentração são superiores ao limite de solubilidade de $\sim 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [39], o que contribui para uma maior perda de dopantes para a atmosfera durante o recozimento, como pode ser observado na Tabela 4.1. A Tabela 4.1 apresenta os valores de dose de As retida nas amostras após os recozimentos. Os valores foram obtidos através da integração dos perfis apresentados na Figura 4.3 e a porcentagem foi calculada em relação à dose implantada de $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Comparando-se os diferentes substratos, observa-se que para ambos os recozimentos as amostras de SIMOX apresentam maior concentração de dopantes ao longo do perfil do que as de Si, resultando numa dose total retida também maior.

Tabela 4.1. Dose de As presente nas amostras após recozimentos. Os valores foram obtidos através da integração dos perfis de concentração obtidos por SIMS. A porcentagem é relativa à dose implantada de $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

| | Dose retida após recozimento | |
|-----------|------------------------------|----|
| | cm^{-2} | % |
| SIMOX RTA | $4,7 \times 10^{14}$ | 94 |
| SIMOX FA | $4,4 \times 10^{14}$ | 88 |
| Si RTA | $4,4 \times 10^{14}$ | 88 |
| Si FA | $3,6 \times 10^{14}$ | 72 |

4.3. RBS e channeling

Diferentes medidas de RBS e *channeling* foram realizadas. Com RBS em orientação aleatória (random) foram medidos os perfis totais de As (os mesmos medidos por SIMS) antes e depois dos recozimentos. Com *channeling* foram feitas medidas de substitucionalidade dos átomos de As na rede do Si bem como do perfil dos defeitos presentes no Si antes e depois dos recozimentos comparando-se com os espectros de amostras de Si não implantado. Com esta técnica é possível apenas detectar regiões do Si onde os canais da estrutura cristalina estão bloqueados pela presença de intersticiais, não sendo possível identificar os defeitos.

As medidas de RBS e *channeling* foram feitas com feixe de He^+ com energia de 1,2 MeV, com detecção a um ângulo de 170° do ângulo de incidência do feixe. As de χ_{\min} também foram feitas com He^+ porém com energias variando entre 0,4 e 2,0 MeV.

As Figuras 4.4 e 4.5 apresentam os perfis de As medidos por RBS e *channeling*.

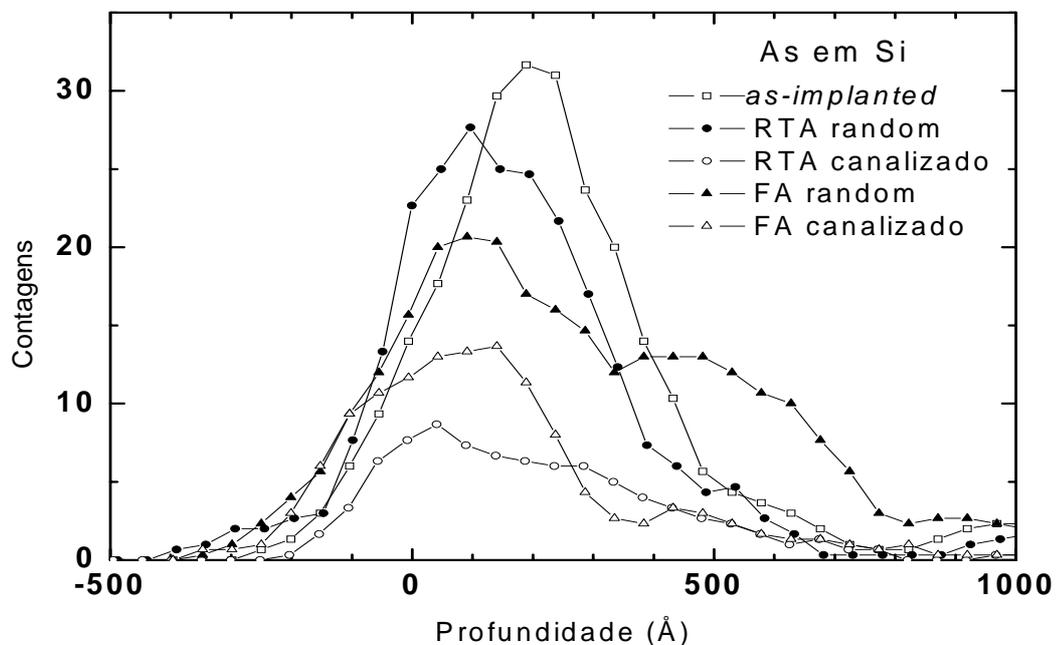


Figura 4.4. Perfis de As no Si antes e após os recozimentos. Percebe-se o perfil mais abrupto e a maior substitucionalidade nas amostras RTA do que nas do FA.

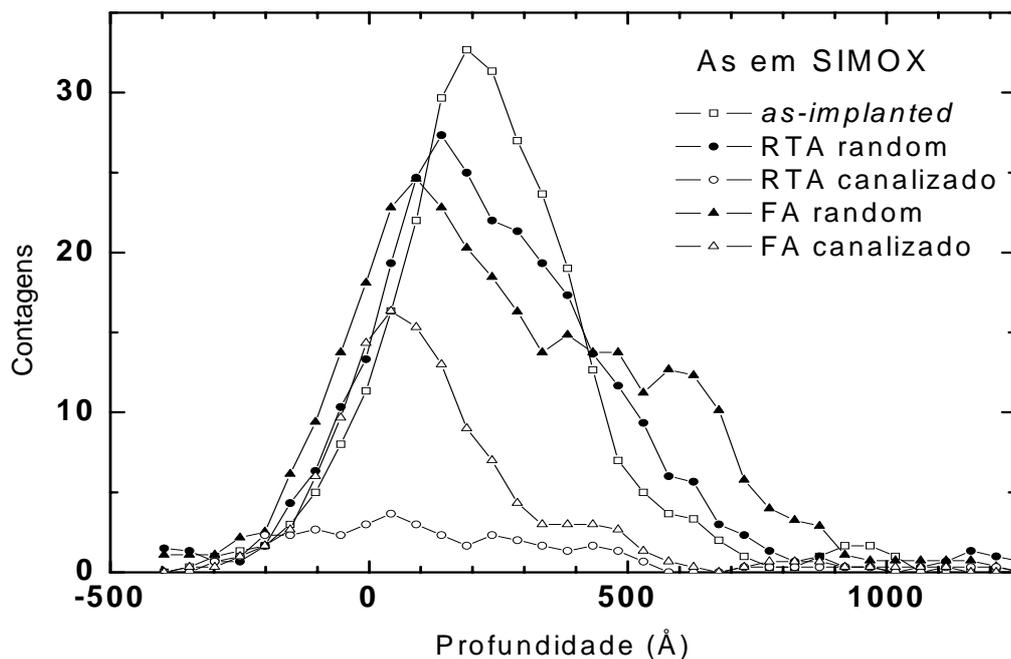


Figura 4.5. Perfis de As em SIMOX antes e após os recozimentos. A qualidade do cristal nas amostras do RTA é muito superior do que nas do FA, como se vê nos espectros canalizados. O perfil de As é mais abruito nas amostras RTA.

Nas figuras acima se nota a diferença no número de contagens que está relacionada à substitucionalidade dos dopantes na rede cristalina. Assim como foi observado por SIMS, os perfis de As nas amostras FA apresentam maior profundidade. No entanto, o mais interessante é observar as contagens nos espectros canalizados. As amostras do RTA, tanto em Si quanto em SIMOX, apresentam contagens inferiores às do FA, indicando melhor incorporação do As na rede do Si após o tratamento térmico rápido.

Comparando-se o Si com o SIMOX, como mostra a Figura 4.6, podemos observar que os perfis *random* de As são semelhantes nos dois substratos em cada tipo de recozimento, mas as contagens no espectro canalizado são inferiores para a amostra de SIMOX em relação ao Si no RTA e similares entre SIMOX e Si no FA. Este resultado sugere que a incorporação do As no SIMOX foi mais eficiente do que no Si após RTA, porém não teve diferenças significativas após o FA. Isto nos leva a acreditar que existe algum mecanismo que atua nos instantes iniciais do recozimento que favorece a entrada do As em sítios da rede do Si e que

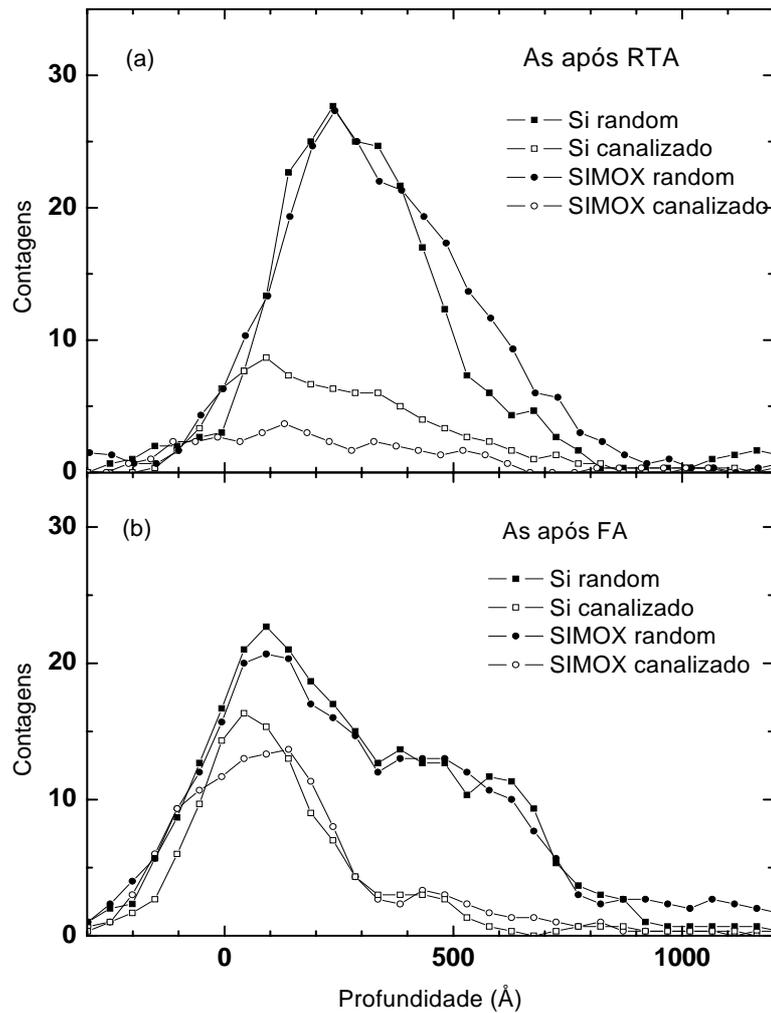


Figura 4.6. Espectros random e canalizados do As em Si e SIMOX após (a) RTA e (b) FA. Em (a), há pouca diferença nos perfis do As (espectro random), porém a qualidade do cristal é maior no SIMOX, como se vê pelo menor número de contagens nos espectros canalizados. Em (b) novamente não há diferenças significativas entre as duas amostras em relação ao perfil (espectro random), porém neste caso há também semelhança em relação à qualidade do cristal (espectro canalizado).

para tempos mais longos de recozimento, este mecanismo já não tem o mesmo efeito. As discussões sobre este assunto serão apresentadas mais adiante.

Até agora foram apresentados somente espectros de RBS e channeling referentes ao As implantado. Os próximos espectros serão relacionados ao Si, mais especificamente a região do Si que contém o As implantado e, portanto, se trata da região do substrato que foi danificada pela implantação e reconstruída pelos tratamentos térmicos. A Figura 4.7 apresenta

os picos de superfície do Si tanto do substrato de Si quanto de SIMOX, antes e após os recozimentos. Também é mostrado um espectro de uma amostra de Si não implantado, e que, por esta razão, é considerada livre de defeitos. Nota-se claramente a grande redução da quantidade de defeitos obtida após os recozimentos, mas que ainda assim permanecem alguns defeitos residuais, como pode ser visto pelo maior número de contagens em comparação à amostra não implantada. Não foi observada nenhuma diferença significativa entre o Si e o SIMOX nem entre o FA e o RTA.

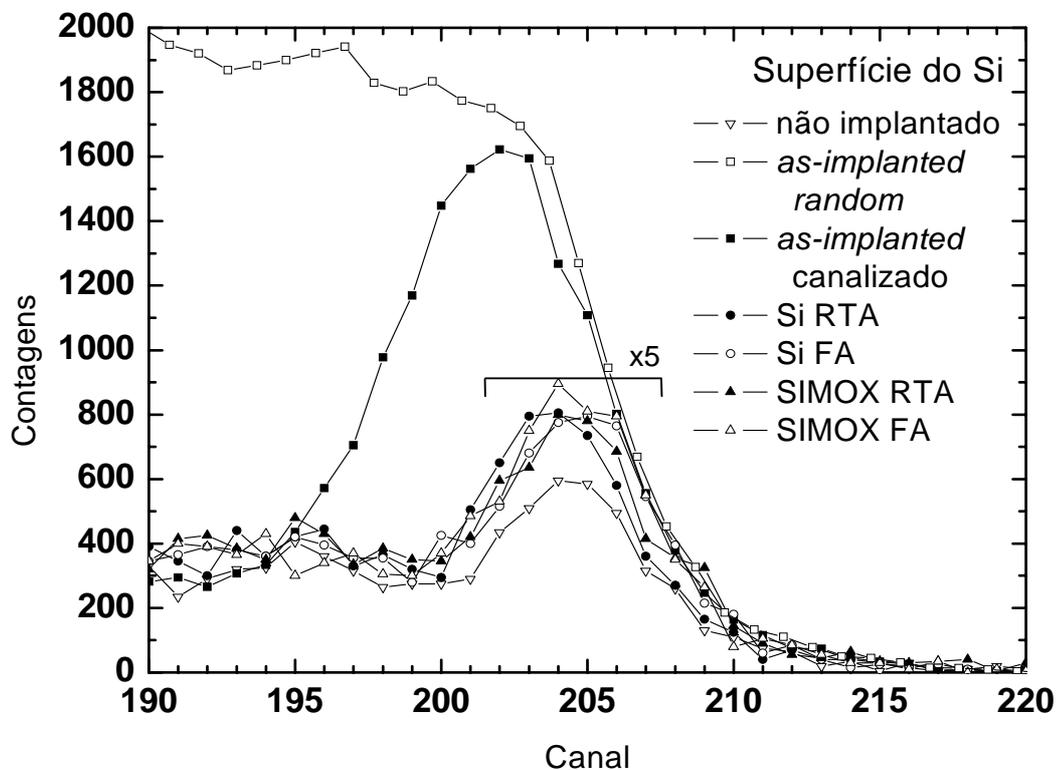


Figura 4.7. Espectros da superfície do Si em amostras não implantada, implantada sem recozimento, implantada com recozimento RTA e FA. Observa-se uma drástica redução na quantidade de defeitos após os recozimentos, mas o material não atinge a mesma qualidade do não implantado. Não há diferenças entre RTA e FA e nem entre Si e SIMOX.

Em outra modalidade do *channeling*, foram feitas medidas de χ_{\min} para diferentes energias de feixe (0,4, 1,2 e 2,0 MeV). A região das amostras selecionada para a medida foram os primeiros 1000 Å de profundidade a partir da superfície. Os espectros apresentam as

contagens de χ_{\min} das partículas retroespalhadas por átomos de Si. Com essa técnica se pode observar o χ_{\min} do Si em cada material e a largura em graus dos canais cristalinos e, a partir destes dados, ter indicativos da qualidade da rede cristalina após a reconstrução ocorrida no recozimento.

Através desta medida pode-se perceber que não há diferenças significativas na estrutura cristalina do Si nos diferentes substratos e após os diferentes recozimentos em comparação com uma amostra de Si não implantada nas três energias medidas. Todos os espectros apresentam mesma largura e mesmo χ_{\min} , como mostram as Figuras 4.8, 4.9, 4.10, 4.11. O fato de $\Delta\chi_{\min}$ ($=\chi_{\min}-\chi_{\min, \text{Si virgem}}$) ser zero em todos os casos indica que a qualidade do cristal está muito próxima à do material original e que, portanto, a concentração de defeitos é muito baixa.

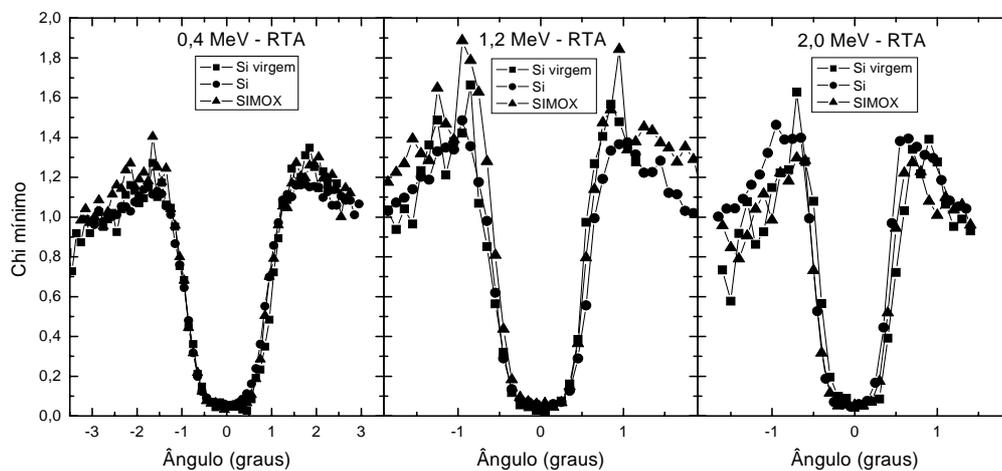


Figura 4.8. Espectros de χ_{\min} de amostras de Si e SIMOX após implantação e RTA, comparadas ao Si virgem e medidas em três diferentes energias de feixe: 0,4, 1,2 e 2,0 MeV.

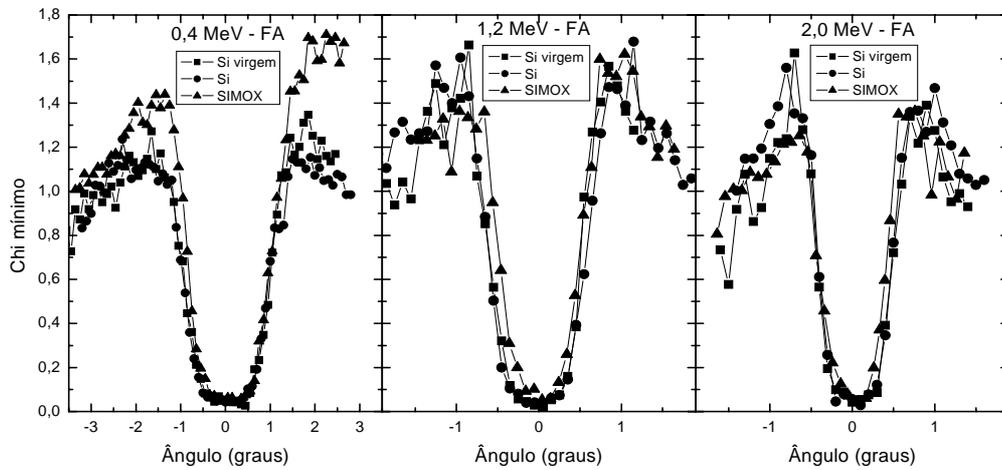


Figura 4.9. Espectros de χ_{\min} de amostras de Si e SIMOX após implantação e FA, comparadas ao Si virgem e medidas em três diferentes energias de feixe: 0,4, 1,2 e 2,0 MeV.

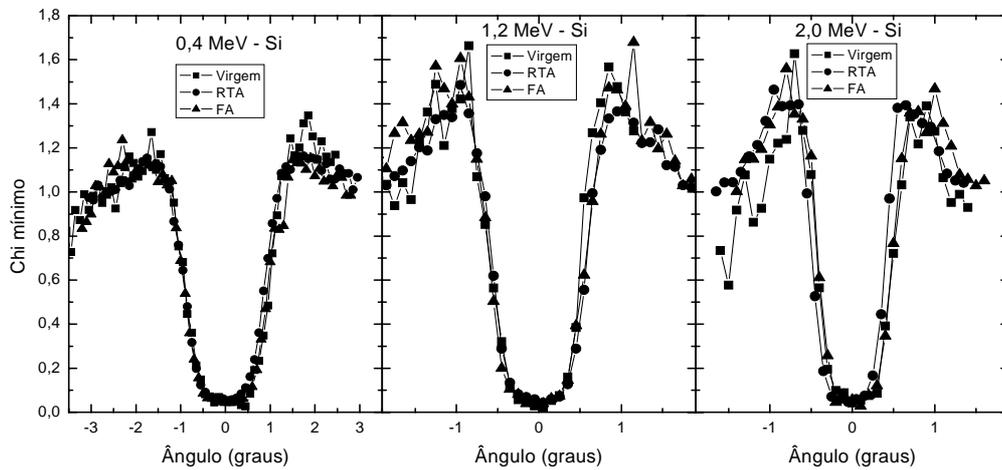


Figura 4.10. Espectros de χ_{\min} de amostras de Si após implantação e FA ou RTA, comparadas ao Si virgem e medidas em três diferentes energias de feixe: 0,4, 1,2 e 2,0 MeV.

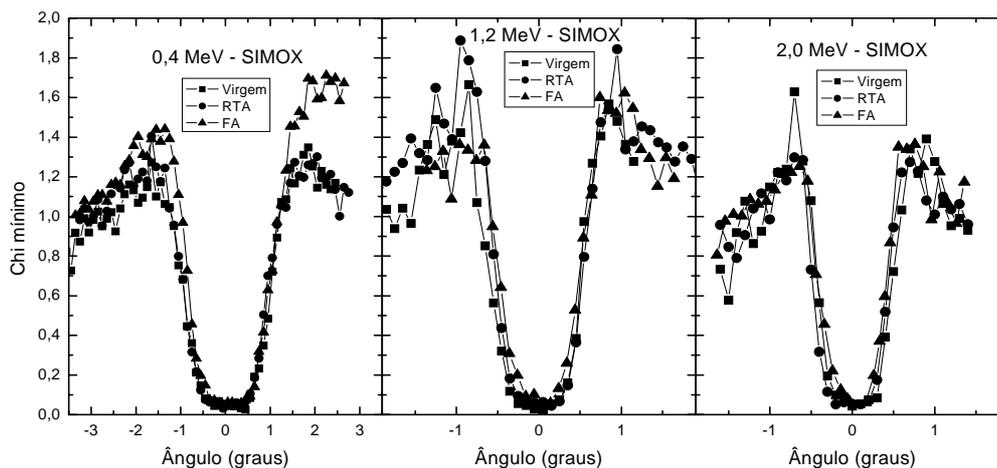


Figura 4.11. Espectros de χ_{\min} de amostras de SIMOX após implantação e FA ou RTA, comparadas ao Si virgem e medidas em três diferentes energias de feixe: 0,4, 1,2 e 2,0 MeV

4.4. MEIS

Os espectros MEIS foram obtidos com feixe de H^+ com energia de 99 keV e detecção a um ângulo de 125° do ângulo de incidência do feixe.

A Figura 4.12 apresenta os espectros das amostras de Si e SIMOX após RTA e FA. A comparação é feita entre os diferentes substratos para cada recozimento separadamente. Na amostra de Si (Figura 4.12a) é possível identificar o pico de superfície e mais dois picos adicionais, um em 86 keV e o outro em 81 keV. O pico em 86 keV corresponde a uma banda de defeitos a profundidade de 7 nm e é originado pela presença de intersticiais que ficam aprisionados durante o recozimento [40]. O pico em 81 keV, na verdade, são dois. Um, o mais alto e mais estreito, corresponde ao óxido nativo presente na superfície e o outro, mais largo, corresponde aos defeitos na região em torno de R_p . É interessante notar que na amostra de SIMOX estão presentes apenas os picos da superfície e do óxido nativo, não havendo picos referentes aos defeitos presentes no Si, demonstrando a melhor qualidade deste material.

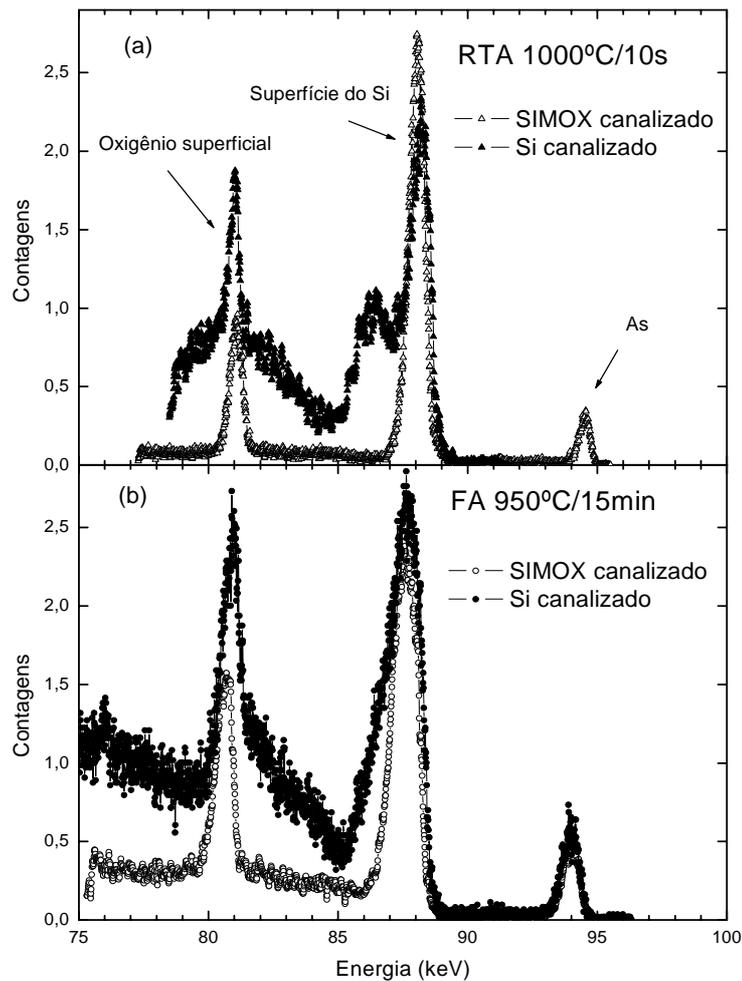


Figura 4.12. Espectros MEIS comparando Si e SIMOX em cada recozimento, RTA e FA, separadamente.

Na Figura 4.12b são mostrados os espectros das amostras FA. Percebe-se claramente o maior número de contagens das amostras de Si. O pico de superfície é mais largo no Si do que no SIMOX, porém, diferentemente do RTA, não existe o segundo pico adjacente. Devido ao maior tempo de recozimento, os intersticiais que estavam na banda de defeitos a 7 nm de profundidade e formavam o pico adjacente eventualmente difundiram para ocupar um volume maior, causando o alargamento do pico de superfície. Na região próxima a R_p (em torno de 81 keV), também se observa maior número de contagens no Si, mais uma vez relacionado aos defeitos que restaram naquela região após o recozimento. Estes espectros deixam claro a

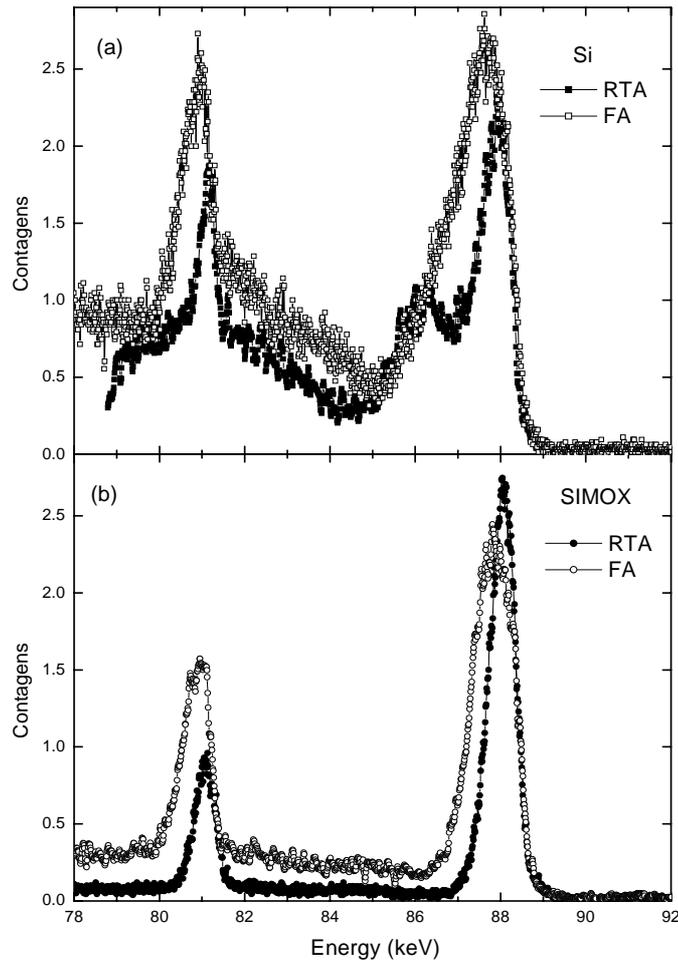


Figura 4.13. Espectros MEIS comparando RTA e FA em cada substrato, Si e SIMOX, separadamente.

melhor qualidade do SIMOX em relação ao Si sob o ponto de vista da recuperação da rede cristalina e da eliminação de defeitos pontuais durante os recozimentos.

A Figura 4.13 compara, para cada substrato diferente, os efeitos do RTA e do FA. Em ambos os substratos observamos a maior largura dos picos (tanto os de superfície, em ~ 88 keV, quanto os de R_p , em ~ 81 keV) e maior contagem apresentadas pelos espectros das amostras FA. Estes dados indicam que, independente do substrato utilizado, o RTA promove melhor reconstrução da rede cristalina do Si.

4.4. Medidas de R_S e Hall

As medidas elétricas consistem em medidas de resistência de folha e medidas Hall, para extração de dados como ativação dos dopantes e mobilidade dos portadores de carga. Os valores medidos são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Valores extraídos das medidas elétricas dos dispositivos VDP construídos em Si ou SIMOX e que passaram por RTA ou FA.

| | Concentração de folha (Elétrons/cm ²) | Ativação (%) | Mobilidade dos portadores (cm ² /V.s) | R_S (Ω /sq) |
|-----------|---|-----------------|--|--------------------------|
| SIMOX RTA | 4.7×10^{14} | 100 | 59 | 225 |
| SIMOX FA | 2.9×10^{14} | 66 | 73 | 292 |
| Si RTA | 4.3×10^{14} | 98 | 63 | 231 |
| Si FA | 2.7×10^{14} | 75 | 75 | 307 |

Os valores de ativação são medidos em relação à dose retida na amostra após o recozimento (ver Tabela 4.1). Observando os dados da tabela notamos que o SIMOX apresenta menor resistência de folha do que o Si tanto no RTA quanto no FA. A concentração de folha também é maior nos dois casos, porém como na amostra FA a dose retida de dopantes foi maior no SIMOX, a ativação acaba resultando numa porcentagem menor, o que não significa que o Si tenha melhor desempenho elétrico. A mobilidade dos elétrons é maior no Si, porém isto se deve justamente ao menor número de dopantes ativados (que atuam como centros de espalhamento coulombiano) o que permite que os elétrons se movimentem com mais facilidade no material.

4.5. Perfil de portadores

Utilizando o método da oxidação anódica foram medidos perfis de portadores em todas as amostras. Os passos de oxidação realizados foram de 20 V no Si e 15 V no SIMOX. A cada passo de oxidação no Si, a espessura do óxido crescido era medida num aparelho Nanometrics, para melhor acompanhamento do processo. As medidas apontaram para espessuras de $100 \text{ \AA} \pm 5 \text{ \AA}$. A mesma medida não era feita no SIMOX, pois o princípio de medida é interferência luminosa e o aparelho não fornece possibilidade de medida de espessura de estruturas multicamadas como o SIMOX. Portanto, foi feita a suposição de que a taxa de oxidação do SIMOX era idêntica à do Si. É importante ressaltar que o equipamento para a oxidação anódica está sendo desenvolvido no Laboratório de Microeletrônica e ainda não está concluído, faltando fazer uma calibração mais precisa. A medida de espessura do óxido crescido anodicamente no Nanometrics não coincide com a espessura real medida por TEM (*Transmission Electron Microscopy*) devido, provavelmente, a diferenças no índice de refração (o nanometrics usa o índice de refração do óxido térmico). Porém, mesmo com o erro no valor absoluto apresentado no Nanometrics, as medidas foram sempre reproduzidas a cada passo, o que é um bom indicativo de que a espessura do óxido se repete. Baseado em teste feitos em outras amostras, foi estipulada uma taxa de remoção de Si de 2,5 Angstroms por volt utilizado no passo de oxidação, ou seja, num passo de 20 V, são removidos 50 Angstroms de Si. Os resultados já obtidos indicam que estes valores não devem ser muito diferentes dos valores reais, como se pode observar nos perfis medidos. Outra dificuldade foi a medida de resistência de folha que precisava ser feita pelo método 4-pontas. Este método consiste em encostar quatro agulhas na amostra que funcionam como contatos elétricos. No entanto, a cada medida, as agulhas deixavam marcas (restos metálicos) na superfície das amostras e, além disso, à medida que o Si ia sendo removido e a junção se encontrava mais próxima da superfície, os valores de resistência medidos oscilavam bastante. Uma das explicações pode ser que as agulhas estejam atravessando a junção e também que as marcas deixadas pelas

agulhas estejam influenciando na medida. Contudo, apesar das oscilações, os valores de resistência de folha medidos estavam dentro do esperado. Nas amostras de SIMOX, por serem tipo n , não há junção pn e por esta razão a parte mais profunda do perfil perde precisão. A parte mais superficial é mais precisa, pois a camada implantada tem resistividade muito menor que o substrato e, portanto, por formarem um sistema de resistências em paralelo, predomina o menor valor. No entanto, na parte final do perfil, onde ambas as resistividades têm valores mais próximos, as contribuições das duas camadas (implantada e substrato) são semelhantes e torna-se impossível separá-las. No futuro, pretende-se usar os dispositivos VDP para estas medidas também, pois além de terem junção pn , a medida de resistência de folha é feita nos contatos afastados da região implantada que, desta forma, não corre risco de ser danificada pelo contato com as agulhas de medida do método 4-pontas.

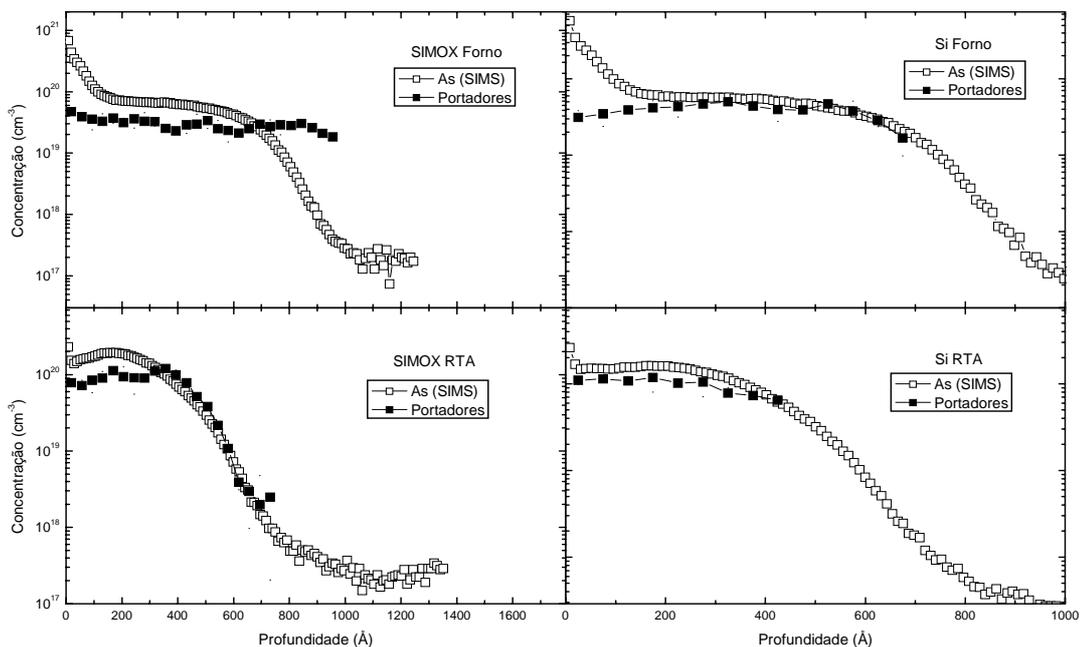


Figura 4.14. Perfis de portadores em comparação com perfil de dopantes medido por SIMS. Os dopantes da superfície não estão eletricamente ativados enquanto que nas regiões de maior profundidade o perfil de portadores acompanha o de dopantes.

A Figura 4.14 mostra os perfis de portadores medidos nas quatro amostras em comparação com os perfis de As medidos por SIMS. Percebe-se que os dopantes localizados

na superfície não estão eletricamente ativados enquanto que o resto dos dopantes apresenta boa ativação.

5. Discussão

Existem diversos trabalhos [22, 23, 24, 25, 41, 42, entre outros] relacionados às características de filmes de Si em estruturas SOI. Estes trabalhos focam a determinação da qualidade do filme em termos da presença de defeitos, uniformidade e características elétricas comparando os vários métodos de fabricação dos filmes entre si e com o Si *bulk*. Tratando-se do SIMOX, os resultados indicam excelentes qualidades do Si, sendo muito similares às do Si *bulk*. No entanto, existe um tipo de defeito no SIMOX que é inerente ao seu método de fabricação, que é a presença de oxigênio no filme cristalino. Além do oxigênio, também foram detectadas vacâncias [25, 41]. Normalmente estes dois defeitos estão associados.

Em outros trabalhos, foi estudado o comportamento do As (difusão e ativação elétrica) em presença de defeitos como vacâncias. Observou-se [43] que a ligação do As com uma vacância é energeticamente favorável em relação à ligação do As com o Si ou com outro As. A formação dos complexos As_nV (onde V significa vacância) resulta da ligação dos As com as vacâncias e não com os outros As, pois os átomos de As tendem a se repelir. Quanto maior o número n de átomos envolvidos no complexo As_nV , menor é o custo energético para a sua formação. Em substratos onde a concentração de As é alta ($\sim 3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) [44] ocorre a formação de precipitados de As_nSi , apesar de energeticamente desfavoráveis. Isso é muito comum em amostras implantadas justamente pelo fato de se tratar de uma técnica de não-equilíbrio termodinâmico. Nesse precipitado, o As tende a empurrar o Si para fora, o que resulta numa vacância que permanece ligada aos átomos de arsênio e num intersticial que é injetado na rede. O intersticial gerado tem alta mobilidade e procura se afastar das regiões onde os As se encontram. Já foi inclusive observada a ocorrência de TED de boro em amostras que continham altas concentrações de As [45, 46].

Através de cálculos, foi mostrado que a presença de átomos de As na rede em posições até o nono vizinho (ver Figura 5.1) de um outro As ligado a uma vacância influenciam na

interação entre eles. Se houver um As na posição de 5° vizinho de outro As ligado a uma vacância, as barreiras de energia para a migração da vacância até aquela posição são reduzidas (ver Figura 5.1), o que evidencia que a presença de vários átomos de As na rede influencia o comportamento dos próprios dopantes e das vacâncias, mesmo não estando ligados a ela, e todos tendem a permanecer nas proximidades uns dos outros. No mesmo trabalho foi

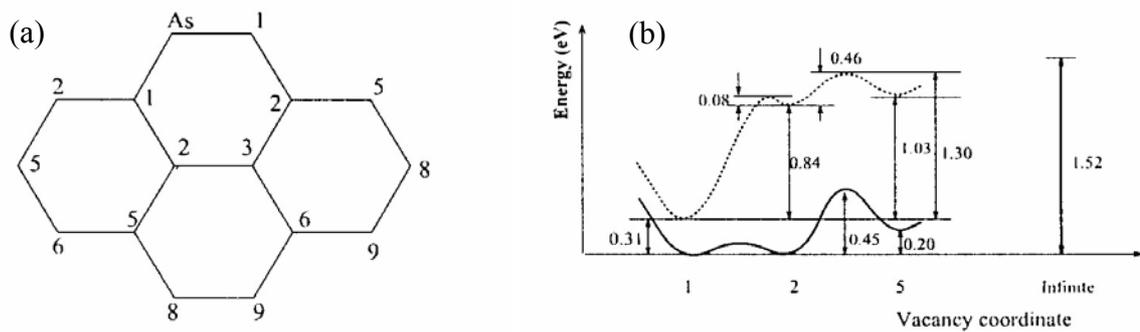


Figura 5.1. (a) distribuição dos sítios atômicos ao redor do As. O 1° vizinho é representado 1, o 2° por 2 e assim por diante. O 4° e 7° vizinhos estão fora do plano da figura. (b) barreiras de energia para migração da vacância do sítio 1 para o 5 com (linha cheia) e sem (linha tracejada) um outro As no sítio 5. [47].

mostrado que a difusão do As é acelerada quando existem outros As em posições de 5° ou 6° vizinho. Esse processo de difusão acelerada dura enquanto os complexos As_2V estão se formando, pois eles (os complexos) diminuem a difusividade do dopante. Vale lembrar que as vacâncias do SIMOX já suportaram recozimentos de várias horas em temperaturas acima de 1300°C do processo de fabricação do material e, portanto, são estáveis às temperaturas utilizadas nos recozimentos de implantação.

Quanto à formação e difusão dos complexos As_nV , muitos dados são fornecidos em outros trabalhos [43, 47, 48]. Existem dois tipos de energia que devem ser consideradas nos processos mencionados acima que são a energia de formação dos complexos e a energia de migração dos mesmos. São elas que determinam, respectivamente, a concentração e a difusividade de cada tipo de complexo As_nV (com n entre 1 e 4). Como já foi mencionado, complexos com maior n têm menor energia de formação, porém eles têm maior energia de migração, o que os torna menos móveis.

Após a implantação iônica, a amostra contém enorme quantidade de defeitos. Nos estágios iniciais do recozimento, o processo dominante será a recuperação destes defeitos com a incorporação do As (que difunde com rapidez nesse estágio inicial) na rede do Si, tornando-se eletricamente ativo. Se o recozimento for prolongado por um tempo além do necessário para a recuperação dos defeitos de implantação, passará a predominar o processo de formação dos complexos arsênio-vacância. Quando ligado a uma vacância, o arsênio é eletricamente inativo [49] e, portanto, em recozimentos prolongados, a formação dos mencionados complexos é, sob o ponto de vista das características elétricas, um processo de desativação elétrica [50]. À medida que complexos As_nV vão se formando, a difusão diminui devido à maior energia de migração destes complexos, que é maior quanto maior for n . Quanto maior for a concentração de As, maiores serão a concentração e o tamanho (maior n) dos complexos devido à maior disponibilidade de As para a sua formação. Para concentrações de As de até $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ em recozimentos de até 1050°C por tempos entre 15 min e 1 h, os complexos dominantes são As_2V [47, 51].

Resumindo, o As eletricamente ativo pode ser considerado como um estado metaestável. Em tratamentos térmicos mais longos, ele vai, dependendo da concentração atômica, ou injetar intersticiais de Si na rede ou procurar vacâncias para formar complexos onde estará desativado. Ao formar os complexos, a difusão de As vai diminuindo, o que significa que a perda de As para a atmosfera também diminui. É importante lembrar que não apenas os átomos de As ligados às vacâncias permanecem na amostra, mas também aqueles que estão em sítios de rede próximos à vacância (podendo estar eletricamente ativados) e que, portanto, sofrem a influência da sua presença.

Os dados das Tabelas 4.1 e 4.2 e da Figura 4.3 reforçam essas afirmações. Observa-se que para ambos os recozimentos a dose retida de As foi maior no SIMOX (que contém alta concentração de vacâncias) do que no Si *bulk*. No perfil de SIMS, a concentração de As após RTA é de cerca de 19% maior no SIMOX do que no Si na região em torno de R_p . Nas

amostras do FA, a diferença também é de cerca de 19% na região que vai de 200 a 550 Å de profundidade. Integrando-se os perfis, nota-se que para o RTA, a dose retida total no SIMOX foi 6% maior do que no Si. Já no FA, a diferença sobe para 16%. A razão disso seria a formação dos complexos As_nV no SIMOX que reduzem a difusão do As e evitam que ele deixe a amostra para a atmosfera. Percebe-se também que a ativação elétrica do As no SIMOX após FA é 9% menor do que no Si após o mesmo recozimento, o que é mais um indicativo da formação dos complexos. Mesmo assim, a resistência de folha do SIMOX é menor, pois apesar da menor fração de dopantes ativados, a quantidade total é maior e o resultado líquido disso é uma maior quantidade de dopantes ativados. Se o recozimento fosse prolongado por um tempo maior, provavelmente a resistência e concentração de portadores de folha do SIMOX atingiriam valores similares ao do Si.

Nas amostras do RTA a situação é diferente, pois nelas o processo dominante ainda era a recuperação dos danos de implantação e, portanto, a ativação no SIMOX e no Si foram praticamente iguais. Porém, a dose de As retida no SIMOX foi maior, o que resultou numa maior concentração de portadores e, por conseqüência, numa menor resistência da camada formada. A menor diferença na dose retida entre as amostras do RTA em relação às do FA se deve simplesmente ao menor tempo de recozimento, pois no RTA o As não teve tempo suficiente para chegar à superfície e ser perdido para a atmosfera.

Na Figura 4.14 também se nota a grande concentração de As próximo à superfície que está eletricamente desativado. Esse As provavelmente está sob forma de precipitados $AsSi$, que podem se formar devido à alta concentração do dopante naquela região, chegando a ser maior que o limite de solubilidade sólida de $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [39]. A grande concentração próxima à superfície também resulta em maior perda para a atmosfera, como fica claro comparando-se as doses retidas nas amostras do RTA com as do FA. O restante do perfil, em todas amostras, apresenta boa ativação elétrica, porém ainda não se pode tirar nenhuma conclusão quantitativa desta medida devido ao equipamento não estar completamente calibrado.

Nos espectros de RBS do As (Figura 4.6) observa-se que os perfis do As (espectros *random*) são semelhantes entre as amostras de SIMOX e Si, comparando-se cada recozimento separadamente. As diferenças surgem nos espectros canalizados, que estão relacionados à concentração de As fora dos sítios da rede do Si. Nas amostras do RTA, o SIMOX apresenta contagens praticamente nulas, indicando altíssimo nível de substitucionalidade, que é confirmado pela medida de ativação elétrica. No Si, as contagens também foram baixas, porém maiores do que no SIMOX, o que também se refletiu na medida de ativação elétrica. Já no FA, não se observa nenhuma diferença entre os perfis de SIMOX e Si tanto no espectro *random* quanto no canalizado. Mais uma vez, a causa disso pode ser a presença de complexos As_nV . É sabido [49] que nos clusters que contêm As eletricamente inativo, uma grande fração dos átomos de As ocupam sítios substitucionais. Também se sabe [43] que o comprimento da ligação As-V é cerca de 10% menor do que da ligação As-Si. Portanto, mesmo estando substitucionais, os átomos de As pertencentes a complexos As_nV ficam levemente deslocados em direção à vacância, o que pode resultar numa maior contagem no espectro RBS canalizado. Observando a Figura 4.12b nota-se claramente que a quantidade de defeitos no Si da amostra de SIMOX é muito menor do que da amostra de Si, o que seria mais um reflexo do fato do As do SIMOX estar substitucional, apesar de desativado eletricamente. Ou seja, a presença das vacâncias no SIMOX permite que o As ocupe posições substitucionais mesmo estando eletricamente inativo (nos complexos As_nV) introduzindo poucos defeitos no Si. Já no Si *bulk*, a concentração de As não substitucional foi similar à do SIMOX, no entanto a quantidade de defeitos no Si foi muito maior, o que indica que os dopantes estão tendo dificuldades para serem incorporados à rede. Como já foi explicado, o As tende a empurrar o Si para fora do seu sítio gerando uma vacância (à qual ele fica ligado) e um intersticial de Si.

Assim como no FA, no RTA (Figura 4.12a) a quantidade de defeitos residuais é muito maior no Si do que no SIMOX. Esses defeitos são, provavelmente, intersticiais de Si. A presença das vacâncias no SIMOX permite uma incorporação mais rápida do As na rede do Si

com uma conseqüente melhor recuperação da rede cristalina. No Si, esse processo se torna mais difícil e resulta numa maior quantidade de intersticiais presentes em torno de R_p e numa região logo abaixo da superfície. Num recozimento mais longo, os defeitos logo abaixo da superfície se redistribuem para ocupar um volume maior, o que resultou no alargamento do pico de superfície do Si (Figura 4.13a). O mesmo ocorre com os defeitos em torno de R_p . No SIMOX, nenhuma dessas camadas de defeitos está presente, porém se pode notar que a quantidade de defeitos na amostra do FA é maior do que na do RTA, o que significa que para a formação dos complexos As_nV alguns intersticiais de Si podem ter sido gerados ou mesmo que a presença dos complexos As_nV pode causar algumas perturbações na rede do Si

Nos espectros de χ_{min} , não é possível notar nenhuma diferença nos canais cristalinos das amostras. Isso indica que o Si tem boa qualidade (comparável a uma amostra não implantada) em todos os casos e que todas as amostras apresentam qualidade semelhante entre si, o que contraria as medidas MEIS. Provavelmente, as semelhanças nos espectros de χ_{min} devem-se à falta de sensibilidade dos detectores utilizados na medida, da mesma maneira como, na Figura 4.7, o Si da superfície apresenta mesma qualidade em todas as amostras implantadas. Caso as medidas de χ_{min} tivessem sido feitas num equipamento de MEIS seguramente algumas diferenças apareceriam. Contudo, na Figura 4.7 existe uma diferença entre os espectros das amostras implantadas em relação à não implantada, diferença essa que não é percebida nos espectros das Figuras 4.8 a 4.11. A razão disso é que os espectros 4.8 a 4.11 foram medidos na região logo abaixo do pico de superfície e, portanto, não incluem a região inicial.

Quanto às diferenças entre RTA e FA, ficou muito clara a superioridade do RTA, tanto nas melhores características físicas quanto elétricas das amostras tratadas por este método. As amostras do RTA apresentaram junções mais rasas (Figura 4.3), menor perda de dopantes para a atmosfera (Tabela 4.1), melhor substitucionalidade dos dopantes (Figuras 4.4 e 4.5), menor quantidade de defeitos (Figura 4.13 a e b), maior ativação elétrica e menor

resistência de folha (Tabela 4.2). A menor mobilidade, no entanto, está relacionada à maior ativação, pois cada dopante ativado atua como um centro de espalhamento dos elétrons de condução, reduzindo a sua mobilidade.

Em síntese, o SIMOX apresentou melhores qualidades elétricas e físicas (tanto em substitucionalidade dos dopantes quanto em qualidade da rede cristalina do Si) do que o Si *bulk*. Essas vantagens foram atribuídas à presença de vacâncias no filme de Si do SIMOX. Em relação aos recozimentos, o RTA se mostrou mais eficiente do que o FA.

6. Conclusão

No trabalho apresentado nesta dissertação foram caracterizadas amostras de Si e de SIMOX com camadas rasas dopadas com As. As camadas foram obtidas através da implantação iônica do As seguida de tratamentos térmicos. As medidas compreenderam a caracterização física e elétrica das amostras. Os substratos utilizados foram Si *bulk* tipo *p* e SIMOX tipo *n*. As amostras que foram utilizadas nas medidas elétricas foram preparadas com a estrutura Van der Pauw, em cujo processo estava incluída uma implantação de boro para tornar o substrato tipo *p* (no caso do SIMOX). As amostras que seriam utilizadas na caracterização física passaram apenas pelo processo de limpeza. Todas as amostras receberam uma implantação de $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ de As^+ com energia de 20 keV. Após as implantações foram realizados os recozimentos: RTA 1000°C/10s ou FA 950°C/15min. Foi estudado, portanto, um conjunto de 4 tipos de amostras: SIMOX RTA, SIMOX FA, Si RTA e Si FA. As características físicas foram obtidas através de SIMS, RBS e MEIS. As elétricas, com medidas de resistência de folha, medidas Hall e de perfil de portadores com uso de oxidação anódica.

Os resultados indicaram melhor qualidade final das amostras de SIMOX em comparação com Si *bulk* e do RTA em comparação com o FA.

No SIMS, os perfis de As apresentaram maior concentração nas amostras de SIMOX. No caso do RTA, a concentração de As em torno de R_p foi cerca de 19% maior no SIMOX do que no Si. No FA, a mesma diferença de concentração foi observada numa região que se estendia de 200 a 550 Å de profundidade. Essas diferenças foram atribuídas à maior concentração de vacâncias no SIMOX, que, como já é sabido [43, 47, 52], tem forte interação atrativa com As. Considerando uma dopagem de substrato de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, a profundidade das junções foram de ~75 nm nas amostras do RTA e ~90 nm nas amostras do FA, independente do substrato.

As medidas de RBS *random* e canalizado mostraram que após RTA há uma melhor substitucionalidade do As na rede do Si nas amostras de SIMOX do que no Si *bulk*. Já no FA, não houve diferenças nos perfis canalizados. Os dois efeitos foram associados à interação do As com as vacâncias do SIMOX. No RTA, o efeito predominante é o recozimento dos danos de implantação [47] e acredita-se que a presença das vacâncias no SIMOX facilite a reconstrução da rede e a incorporação do As nos sítios substitucionais. No recozimento mais longo (FA), passa a predominar o processo de formação dos complexos As_nV [47], nos quais o comprimento das ligações entre As-V é ~10% menor do que As-Si [43], o que causa um deslocamento do As em direção à vacância e pode ser a causa do aumento das contagens do As no espectro canalizado. Nas medidas de χ_{min} nenhuma diferença foi detectada entre as amostras de Si, SIMOX e Si virgem após ambos os tratamentos térmicos. Este resultado indica que os cristais em todas as amostras têm qualidade semelhante. No entanto, essa semelhança deve-se à falta de sensibilidade do RBS. Medidas de MEIS deixaram claro que existem diferenças na estrutura das diferentes amostras.

As medidas de MEIS analisaram a qualidade do substrato após os processos. Mais uma vez o SIMOX se mostrou superior. No RTA, as contagens foram praticamente nulas, indicando que o cristal estava com qualidade muito próxima ao substrato inicial. Além das baixas contagens, os picos de defeitos presentes no Si *bulk* (em R_p e próximo à superfície) não existem no SIMOX. No FA, as contagens foram um pouco maiores do que no RTA. Na comparação entre Si e SIMOX o mesmo efeito do RTA ocorreu no FA, ou seja, os defeitos presentes no Si não existiam no SIMOX.

A caracterização elétrica extraiu valores de resistência de folha, mobilidade e concentração de folha dos portadores. O SIMOX apresentou menor resistência e maior concentração de folha de portadores do que o Si em ambos os recozimentos. A mobilidade mais baixa é consequência da maior concentração de dopantes ativados e, portanto, tende a

diminuir quanto maior a concentração de folha de portadores. As amostras do RTA apresentaram qualidade superior às do FA.

Por fim, uma medida do perfil dos portadores foi feita. Os resultados preliminares mostraram que, em todas as amostras, os dopantes próximos à superfície não estão eletricamente ativados, mas o resto do perfil está.

Os resultados deixaram claras as melhores qualidades físicas e elétricas do SIMOX em relação ao Si. A causa disso foi atribuída à presença de maior concentração de vacâncias no filme de Si do SIMOX do que no Si *bulk*. Quanto aos recozimentos, o RTA se mostrou mais eficiente na recuperação dos danos de implantação e na ativação elétrica dos dopantes.

Futuramente outros estudos para maior compreensão do papel das vacâncias nesses processos serão realizados, juntamente com o aprimoramento da técnica de oxidação anódica que será realizada em amostras com estrutura Van der Pauw, o que permitirá medidas não só do perfil de concentração de portadores, como também de sua mobilidade em função da profundidade.

O artigo que se encontra no Apêndice II foi escrito a partir de parte dos resultados apresentados nesta dissertação e foi aceito para publicação no *Journal of Applied Physics*.

Referências

- [1] DIMITRIJEV, S. *Understanding semiconductor devices*. New York: Oxford University Press, 2000.
- [2] SEDRA, A. S.; SMITH, K. C. *Microeletronic circuits. 4. ed.* New York: Oxford University Press, 1998.
- [3] 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.
- [4] WOLF, S. *Silicon Processing for the VLSI era*. Sunset Beach: Lattice Press, 1995. v. 3 The submicron MOSFET.
- [5] MOORE, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, New York, v. 38, n. 8, p. 114-117, Apr. 1965.
- [6] Disponível em: <<http://www.nap.edu/html/esi/fig1-1.jpg>>. Acesso em: 3 ago. 2004.
- [7] SEDGWICK, T. O. Rapid thermal processing, an integral part of shallow junction formation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 37/38, p. 760-765, Feb. 1989.
- [8] SCHERER, E. M.; SOUZA, J. P. de; HASENACK, C. M.; BAUMVOL, I. J. R. A channelling and conversion electron Mössbauer spectroscopy study of annealing behavior of tin implanted silicon. *Semiconductor Science Technology*, London, v. 1, n. 4, p. 241-245, Oct. 1986.
- [9] DELFINO, M.; SADANA, D. K.; MORGAN, A. E. Shallow junction formation by preamorphization with tin implantation. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 49, n. 10, p. 575-577, Sept. 1986.
- [10] SOUZA, J. P. de; SADANA, D. K. Ion implantation of silicon and gallium arsenide. In: MAHAJAN, S. (Ed.). *Handbook on semiconductors: materials, properties and preparation*. Amsterdam: North-Holland, 1994. v. 3b, p. 2033-2126.
- [11] HASENACK, C. M. *Recozimento térmico rápido de camadas de silício amorfizadas por implantação iônica*. 1986. 106 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1986.
- [12] HORIUCHI, M.; TAMURA, M.; AOKI, S. Three-dimensional solid-phase-epitaxial regrowth from As⁺-implanted Si. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 65, n. 6, p. 2238-2242, Mar. 1989.
- [13] SEIDL, T. E. Rapid thermal processing (RTP) of shallow silicon junctions. In: APPLETON, B. R.; EISEN, F. H.; SIGMON, T. W. *Ion beam processes in advanced electronic materials and device technology*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1985. p. 7-20. (Materials Research Society symposium proceedings, v. 45).

- [14] SOLMI, S.; FERRI, M.; BERSANI, M.; GIUBERTONI, D.; SONCINI, V. Transient enhanced diffusion of arsenic in silicon. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 94, n. 8, p. 4950-4955, Oct. 2003.
- [15] SERVIDORI, M.; SOLMI, S.; ZAUMSEIL, P.; WINTER, U.; ANDERLE, M. Interaction between point defects and dislocation loops as the phenomenon able to reduce anomalous diffusion of phosphorus implanted in silicon. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 65, n. 1, p. 98-104, Jan. 1989.
- [16] ROZGONYI, G. A.; HONEYCUTT, J. W. Point defect engineering applied to shallow junction ULSI processing. In: CHUENG, N. W.; MARWICK, A. D.; ROBERTO, J. B. *Ion beam processing in advanced electronic materials*. Pittsburgh: Material Research Society, 1989. p. 3-12. (Materials Research Society symposium proceedings, v. 147).
- [17] HU, S. M. Formation of stacking faults and enhanced diffusion in the oxidation of silicon. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 45, n. 4, p. 1567-1573, Apr. 1974.
- [18] SHIRAKI, H. Elimination of stacking faults in silicon wafers by HCl added dry O₂ oxidation. *Japanese Journal of Applied Physics*, Tokyo, v. 14, n. 6, p. 747-752, June 1975.
- [19] OSBURN, C. M.; CHEVACHAROENKUL, S.; WANG, Q. F.; MARKUS, K.; McGUIRE, G. E.; SMITH, P. L. Materials and device issues in the formation of sub-100-nm junctions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 74, n. 1/2, p. 53-59, Apr. 1993.
- [20] KERRIEN, G.; HERNANDEZ, M.; LAVIRON, C.; SARNET, T.; DEBARRE, D.; NOGUCHI, T.; ZAHORSKI, D.; VENTURINI, J.; SEMERIA, M. N.; BOULMER, J. Optical laser characterization of laser processed ultra-shallow junctions. *Applied Surface Science*, Amsterdam, v. 208/209, p. 277-284, Mar. 2003.
- [21] TAKAMURA, Y.; JAIN, S. H.; GRIFFIN, P. B.; PLUMMER, J. D. Thermal stability of dopants in laser annealed silicon. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 92, n. 1, p. 230-234, July 2002.
- [22] COLINGE, J.-P. *Silicon-on-insulator technology: materials to VLSI*. 2. ed. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1997.
- [23] CRISTOLOVEANU, S.; LI, S. S. *Electrical characterization of silicon-on-insulator materials and devices*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1995.
- [24] UEDONO, A.; CHEN, Z. Q.; OGURA, A.; SUZUKI, R.; OHDAIRA, T.; MIKADO, T. Defects in silicon-on-insulator wafers and their hydrogen interaction studied by monoenergetic positron beams. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 91, n. 10, p. 6488-6492, May 2002.
- [25] KRUSEMAN, A. C.; SCHUT, H.; van VEEN, A.; FUJINAME, M. Oxygen implanted silicon investigated by positron annihilation spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 148, n.1/4, p. 294-299, Jan. 1999.
- [26] GHANDHI, S. K. *VLSI fabrication principle: silicon and gallium arsenide*. 2. ed. New York: John Wiley, 1994.

- [27] ZIEGLER, J. F.; BIERSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The stopping and range of ions in solids*. Oxford: Pergamon Press, 1985. v. 1.
- [28] Stopping power for light ions; graphs, data, comments and programs. Disponível em: <<http://www.exphys.uni-linz.ac.at/stopping>>. Acesso em: 3 ago. 2004.
- [29] CHU, W.-K. *Backscattering spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- [30] 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.
- [31] GÖTZ, G.; GÄRTNER, K. *High energy ion beam analysis of solids*. Berlin: Akademie-Verlag, 1988.
- [32] Particle accelerator systems, HVE Systems, MEIS.pdf. Disponível em: <<http://www.highvolteng.com>>. Acesso em: 3 ago. 2004.
- [33] 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.
- [34] Secondary ion mass spectrometry theory tutorial. Disponível em: <<http://www.cea.com/cai/simstheo/caistheo.htm>>. Acesso em: 3 ago. 2004.
- [35] van der PAUW, L. J. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports*, Eindhoven, v. 13, n. 1, p. 1-9, Feb. 1958.
- [36] BLOOD, P.; ORTON, J. W. *The electrical characterization of semiconductors: majority carriers and electron states*. San Diego: Academic Press, 1992.
- [37] MENDE, G.; FENSKE, F.; FLIETNER, H.; JESKE, M.; SCHULTZE, J. W. Localized anodic oxide films on Si: preparation and properties. *Electrochimica Acta*, Oxford, v. 39, n. 8/9, p. 1259-1264, June 1994.
- [38] SZE, S. M. *Physics of semiconductor devices*. 2. ed. New York: John Wiley, 1981.
- [39] GUERRERO, E.; POTZL, H.; TIELERT, R.; GRASSERBAUER, M.; STINGEDER, G. Generalized model for the clustering of As dopants in Si. *Journal of the Electrochemical Society*, Hooksett, v. 129, n. 8, p. 1826-1831, 1982.
- [40] SOUZA, J. P. de; FICHTNER, P. F. P.; SADANA, D. K. Heating rate effects in rapid thermal annealing of arsenic implanted silicon. In: WORTMAN, J. J. et al. (Eds.). *Rapid thermal and integrated processing III*. Pittsburg: Material Research Society, 1994. p. 351-356. (Materials Research Society symposium proceedings, 342).
- [41] CHEN, Z. Q.; UEDONO, A.; OGURA, A.; ONO, H.; SUZUKI, R.; OHDAIRA, T.; MIKADO, T. Oxygen-related defects and their interaction and their annealing behavior in low-dose Separation-by-IMplanted OXYgen (SIMOX) wafers studied by slow positron beams. *Applied Surface Science*, Amsterdam, v.194, n. 1/4, p. 112-115, June 2002.

- [42] OGURA, A.; HIROI, M. Depth profiles of As and B implanted into Si-on-insulator substrates. *Thin Solid Films*, Lausanne, v. 397, n. 1/2, p. 56-62, Oct. 2001.
- [43] XIE, J.; CHEN, S. P. Generation of Frenkel defects in heavily arsenic doped silicon: a first principles study. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 87, n. 9, p. 4160-4163, May 2000.
- [44] KRISHNAMOORTHY, V.; MOLLER, K.; JONES, K. S.; VENABLES, D.; JACKSON, J.; RUBIN, L. Transient enhanced diffusion and defect microstructure in high dose, low energy As⁺ implanted Si. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 84, n. 11, p. 5997-6002, Dec. 1998.
- [45] ROUSSEAU, M.; GRIFFIN, P. B.; FANG, W. T.; PLUMMER, J. D. Arsenic deactivation enhanced diffusion: a time, temperature, and concentration study. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 84, n. 7, p. 3593-3601, Oct. 1998.
- [46] HIROTA, S.; MYIAKE, M.; NAKAYAMA, S.; ARAI, E.; MUROTA, J. Cross-sectional TEM observation of process-induced defects in heavily-arsenic diffused silicon layers. *Journal of the Electrochemical Society*, Hooksett, v. 137, n. 1, p. 318-322, Jan. 1990.
- [47] XIE, J.; CHEN, S. P. Diffusion and clustering in heavily arsenic-doped silicon: discrepancies and explanation. *Physical Review Letters*, Melville, v. 83, n. 9, p. 1795-1798, Aug. 1999.
- [48] NOBILI, D.; SOLMI, S.; SHAO, J. Clustering equilibrium and deactivation kinetics in arsenic doped silicon. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 90, n. 1, p. 101-107, July 2001.
- [49] KOBAYASHI, H.; NOMACHI, I.; KUSANAGI, S.; NISHIYAMA, F. Activation and dopant sites of ultra-shallow implanted boron and arsenic in silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 190, n. 1/4, p. 547-551, May 2002.
- [50] SOLMI, S.; ATTARI, M.; NOBILI, D. Effect of vacancy and interstitial excess on the deactivation kinetics of As in Si. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 80, n. 25, p. 4774-4776, June 2002.
- [51] SOLMI, S.; NOBILI, D. High concentration diffusivity and clustering of arsenic and phosphorous in silicon. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 83, n. 5, p. 2484-2490, Mar. 1998.
- [52] RAMAMOORTHY, M.; PANTELIDES, S. T. Complex dynamical phenomena in heavily arsenic doped silicon. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 76, n. 25, p. 4753-4756, June 1996.

Apêndice I

Processos para a fabricação de dispositivos Van der Pauw tipo N em Si

Substrato tipo *p* (100) $\rho = 14 \Omega \cdot \text{cm}$
Amostras n^o: 1510-3 e 1510-4

Limpezas I, II e III

Oxidação inicial

Oxidação de 2000 Å à 1000 °C
5' 10' 25' 5' 5'
N₂ O₂ Vapor O₂ N₂
(cor amarelo ouro)

Implantação de óxido de campo

Implantação: $^{11}\text{B}^+$, 60 keV, $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$

Limpezas I, II e III

Oxidação à $T = 1000^\circ\text{C}$
5' 65' 5'
N₂ Vapor N₂
($x_{\text{ox}} = 5000 \text{ \AA}$ cor verde azulado)

Abertura das janelas para contatos:

- Deposição de fotoresiste 1400-25
4000RPM, 50s
- pré-bake por 10' à 90°C
- Exposição por 20s
- Revelação com AZ351 por 30" e $T=21^\circ\text{C}$
- Rinse em H₂O DI 5'
- Pós-bake à 115°C por 15'
- Etch do SiO₂ em HF buffered à 26°C
- Remoção do fotoresiste em acetona
- Rinse em H₂O
- Limpeza I (solução para fotoresiste)
- Rinse em H₂O

limpezas I, etch em H₂O + HF (5%), limpezas II e III

Deposição de fósforo à 900°C

fluxos: N₂ => 66 l/h
O₂ => 3,36 l/h
POCl₃ => 1,32 l/h

Limpeza do tubo 15' → N₂ + O₂

Saturação:

30' → N₂ + O₂ + POCl₃

5' → N₂ + O₂

entrada do caco pré-teste

Deposição do fósforo

5' → N₂ + O₂

10' → N₂ + O₂ + POCl₃

3' → N₂ + O₂

V/I esperado = 9 Ω V/I obtido = 8,6 Ω

entrada das lâminas

Deposição

5' → N₂ + O₂

10' → N₂ + O₂ + POCl₃

3' → N₂ + O₂

2' → saída em N₂

V/I esperado = 9 Ω V/I obtido = 10,3 Ω

Remoção do fosforosilicato em H₂O + HF (10:1) por 30''

Drive-in do fósforo

T = 1000°C

| | | | | |
|----------------|----------------|-------|----------------|----------------|
| 5' | 10' | 45' | 10' | 5' |
| N ₂ | O ₂ | Vapor | O ₂ | N ₂ |

Fotogração para abertura dos círculos centrais

Deposição de fotoresiste 1400-25
4000 RPM, 50s

pré-bake por 10' à 90°C

Exposição por 20s

Trocar a máscara para a de abertura de contatos

Exposição da máscara de abertura de contatos

Revelação com AZ351 por 1' e T=21°C

Rinse H₂O DI 5'

Pós-bake à 115°C por 15'

Etch do SiO₂ em HF buffered à 26°C

- Remoção do fotoresiste em acetona
- Rinse em H₂O
- Limpeza I com solução usada para remover fotoresist
- Rinse H₂O DI 5'

- Limpezas I e II

Implantação dos círculos centrais

- Implantação do círculo central (e contatos)

Ion = As⁺ Dose = 5×10^{14} cm⁻² E = 20 keV

riscagem no scribe e separação dos chips

Limpeza I e II dos chips individuais

Recozimento da implantação

Colocação de In no contatos e sinterização a ≈ 200 °C

Processos para a fabricação de dispositivos Van der Pauw tipo N em SIMOX

Substrato tipo *n* (100) $\rho = 2 \Omega \cdot \text{cm}$

Espessura inicial do óxido superficial = 1500 Å

Amostras nº: 1510-1 e 1510-2

- Limpezas I, II e III

Oxidação inicial

- Oxidação à 900 °C. Espessura final = 2000Å

5' 20' 5'

N₂ ss Vapor N₂ ss
(cor amarelo ouro)

Implantação de óxido de campo

- Implantação: ¹¹B⁺, 60 keV, 2×10^{13} cm⁻²

- Limpezas I, II e III

- Annealing à T = 1000°C

30'

N₂ ss

Abertura das janelas para contatos:

- Deposição de fotoresiste 1400-25
4000RPM, 50s

- pré-bake por 10' à 90°C
- Exposição por 20s
- Revelação com AZ351 por 30'' e T=21°C
- Rinse em H₂O DI 5'
- Pós-bake à 115°C por 15'
- Etch do SiO₂ em HF buffered à 26°C
- Remoção do fotoresiste em acetona
- Rinse em H₂O DI 5'
- Limpeza I (solução para fotoresiste)
- Rinse em H₂O DI 5'

- limpezas I, etch em H₂O + HF (5%), limpezas II e III

Deposição de fósforo à 900°C

fluxos: N₂ => 66 l/h
O₂ => 3,36 l/h
POCl₃ => 1,32 l/h

- Limpeza do tubo 15' → N₂ + O₂

 - Saturação:
 - 30' → N₂ + O₂ + POCl₃
 - 5' → N₂ + O₂

 - entrada do caco pré-teste
 - Deposição do fósforo
 - 5' → N₂ + O₂
 - 10' → N₂ + O₂ + POCl₃
 - 3' → N₂ + O₂
- V/I esperado = 9 Ω V/I obtido = 8,6 Ω

- entrada das lâminas
 - Deposição
 - 5' → N₂ + O₂
 - 10' → N₂ + O₂ + POCl₃
 - 3' → N₂ + O₂
 - 2' → saída em N₂
- V/I esperado = 9 Ω V/I obtido = 10,3 Ω

- Remoção do fosforosilicato em H₂O + HF (10:1) por 30''

Drive-in do fósforo

T = 1000°C

60'

N₂

Fotogravação para abertura dos círculos centrais

- Deposição de fotoresiste 1400-25
4000 RPM, 50s
- pré-bake por 10' à 90°C
- Exposição por 20s
- Revelação com AZ351 por 1' e T=21°C
- Rinse H₂O DI 5'
- Pós-bake à 115°C por 15'
- Etch do SiO₂ em HF buffered à 26°C
- Remoção do fotoresiste em acetona
- Rinse em H₂O 5'
- Limpeza I com solução usada para remover fotoresiste
- Rinse em H₂O 5'
- Limpezas I e II

Implantação dos círculos centrais

- Implantação do círculo central (e contatos)

Ion = As⁺ Dose = 5x10¹⁴ cm⁻² E = 20 keV

riscagem no scribe e separação dos chips

Limpeza I e II dos chips individuais

Recozimento da implantação

Colocação de In no contatos e sinterização a ≈ 200 °C

Apêndice II

Thermal activation of As implanted in bulk Si and separation by implanted oxygen

M. Dalponte^{a)} and H. Boudinov

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970, Porto Alegre-RS, Brazil

L. V. Goncharova, D. Starodub, E. Garfunkel, and T. Gustafsson

Department of Physics and Astronomy and Laboratory for Surface Modification, Rutgers University, 136 Frelinghuysen Road, Piscataway, New Jersey 08854-8019

(Received 30 March 2004; accepted 2 June 2004)

We have studied arsenic (As) diffusion and its electrical activation in two different types of silicon substrates: bulk Si and separation by implanted oxygen (SIMOX) wafers. Both substrates were implanted with a dose of $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ As}^+$ at 20 keV. The samples were annealed and physical characterization was performed with secondary ion mass spectrometry (SIMS), Rutherford backscattering spectrometry, and medium energy ion scattering. The electrical properties of the film were extracted by Hall measurements. The SIMS results showed a lower dopant outdiffusion loss to the atmosphere during annealing in the SIMOX samples. The electrical results for the SIMOX samples were also superior to those of bulk Si due to the higher dopant retention, likely the result of a higher concentration of vacancies, which in turn increases the relative fraction of As which is activated (in substitutional sites). The net effect was a higher sheet carrier concentration and lower sheet resistance in the SIMOX samples. The implantation damage removal was superior in SIMOX samples compared to bulk Si ones. © 2004 American Institute of Physics.

[DOI: 10.1063/1.1776319]

I. INTRODUCTION

Silicon-on-insulator (SOI) based devices are superior to those made on bulk Si primarily because of better isolation.^{1,2} Of all the ways to prepare SOI substrates, Separation by Implanted Oxygen (SIMOX) has received the most attention. A wide range of SIMOX fabrication processing routes have been explored with thorough characterization of the SOI and Buried OXide (BOX) layers.³⁻⁶ In addition to developing a general understanding of the silicon film and BOX properties, the dopant behavior within this material is also of great importance. This is particularly true for ultrashallow junction fabrication, where highly doped, highly activated, and low sheet resistance films must be obtained.⁷ In this scenario, diffusion of dopants and their interaction with defects can have drastic effects on device performance.^{8,9} It is well established that in SIMOX there are residual point defects, mainly vacancy-oxygen complexes.³⁻⁶ It is also known that As strongly interacts with vacancies, creating As_nV complexes. The higher the initial As concentration, the faster the complex formation and the larger the complexes (larger n), since there are more available As atoms for this process. These complexes are less mobile during annealing than the isolated dopant itself.¹⁰ Therefore, one would expect that As-doped SIMOX would show less dopant loss to the atmosphere during annealing than bulk Si.

When bonded to a vacancy, the As atoms are electrically inactive. Furthermore, Xie and Chen showed¹⁰ that the interaction between As and a vacancy is affected by other As atoms located as far away as the ninth nearest neighbor,

which can be electrically active dopants. In other words, the diffusion of all As atoms closer than the ninth neighbor will be affected by the presence of that AsV complex. Experiments suggest that a large fraction of electrically inactive As atoms are either in substitutional lattice sites in the form of As clusters,¹¹ or, for high dopant concentrations, coherent crystalline precipitates.^{12,13} The latter are expected to be present both in bulk Si and SIMOX, although the clusters containing vacancies should be favored in SIMOX compared to bulk Si due to the higher vacancy concentration in this type of substrate.

In this paper we compare the As dopant behavior in bulk Si and SIMOX with special consideration of the above mentioned effects. We have studied the dopant profiles and electrical characteristics in both types of substrates before and after annealing.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

The experiments were performed on (100) oriented p-type substrates with a resistivity of $11 \Omega \text{ cm}$ for both bulk Si and SIMOX. Standard SIMOX substrates with a $0.20 \mu\text{m}$ Si overlayer and a $0.36 \mu\text{m}$ buried SiO_2 layer were used. Native SiO_2 was removed in diluted HF just before ion implantation. As^+ implantation on both substrates was performed with an energy of 20 keV and a dose of $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. The samples were then processed using rapid thermal annealing (RTA) at 1000°C for 10 s or furnace annealing (FA) at 950°C for 15 min in a nitrogen ambient.

Rutherford backscattering spectrometry (RBS) spectra were obtained with a 1.2 MeV He^+ beam in random and channeled (100) directions with the detector positioned at 170° from the incident beam. Additional RBS channeling

^{a)}Electronic mail: dalponte@if.ufrgs.br

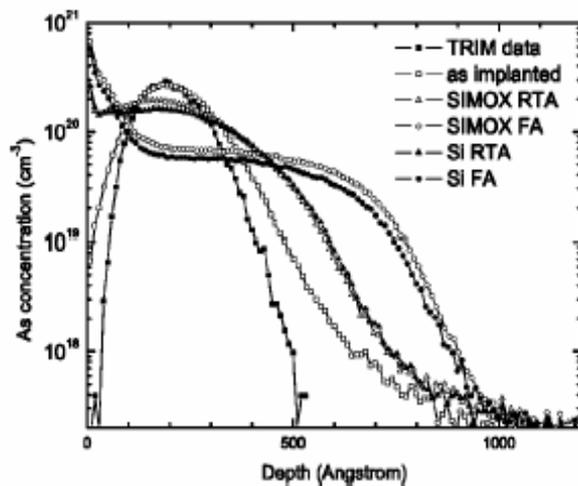


FIG. 1. SIMS profiles of As implanted Si with a dose of $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ at 20 keV in SIMOX and bulk Si. Dopant distributions before and after annealing are presented. A TRIM profile is also shown for comparison.

experiments at 2.0, 1.2, 0.8, and 0.4 MeV were performed to measure the channel width of the bulk Si samples after the different annealing processes. The medium energy ion scattering (MEIS) measurements utilized a H^+ beam with energy of 99 keV. Backscattered ion energies were analyzed with a high-resolution ($\Delta E/E \sim 0.1\%$) toroidal electrostatic energy detector. Depth profiles of the elements were obtained from simulations of the backscattered ion energy distribution. Both random and channeling scattering geometries were used. Secondary ion mass spectrometry (SIMS) was performed with O_2^+ as the primary ion and an effective incidence energy of 3.5 keV. The samples that were used for electrical measurements were patterned by photolithography to create a van der Pauw structure prior to As^+ implantation. Sheet resistance and Hall measurements were performed using a magnetic field of $\sim 0.3\text{T}$. Currents in the range from 0.5 mA to 15 mA were applied to the As doped layer to extract the electrical data.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the As profiles in all samples, as measured by SIMS, and also includes a TRIM simulated profile for the relevant incident energy. The As as-implanted profiles in the bulk Si and SIMOX are similar, so only one of them is shown. Clearly, after annealing the As concentration is slightly higher in the SIMOX samples than in the bulk Si ones. This effect might be caused by the presence of vacancies in the SOI layer, which retain the As atoms inside the material, since it is energetically more favorable for As to bind to a vacancy than to a Si atom.¹⁴ The largest difference in the As concentration for the RTA samples ($\sim 19\%$) is located at the projected range of the as-implanted profile, which is a region of higher probability of As clustering (or complex formation) due to the high dopant concentration. We can also observe dopant migration towards the surface, mainly in the FA samples, in which the dopant concentration reached values above the solubility limit in the near surface region.¹⁵ The high dopant concentration on the surface also

TABLE I. Physical and electrical characteristics of As implanted with a dose of $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ at 20 keV in bulk Si and SIMOX after RTA ($1000^\circ\text{C}/10 \text{ s}$) and FA ($950^\circ\text{C}/15 \text{ min}$).

| | Retained dose (SIMS) | | Sheet | Carrier | Sheet | |
|-----------|----------------------|----|--------------------------------|--------------|--|-----------------------------|
| | cm^{-2} | % | concentration cm^{-2} | Activation % | Mobility $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ | resistance Ω/\square |
| SIMOX RTA | 4.7×10^{14} | 94 | 4.7×10^{14} | 100 | 59 | 225 ± 1 |
| SIMOX FA | 4.4×10^{14} | 88 | 2.9×10^{14} | 66 | 73 | 292 ± 1 |
| Si RTA | 4.4×10^{14} | 88 | 4.3×10^{14} | 98 | 63 | 231 ± 2 |
| Si FA | 3.6×10^{14} | 72 | 2.7×10^{14} | 75 | 75 | 307 ± 2 |

led to a high dopant loss to the atmosphere during annealing. It is interesting to note that the dopant loss in SIMOX was about half of that in bulk Si (see Table I).

Selected physical and electrical results for the annealed samples are presented in Table I. The retained As dose after annealing and the percentage it represents in terms of the implanted dose are shown in the first two columns. The values were obtained by integrating the SIMS profiles. The other columns summarize the Hall measurement data. The activation percentage was calculated as the ratio of the sheet carrier concentration to the retained dopant dose. The electrical characteristics are directly correlated to the dopant annealing behavior, i.e., we observe that the SIMOX samples exhibit lower sheet resistance (due to the higher dopant concentration) than the bulk Si samples. This difference becomes more clear if we compare results for the FA samples. Bulk Si samples show higher dopant activation values, but since the total dopant concentration is lower (by $\sim 19\%$, from 200 to 550 Å), the net result is a lower sheet carrier concentration and a higher value of the sheet resistance. We propose that this is due to the formation of As_nV complexes in SIMOX. The FA samples show a more pronounced effect due to the longer annealing time, which allows the formation of a larger number of these complexes. For longer annealing times the As_nV complex concentration increases as well as the As fraction in them, which means increasing n .¹⁰ As mentioned previously,¹¹ As atoms are electrically inactive when bound to a vacancy. This dopant deactivation process is most significant after the implantation damage has been removed by annealing and when the dopants start to form complexes with vacancies and clusters.^{10,11}

Another interesting feature is the lower damage level in the SIMOX samples after RTA compared to bulk Si, as can be seen in the RBS channeled spectrum of the As peak in Fig. 2(a). The SIMOX channeled spectrum yield is very low, which is indicative of good As substitutionality in the Si lattice of the SOI layer. In the bulk Si the yield is also low, but higher than in SIMOX, showing more defects in the bulk Si samples. These defects consist of As atoms displaced from Si lattice positions, increasing the backscattered particle yield in channeling. We suggest that the As atoms in the SIMOX samples are more easily incorporated into the lattice in the first moments of annealing due to the presence of vacancies, but after longer annealing times, as we see for the FA samples of Fig. 2(b), the spectra become similar. This

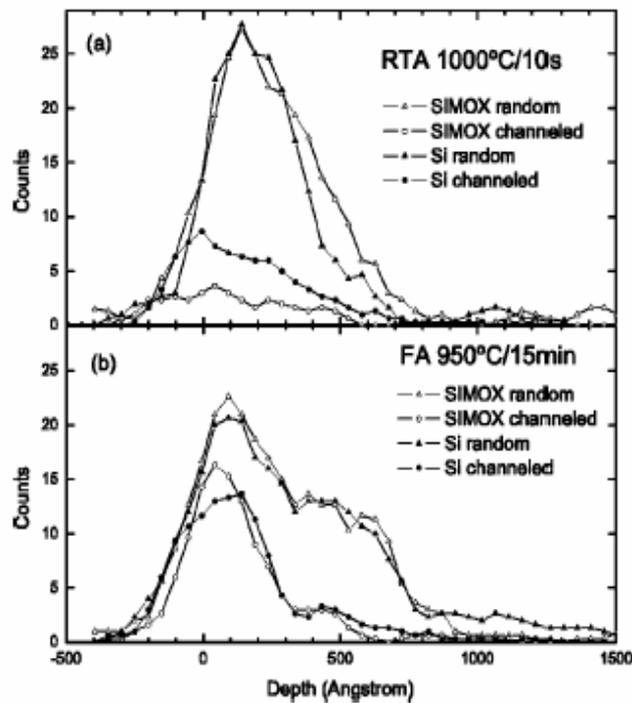


FIG. 2. RBS profiles of the As peak in random and channeled directions in SIMOX and bulk Si. Dopant distributions are shown after RTA (a) and FA (b).

shows that the lattice reconstruction process is similar for both SIMOX and bulk Si, i.e., the vacancies should not play an important role for longer times or higher temperatures. The higher yields of both channeled FA samples compared to the RTA ones will be discussed below.

The electrical activation of RTA samples (see Table I) was very similar in both substrates, with the SIMOX values being slightly superior. It might be caused by the better arrangement of dopants in the Si lattice, as shown in Fig. 2(a). As shown earlier,¹⁶ in the first stage of annealing the activation is dominated by ion implantation damage recovery. When the damage is completely annealed out, the dopants reach the maximum electrical activation. If the annealing is continued longer, deactivation processes begin to dominate. As_nV complexes and clusters start to form.¹⁰ The As atoms involved in those defects will no longer be electrically active, explaining the lower activation measured in the FA SIMOX samples compared to the FA bulk Si samples. The difference in the activation results between the two substrates is attributed to the presence of excess vacancies in SIMOX.

The MEIS spectra presented in Fig. 3 indicate that there is a significant reordering of the initially damaged Si layers. The Si peak for the as-implanted sample (not shown here) reaches the height, characteristic of random ion incidence. It extends to a depth of >25 nm implying formation of an amorphous Si layer. Comparison of surface Si peaks for samples after RTA [Fig. 3(a)] and FA [Fig. 3(b)] indicates that the damage level in the Si crystal lattice is higher in the bulk Si samples. The RTA treated bulk Si sample exhibits two additional peaks besides the surface peak. One corresponds to a defect layer located at a depth of about 7 nm (at 86 keV), that is, formed by interstitial Si atoms trapped during the annealing¹⁷ and the third peak corresponds to Si at-

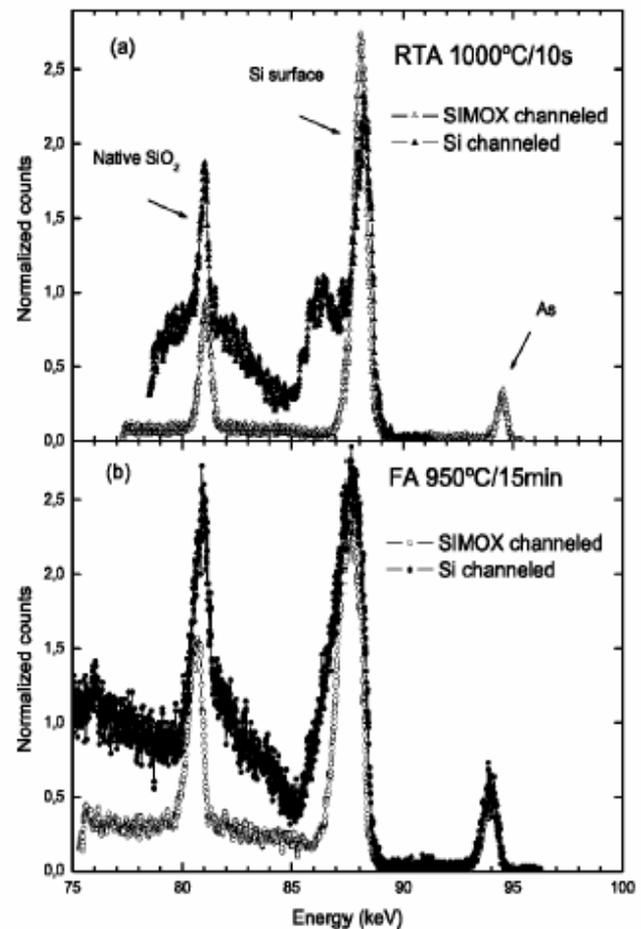


FIG. 3. MEIS spectra of 20 keV As⁺ ions implanted into bulk Si (solid symbols) and SIMOX (open symbols) to a dose of $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ and followed by (a) RTA and (b) FA treatments. Channeled spectra are shown as measured at a scattering angle of 125°.

oms involved in defects at the implantation projected range, at a depth of about 29 nm (at 81 keV). Neither of these two peaks are observed in the RTA SIMOX sample. This sample has the lowest yield in the Si subsurface region, corresponding to the best lattice reordering, being practically that of an undamaged sample after the annealing. The absence of the second peak in the RTA SIMOX sample confirms that the vacancies play an important role in annihilating the interstitials generated during ion implantation and annealing. In neither of the FA samples is the distinct second peak visible; however the interstitials have diffused in the FA bulk Si samples, resulting in a wider Si surface peak, due to the larger depth distribution that occurs during the long annealing time. In the FA SIMOX samples the vacancies are responsible for decreasing the accumulation of interstitials. The same effect is observed in the RTA SIMOX samples. In addition, similar As peaks are observed for both FA samples, indicating the same level of displaced dopant atoms accumulating in the near surface region. The As surface peak is slightly lower in the RTA SIMOX sample showing better substitutionality of dopants in the Si lattice.

Figure 4 presents RBS channeling minimum yield angular scans in the (100) direction for unimplanted, RTA and FA annealed bulk Si samples. For brevity only the spectrum for 0.4 MeV beam energy is shown. One can see different full width at half maximum (FWHMs) of the channel width, de-

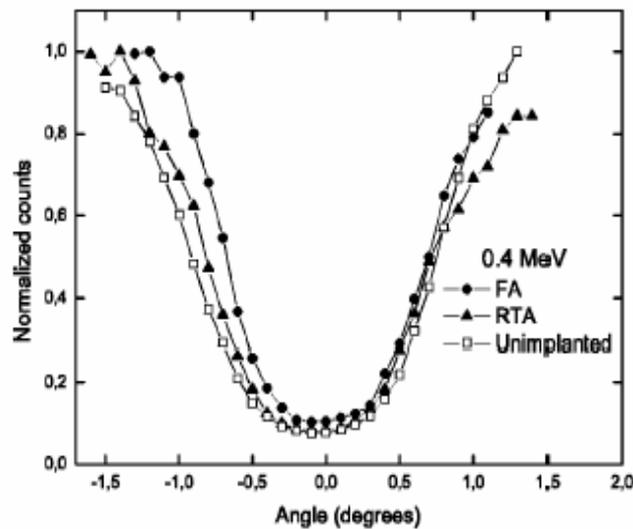


FIG. 4. RBS channeling minimum yield angular scans in the (100) direction for unimplanted, RTA and FA annealed Si samples.

pending on which thermal process the sample experienced. Figure 4 shows also that the RTA (100) channel scan is closer to the unimplanted original Si sample, due to a better lattice reconstruction, compared to the FA. The narrowest channel is found in the FA samples, confirming that the average displacement of the Si atoms towards the center of the channel is the largest in this case. The calculated As-Si bond lengths are typically 2% larger than Si-Si bonds; the formation of As clusters may cause this lattice distortion.¹⁴ It is important to note that the crystal channels are not blocked in any of the annealed samples, i.e., the dopants are substitutional, only their average channel width is different for different annealing conditions.

IV. CONCLUSIONS

We have performed As ion implantation in two different substrates, SIMOX and bulk Si. After RTA annealing, the SIMOX samples showed superior performance over the bulk Si ones: better dopant substitutionality, higher dopant concentration and activation, and lower sheet resistance. After FA annealing, the SIMOX and bulk Si samples presented similar dopant substitutionality. However, the SIMOX samples showed a higher dopant concentration and lower sheet resistance, even though the dopant activation was

lower than in bulk Si. The differences in dopant profile and electrical activation were attributed to the presence of vacancies in the SOI film and their interaction with the As atoms. Also, RTA annealing is shown to be superior compared to FA from the viewpoint of lattice reconstruction. We attribute this to the formation of As clusters in FA samples due to the longer annealing time. The existence of a vacancy rich layer in the SIMOX samples significantly improves damage recovery and dopant arrangement in the Si crystal lattice during thermal treatment.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), by the US National Science Foundation under Grant No. DMR- DMR 0218406, by the Semiconductor Research Corporation, and by Sematech International.

- ¹S. Cristoloveanu and S. S. Li, *Electrical Characterization of SOI Materials and Devices* (Kluwer Academic, Boston, 1995).
- ²J. P. Colinge, *SOI Technology: Materials to VLSI* (Kluwer Academic, Boston, 1997).
- ³E. C. Jones and E. Ishida, *Mater. Sci. Eng., R.* 24, 1 (1998).
- ⁴T. O. Sedgwick, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 37/38, 760 (1989).
- ⁵S. Moffatt, P. L. F. Hemment, S. Whelan, and D. G. Armour, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 3, 291 (2000).
- ⁶A. C. Kruseman, H. Schut, A. van Veen, and M. Fujinami, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 148, 294 (1999).
- ⁷A. Uedono, Z. Q. Chen, A. Ogura, R. Suzuki, T. Ohdaira, and T. Mikado, *J. Appl. Phys.* 91, 6488 (2002).
- ⁸Z. Q. Chen, A. Uedono, A. Ogura, H. Ono, R. Suzuki, T. Ohdaira, and T. Mikado, *Appl. Surf. Sci.* 194, 112 (2002).
- ⁹S. L. Ellingboe and M. C. Ridgway, *Mater. Sci. Eng., B* 29, 29 (1995).
- ¹⁰J. Xie and S. P. Chen, *Phys. Rev. Lett.* 83, 1795 (1999).
- ¹¹H. Kobayashi, I. Nomachi, S. Kusanagi, and F. Nishiyama, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 190, 547 (2002).
- ¹²S. Whelan, V. Privitera, G. Mannino, M. Italia, C. Bongiorno, A. La Manna, and E. Napolitani, *J. Appl. Phys.* 90, 3873 (2001).
- ¹³V. Krishnamoorthy, K. Moller, K. S. Jones, D. Venables, J. Jackson, and L. Rubin, *J. Appl. Phys.* 84, 5997 (1998).
- ¹⁴J. Xie and S. P. Chen, *J. Appl. Phys.* 87, 4160 (2000).
- ¹⁵E. Guerrero, H. Potzl, R. Tielert, M. Grasserbauer, and G. Stingeder, *J. Electrochem. Soc.* 129, 1826 (1982).
- ¹⁶S. Solmi, M. Attari, and D. Nobili, *Appl. Phys. Lett.* 80, 4774 (2002).
- ¹⁷J. P. de Souza, P. F. P. Fichtner, and D. K. Sadana, in *Rapid Thermal and Integrated Processing III*, edited by J. J. Wortman, J. C. Gelpey, M. L. Green, S. R. J. Brueck, and F. Roozeleoom, MRS Symposia Proceedings, No. 342 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1994).