

Oxidação

EEL6760 - Processamento de Materiais Eletrônicos

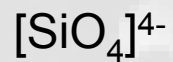
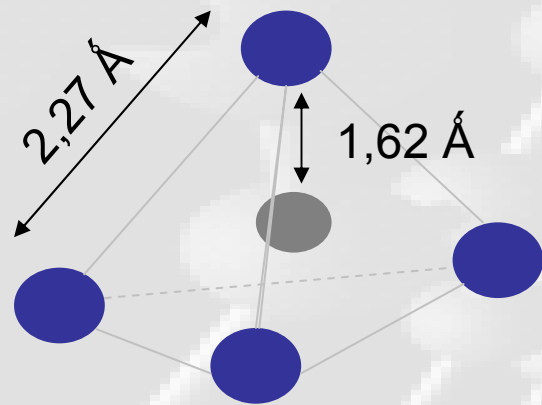
Prof. Carlo Requião da Cunha, Ph.D.

EEL/CTC/UFSC



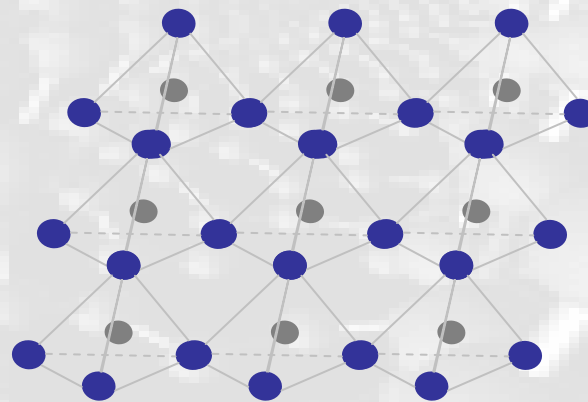
GRUDE
Grupo de Dispositivos Eletrônicos

1. Sílica



Constante dielétrica: 3.9
Resistividade DC: 10^{16} $\Omega\text{-cm}$
Gap de energia: $\sim 9\text{eV}$
Ponto de fusão: 1700 $^{\circ}\text{C}$
Absorção de IR: 9.3 mm

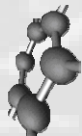
Quartzo



Sílica fundida

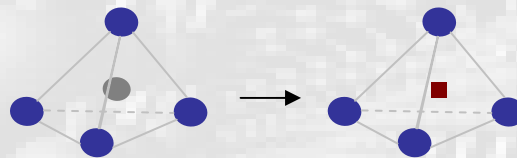


Devitrificação a ~ 1000 $^{\circ}\text{C}$

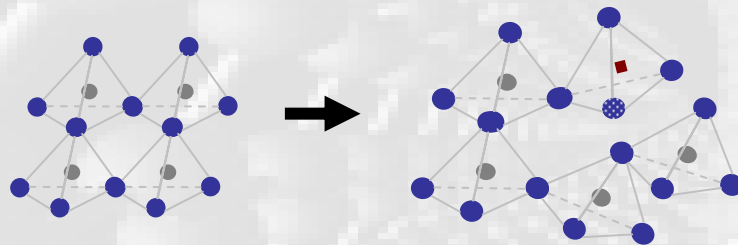


2. Impurezas Substitucionais

(Formadores de rede)

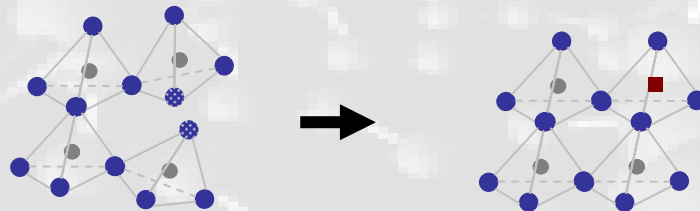


B_2O_3 : B^{3+} deficiência de um elétron = eliminação de uma ligação de oxigênio

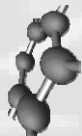


Piora a rede

P_2O_5 : P^{5+} excesso de um elétron = criação de uma ligação de oxigênio

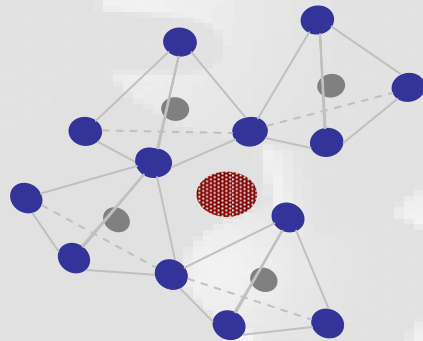


Melhora a rede



3. Impurezas Intersticiais

(Modificadores de rede)



Na, K

Pb, Ba

Troca um oxigênio de ligação por dois sem ligação!

Baixa ponto de fusão, piora a rede.

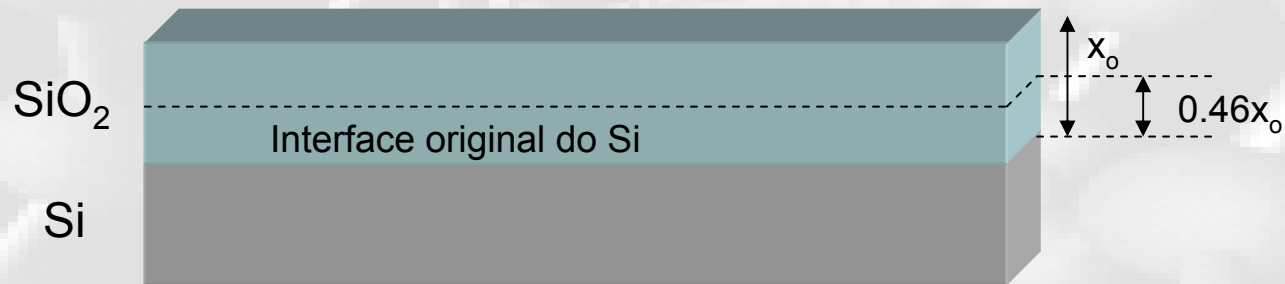
Hidroxila



Aumenta campo elétrico de ruptura, mas baixa confiabilidade.



4. Modelo



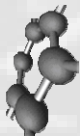
Pesos moleculares [g/mol]:

Si: 28

O: 16

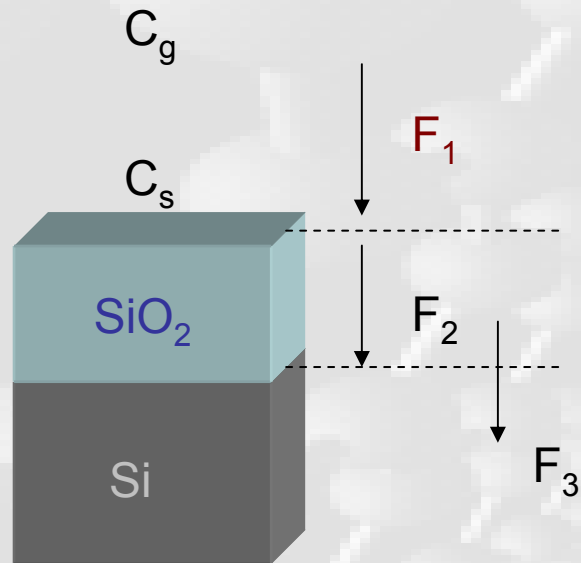
SiO₂: 60

28/60 ~ 46%



5. Deal-Grove (1965)

(Modelo linear-parabólico)



$$F_1 = h_g(C_g - C_s)$$

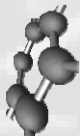
$$C_g = P_g/nRT, C_s = P_s/nRT$$

Lei de Henry: Concentração de espécies dissolvidas em um sólido é proporcional a pressão parcial da espécie na fase gasosa na superfície sólida.

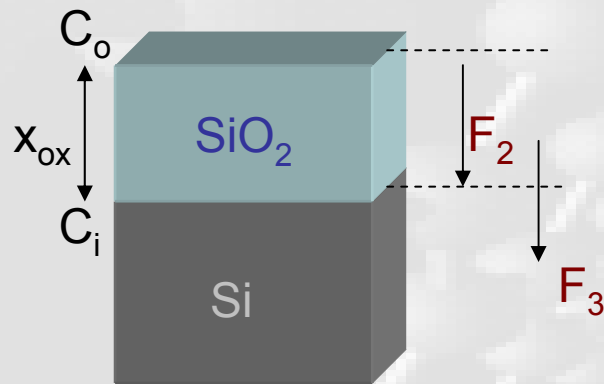
$$P_g = C^*/H, P_s = C_o/H$$

(equilíbrio no óxido)

$$F_1 = h(C^* - C_o); \quad h = h_g/HnRT$$



Deal-Grove



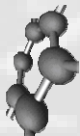
$$F_1 = h(C^* - C_o)$$

$$F_2 = -D \cdot dC/dx_{ox} = -D(C_o - C_i)/x_{ox}$$

$$F_3 = k_s C_i$$

$$C_i = \frac{C^*}{1 + \frac{k_s}{h} + \frac{k_s x_{ox}}{D}}, \quad C_o = C_i \left(1 + \frac{k_s x_{ox}}{D} \right)$$

- Caso limitado por difusão: D pequeno $\therefore C_i \rightarrow 0, C_o \rightarrow C^*$
- Caso limitado por reação: D grande $\therefore C_i = C_o = C^*/(1+k_s/h)$



6. Taxa de Crescimento

$$n [\text{SiO}_2] = 2,2 \times 10^{22} \text{ molec/cm}^3$$

$$N_1[\text{O}_2] = n, N_1[\text{H}_2\text{O}] = 2n$$

$$\left. \begin{array}{l} F_3 = k_s C_i \\ C_i = C_o = C^*/(1+k_s/h) \end{array} \right\} F_3 = \frac{k_s C^*}{1 + \frac{k_s}{h} + \frac{k_s x_{ox}}{D}} = N_1 \frac{\partial x_{ox}}{\partial t}$$

$$\text{c.c.: } x_{ox}(t=0) = x_i$$

$$x_{ox}^2 + Ax_{ox} = B(t + \tau)$$

$$A = 2D(k_s^{-1} + h^{-1})$$

$$B = 2DC^*/N_1$$

$$\tau = (x_i^2 + Ax_i)/B$$

τ : tempo para
produzir x_i .

7. Crescimento Linear

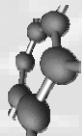
Tempos curtos: $(t + \tau) \ll A^2/4B$:

$$x_{ox} = \frac{B}{A} (t + \tau) \quad \text{Lei de crescimento linear}$$

Constante de taxa linear

$$\frac{B}{A} = \frac{k_s h}{k_s + h} \left(\frac{C^*}{N_1} \right) \xrightarrow{h \gg k_s} \frac{B}{A} = k_s \left(\frac{C^*}{N_1} \right)$$

Independente do coeficiente de difusão!

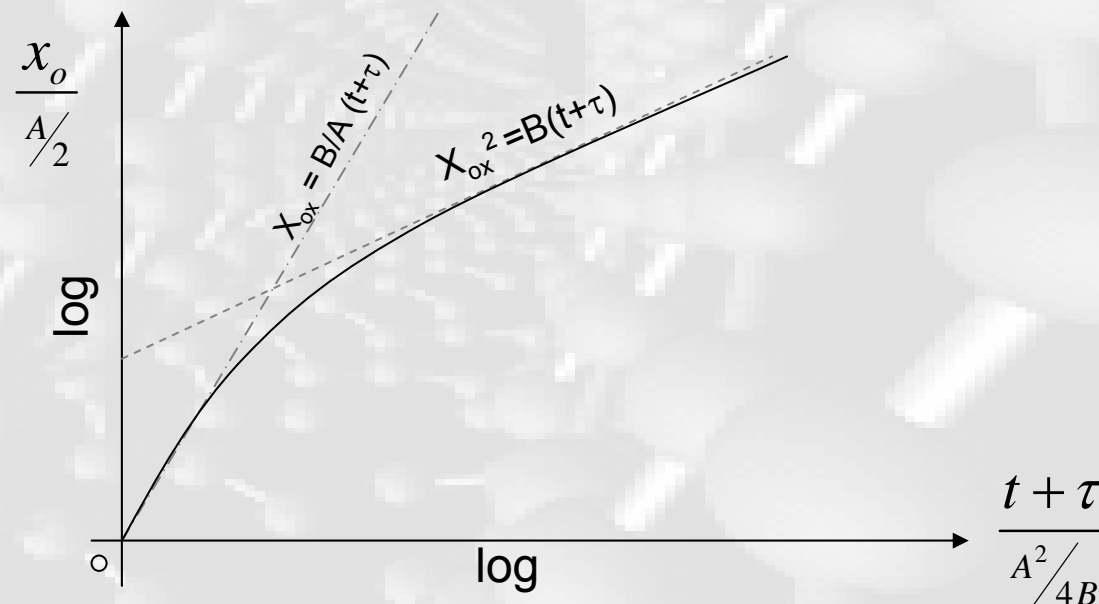


8. Crescimento Parabólico

Tempos longos: $t \gg \tau$

$$x_{ox}^2 = B t \quad \text{Lei de crescimento parabólico}$$

Constante de taxa parabólica



9. Oxidação úmida e seca

H₂O

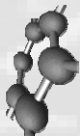
T [°C]	A [μm]	B [μm ² /hr]	B/A [μm/hr]	τ [hr]
1200	0.05	0.720	14.40	0
1100	0.11	0.510	4.64	0
1000	0.226	0.287	1.27	0
920	0.5	0.203	0.406	0

O₂

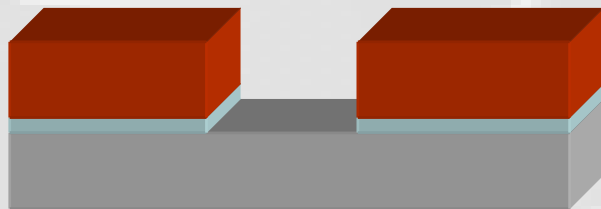
T [°C]	A [μm]	B [μm ² /hr]	B/A [μm/hr]	τ [hr]
1200	0.040	0.0450	1.1200	0.027
1100	0.090	0.0270	0.3000	0.067
1000	0.165	0.0117	0.0710	0.37
920	0.235	0.0049	0.0208	1.40
800	0.370	0.0011	0.0030	9.00
700	--	--	0.00026	81.00

10. Fatores de Influência

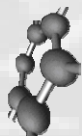
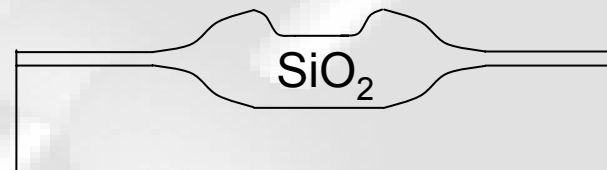
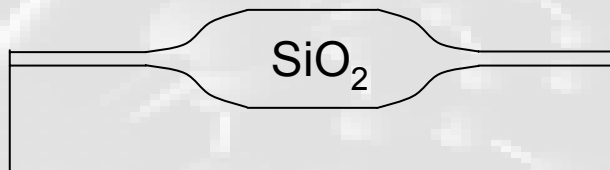
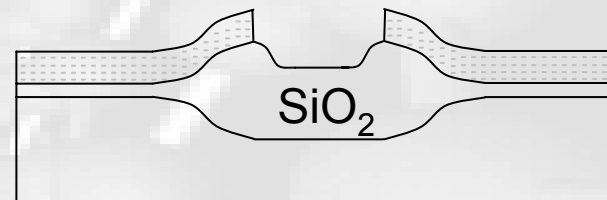
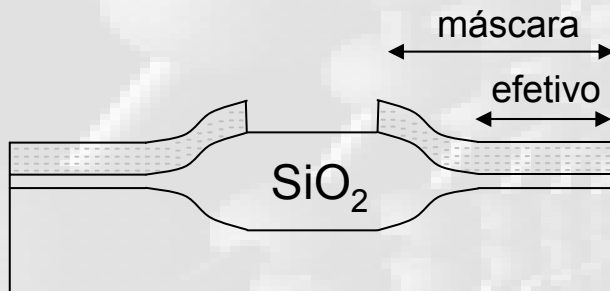
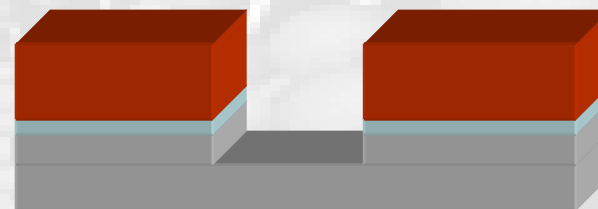
- Oxidação em pastilhas $\langle 111 \rangle$ é $\sim 1,68\times$ maior;
- Pastilhas dopadas oxidam mais fácil;
- Água acelera oxidação e cria imperfeições;
- $\text{Cl}_{(\text{gás})}$ misturado com O_2 aumenta taxa de oxidação e reduz impurezas (gettering);
- Pressão (HIPOX) aumenta a taxa de oxidação.



11. Bird's Beak

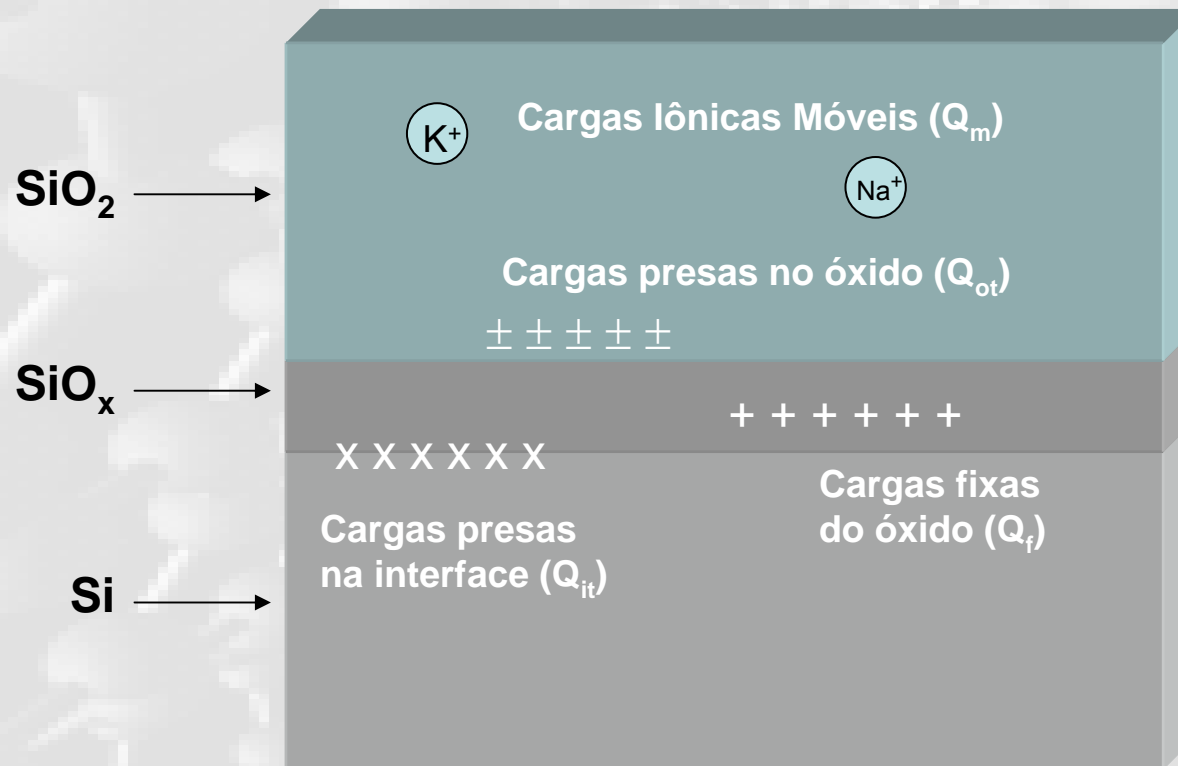


Si_3N_4
 SiO_2
 Si



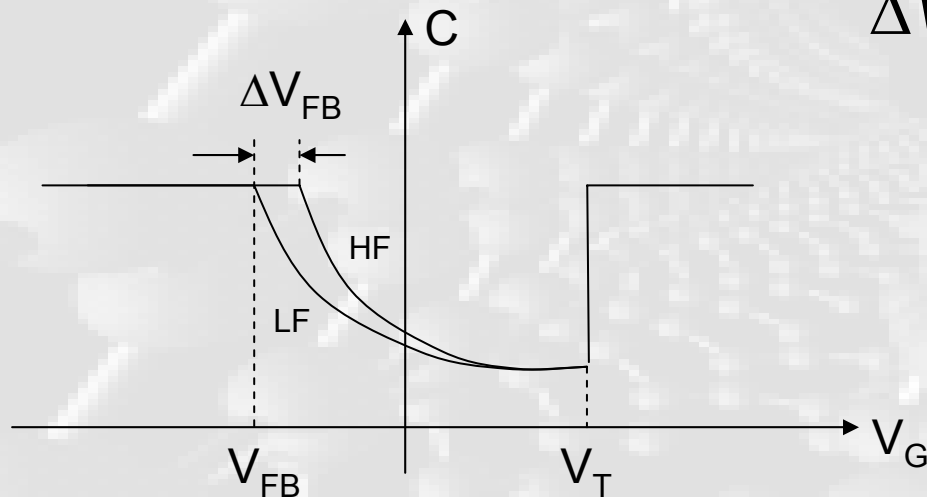
12. Interface $x\text{-SiO}_2$

$x = \text{Si}, \text{SiO}_2, \text{etc.}$



13. Cargas Fixas do Óxido

- Normalmente positiva;
- Polaridade não varia com potencial ou tempo;
- Próximo da interface Si/SiO₂;
- Normalmente Si iônico não oxidado;
- Depende da orientação do cristal, mínimo em [100].



$$\Delta V_{FB} = -\frac{Q_f}{C_{ox}} = \frac{qN_f}{C_{ox}} = \frac{qN_f t_{ox}}{\epsilon_{ox} \epsilon_o}$$

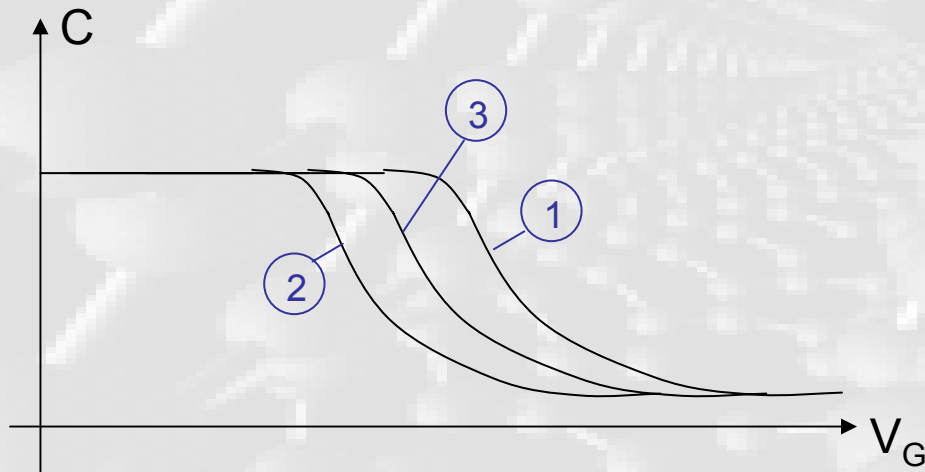
$$N_f = \frac{\epsilon_{ox} \epsilon_o \Delta V_{FB}}{q t_{ox}}$$

14. Cargas Iônicas Móveis

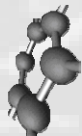
- Metais alcalinos ionizados (Na⁺, K⁺, ...);
- Alta difusividade;
- Seguro < 10¹⁰ cm⁻²;
- Elimina com oxidação com cloro;

- Amostra recém preparada;
- Aplica campo positivo 1MV/cm com aquecimento de 200-300 °C por 10-30 min;
- Volta a RT mantendo o campo;

Bias-Temperature Test (B-T)

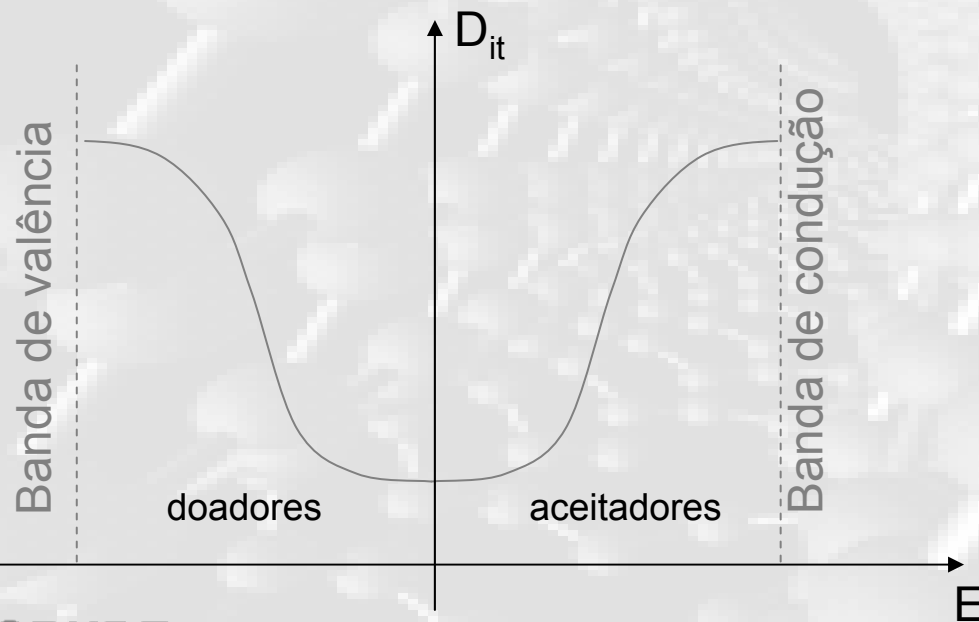


$$N_m = \frac{\epsilon_{ox} \epsilon_o \Delta V_{FB}}{q t_{ox}}$$

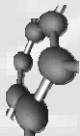


15. Cargas Presas na Interface

- Estados de interface na banda proibida;
- Densidade de armadilhas por energia D_{it} [$\text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$];
- Seguro $< 10^{10} \text{cm}^{-2}$;
- Elimina com oxidação com cloro;
- Melhora com annealing após metalização (PMA). \longrightarrow N_2 ou H_2 , 400-450 °C por 3-5 min.

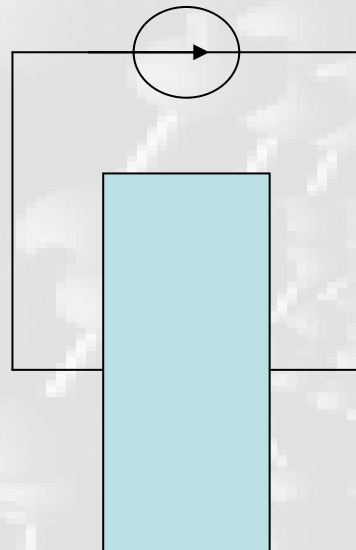


Muitas técnicas:
CV, QV, ...

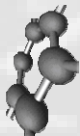


16. Cargas Presas no Óxido

- Armadilhas relacionadas a defeitos; → ➤ Ligações livres;
- Normalmente neutras e anfotéricas; ➤ Armadilhas na interface;
- POA e PMA ajudam; ➤ Alongamento de ligação Si-Si;
- Ligações livres de oxigênio;
- Ligação fraca Si-Si;
- Ligação Si-O tensionada;
- Ligações Si-H e Si-OH.



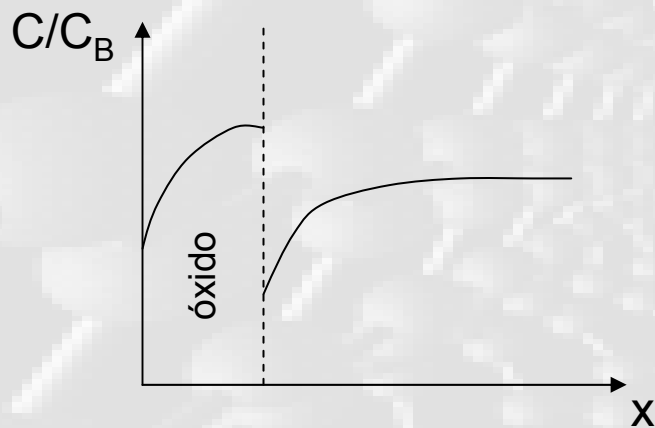
C-V



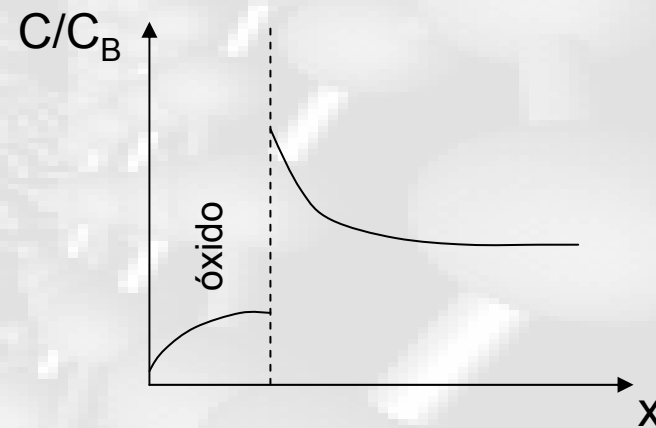
17. Redistribuição de Dopantes

1. Fator de segregação;
2. Difusividade do dopante;
3. Movimento da interface (óxido consome o dobro de impurezas).

$$m = \frac{C_{Si}}{C_{SiO_2}}$$



$m < 1$



$m > 1$

