DENISE CRIADO PEREIRA DE SOUZA

**“ESTUDO E PRODUÇÃO DE FILMES DE OXINITRETO
DE SILÍCIO (SiO_xN_y) PELA TÉCNICA DE PECVD”**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Elétrica.

SÃO PAULO

(2003)

DENISE CRIADO PEREIRA DE SOUZA

**“ESTUDO E PRODUÇÃO DE FILMES DE OXINITRETO
DE SILÍCIO (SiO_xN_y) PELA TÉCNICA DE PECVD”**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Área de Concentração:
Engenharia Elétrica

Orientadora:
Prof^a Dr.^a Inés Pereyra

SÃO PAULO

(2003)

FICHA CATALOGRÁFICA

Souza, Denise Criado Pereira de

Estudo e Produção de Filmes de Oxinitreto de Silício (SiO_xN_y) pela técnica de PECVD. São Paulo, 2003. 68 p.

Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Oxinitreto de Silício 2. Nitreto de Silício. 3.PECVD.

I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.II.t

Agradecimentos

Agradeço imensamente a Deus pela realização deste trabalho.

Gostaria de agradecer à Prof^a. Dr^a. Inés Pereyra, pelo incentivo, paciência e orientação.

Ao Dr. Marco Alayo Chávez e Dr. Wanderlã Scopel pelas grandes ajudas e também paciência durante o trabalho.

Aos amigos Kátia F. Albertin e Michel O. S. Dantas, entre outros que não estão aqui citados, pelo apoio nesse mestrado.

Aos colegas do grupo pela ajuda na obtenção das amostras, manuseio dos equipamentos e discussão dos resultados.

Aos técnicos do LME pela preparação das amostras.

Ao LSI pela utilização do elipsômetro.

Ao IFUSP pelas medidas de RBS.

Ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) de Campinas.

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento deste trabalho.

Agradeço especialmente aos meus pais, Ademir e Ezilda, às minhas irmãs Elisa e Alice e ao Jorge pelo enorme apoio e incentivo em todos os momentos.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	
Lista de Tabelas	
Tabela de Abreviaturas e Siglas	
Resumo	
<i>Abstract</i>	

Capítulo 1 -	Considerações Iniciais.....	1
1.1-	Objetivos.....	1
1.2-	Introdução.....	2
Capítulo 2 -	Parte Experimental.....	8
2.1 -	Introdução.....	8
2.2 -	A técnica de PECVD e o reator de deposição.....	8
2.3-	Técnicas de Caracterização.....	11
2.3.1-	Perfilometria.....	11
2.3.2-	Elipsometria.....	12
2.3.3-	Espectroscopia de absorção na região de infravermelho.....	14
2.3.4-	Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford (RBS).....	16
2.3.5 -	X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES).....	19
2.4 -	Metodologia.....	21
Capítulo 3 -	Resultado e Discussão.....	26
3.1-	Resultados da Primeira Série adicionando Nitrogênio (N ₂) à mistura.....	29
3.2-	Resultados da Primeira Série adicionando Amônia (NH ₃) à mistura.....	33
3.3-	Resultados da Segunda Série adicionando Nitrogênio (N ₂) à mistura.....	40
3.4-	Resultados da Segunda Série adicionando Amônia (NH ₃) à mistura.....	44
3.5-	Resultados do Estudo da Ordem Local por Medidas de XANES ...	50

3.6 -	Discussão dos Resultados.....	55
Capítulo 4 -	Considerações Finais.....	62
4.1 -	Conclusão	62
4.2 -	Sugestões para trabalhos futuros.....	63
	Publicações decorrentes deste trabalho.....	64
	Referências.....	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Representação esquemática do reator PECVD existente no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.....	10
Figura 2.2 -	Diagrama esquemático do elipsômetro utilizando no trabalho.....	13
Figura 2.3 -	Figura esquemática de um espectrômetro de infravermelho.....	15
Figura 2.4 -	(a) Espectro de energia ideal desprezando a flutuação da energia e a resolução do sistema. (b) Espectro modificado considerando a flutuação de energia em função das interações dos elétrons e núcleos dos átomos e a resolução do sistema.....	18
Figura 2.5 -	Esquema da transmissão e o espectro de absorção de raio-X (μ) em função da energia (E) para um borda de absorção de um átomo.....	20
Figura 2.6 -	Concentração atômica de silício, oxigênio e nitrogênio obtido em trabalhos anteriores no grupo em função da relação entre os gases precursores.....	22
Figura 2.7 -	Índice de refração obtido em trabalhos anteriores no grupo em função da concentração atômica de N.....	22
Figura 3.1.1 -	Concentração atômica de silício, oxigênio e nitrogênio em função dos fluxos de N_2 em amostras com alta taxa de deposição.....	30
Figura 3.1.2 -	Espectros de FTIR com filmes depositados com baixo fluxo de SiH_4 utilizando o gás nitrogênio.....	31
Figura 3.1.3 -	índice de refração em função do fluxo gasoso de N_2 obtidos pelo elipsometro.....	32
Figura 3.1.4 -	índice de refração em função da concentração de nitrogênio nas amostras de baixa taxa de deposição utilizando o gás N_2	33
Figura 3.2.1 -	Concentração atômica de silício, oxigênio e nitrogênio em função dos fluxos de NH_3 em amostras com baixa taxa de deposição.....	35

Figura 3.2.2 - Espectros de FTIR com filmes depositados com baixo fluxo de SiH_4 utilizando o gás amônia.....	37
Figura 3.2.3 - índice de refração em função dos fluxos gasosos de NH_3 obtidos pelo elipsômetro.....	38
Figura 3.2.4 - índice de refração em função da concentração de nitrogênio nas amostras de baixa taxa de deposição utilizando o gás NH_3	39
Figura 3.3.1 - Concentração atômica de silício, oxigênio e nitrogênio em função dos fluxos de N_2 em amostras com alta taxa de deposição.....	40
Figura 3.3.2 - Espectros de FTIR com filmes depositados com alto fluxo de SiH_4 utilizando o gás nitrogênio.....	42
Figura 3.3.3 - Comportamento do índice de refração para filmes crescidos com diferentes fluxos gasosos de N_2 . A curva do índice de refração foi obtida para filmes de espessura de $1000 \text{ \AA}$	43
Figura 3.3.4 - Variação do índice de refração com a concentração de nitrogênio.....	44
Figura 3.4.1 - Concentração atômica de silício, oxigênio e nitrogênio em função dos fluxos de NH_3 em amostras com alta taxa de deposição.....	45
Figura 3.4.2 - Espectros de FTIR com filmes depositados com alto fluxo de SiH_4 utilizando o gás amônia.....	46
Figura 3.4.3 - comportamento do índice de refração para filmes com diferentes fluxos gasosos de NH_3 . A curva do índice de refração foi obtida para filmes de espessura de $1000 \text{ \AA}$	48
Figura 3.4.4 - índice de refração em função da concentração de nitrogênio nas amostras de alta taxa de deposição utilizando o gás NH_3	49
Figura 3.5.1 - Espectros de XANES na bordas de absorção de silício as cinco amostras.....	51
Figura 3.5.2- Espectros de XANES na borda de absorção do oxigênio para as amostras crescidas com baixa taxa de deposição.....	52
Figura 3.5.3- Espectros de XANES na borda de absorção do oxigênio para as amostras crescidas com alta taxa de deposição.....	52

Figura 3.5.4-	Espectros XANES na borda de absorção do nitrogênio para as amostras crescidas com baixa taxa de deposição.....	53
Figura 3.5.5-	Espectros XANES na borda de absorção do nitrogênio para as amostras crescidas com alta taxa de deposição.....	54
Figura 3.6.1-	concentração atômica de N em função do fluxo de N ₂ ou NH ₃ para a) amostras de baixo fluxo de silano e b) amostras de alto fluxo de silano.....	55
Figura 3.6.2-	índice de refração pela concentração de N (% at.) para as amostras da primeira e segunda série e de trabalhos anteriores.....	59
Figura 3.6.3-	Espectro de XANES na borda de absorção do oxigênio para todas as amostras analisadas.....	60
Figura 3.6.4-	Espectro de XANES na borda de absorção do nitrogênio para todas as amostras analisadas.....	61

SUMÁRIO DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Condições de deposição para as amostras da Primeira série: Fluxo de N_2 ou $NH_3 + N_2O = 39$ com silano fixo em 3 sccm e da Segunda série: Fluxo gasoso de $N_2 + N_2O = 75$ com silano = 15 sccm.....	25
Tabela 3.1 -	Espessuras e taxas de deposição correspondentes a Primeira série: Fluxo de N_2 ou $NH_3 + N_2O = 39$ com silano fixo em 3 sccm e Segunda série: Fluxo gasoso de $NH_3 + N_2O = 75$ com silano = 15 sccm.....	27
Tabela 3.2 -	Comparação das concentrações obtidas para os diferentes gases....	35
Tabela 3.3 -	Comparação das concentrações obtidas para os diferentes gases....	46
Tabela 3.4 -	Amostras que foram caracterizadas por XANES nas diferentes bordas de absorção.....	50
Tabela 3.5 -	Comparação das concentrações obtidas para os diferentes gases....	59

Tabela de Abreviaturas e Siglas

ALD	Atomic Layer Deposition
Ar	Argônio
a-Si:H	silício amorfo hidrogenado
Ci's	Circuitos integrados
CVD	chemical vapor deposition
Ep/Es	Luz elipticamente polarizada no plano e normal ao plano
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectrometry
GaAs	Arseneto de gálio
GNMD	Grupo Novos Materiais e Dispositivos
H	Hidrogênio
He	Hélio
H ₂ O	Água
InP	Fosfeto de índio
JVD	Jet Vapor Deposition
k	Permissividade dielétrica
K	Fator cinemático
La ₂ O ₃	Óxido de Lântanio
LiNbO ₃	Niobato de lítio
Locos	Oxidação Local do Silício
LPCVD	low-pressure chemical vapour deposition
MeV	Mega elétron voltz
MOS	Metal-Óxido-Semicondutor
MOSFETs	Transistor de Efeito de Campo
N	Nitrogênio

N ₂	Gás nitrogênio
N ₂ O	Gás óxido nitroso
NH ₃	Gás Amônia
O ₂	Gás Oxigênio
PECVD	Plasma Enhanced Vapor Deposition
RBS	Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford
r.f.	rádio frequência
RPECVD	Remote Plasma Enhanced Vapor Deposition
Rp/Rs	Luz refletida no plano e normal ao plano
RTO	Rapid Thermal Oxidation
RTN	Rapid Thermal Nitridation
Si	Silício
SiH ₄	Gás silano
SiO ₂	Óxido de silício
Si ₃ N ₄	Nitreto de silício
SiO _x N _y	Oxinitreto de silício
TFTs	Thin Films Transistors
TiO ₂	Óxido de Titânio
UDAC	Ultra Dense Amorphous Carbon
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
Γ	Diferencial de Seção de Choque

Resumo

Neste trabalho apresentamos os resultados da deposição e caracterização de filmes de oxinitreto de silício (SiO_xN_y) pela técnica de deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD) à baixas temperaturas (320°C). O objetivo deste trabalho é obter filmes de ligas amorfas de silício, oxigênio e nitrogênio com composição química ajustável de forma contínua desde a do SiO_2 até a do Si_3N_4 visando sua aplicação em dispositivos ópticos e eletrônicos. Os filmes foram crescidos a partir de duas misturas gasosas (silano, óxido nitroso e nitrogênio) e (silano, óxido nitroso e amônia) e a relação entre os fluxos dos gases foi variada de forma a obter as composições químicas desejadas na fase sólida. Foi procurado também obter filmes com alta e baixa taxa de deposição, para as diferentes aplicações. Os filmes foram caracterizados através da técnica de espectroscopia por retroespalhamento Rutherford (RBS) para a obtenção da composição química, espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) para a determinação das ligações químicas, elipsometria para a determinação de propriedades ópticas como índice de refração e a técnica de X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) para o estudo de estrutura de ordem local e média em torno de uma determinada espécie atômica.

Os resultados demonstraram que com as duas misturas gasosas é possível variar a composição dos filmes de forma contínua permitindo assim um controle preciso das concentrações atômicas e, portanto, um bom controle do índice de refração. Os filmes não apresentaram incorporação significativa de ligações Si-H, tornando-os bons candidatos para as aplicações em dispositivos optoeletrônicos. A incorporação de nitrogênio foi mais eficiente para as amostras crescidas com NH_3 em comparação às crescidas com N_2 . As amostras de baixa taxa de deposição apresentaram densidades semelhantes, podendo ser utilizada qualquer uma das misturas gasosas na produção dos filmes. Para a obtenção de filmes espessos, as amostras crescidas com nitrogênio apresentaram melhores características quanto a densidade em comparação às crescidas com amônia.

ABSTRACT

In this work, we present results on the deposition and characterization of silicon oxynitride films (SiO_xN_y) deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) at low temperatures (320°C). Our goal is to obtain silicon, oxygen and nitrogen amorphous alloys with tunable chemical composition from silicon dioxide to stoichiometric silicon nitride, for optical and electronic applications. The films were grown from two different gaseous mixtures: (silane, nitrous oxide and nitrogen) and (silane, nitrous oxide and ammonia). The flow ratio among these precursor gases was varied in order to obtain the desired chemical composition in the solid phase. We also sought to obtain films with high and low deposition rate, for the different applications. The films were characterized by Rutherford Backscattering spectroscopy (RBS) to obtain the chemical composition, by Fourier Transform Infrared (FTIR) to determine the chemical bonds, by ellipsometry to determine the optical properties such as refractive index and by the X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) to study the local and medium order structure.

The results demonstrated that with the two gaseous mixtures is possible to obtain films with chemical composition varying in a continuous way, thus allowing a precise control of the atomic concentration and, therefore, of the refractive index. The films do not show significant incorporation of Si-H bonds, making them good candidates for optoelectronic devices applications. The nitrogen incorporation was more efficient in samples grown with NH_3 in comparison with those grown with N_2 . The samples deposited with a low deposition rate presented similar density, so any one of these gaseous mixtures can be utilized for film production. To obtain thick films nitrogen precursor mixtures lead to better material properties than ammonia mixtures.

Capítulo 1 – Considerações Iniciais

1.1- *Objetivos*

O objetivo deste trabalho é produzir ligas amorfas de SiO_xN_y por PECVD com diferente concentração química e correlacionar suas propriedades com as condições de deposição. A proposta é dar continuidade a trabalhos prévios desenvolvidos no grupo que demonstraram a viabilidade de controlar a composição química e as propriedades estruturais e ópticas de filmes finos deste material, produzidos por PECVD a partir de misturas gasosas de N_2O e SiH_4 . Em trabalhos anteriores do grupo foi estudado somente o extremo de pequenas concentrações de nitrogênio ($\text{N} = 19\%$ e $\text{O} = 44\%$), onde as propriedades do material resultaram próximas às do SiO_2 . Com essa mistura gasosa não foi possível atingir maiores concentrações de nitrogênio sem ocorrer grande incorporação de silício no filme. No extremo de altas concentrações de nitrogênio e baixa incorporação de oxigênio, espera-se que os materiais tenham propriedades próximas às do Si_3N_4 . Para isso, será estudado o efeito de incluir outros gases na mistura gasosa analisando a correlação entre as relações dos fluxos dos gases e as propriedades físicas do material.

1.2- Introdução

Uma das primeiras observações da formação do oxinitreto de silício (SiO_xN_y)^[1] ocorreu durante o processamento de substratos de silício com a técnica de oxidação local conhecida como LOCOS onde foi detectada sua característica de resistência à oxidação. Posteriormente esse material foi utilizado em dispositivos TFTs (Thin Film Transistors) por apresentar menor tensão mecânica e menor densidade de cargas armadilhadas na interface em comparação com o Si_3N_4 ^[2,3]. Os TFTs baseados em a-SiH já utilizavam o Si_3N_4 em lugar do SiO_2 como isolante de porta devido à menor densidade de estados de interface com a-Si:H^[4] que este material apresenta. Em microeletrônica, o isolante por excelência é o dióxido de silício devido ao fato de ser natural do silício, ser um ótimo dielétrico, uma eficiente barreira de difusão de impurezas e apresentar ótimas características de interface^[5] originando o desenvolvimento da tecnologia planar e o rápido aumento da escala de integração. A técnica tradicional de obtenção do SiO_2 é a oxidação térmica do Si usando espécies oxidantes como O_2 ou H_2O a temperaturas na faixa de 750-1100°C^[5]. Porém com o contínuo aumento do número de componentes por chip, as dimensões dos dispositivos tem diminuído, passando de valores da ordem de centenas de nanômetros (nm) a valores menores que 2 nm em 40 anos. Como consequência desta “miniaturização” a espessura do óxido de porta dos dispositivos MOS deve atingir nos próximos anos espessuras de 1nm ou menores conforme a conhecida Lei de Moore^[5]. Essa diminuição no tamanho dos dispositivos tem exigido outras formas de obtenção do SiO_2 , já que a alta temperatura envolvida no crescimento tradicional causa um problema de difícil controle que é a difusão lateral, tunelamento^[5] e stress mecânico. Assim, esses problemas relacionados com a espessura muito fina do SiO_2 motivaram a procura de outros materiais com maior constante dielétrica, de modo a permitir a utilização de espessuras maiores para o isolante de porta^[6] como, por exemplo, TiO_2 ($k=80$) e La_2O_3 ($k=30$)^[7]. O oxinitreto de silício (SiO_xN_y), embora tenha uma constante dielétrica (k) muito menor que os materiais citados anteriormente, na faixa de 3,9 a 7 dependendo da concentração de nitrogênio e oxigênio no filme, possui a vantagem de ser obtido utilizando os

mesmos gases precursores utilizados para obter o SiO_2 por PECVD e ser compatível com os processos de fabricação^[8] de CI's. Além disso, o SiO_xN_y funciona como uma barreira eficiente para a difusão de Boro^[5] e há indícios de que o nitrogênio atua como passivador de estados de interface^[9], estas últimas são propriedades importantes quando se trabalha com transistores com porta de Si-poli e camada isolante muito fina.

A variação da composição química nos filmes de SiO_xN_y produz mudanças nas suas propriedades elétricas, mecânicas e ópticas, o que o faz um candidato interessante para aplicações em muitas áreas da tecnologia como, por exemplo, filtros de índice de refração variável para aplicações ópticas^[10], membranas e guias de ondas^[11]. Na última década a tecnologia de microestruturas progrediu de forma extremamente rápida, favorecendo o desenvolvimento de uma grande variedade de aplicações para sensores, atuadores e comunicações^[12], devido ao fato das microestruturas sofrerem facilmente variações com o meio circundante que podem ser convertidas em uma mudança na intensidade óptica, na tensão ou no deslocamento servindo assim como base para a detecção. Geralmente essas mudanças nas características físicas são detectadas em estruturas como cantilevers, micropontes ou diafragmas, microestruturas estas que podem ser utilizadas também em dispositivos ópticos, desde que o material tenha um índice de refração satisfatório e outras propriedades ópticas adequadas para que não ocorra perda de luz no material.

É conhecido que o silício possui limitações em aplicações ópticas por ser um material de banda indireta, portanto possui baixo coeficiente de absorção e baixa probabilidade de emissão. Assim, a optoeletrônica tem se desenvolvido utilizando semicondutores de gap direto do grupo III - V, GaAs e InP^[13]. Porém a integração desses dispositivos com circuitos baseados em silício é um processo difícil, causando encarecimento do chip. Por esses motivos o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos baseados em materiais compatíveis com o silício tem recebido crescente atenção como exemplo podemos citar o silício poroso e aglomerados de silício em materiais isolantes. Outro elemento de grande importância para o desenvolvimento da optoeletrônica integrada é a guia de onda baseada em ligas de silício. Controlando a concentração de nitrogênio nos filmes de SiO_xN_y , pode-se

obter um índice de refração que varia na faixa de 1,45 (SiO_2) a ~ 2 (Si_3N_4)^[5,10], o que torna este material um ótimo candidato para o desenvolvimento de guias de onda, as quais requerem um controle muito fino e apurado do índice de refração. O SiO_xN_y apresenta a vantagem de ser facilmente depositado sobre lâminas de Si permitindo integrar dispositivos ópticos e elétricos na mesma lâmina. O SiO_xN_y também apresenta vantagens como baixa tensão mecânica^[14], altas taxas de crescimento, alta resistência à corrosão química^[15], sendo todas essas características muito importantes para a fabricação de microestruturas.

O SiO_xN_y pode ser obtido por diversas técnicas como, por exemplo, oxinitretação, nitretação e técnicas de deposição química. A técnica de oxinitretação térmica rápida conhecida por RTO (Rapid Thermal Oxidation), expõe a lâmina de silício a altas temperaturas (750 – 1100°C) em ambientes contendo nitrogênio e oxigênio, obtendo-se assim um filme de SiO_2 com uma pequena incorporação de nitrogênio. Nesse processo, a lâmina pode estar previamente oxidada ou não porque os processos de oxidação e nitretação podem ocorrer simultaneamente. Já a técnica de nitretação parte de uma lâmina oxidada e utiliza gases como NH_3 e N_2 em altas temperaturas obtendo incorporações na faixa de 10-15 at. % de nitrogênio em SiO_2 ^[5]. Os processos utilizando NH_3 resultam em maior incorporação de N em comparação com aquelas que utilizam N_2 , porém, eles introduzem alta concentração de H no óxido, o qual pode atuar como carga armadilhada em dispositivos e torna-se prejudicial em aplicações ópticas, pois causa absorção da luz. Tanto na oxinitretação quanto na nitretação as reações iniciais são superficiais e posteriormente ocorre a incorporação de N ao longo da profundidade. Devido aos diferentes gases utilizados e processos de obtenção, esses diferentes métodos produzem filmes de oxinitreto de silício com diferentes distribuições de concentrações de N em profundidade^[5]. O oxinitreto de silício também pode ser obtido com outro conjunto de técnicas, entre as quais podemos destacar as de deposição química como Chemical Vapor Deposition (CVD), Plasma Enhanced Chemical Deposition (PECVD), Jet Vapor Deposition (JVD), Atomic Layer Deposition (ALD) e deposições físicas como Low Energy Ion Implantation e Remote Plasma Nitridation resultando em maiores concentrações de nitrogênio em comparação às técnicas anteriores^[5]. Nas técnicas de deposição química os gases precursores são injetados e as reações ocorrem na fase gasosa e na

superfície do substrato formando o filme. A técnica de deposição por PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) é especialmente atrativa para aplicações em microeletrônica por se tratar de um processo a baixa temperatura ($\sim 300^\circ\text{C}$)^[16,17,18]. Este processo possibilita a deposição de diferentes materiais com boa reprodutibilidade^[19] podendo ser obtidas assim películas de SiO_xN_y com diferente composição química^[10], o que permite variar de forma controlada propriedades como o índice de refração^[20], a tensão mecânica^[21], a constante dielétrica e o “gap óptico”.

Alguns autores, como Tsu et al.^[22] (1998), reportaram a obtenção do oxinitreto de silício utilizando a técnica de RPECVD (Remote Plasma Enhanced Vapor Deposition) a partir das misturas gasosas de silano diluído em argônio, oxigênio e amônia diluídos em hélio a 400°C . A técnica de RPECVD tem a vantagem de selecionar o tipo de radical a ser formado podendo dividir a obtenção do oxinitreto de silício em 4 passos: (1) formação das espécies ativas de oxigênio ou nitrogênio diluídos em gases nobres por excitação do plasma, (2) extração das espécies quimicamente ativas da região do plasma, (3) reação das espécies ativas de oxigênio ou nitrogênio com o silano para a formação das moléculas precursoras (4) a reação de deposição química a vapor (CVD) no substrato aquecido gerando o filme depositado. Os resultados mostraram que a composição química dos filmes variava do óxido de silício até a do nitreto de silício. Os mesmos autores reportam em outro trabalho^[23] a obtenção de nitreto de silício estequiométrico livre de hidrogênio à temperatura de 350°C . Até então, para obter um filme de Si_3N_4 livre de H a partir de misturas de amônia e silano era necessário utilizar temperaturas acima de 500°C . Filmes produzidos a partir desses gases a temperaturas entre 50 a 100°C apresentam uma composição química correspondente a diimine ($\text{Si}(\text{NH})_2$). Os filmes obtidos com a diluição dos gases precursores em gases nobres resultaram em menor incorporação de H e maiores taxas de deposição. Os autores atribuem esses resultados ao gás He o qual funciona como um inibidor de reações de recombinação e/ou desexcitação envolvendo colisões entre átomos de N e moléculas de nitrogênio. Denisse et al.^[24] (1986) estudaram a obtenção de oxinitreto de silício por PECVD utilizando misturas gasosas de SiH_4 , NH_3 e N_2O à temperaturas variando entre 280 e 380°C . Eles reportaram uma variação de concentração atômica do SiO_2 ao Si_3N_4 .

Nas amostras de composição próxima ao SiO_2 houve uma pequena presença de hidrogênio em ligações N-H e nas amostras de composição próxima ao Si_3N_4 obteve a incorporação de hidrogênio de 20% em ligações Si-H e N-H. Nesse trabalho os autores concluem que a razão entre $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ é o principal parâmetro para o controle das propriedades do filme e da concentração de hidrogênio no filme. Smith et al.^[25] (1990) estudaram a obtenção de nitreto de silício por PECVD utilizando os gases precursores (SiH_4 , N_2 e NH_3), à temperatura de substrato de 450°C . Eles observaram que o processo envolvendo o gás N_2 resultou em uma menor quantidade de H no filme (11-13 at.%) em comparação ao material obtido utilizando NH_3 (24-27 at.%) e menor stress (-90 e +880 Mpa respectivamente) características muito importantes para aplicações como optoeletrônica e dispositivos MOS. Este comportamento foi observado também por Lucovsky^[9] (1999) que utilizando os gases SiH_4 e N_2 ou NH_3 em um sistema PECVD à temperatura de 300°C , observou uma menor concentração de hidrogênio nos filmes depositados com nitrogênio (~20%) em comparação ao filme utilizando o gás de amônia (~28%). Entre outras podemos também destacar as técnicas de LPCVD (low-pressure chemical vapour deposition), com misturas gasosas entre $\text{SiCl}_2\text{H}_2\text{-NH}_3\text{-N}_2\text{O}$ a $\sim 850^\circ\text{C}$ ^[11,21,26], a técnica PLD (laser ablation) sobre um alvo de Si_3N_4 em ambiente de O_2 ^[10], PECVD com mistura gasosa de SiH_4 , N_2O e NH_3 ^[20], r.f. sputtering ^[27] e RTO (Rapid Thermal Oxidation) ^[28,29]. Atualmente o oxinitreto de silício está sendo muito estudado para diferentes aplicações como, por exemplo, autores como Mondreau et al.^[11,26] (2001), Machorro et al.^[10] (2000), Gorecki (2000)^[20] e Serényi et al. (2001)^[27] estudam as características desse material para aplicações na área de optoeletrônicos. Nesses estudos reportam que o oxinitreto de silício permite uma baixa atenuação da luz, um índice de refração variando de puro dióxido de silício (1.47) ao nitreto de silício (2.3)^[10], transparência na região do visível^[10], e baixo stress mecânico, permitindo obter películas espessas. Outros autores como Szekeres et al.(2001)^[21], Stadler et al.(2001)^[28], e Poon et al. (2001)^[29], estudam a obtenção do oxinitreto de silício como uma alternativa para o SiO_2 como dielétrico de porta. Embora o SiO_2 obtido por oxidação tenha melhores características como dielétrico de porta, para espessuras menores que 5 nm este material não possui boas características elétricas^[28].

No grupo de Novos Materiais e Dispositivos (GNMD) da escola Politécnica da Universidade de São Paulo, onde está sendo realizado este trabalho, as pesquisas com dielétricos crescidos por PECVD começaram em 1992, estudando a obtenção em baixas temperaturas (entre 150 e 350 °C) de filmes de óxido de silício a partir de misturas gasosas de silano e óxido nitroso ($\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$). Após um estudo sistemático da obtenção e propriedades dessas ligas, foi atingido um elevado grau de controle sobre as propriedades dos filmes^[30], e hoje são crescidos a 320 °C, filmes estequiométricos de SiO_2 , com incorporação de nitrogênio e hidrogênio desprezível. Esse material apresenta propriedades físicas e características dielétricas muito próximas às do SiO_2 obtido por oxidação térmica de Si e poderia ser utilizado em transistores e dispositivos de filme fino. Porém, para aplicação em dispositivos MOS como dielétrico de porta substituindo o SiO_2 térmico, sua maior deficiência é a presença de uma carga efetiva total muito elevada ($\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)^[15]. Nessas pesquisas no grupo^[15,30] foi mostrado que a relação de fluxos entre o SiH_4 e o N_2O durante o crescimento dos filmes permite o controle da incorporação dos diversos elementos químicos. Desta forma podem-se obter películas de SiO_xN_y com diferente estrutura, índice de refração, tensão mecânica interna, taxa de crescimento, resistência à corrosão química, etc, com conteúdo de nitrogênio variando entre aproximadamente 0 a 19 %, com índice de refração na faixa de 1,45 e 1,62 e um stress interno que transita entre tensivo e compressivo^[15]. A baixa tensão mecânica interna permite crescer películas estáveis com até $\sim 10 \mu\text{m}$ de espessura, que foram utilizadas na fabricação de guias de onda^[15,31,32]. Porém, para o desenvolvimento de diferentes dispositivos ópticos, como filtros de comprimento de onda, diferentes tipos de guias de onda, etc, seria de grande interesse obter uma incorporação de nitrogênio maior, de modo a atingir valores de índice de refração na faixa de 1,6 a 2, e é esse justamente o objetivo deste trabalho. Assim serão mostrados aqui os resultados obtidos incorporando outros gases à mistura gasosa precursora de SiH_4 e N_2O já estudada.

Capítulo 2

Parte Experimental

2.1 - Introdução

Esse capítulo será dividido em duas seções. Na primeira será feita uma breve introdução à técnica e descritos os equipamentos que foram utilizados para deposição dos filmes estudados nesse trabalho. Na segunda serão descritas as técnicas utilizadas para a caracterização estrutural e composicional dos filmes depositados.

2.2 – A técnica de PECVD e o reator de deposição

A técnica de CVD (Chemical Vapor Deposition) consiste na deposição de filmes sólidos em um substrato a partir de gases precursores. Nesta técnica, o substrato a ser depositado é colocado no interior de um tubo ou uma câmara, onde a parede do tubo pode ser fria ou quente, e os gases precursores são injetados. A energia necessária para obter a quebra dos gases precursores é fornecida através do aquecimento do porta-substrato, sendo uma das técnicas mais importantes para a obtenção de filmes finos. A deposição pode ocorrer em baixas pressões ou ambientes. As razões para a importância desta técnica estão na versatilidade para depositar controladamente uma grande variedade de filmes de alto grau de pureza, utilizando temperaturas na faixa de 400 até 800°C para a deposição. Outra grande vantagem dessa técnica é a relativa facilidade em obter controladamente materiais com composições variadas^[19].

A principal vantagem de acrescentar o uso de plasma no processo CVD, é a possibilidade de criar espécies reativas através do plasma, podendo assim obter bons resultados de deposição e novos materiais que não são possíveis de serem obtidos com as técnicas convencionais de CVD, utilizando baixas temperaturas (<400°C).

Uma deposição por processo PECVD consiste em uma câmara onde os gases são injetados através de linhas trazidas dos cilindros onde estão armazenados. Na parte interna da câmara tem-se o porta-substrato aquecido a baixas temperaturas. Próximo ao porta-substrato tem-se duas grades paralelas acoplados a dois eletrodos onde aplica-se uma potência de radiofrequência de 13.56 MHz para a excitação dos gases. Esse sistema de duas placas paralelas e um porta-substrato consiste em uma configuração tipo triodo conforme a Figura 2.1. Esse tipo de configuração permite ao porta-substrato funcionar como um terceiro eletrodo, podendo ser polarizado positiva ou negativamente em relação ao eletrodo ativo da fonte de r.f.. Assim, os gases são injetados dentro da câmara de deposição, excitados pela radiofrequência ocorrendo então uma descarga luminosa ou plasma no interior da câmara. Os elétrons excitados fornecem energia suficiente aos gases reagentes como para a quebra das ligações das moléculas, transformando-as em espécies ativas como radicais neutros e íons. O processo de deposição dentro do plasma possui uma química muito complexa devido à grande diversidade de espécies ativas, que reagem quimicamente e podem originar ligações não desejáveis no filme depositado como, por exemplo, Si-OH, Si-H, N-H, etc. O plasma é mantido afastado da superfície da lâmina evitando assim problemas com bombardeamento de íons.

Os filmes foram depositados no reator de PECVD 2 existente no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

O reator PECVD possui uma câmara de deposição de aço inoxidável de forma cúbica de 42 cm de lado.

Dentro da câmara tem-se duas grades paralelas de 20 cm x 20 cm onde é feito o acoplamento capacitivo do sinal de radiofrequência. A fonte de rf tem uma potência máxima de 600 watts e frequência de 13,56 MHz.

O porta-substrato possui um aquecimento tipo resistivo podendo atingir uma temperatura de 600°C, a temperatura é monitorada através de um termopar tipo K em contato direto com o porta substrato. O porta-amostra utilizado para as deposições encontra-se invertido, na parte superior da câmara evitando assim deposição de particulado na superfície da lâmina durante a deposição.

Os gases são transportados desde os cilindros na sala de gases até a câmara de deposição por linhas de aço inoxidável eletropolidas de ¼” de diâmetro. O fluxo de

gás é controlado por uma válvula de abertura variável para o controle eletrônico de fluxo e outra pneumática de corte instantâneo que garante a total obstrução da passagem dos gases e necessita de ar comprimido para ser acionada em ambos reatores.

O reator possui dois sistemas de bombeamento de vácuo, um de alto vácuo para garantir menor quantidade de contaminantes na deposição e outro sistema de vácuo médio, utilizado durante o processo de deposição.

O sistema de alto vácuo do reator de PECVD conta com uma bomba turbomolecular acompanhada de uma bomba rotatória podendo o conjunto atingir uma pressão de 10^{-6} Torr na câmara. O sistema de deposição possui uma bomba rotatória de duplo estágio em série com outra do tipo “Roots”.

O controle da pressão na câmara pode ser feito manualmente por uma válvula borboleta ou eletricamente por uma válvula automática. A monitoração da pressão de alto vácuo é feita por um medidor de pressão de ionização do tipo “Bayard-Alpert (Íon Gauge)”. O controle do pré-vácuo é feito a partir de um medidor do tipo Pirani. O controle de pressão dos gases na câmara é feito a partir de um sistema capacitivo medindo pressões de 10 a 10^{-3} .

Fig. 2.1 - Representação esquemática do reator PECVD existente no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

2.3- Técnicas de Caracterização

As técnicas utilizadas para estudar as características físicas e estruturais do material depositado foram perfilometria, elipsometria, espectroscopia na região de infravermelho, espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford (RBS) e a técnica de X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES). O princípio de operação de cada uma dessas técnicas será descrito brevemente a seguir.

2.3.1- Perfilometria

O perfilômetro é um aparelho que mede a espessura de um degrau definido na amostra depositada. Esse degrau pode ser definido durante a deposição por meio de uma máscara mecânica ou posteriormente à deposição, corroendo o filme numa região. Este equipamento possui uma agulha que percorre o substrato e as variações verticais sofridas pela agulha, devidas às variações de perfil do substrato são convertidas em um sinal digitalizado que é registrado por um computador para posterior manipulação. O perfilômetro utilizado nesse trabalho para medir a espessura dos filmes depositados foi o *Alpha Step 500* da *Tencor* do Laboratório de Microeletrônica. Esse perfilômetro possui uma agulha de diamante de 12,5 μm e uma margem de erro de ± 10 nm. Para obter a resolução máxima deve-se fazer a medida em um local de pouca vibração.

2.3.2- Elipsometria

Elipsômetros^[33] são instrumentos ópticos em que medem mudanças no estado de polarização do feixe colimado de luz polarizada causada pela reflexão da superfície. Uma medida elipsométrica envolve irradiação da superfície da amostra com um feixe colimado de luz monocromática de estado de polarização controlável, em um conhecido ângulo de incidência, determinando as diferenças entre os estados do feixe incidente e refletido. Os parâmetros de medida óptica, em que caracteriza as diferenças entre os estados de polarização entre os feixes incidentes e refletidos, em combinação com o modelo físico de um filme de cobertura na superfície, permitem obter propriedades da amostra como índice de refração e espessura do filme de cobertura.

O elipsômetro possui muitas vantagens em comparação a outros métodos de medida de espessura:

- Permite a determinação do índice de refração de filmes finos de espessura desconhecida.
- Pode medir em ambientes opticamente transparentes como o ar ou líquido
- Não requer especiais condições de uso como vácuo, aquecimento ou bombardeamento de elétrons que podem alterar as propriedades da amostra.

O elipsômetro utilizado nesse trabalho possui uma fonte de luz não polarizada colimada. Essa luz passa por um polarizador onde a luz passa a ser linearmente polarizada e em seguida passa por um compensador de quarto de onda onde converte a luz linearmente polarizada em luz elipticamente polarizada tendo duas componentes E_p e E_s (sendo uma no plano e outra normal ao plano de incidência respectivamente) com suas relativas fases. A luz interage com o filme e é refletido na superfície do material, tendo suas componentes E_p e E_s convertidos em R_p e R_s respectivamente. A luz refletida passa por um analisador rotativo que determina o estado de luz

polarizada para a extinção de luz e por um filtro de comprimento de onda até ocorrer a completa extinção da luz. Esses dados da extinção da luz são convertidos em sinais elétricos e um programa matemático fornece os valores de espessura e índice de refração. A Figura 2.2. mostra o esquema de um elipsômetro.

Fig. 2.2 - Diagrama esquemático do elipsômetro utilizado no trabalho.

O equipamento utilizado nesse trabalho é um elipsômetro *Rudolph Research-Auto EL NIR-3/4D/SSI* existente no Laboratório de Sistemas Integráveis. As medidas foram analisadas em amostras depositadas sobre substrato de silício de 1cm x 1 cm em cinco regiões de cada uma delas.

2.3.3- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho^[34,35] é uma ferramenta importante para a determinação das ligações químicas em compostos orgânicos e inorgânicos. A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas.

Sabe-se que uma molécula não é uma estrutura rígida e que seus átomos, à temperatura ambiente, oscilam ou vibram constantemente em torno de suas posições de equilíbrio. A amplitude dessas oscilações é muito pequena, entre 0,01 e 0,1 Å e sua frequência de vibração é relativamente elevada, de 10^{12} a 10^{14} Hz. Esta frequência é da mesma grandeza que da radiação infravermelha, de maneira que haverá interação da radiação com as vibrações atômicas da molécula, chamadas de vibrações moleculares. Assim, ao iluminar um conjunto de moléculas com radiação infravermelha de frequência apropriada, ocorre uma absorção de energia da radiação por parte das moléculas. O registro gráfico da percentagem da radiação absorvida (ou transmitida) por um material, em função do número de onda (ou comprimento de onda) da radiação infravermelha incidente, é o que se chama um espectro infravermelho, intimamente relacionado com as vibrações moleculares. A região do espectro em que aparece uma absorção de radiação se chama banda de absorção.

Um espectrofotômetro de infravermelho é essencialmente baseado em um interferômetro de Michelson em que consiste em um divisor de feixe (beamsplitter), um espelho fixo e um espelho móvel, preservando tanto a frequência quanto à intensidade da informação. O feixe da fonte de infravermelho é direcionado para o beamsplitter. Como o nome diz, o beamsplitter divide o feixe incidente em dois feixes de intensidade aproximadamente igual. Aproximadamente a metade da radiação infravermelha é transmitida através do beamsplitter e direcionado em um espelho fixo. A outra metade do feixe é refletido e é direcionado a um espelho móvel. O feixe reflete da superfície de dois espelhos e recombina no beamsplitter. Neste ponto ocorrem interferências destrutivas e construtivas, dependendo da posição do espelho móvel em relação ao espelho fixo. O feixe resultante passa através da amostra onde ocorre a absorção e atinge o detector. O “scan” na espectroscopia de FTIR ocorre pelo deslocamento do espelho móvel. O sinal

detectado é uma função da posição do espelho móvel e é transferido para o computador. Técnicas de processamento de sinal são então usados para extrair o espectro de infravermelho. Na Figura 2.3. tem o esquema de um espectrômetro de FTIR.

Fig. 2.3 - Figura esquemática de um espectrômetro de infravermelho.

Foi utilizado neste trabalho o espectrofotômetro por transformada de Fourier *FT-40* da marca *BIO – RAD* do laboratório de Microeletrônica. Esse tem máxima resolução de 2 cm^{-1} e varre a faixa números de onda compreendidos entre uma faixa de 400cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

2.3.4-Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford (RBS)

A técnica de RBS permite determinar a composição química do material [36]. Um feixe colimado de partículas alfa $^4\text{He}^+$ incide na superfície do material, se a amostra for suficientemente fina a maior parte desse feixe atravessa a amostra ou, pelo contrário, se ela for muito espessa é freiado no interior da amostra. As partículas que chocam com os núcleos dos átomos que compõem a amostra voltam espalhadas com diferentes ângulos. Um detector recolhe essas partículas e emite um sinal elétrico proporcional a energia do íon espalhado. Assim pode-se gerar um espectro de contagens por faixa de energia ou partículas espalhadas em função de energia.

A técnica RBS pode ser dividida em três fatores físicos e um estatístico:

- **Fator Cinemático:** tendo adotado uma energia do íon $^4\text{He}^+$, de forma que não ocorram reações nucleares e o choque seja elástico, temos na colisão, o íon incidente transferindo parte de sua energia para o átomo com o qual choca. A parte restante da energia, que o átomo permanece, corresponde a um fator K de energia incidente ($0 < K < 1$), que denomina-se fator cinemático que é dependente do átomo com o qual o íon se choca e será maior quanto maior for o peso atômico deste.
- **Diferencial de Seção de Choque (Γ):** é uma medida da probabilidade de ocorrer choque entre o íon incidente e o átomo da amostra. Quanto maior for o tamanho do átomo maior será o seu valor, resultando em um grande número de íons recolhidos pelo detector que se chocaram com os átomos da amostra. Deve-se lembrar que o detector apenas capta os íons retroespalhados em um ângulo sólido Ω . Deste modo o valor utilizado será o diferencial de Γ , portanto, $d\Gamma/d\Omega$.

- **Seção Transversal de Freamento:** a maioria dos íons que não se chocaram com os átomos da superfície do material analisado, penetram interagindo com os elétrons perdendo energia, portanto, reduzindo a velocidade. Assim, esses íons com menores energias são contabilizados em outro canal correspondente a uma faixa de menor energia. A seção transversal de freamento é a medida da perda de energia dos íons com a interação com os elétrons e é dada por ϵ representado por um valor médio. Essa perda de energia depende da distância percorrida, densidade dos átomos e dos ângulos de incidência e de retroespalhamento.

- **Flutuações estatísticas e outros fatores aleatórios:** se considerarmos uma flutuação de energia em função das interações dos elétrons e núcleos dos átomos dos filmes analisados tem-se uma variância que gera uma modificação no espectro introduzindo um comportamento gaussiano no espectro. O espectro ainda pode ser influenciado por fatores aleatórios externos como flutuação da energia do feixe incidente, ruído no detector e flutuação gerada no processamento dos dados. Esses efeitos podem ser vistos na Figura 2.4.

Fig. 2.4. - (a) Espectro de energia ideal desprezando a flutuação da energia e a resolução do sistema. (b) Espectro modificado considerando a flutuação de energia em função das interações dos elétrons e núcleos dos átomos e a resolução do sistema.

Para as medidas de RBS utilizou-se o equipamento do Laboratório de análise de materiais por feixe iônico do Instituto de Física da USP (LAMFI-USP). Esse equipamento utiliza um acelerador eletrostático tipo *Pelletron-Tandem*, modelo 5SDH, fornecido pela NEC dos EUA, de energia que pode atingir uma tensão máxima de 1,7 MeV no terminal.

A câmara para análise de RBS tem 43 cm de diâmetro interno e 15 cm de altura. O detector de barreira de superfície encontra-se montado com um ângulo de 170° . O porta-amostras pode ser rotacionado em até cinco graus. A aquisição de dados é feita no computador. Para o cálculo e simulação dos espectros de RBS utiliza-se o programa *RUMP*. O tamanho das amostras deve ser da ordem de 1 a 2 cm. A área efetivamente analisada é essencialmente definida pelas dimensões do feixe, em geral de 1 a 4 mm² podendo chegar até 10 mm².

2.3.5 – X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES)

Neste trabalho foi iniciada a caracterização de ordem local das ligas de SiO_xN_y utilizando a técnica de XANES. Apresentamos a seguir uma breve descrição desta técnica.

Esta técnica mede o coeficiente de absorção de Raios-X (μ) em função da energia do fóton incidente (E)^[37]. Por se tratar de comprimentos de onda de raios-X, as transições envolvem elétrons de caroço dos átomos que compõem o material. Aumentando a energia dos fótons incidentes observam-se pequenas variações do coeficiente de absorção até uma certa energia crítica, onde ocorre um aumento abrupto deste coeficiente, chamado de borda de absorção. Esta descontinuidade ocorre devido a ejeção do elétron de caroço de um átomo. Mais adiante, continuando o aumento da energia tem-se a gradual diminuição do coeficiente de absorção até atingir outra borda de absorção correspondendo a outro elétron de outra camada do átomo.

Assim, o espectro de absorção pode ser dividido em três regiões como pode ser visto na Figura 2.5:

- Próximo ou abaixo da borda, geralmente aparecem picos de absorção devido a excitação dos elétrons de caroço para outros estados do átomo. Esta região de pré-borda contém informações sobre a configuração eletrônica, entre outros.
- A posição da borda também contém informações sobre a carga no material.
- Entre a pré-borda e a região de EXAFS está o *X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES)*. Esta região permite a análise de estrutura local média em torno de um determinado átomo, fornecendo informações sobre a simetria dos sítios, sendo de interesse no caso de materiais constituídos por diferentes elementos (no caso deste trabalho, Si, O e N).

Esse experimento foi realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas. Foram medidos filmes na borda de absorção do silício na linha SXS30 na faixa de energias compreendidas entre 1800 a 1870 eV com passo de 0,5 eV e na borda de absorção do nitrogênio e oxigênio na linha SGM na faixa de energia compreendidas entre 390 a 600 eV. A faixa de energia na

borda de absorção do oxigênio e nitrogênio foi variada em quatro sub faixas: de 390 a 420 eV, de 420 a 520 eV, de 520 a 550 eV e de 550 a 600 eV com passo de 0,3 eV, 1 eV, 0,3 eV e 1 eV respectivamente. Foram utilizados substratos de silício cristalino tipo (100) e espessuras do filme de $\sim 1000\text{\AA}$. Estas medidas foram realizadas em colaboração com o grupo de Cristalografia do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

Figura 2.5 – Esquema da transmissão e o espectro de absorção de raios-X (μ) em função da energia (E) para um borda de absorção de um átomo.

2.4 - Metodologia

Como foi dito anteriormente, no grupo GNMD já foram produzidos e caracterizados filmes de SiO_xN_y pela técnica de PECVD, a partir da mistura precursora de SiH_4 e N_2O . Porém a incorporação de nitrogênio nos filmes resultou sempre menor que 25 at % como pode ser observado na Figura 2.6 onde mostramos os resultados obtidos por RBS em função da relação entre os fluxos gasosos. Na Figura 2.7 mostramos a variação do índice de refração com a concentração de N, é possível observar que com o aumento da concentração de N tem-se dois comportamentos do índice de refração. Para os primeiros valores de incorporação de N até uma concentração de até 19%, observamos o índice de refração variando praticamente linearmente com a concentração de N. A partir deste ponto observamos o índice de refração aumentando com grande intensidade, mas com a concentração de N praticamente constante, podendo atribuir este segundo comportamento ao aumento da incorporação de Si, como pode ser visto na Figura 2.6. Assim, devido o interesse, para as diversas aplicações tecnológicas, de cobrir toda a faixa de composições entre a do dióxido de silício e a do nitreto de silício, estudamos aqui o efeito de adicionar nitrogênio e amônia a mistura de óxido nitroso e silano. Os fluxos dos gases foram variados de forma a obter deposições de alta e de baixa taxa de deposição, visando a aplicação em dispositivos ou em microestruturas respectivamente. O material resultante foi caracterizado pelas técnicas descritas anteriormente.

Figura 2.6 - Concentração atômica de silício, oxigênio e nitrogênio obtido em trabalhos anteriores no grupo em função da relação entre os gases precursores.

Figura 2.7 - Índice de refração obtido em trabalhos anteriores no grupo em função da concentração atômica de N.

A primeira série depositada utilizando os gases precursores SiH_4 , N_2O e NH_3 ou N_2 utilizou uma relação entre os fluxos de $\text{F}(\text{N}_2\text{O}) + \text{F}(\text{N}_2 \text{ ou } \text{NH}_3) / (\text{SiH}_4) = 13$, pois os resultados utilizando somente os gases N_2O e SiH_4 mostraram que com essa relação se obtém um material com propriedades semelhantes às do óxido crescido termicamente. O fluxo de silano é mantido em 3 sccm¹, o menor fluxo possível de ser controlado no nosso sistema de deposição, resultando assim na taxa de deposição mais baixa possível.

Para a série de alta taxa de deposição as relações de fluxo entre o SiH_4 , N_2O e NH_3 ou N_2 foram variadas de modo a manter a relação $\text{F}(\text{N}_2\text{O}) + \text{F}(\text{N}_2 \text{ ou } \text{NH}_3) / \text{F}(\text{SiH}_4) = 5$ com fluxo de silano fixo em 15 sccm. Esses valores foram escolhidos em função de resultados prévios que mostraram para $\text{F}(\text{N}_2 \text{ ou } \text{NH}_3) = 0$ um material bem próximo do SiO_2 estequiométrico. O fluxo de silano foi fixado em 15 sccm para ter uma taxa de deposição relativamente alta, mas mantendo a pressão de deposição inferior a 40 mtorr de forma a minimizar as reações em fase gasosa, podendo assim considerar que as reações ocorrem preferencialmente na superfície da lâmina. O fluxo de nitrogênio foi adicionado em diferentes quantidades, diminuindo a quantidade de N_2O de forma a manter o fluxo gasoso total em 90 sccm. As amostras das duas séries foram depositadas com a temperatura do porta amostra fixa em $\sim 320^\circ\text{C}$, temperatura recomendável para evitar a incorporação de ligações Si-OH ^[30]. Para as amostras depositadas com baixo fluxo de silano, a potência de RF foi fixada em 100W, entanto que para as amostras com alto fluxo de SiH_4 a potência foi aumentada para 200 W, de modo a garantir uma produção suficiente de radicais de oxigênio e nitrogênio como para favorecer as reações Si-O e Si-N em detrimento das reações Si-Si .

As amostras da primeira série foram depositadas com espessuras em torno de $\sim 1000 \text{ \AA}$ com o objetivo de garantir uma maior precisão nas medidas de RBS e elipsometria. As amostras da segunda série foram produzidas em duas espessuras para cada condição de deposição, aproximadamente $1000 \text{ \AA}$ para garantir uma maior precisão nas medidas de RBS e de elipsometria, e espessuras maiores para aumentar a precisão nas medidas de FTIR. Na primeira série não foram depositadas amostras

¹ sccm = “standard cubic centimeter per minute” equivale a $1 \text{ sccm} = 1 \text{ cm}^3$ de gás a pressão atmosférica e 25°C por minuto.

de espessuras maiores, pois seriam necessárias várias horas de deposição devido a baixa taxa de deposição dos filmes. Nas medidas de RBS os filmes devem ser $\approx 1000 \text{ \AA}$ para que não se tenha superposição dos picos de oxigênio e nitrogênio. Nas medidas de FTIR para melhorar a relação sinal-ruído na determinação das ligações N-H e Si-H é bom ter filmes com espessuras da ordem de $10000 \text{ \AA}$. Também foram utilizados diferentes substratos para as diferentes técnicas de caracterização. Para as medidas de FTIR, elipsometria e XANES foi utilizado como substrato o silício cristalino, devido a sua característica de ser transparente ao infravermelho e obter um índice de refração apropriado. Para a análise por RBS foi utilizado substrato de carbono amorfo ultradenso (UDAC, Ultra Dense Amorphous Carbon), já que para uma medida precisa da concentração dos elementos do material depositado, o elemento constituinte do substrato deve ser mais leve que os elementos a serem analisados, no caso silício, oxigênio e nitrogênio. Na Tabela 2.1 são mostradas as condições de deposição para todas as amostras estudadas neste trabalho.

Tabela 2.1 - Condições de deposição para as amostras da Primeira série:

Fluxo de N_2 ou $NH_3 + N_2O = 39$ com silano fixo em 3 sccm e da Segunda série:

Fluxo gasoso de N_2 ou $NH_3 + N_2O = 75$ com silano = 15 sccm.

	Fluxo de N ₂ O (sccm)	Fluxo de NH ₃ ou N ₂ (sccm)	Fluxo de SiH ₄ (sccm)	Temperatura (°C)	Potência (W)
Série 1 baixa taxa de deposição <u>N₂O+(N₂ ou NH₃) = 13</u> SiH ₄	00	39	03	320	100
	03	36			
	05	34			
	07	32			
	15	24			
	19	20			
	39	00			
Série 2 alta taxa de deposição <u>N₂O+(N₂ ou NH₃) = 5</u> SiH ₄	00	75	15		200
	15	60			
	30	45			
	45	30			
	60	15			
	75	00			

Capítulo 3

Resultados e Discussão

Nesse capítulo mostraremos os resultados da caracterização física e estrutural dos filmes depositados na Primeira Série e na Segunda Série de amostras. Começamos mostrando na Tabela 3.1 as espessuras e as taxas de deposição das séries obtidas.

Tabela 3.1 - Espessuras e taxas de deposição correspondentes a Primeira série: Fluxo de N₂ ou NH₃ + N₂O = 39 com silano fixo em 3 sccm e Segunda série: Fluxo gasoso de N₂ ou NH₃ + N₂O = 75 com silano = 15 sccm.

	Fluxo de N ₂ O (sccm)	Fluxo de NH ₃ ou N ₂ (sccm)	Fluxo de SiH ₄ (sccm)	Espessura (Å) (±1%)		Taxa de deposição (Å/min) (±1%)		Pressão de deposição (mTorr)
N ₂	39	00	03	1004		22		23
	19	20		807		28		23
	15	24		992		37		23
	07	32		995		40		22
	05	34		900		31		22
	03	36		1126		39		21
	00	39		980		31		21
NH ₃	39	00	03	945		16		24
	19	20		964		24		23
	15	24		767		26		23
	07	32		773		26		20
	05	34		788		26		22
	03	36		808		27		23
	00	39		810		27		20
N ₂	75	00	15	1535	11780	170	130	39
	60	15		1016	9005	203	180	39
	45	30		1107	7776	221	216	40
	30	45		960	7078	240	253	39
	15	60		934	7347	233	237	39
	00	75		927	6700	185	163	39
NH ₃	75	00	15	1106	10600	92	88	45
	60	15		915	22260	152	185	45
	45	30		948	24950	158	208	44
	30	45		947	20320	158	169	42
	15	60		936	20340	156	170	41
	00	75		889	20410	148	170	41

Observamos que efetivamente para a primeira série obtivemos baixas taxas de deposição, na faixa de 26 a 30 Å/min para todas as misturas gasosas, garantindo assim a obtenção de filmes finos com espessuras bem controladas, característica muito importante em aplicações em microeletrônica. Em geral, a taxa de deposição para as misturas com nitrogênio foi um pouco maior que as obtidas com amônia. Já

as amostras depositadas com fluxo de SiH_4 de 15 sccm, tanto utilizando N_2 como NH_3 , apresentaram taxas de deposição na faixa de 150 a 250 Å/min, suficientemente alta como para obter em uma hora de deposição filmes de 1µm com qualquer um dos gases (nitrogênio ou amônia), resultado muito interessante quando se trata de aplicações em microestruturas, onde é necessário obter filmes espessos. As duas amostras de fluxo máximo de óxido nitroso e nulo de nitrogênio ou amônia resultaram em valores diferentes de taxa de deposição, mas isso pode ser explicado pela diferença na pressão de deposição, que, para a amostra obtida com maior pressão de deposição (45mTorr) resultou em uma menor taxa de deposição. Este fenômeno ocorre devido a maior quantidade de reações na fase gasosa nessa pressão, como foi estudado em trabalhos anteriores, para minimizar essas reações, a pressão de deposição deve ser mantida em valores menores que 40 mTorr^[15]. As diferentes pressões de deposição ocorreram, pois as deposições foram efetuadas em períodos distintos e as bombas de vácuo utilizadas na deposição não estavam com a mesma velocidade de bombeamento. Embora o fluxo de silano seja o parâmetro fundamental para o controle da taxa de crescimento podemos observar que para ambas séries houve variações na taxa conforme foram variados os fluxos de óxido nitroso, amônia e nitrogênio. Nas amostras crescidas com N_2 de baixo fluxo de silano pode-se observar que as taxas de deposição aumentam com o aumento do fluxo de N_2 . Este fenômeno pode ser explicado devido à reatividade dos gases utilizados, uma vez que os radicais de oxigênio são mais reativos que os de nitrogênio, assim, nas deposições com maiores fluxos de N_2O tem-se uma grande quantidade de radicais de oxigênio para reagir com os radicais de silano originando reações na fase gasosa, além de na superfície da lâmina, resultando em uma menor taxa de deposição. Com o aumento do fluxo de N_2 e diminuição do fluxo de N_2O tem-se uma menor quantidade de radicais de oxigênio, resultando em uma menor quantidade de reações na fase gasosa, tendo uma maior taxa de deposição. Já para os menores fluxos de N_2O e maiores de N_2 observa-se uma queda na taxa de deposição devido a menor reatividade dos radicais de nitrogênio com os de silano. Nas amostras crescidas com o NH_3 e com o mesmo fluxo de silano também se observa um aumento da taxa de deposição com a diminuição do fluxo de N_2O . A explicação seria a mesma, pois,

embora os radicais amônia sejam mais reativos que os de nitrogênio, são menos reativos que os de oxigênio.

3.1- Resultados da Primeira Série adicionando Nitrogênio (N_2) à mistura

Na Figura 3.1.1 mostramos os valores obtidos para a concentração atômica de N, O e Si obtidas pela análise de RBS. Podemos observar que as três amostras de maiores fluxos de N_2O apresentam praticamente a mesma composição que o óxido de silício estequiométrico (33% de silício e 66% de oxigênio) com concentração de 36% de silício e 64% de oxigênio. Para fluxos de óxido nitroso menores ou iguais a 7 já se faz evidente a incorporação de nitrogênio conjuntamente com a diminuição da concentração de oxigênio. A concentração de silício permaneceu praticamente constante em todas as amostras (35-38%). Para o fluxo máximo de nitrogênio e nulo de óxido nitroso obteve-se a maior incorporação de nitrogênio desta série (53%), valor próximo ao do nitreto de silício estequiométrico, porém houve uma apreciável concentração de oxigênio no filme (9%) que atribuímos a contaminação no sistema de deposição das deposições anteriores com N_2O ou a vazamentos virtuais.

Fig. 3.1.1 - Concentração atômica de silício, oxigênio e nitrogênio em função dos fluxos de N₂ em amostras com alta taxa de deposição.

Os espectros de FTIR destas amostras são mostrados na Figura 3.1.2. Foram adicionados espectros de óxido de silício térmico e nitreto de silício obtido por CVD para uma melhor comparação e a região espectral correspondente a 1800-4000 cm⁻¹ foi ampliada em 3 vezes para apreciar melhor a banda de vibração em 3400 cm⁻¹ correspondente à ligação N-H. Aqui também observamos que para os três fluxos menores de N₂, os espectros permaneceram praticamente iguais ao do óxido de silício estequiométrico apresentando somente os picos nos números de onda em 1075, 810 e 460 cm⁻¹ correspondentes aos modos de vibração *stretching*, *bending* e *rocking* do SiO respectivamente^[38], comportamento compatível com os resultados de RBS (Figura 3.1.1). A partir desse ponto observa-se uma grande variação na largura da banda situada entre 1200-800 cm⁻¹ correspondente às vibrações Si-O e Si-N *stretching* e um deslocamento para menores valores do número de onda, mais próximo ao valor do Si-N *stretching* (835 cm⁻¹^[22]), resultando em um espectro de

picos característicos próximos ao nitreto de silício para a amostra crescida com fluxo nulo de N_2O e máximo de N_2 . Para concentração de $N > 9\%$, observa-se também a incorporação de ligações N-H no número de onda 3335cm^{-1} correspondente ao modo de vibração tipo *stretching*^[38].

Figura 3.1.2 - Espectros de FTIR com filmes depositados com baixo fluxo de SiH_4 utilizando o gás nitrogênio.

Os resultados para o índice de refração obtidos por elipsometria são mostrados na Figura 3.1.3.

Fig. 3.1.3 - índice de refração em função do fluxo gasoso de N_2 obtidos pelo elipsômetro.

Como pode ser observado o índice de refração obtido nas amostras crescidas com fluxo de nitrogênio na faixa de 0 a 24 sccm permanecem praticamente constante, no valor de 1,48, muito próximo ao do óxido de silício estequiométrico (1,46)^[5], confirmando as análises de RBS e FTIR que mostram que o material possui essas características. Aumentando o fluxo de nitrogênio (e diminuindo o fluxo de N_2O) ocorre um aumento no índice de refração, devido à incorporação de nitrogênio, até atingir o valor máximo de 1,91, próximo ao valor correspondente ao Si_3N_4 (≈ 2)^[5].

Combinando os dados de elipsometria e RBS obtivemos a dependência do índice de refração com a concentração de nitrogênio nas amostras, mostrada na Figura 3.1.4, podendo observar que esta dependência é linear, resultado importante em aplicações ópticas podendo extrapolar a concentração de nitrogênio através do índice de refração.

Fig. 3.1.4 - índice de refração em função da concentração de nitrogênio nas amostras de baixa taxa de deposição utilizando o gás N_2 .

3.2- Resultados da Primeira Série adicionando Amônia (NH_3) à mistura

Apresentamos aqui os resultados da série de amostras de baixa taxa de deposição adicionando gás amônia à mistura de óxido nitroso (N_2O) e silano (SiH_4).

Os resultados das medidas de concentração atômica obtidos pela técnica de RBS são mostrados na Figura 3.2.1. A amostra crescida com $F(N_2O)=39$ sccm e $F(NH_3)=0$ tem, como esperado, praticamente a mesma composição que o óxido de silício estequiométrico, 36% de silício e 64% de oxigênio. Com o aumento do fluxo de amônia e a diminuição do fluxo de óxido nitroso observamos um aumento da concentração atômica de nitrogênio proporcional à diminuição da concentração

atômica do oxigênio, entanto que a concentração de silício permanece praticamente constante em todas as amostras (36-38%). Para fluxo de $\text{NH}_3 = 39$ e de $\text{N}_2\text{O} = 0$ embora se obteve a maior incorporação de nitrogênio na série (41%), houve uma incorporação apreciável de oxigênio não esperada (23%). Este resultado pode ser atribuído a contaminação no sistema de deposição, devido a processos anteriores utilizando o N_2O e/ou a vazamentos virtuais na câmara de deposição. De forma geral, tanto as amostras crescidas com N_2 como as crescidas com NH_3 variaram de uma composição atômica próxima à do SiO_2 até à do Si_3N_4 , porém comparando as Figuras 3.1.1 e 3.2.1, verificamos que as amostras crescidas com amônia apresentaram uma incorporação de nitrogênio mais eficiente para os menores fluxos que as amostras crescidas com o N_2 , pois estas amostras somente incorporaram este elemento a partir do $F(\text{N}_2) = 32$ sccm. Porém, a partir do momento onde se inicia a incorporação de N nas amostras crescidas com nitrogênio, ocorre um aumento pronunciado praticamente linear, atingindo valores maiores em comparação aos obtidos nas amostras utilizando NH_3 como pode ser visto na Tabela 3.2.

Fig. 3.2.1 - Concentração atômica de silício, oxigênio e nitrogênio em função dos fluxos de NH_3 em amostras com baixa taxa de deposição.

Tabela 3.2 – Comparação das concentrações obtidas para os diferentes gases.

	Si (%)	O (%)	N (%)
F(N_2O)=0 F(N_2)=39	38 ± 2	9 ± 2	52 ± 2
F(N_2O)=0 F(NH_3)=39	36 ± 2	23 ± 2	41 ± 2

Os espectros de FTIR destas amostras, obtidas com baixa taxa de deposição e com o gás amônia, são mostrados na Figura 3.2.2. Aqui também na região espectral de $1800\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ foi ampliada 3 vezes para apreciar melhor a banda de vibração em 3400 cm^{-1} correspondente à ligação N-H e adicionado os espectros de

óxido de silício térmico e nitreto de silício CVD para melhor comparação. Podemos observar que a amostra de $F(N_2O)=39$ e $F(N_2)=0$, concentração nula de N, apresenta um espectro de características muito próximas às do óxido de silício estequiométrico, mostrando somente as bandas nas frequências 1075 , 810 e 460 cm^{-1} [22]. Diminuindo o fluxo de N_2O e adicionando NH_3 de modo que a $(N_2O+N_2)/SiH_4=13$ podemos observar uma grande variação na largura da banda $1200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$. Pode-se observar a incorporação de ligações N-H a partir do fluxo de 32 sccm , com concentração de 27% de N. Assim, pode-se observar que o pico predominante para os fluxos maiores de N_2O (e menores fluxos de NH_3) é o do óxido estequiométrico (1075 cm^{-1}) e nas amostras obtidas com fluxos de N_2O menores (e maiores NH_3) o pico predominante está mais próximo ao do nitreto estequiométrico ($\approx 900\text{ cm}^{-1}$), como ocorreu nas amostras utilizando o gás nitrogênio. Observamos, porém diferenças em relação aos espectros das amostras crescidas com N_2 . Estas últimas somente apresentaram variações no espectro de FTIR para fluxo de nitrogênio de 32 sccm enquanto que nas amostras crescidas com NH_3 observam-se variações já para a amostra crescida com menor fluxo de amônia (de 20 sccm). Este fenômeno pode ser explicado pela maior reatividade dos radicais de NH_3 .

Figura 3.2.2 - Espectros de FTIR com filmes depositados com baixo fluxo de SiH_4 utilizando o gás amônia.

Os resultados para o índice de refração obtidos por elipsometria podem ser observados na Figura 3.2.3.

Fig. 3.2.3 - índice de refração em função dos fluxos gasosos de NH_3 obtidos pelo elipsômetro.

Como pode ser observado o índice de refração obtido para a amostra de $F(\text{NH}_3)=0$ e $F(\text{N}_2\text{O})=39$ foi de 1,48, valor esperado para amostras de óxido de silício estequiométrico. Com o aumento do fluxo de amônia e diminuição do fluxo do óxido nítrico se obtém um aumento do índice de refração atingindo o valor de 1,81 para a amostra crescida com o fluxo máximo de amônia, valor próximo ao do nitreto de silício estequiométrico (~ 2). Estes valores de índices de refração estão de acordo com os resultados de RBS e FTIR, que mostraram que o material produzido em $F(\text{NH}_3)=0$ tem características similares de composição e ligações às do SiO_2 estequiométrico e o obtido com $F(\text{NH}_3)=39$ apresenta similares às do Si_3N_4 estequiométrico.

Na Figura 3.2.4 é mostrada a dependência do índice de refração com a concentração de nitrogênio na amostra. Como pode ser observado, o índice de

refração varia linearmente com a concentração de nitrogênio na amostra assim como ocorrido nas amostras desta primeira série obtidos utilizando o gás nitrogênio.

Fig. 3.2.4 - índice de refração em função da concentração de nitrogênio nas amostras de baixa taxa de deposição utilizando o gás NH_3 .

Nos resultados de elipsometria correspondente aos espectros 3.1.3 e 3.2.3, observa-se que nas três amostras de fluxo de N_2 tem-se um índice de refração próximo ao SiO_2 como já era esperado com os resultados de RBS e FTIR. A partir deste ponto, tem-se uma variação praticamente linear atingindo o valor de 1,91. Já nas amostras de fluxo de NH_3 , nota-se que o índice de refração sempre varia como esperado pelos resultados de RBS e FTIR atingindo valores de 1,81, valor menor que o resultado obtido pelas amostras de fluxo de N_2 , devido a maior incorporação de nitrogênio destas amostras. Em ambas as séries nota-se que o índice de refração varia linearmente com a incorporação de nitrogênio.

3.3-Resultados da Segunda Série adicionando Nitrogênio (N_2) à mistura

Como falamos anteriormente as amostras foram depositadas utilizando a mistura gasosa precursora de SiH_4 , N_2O e N_2 , mas agora procurando uma alta taxa de deposição fixando então o $F(SiH_4)$ em 15 sccm e mantendo a relação de fluxo $F(N_2O+N_2)/F(SiH_4)=5$. Nesta série foram depositadas amostras com diferentes espessuras, umas com aproximadamente 1000 Å para melhor caracterização de RBS e elipsometria e outra com $\sim 0,8 \mu m$ para melhor caracterização de FTIR.

Na fig. 3.3.1 mostramos as concentrações atômicas relativas em função dos fluxos de gases.

Fig. 3.3.1 - Concentração atômica de silício, oxigênio e nitrogênio em função dos fluxos de N_2 em amostras com alta taxa de deposição.

A incorporação de nitrogênio aumenta com a diminuição do fluxo gasoso de N_2O e aumento do N_2 . Podemos observar que a incorporação de N é menos eficiente nas amostras crescidas com menores fluxos de nitrogênio, tornando-se maior somente para os maiores fluxos de nitrogênio. Na Figura 3.3.1 pode-se observar que

a composição varia do SiO_2 estequiométrico (33% de silício e 66% de oxigênio) até aproximadamente a do Si_3N_4 (43% de silício, 55% de nitrogênio e 2% de oxigênio), porém observa-se novamente a evidência da presença de oxigênio na amostra depositada sem fluxo gasoso de N_2O , mas, muito menor que para as amostras de baixo fluxo.

Na Figura 3.3.2 são mostrados espectros de FTIR das amostras, é bom destacar que a região espectral correspondente a $2800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ foi ampliada em 4 vezes para apreciar melhor a banda de vibração em 3400 cm^{-1} correspondente à ligação N-H e adicionados os espectros de óxido de silício térmico e nitreto de silício obtido por CVD para melhor comparação. O filme crescido com fluxo de $\text{N}_2\text{O}=75\text{sccm}$ e fluxo nulo de N_2 com concentração de N nulo apresenta, como esperado, espectro com características praticamente iguais às do SiO_2 térmico, com bandas em 1084 , 820 e 460 cm^{-1} correspondentes aos modos *SiO stretching*, *bending* e *rocking* respectivamente. Com a diminuição do fluxo de N_2O e aumento no fluxo de N_2 a incorporação de nitrogênio torna-se evidente, pois a banda em $1200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ correspondente às vibrações Si-O e Si-N *stretching* deslocam-se devido ao aumento da intensidade da banda centrada em 835 cm^{-1} , correspondente a frequência de vibração do Si-N *stretching*. Pode-se também observar que a região espectral compreendida entre $1100\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ correspondente ao Si-O *stretching* fora de fase torna-se menos definida. Assim o aumento da incorporação do nitrogênio resulta em um alargamento da banda na região $1200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$. O aumento no fluxo de N_2 faz aparecer a banda centrada em 3400 cm^{-1} correspondente às vibrações N-H *stretching* que aumenta até o fluxo de $\text{N}_2 = 60\text{ sccm}$ com concentração de N de 31% e diminui no fluxo nulo de N_2O com a maior concentração de N. Nesta última amostra aparece uma banda centrada em 2200 cm^{-1} correspondente ao modo de vibração Si-H *stretching*. Assim, todas as amostras exceto à tipo nitreto de silício possuem uma concentração de Si-H desprezível, característica muito importante para aplicações ópticas. As ligações N-H inicialmente aumentam com o aumento do fluxo de N_2 , e para o maior fluxo de N_2 a banda decresce.

Fig. 3.3.2 - Espectros de FTIR com filmes depositados com alto fluxo de SiH_4 utilizando o gás nitrogênio.

Na fig.3.3.3 mostramos os valores do índice de refração obtidos para as amostras desta série. Pode ser observado, que estes valores variam de 1,5, a 1,98. O aumento do índice de refração observado pode ser atribuído a mudanças estruturais, composicionais ou morfológicas do material, embora as caracterizações por FTIR e RBS indicam que o efeito composicional é mais importante. Na fig. 3.3.4 plotamos os valores do índice de refração em função da concentração de N, e observamos uma dependência linear o que sugere que o índice de refração varia como consequência da incorporação de nitrogênio, e não devido a mudanças morfológicas. Mais adiante discutiremos novamente este assunto.

Fig. 3.3.3 - comportamento do índice de refração para filmes crescidos com diferentes fluxos gasosos de N_2 . A curva do índice de refração foi obtida para filmes de espessura de 1000 Å.

Fig. 3.3.4 - Variação do índice de refração com a concentração de nitrogênio.

3.4-Resultados da Segunda Série adicionando Amônia (NH_3) à mistura

Apresentamos aqui os resultados da série de amostras crescidas com alta taxa de deposição adicionando amônia à mistura gasosa de óxido nitroso (N_2O) e silano (SiH_4).

Na Figura 3.4.1 mostramos as concentrações atômicas relativas em função dos fluxos de gases. Para a amostra depositada com fluxo de N_2O de 75 sccm e fluxo nulo de NH_3 obteve-se uma concentração atômica de 36% de silício de 64% de oxigênio, valor muito próximo ao do SiO_2 estequiométrico. Com o aumento do fluxo gasoso de amônia e a diminuição do fluxo de óxido nitroso ocorre um aumento na concentração atômica de nitrogênio e uma diminuição na concentração atômica de oxigênio atingindo os valores de 57% de nitrogênio, 40% de silício e 3% de oxigênio, valores próximos ao Si_3N_4 estequiométrico (57% de nitrogênio e 43% de silício). Novamente, porém houve uma pequena incorporação de O mesmo para

fluxo nulo de N_2O , como já explicado anteriormente, devido à contaminação de oxigênio de outras deposições ou a vazamentos na câmara de deposição.

Fig. 3.4.1 - Concentração atômica de silício, oxigênio e nitrogênio em função dos fluxos de NH_3 em amostras com alta taxa de deposição.

De forma geral, tanto as amostras crescidas com N_2 como as crescidas com NH_3 variaram de uma composição atômica próxima à do SiO_2 até à do Si_3N_4 como na primeira série, porém comparando as Figuras 3.2.1 e 3.4.1, verificamos que as amostras crescidas com amônia tiveram uma incorporação de N mais eficiente que as amostras crescidas com o N_2 , apresentando incorporação de N já para os menores fluxos, enquanto que as amostras de nitrogênio obtiveram uma pequena incorporação nas amostras crescidas com os fluxos menores de N_2 . Para a obtenção de mesma concentração atômica de nitrogênio é necessário um maior fluxo de N_2 em comparação a NH_3 . Somente na amostra de fluxo máximo de N_2 e nulo de N_2O observa-se a concentração de nitrogênio maior que do oxigênio resultando em

valores próximos aos obtidos com os valores de fluxo máximo de NH_3 como pode ser apreciado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Comparação das concentrações obtidas para os diferentes gases.

	Si (%)	O (%)	N (%)
F(N_2O)=0 F(N_2)=75	43 $\pm$ 2	2 $\pm$ 2	55 $\pm$ 2
F(N_2O)=0 F(NH_3)=75	40 $\pm$ 2	3 $\pm$ 2	57 $\pm$ 2

Na Figura 3.4.2 temos os resultados de FTIR dessas amostras.

Fig. 3.4.2 - Espectros de FTIR com filmes depositados com alto fluxo de SiH_4 utilizando o gás amônia.

Na Figura 3.4.2 mostramos os espectros de FTIR das amostras, aqui também a região espectral de 2800-4000 cm^{-1} foi ampliada 4 vezes para apreciar melhor a banda de vibração em 3400 cm^{-1} correspondente à ligação N-H e adicionado os espectros de óxido de silício térmico e nitreto de silício CVD para melhor comparação. Como pode ser observado, o filme crescido com fluxo de $\text{N}_2\text{O}=75$ sccm e concentração de N nula, tem um espectro praticamente igual ao do SiO_2 térmico, apresentando somente as bandas características do SiO em 1084, 820 e 460 cm^{-1} correspondentes aos modos *stretching*, *bending* e *rocking* respectivamente. Com a diminuição do fluxo de N_2O e o aumento no fluxo de NH_3 tem-se o deslocamento da banda em 1200-800 cm^{-1} para menores valores devido ao aumento da intensidade da banda centrada em 835 cm^{-1} , correspondente à frequência de vibração do Si-N *stretching*, similarmente ao explicado na série depositada utilizando nitrogênio. Todas as amostras apresentam a banda correspondente às vibrações N-H *stretching* (3400 cm^{-1}). Estas amostras não apresentaram ligações Si-H.

Comparando os resultados obtidos pelos gases N_2 e NH_3 correspondentes as Figuras 3.3.2 e 3.4.2, podemos observar que as duas séries apresentaram variações nos espectros para todos os fluxos confirmando que nas duas séries ocorre incorporação de N desde os menores fluxos. Porém, pode-se observar para os espectros das amostras depositadas com os três menores fluxos de N_2 tem-se o pico de SiO *bending* bem definido, e somente para a amostra de $F(\text{N}_2) = 45$ sccm com concentração de N igual a 18% este pico se une à banda 1200-800 cm^{-1} . Já para as amostras depositadas com NH_3 o pico se une a banda já para $F(\text{NH}_3) = 30$ sccm com incorporação de 21% de N confirmando a maior incorporação de N para as amostras crescidas com menores fluxos NH_3 em comparação as de N_2 . As duas séries apresentaram ligações N-H em todas as amostras e somente a série crescida com N_2 obteve a presença das ligações Si-H na amostra de fluxo máximo deste gás.

Na Figura 3.4.3 são apresentados os resultados de elipsometria obtidos para esta série. Podemos observar que o valor de índice de refração para a amostra de $F(\text{N}_2\text{O})=75$ sccm e $F(\text{NH}_3)=0$ sccm é de 1,48 (valor próximo ao SiO_2 estequiométrico) e diminuindo o fluxo de N_2O e aumentando o fluxo de NH_3 , ocorre um aumento crescente até atingir o valor de 1,90 para o fluxo máximo de NH_3 (e

mínimo de N_2O). Na Figura 3.4.4 mostramos a dependência do índice de refração com a concentração atômica de nitrogênio, onde podemos observar novamente um comportamento praticamente linear, porém com mais dispersão que o observado em séries anteriores.

Fig. 3.4.3 - comportamento do índice de refração para filmes com diferentes fluxos gasosos de NH_3 . A curva do índice de refração foi obtida para filmes de espessura de $1000\text{\AA}$.

Fig. 3.4.4 - índice de refração em função da concentração de nitrogênio nas amostras de alta taxa de deposição utilizando o gás NH_3 .

3.5- Resultados do Estudo da Ordem Local por Medidas de XANES

Algumas amostras da primeira e segunda série depositadas com N₂ na mistura gasosa foram caracterizadas pela técnica de X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES). As medidas foram realizadas próximo às bordas de absorção do N, O e Si. Como falamos no capítulo 2.3.5, esta caracterização observa a vizinhança dessas ligações permitindo assim conhecer a distribuição local de átomos na vizinhança desses elementos. Na Tabela 3.4 mostramos as amostras caracterizadas por esta técnica.

Tabela 3.4 - Amostras que foram caracterizadas por XANES nas diferentes bordas de absorção.

Fluxos dos gases N₂O:N₂:SiH₄ (sccm)	Concentração At. Si O N (%)	Borda do Si	Borda do O	Borda do N
75:00:15	34:65:0		X	X
60:15:15	36:60:04	X		
45:30:15	38:55:06		X	X
15:60:15	39:30:31	X	X	X
00:75:15	43:02:55	X		
00:39:03	38:09:53	X	X	X
03:36:03	38:34:28		X	X
07:32:03	37:54:09		X	X
39:00:03	36:64:00	X		

Na Figura 3.5.1 apresentamos os espectros de XANES referentes à borda de absorção do silício para as cinco amostras analisadas.

Fig. 3.5.1 - Espectros de XANES na bordas de absorção de silício as cinco amostras.

Podemos observar que todas as amostras apresentam uma borda bastante abrupta. Vamos caracterizar estas bordas pelo ponto de inflexão da curva entre o início até o ponto máximo da absorção. Na literatura reporta para o padrão de α -Si₃N₄ a absorção do silício em aproximadamente 1844 eV^[39] enquanto que para o padrão de dióxido de silício a absorção ocorre em 1847 eV. Na Figura 3.5.1, para a amostra de maior concentração de O (64%) observamos a borda em 1846 eV correspondendo a valor próximo ao padrão de SiO₂. Com o aumento da concentração de N observamos que a borda de absorção se desloca para menores valores resultando em uma absorção muito próxima a 1843 eV, valor próximo ao correspondente a absorção no Si₃N₄ estequiométrico^[39].

Na Figura 3.5.2 e 3.5.3 mostramos os espectros de XANES na borda de absorção do oxigênio para os filmes das duas séries, para fins de comparação mostramos também o espectro de XANES para o padrão de óxido térmico (SiO₂). Observamos que a borda do O-Si se encontra em ~533 eV e com a diminuição da concentração de oxigênio nas amostras há uma

diminuição na intensidade de absorção, não se observaram, porém diferenças na posição da borda, indicando que a vizinhança do O é a mesma em todas as amostras.

Fig. 3.5.2- Espectros de XANES na borda de absorção do oxigênio para as amostras crescidas com baixa taxa de deposição.

Fig. 3.5.3- Espectros de XANES na borda de absorção do oxigênio para as amostras crescidas com alta taxa de deposição.

Na Figura 3.5.4 e 3.5.5 mostramos os espectros XANES na borda de absorção do nitrogênio para as duas séries de amostras. Mostramos também o espectro para o padrão de nitreto de silício obtido por CVD. Observamos que a borda de absorção do N-Si apresenta uma banda larga de absorção semelhante ao padrão, nas amostras das duas séries, que diminui em intensidade a medida que diminui a concentração de nitrogênio. Vemos também em todas as amostras obtidas por PECVD a presença de um pico de absorção mais agudo que não aparece na amostra padrão. Vemos também que a contribuição deste pico é mais pronunciado nas amostras com menos conteúdo de nitrogênio.

Fig. 3.5.4- Espectros XANES na borda de absorção do nitrogênio para as amostras crescidas com baixa taxa de deposição.

Fig. 3.5.5- Espectros XANES na borda de absorção do nitrogênio para as amostras crescidas com alta taxa de deposição.

3.6 – Discussão dos Resultados

Para analisar melhor a eficiência de incorporação de nitrogênio nos filmes depositados com amônia e com nitrogênio plotamos a concentração de N em função do fluxo desses gases para a primeira e segunda série de amostras como pode ser observado na Figura 3.6.1. Para explicar as tendências do comportamento para baixos e altos fluxos dos gases precursores contendo nitrogênio foram graficados as retas que passam pelos correspondentes pontos experimentais.

Figura 3.6.1- concentração atômica de N em função do fluxo de N₂ ou NH₃ para a) amostras de baixo fluxo de silano e b) amostras de alto fluxo de silano

Podemos observar que para a primeira série a incorporação de N é menos eficiente para os fluxos menores para ambos gases precursores. Observamos também que para baixos fluxos a incorporação de N nas amostras crescidas com amônia é maior, o que pode ser explicado pela maior reatividade dos radicais deste gás em comparação aos de nitrogênio. No plasma existe uma competição entre os radicais de oxigênio e amônia ou nitrogênio para reagir com os de silano, assim dependendo da concentração e reatividade desses radicais ocorrerão preferencialmente reações $[\text{SiH}_n] \leftrightarrow [\text{O}]$ ou $[\text{SiH}_n] \leftrightarrow [\text{NH}_n]$ ou $[\text{SiH}_n] \leftrightarrow [\text{N}]$. Deste modo, como a reatividade com o silano do oxigênio é maior seguido da amônia e por último a do nitrogênio, será necessária uma concentração de amônia maior que a de oxigênio para que as reações SiN sejam dominantes. No caso do nitrogênio, como é menos reativo ainda,

a concentração desse gás para que o SiN comece a ser provável é muito mais alta ainda. Dessa forma, na primeira série temos a incorporação de N se iniciando somente para o fluxo de N_2 de 32 sccm obtendo uma incorporação de 9% sendo que para esse fluxo de amônia as amostras apresentaram uma concentração de 27% de N. Para fluxos altos observamos um segundo comportamento desta primeira série, sendo a eficiência de incorporação de N maior para as amostras crescidas com o nitrogênio em comparação às crescidas com amônia atingindo uma maior concentração de N, embora este resultado pode estar mascarado pela contaminação com o oxigênio que atribuímos a contaminação no sistema de deposição das deposições anteriores com o N_2O ou a vazamentos virtuais.

Para a segunda série observamos que as amostras crescidas com nitrogênio apresentam dois comportamentos, similar aos das amostras da primeira série, mas agora com incorporação de N já para os menores fluxos, entanto que nas amostras crescidas com amônia podemos observar um comportamento praticamente linear para todos os fluxos. Isto pode ser atribuído ao maior fluxo de silano utilizado nesta série, o que favorece uma maior geração de radicais de Si, aumentando a probabilidade de ocorrer ligações de Si com N, mesmo para altos fluxos de óxido nítrico.

Estes resultados são compatíveis com os resultados obtidos pela técnica de FTIR, que mostraram para a primeira série com N_2 os primeiros espectros muito próximos aos do SiO_2 estequiométrico ocorrendo grandes variações somente para fluxos grandes de N_2 (> 24 sccm), entanto que, na primeira série de amônia observamos maiores variações nos espectros de infravermelho já para os menores fluxos, e com uma menor intensidade nos maiores fluxos. Nas amostras da segunda série observamos os espectros variando para todos os fluxos de N_2 , mas com menor variação para os menores fluxos deste gás e maiores nos maiores fluxos. Nas amostras crescidas com NH_3 observamos variação praticamente uniforme em todos os espectros.

Observamos, em todas as séries, a presença das ligações N-H no número de onda 3335 cm^{-1} ^[38] correspondente ao modo de vibração *stretching*. Para as amostras da segunda série com o gás de nitrogênio, observamos o pico de N-H aumentando com a incorporação de N e para a concentração máxima tem-se uma diminuição

desse pico e a presença das ligações Si-H no modo *stretching*, em comprimentos de onda compreendidos entre 2000 e 2200 cm^{-1} ^[38]. Para as amostras crescidas com amônia, desta mesma série, observamos também o aumento das ligações NH com o aumento da concentração de N, mas para as três amostras de maior concentração de N a quantidade de ligações N-H permanece quase constante. Comparando as amostras de maior concentração de N podemos observar que a amostra crescida com amônia tem os picos correspondentes aos modos de vibração N-H *stretching* e *bending* (3350 e 1175 cm^{-1})^[38] mais acentuados que a amostra crescida com N₂. Assim, há uma maior incorporação de H no filme crescido com amônia, mesmo com concentrações atômicas semelhantes, o que pode ser atribuído a uma diferente estrutura desses materiais como também sugerimos nos dados de elipsometria. Uma explicação para o aumento inicial das ligações N-H com o aumento de nitrogênio no filme pode ser que, nas amostras tipo óxido de silício (com menores concentrações de N), o nitrogênio se incorpora substituindo o oxigênio nas pontes Si-O-Si, mas como o nitrogênio é trivalente, fica, portanto, com uma ligação pendente que é passivada com o hidrogênio. Porém, com maior concentração de N, o material passa a ser do tipo nitreto de silício, e o nitrogênio passa a ter suas ligações completadas com o silício, diminuindo os *dangling bonds* e conseqüentemente as ligações N-H.

Os resultados de elipsometria também são condizentes com os obtidos pelas técnicas de RBS e FTIR, foi observado um aumento do índice de refração proporcional à concentração de nitrogênio no filme como pode ser visto na Figura 3.6.2 onde graficamos os índices de refração em função da concentração de N para todas as séries conjuntamente com os resultados de trabalhos anteriores para as amostras crescidas com mistura gasosa de óxido nitroso e silano^[30] obtidos neste grupo. Podemos observar que os resultados da primeira série e da segunda série com N₂ possuem um comportamento de índice de refração com a concentração de N muito semelhantes, podendo concluir que é a concentração de nitrogênio o parâmetro que controla o índice de refração dessas amostras e que elas possuem praticamente a mesma densidade, pois a densidade altera as propriedades ópticas. Observando os resultados anteriores^[15], onde foi somente utilizada a mistura gasosa com os gases N₂O e SiH₄, vemos na Figura 2.7 que o índice de refração tem o mesmo comportamento dessas amostras até uma incorporação de nitrogênio de 19% com um

índice de refração de 1,62. A partir deste valor de índice de refração, a incorporação de N não aumenta apreciavelmente e o aumento no índice de refração, o que pode ser atribuído à incorporação de silício no filme como foi observado nos resultados de RBS para estas amostras (ver Figura 2.6). Já a curva da segunda série com NH_3 , embora também tenha comportamento linear, mostra valores de índice de refração para uma determinada concentração de N sempre menores que os das amostras das outras séries, sugerindo que a densidade do material crescido com NH_3 é menor que a densidade dos outros filmes. Para visualizar melhor este resultado, mostramos na Tabela 3.5 os valores de índice de refração em função da concentração atômica de N dessas amostras.

Os valores do índice de refração obtidos para a primeira série e a segunda série crescida com nitrogênio foram ajustados a uma reta obtendo a equação a seguir para n em função da concentração de N:

$$n = 1,478 + (0,008 \times \text{N}\%)$$

onde n = índice de refração e $\text{N}\%$ = concentração atômica de nitrogênio

Esta interpretação permite estimar a concentração de nitrogênio a partir de uma simples medida de índice de refração. Também se o índice de refração for menor que o valor previsto por essa equação é possível ter informação sobre a morfologia do material.

Figura 3.6.2- índice de refração pela concentração de N (% at.) para as amostras da primeira e segunda série e de trabalhos anteriores.

Tabela 3.5 – Comparação das concentrações obtidas para os diferentes gases.

	Índice de refração	Si (%)	O (%)	N (%)
F(N₂O)=45 F(N₂)=30	1,54±0,01	38 ±2	55 ±2	6 ±2
F(N₂O)=60 F(NH₃)=15	1,54±0,01	34 ±2	47 ±2	19 ±2
F(N₂O)=15 F(N₂)=60	1,72±0,01	39 ±2	30 ±2	31 ±2
F(N₂O)=30 F(NH₃)=45	1,68±0,01	35 ±2	26 ±2	39 ±2

Como pode ser observada, a concentração atômica de nitrogênio obtida para as amostras crescidas com N₂ são menores que para as amostras crescidas com NH₃ em amostras de índices de refração próximos, sugerindo que os filmes crescidos com NH₃ são menos densos que os crescidos com N₂ nesta série. Estudos morfológicos futuros desses filmes poderão comprovar essa hipótese.

Os resultados de XANES na borda de absorção do Si (Figura 3.5.1) mostraram que, conforme diminui a concentração de N e aumenta a de O a borda de absorção se desloca de valores de energia próximos à energia típica do nitreto de silício para valores próximos à borda do óxido de silício. Não foi observada a presença de dois picos distintos correspondentes às ligações de silício somente ligado ao oxigênio (SiO_2) e silício somente ligado ao nitrogênio (Si_3N_4), o que seria uma indicação da existência de duas fases, nitreto de silício e óxido de silício. Assim, os resultados sugerem que o silício se liga aleatoriamente com o nitrogênio e o oxigênio nos materiais obtidos nesse trabalho. Resultados semelhantes foram obtidos para as amostras de resultados anteriores^[40].

Os resultados das medidas na borda de absorção do oxigênio mostraram que a estrutura local do oxigênio é a mesma em todas as amostras, estando somente ligado ao silício como pode ser visto na Figura 3.6.3, onde os espectros foram normalizados pela altura para melhor comparação.

Figura 3.6.3- Espectro de XANES na borda de absorção do oxigênio para todas as amostras analisadas.

Os espectros referentes às medidas na borda de absorção do nitrogênio também foram normalizados e são mostrados na Figura 3.6.4. Todas as amostras possuem uma borda de absorção similar à do nitreto de silício, o que era esperado, porém todas elas apresentam um pico de absorção em energias um pouco menores, ~398 eV. Nós sugerimos que esta absorção seja devida ao N que substitui o oxigênio nas pontes Si-O-Si, pois este fato não tem sido reportado na literatura.

Figura 3.6.4- Espectro de XANES na borda de absorção do nitrogênio para todas as amostras analisadas.

Considerações Finais

4.1 - Conclusão

De uma forma geral verificamos que tanto adicionando nitrogênio como amônia à mistura gasosa de óxido nitroso e silano, foi possível obter, pela técnica de PECVD, filmes de oxinitreto de silício com composição química desde a do dióxido de silício até a do nitreto de silício. O comportamento do índice de refração com a concentração de nitrogênio foi o mesmo para as amostras da primeira série depositadas com os dois gases, e as da segunda série depositadas com nitrogênio. Este resultado indica que a estrutura e a morfologia do material obtido são independentes das condições de deposição. Assim podemos concluir que para o crescimento de filmes finos pode-se utilizar qualquer um dos gases NH_3 ou N_2 , pois os resultados apresentaram características próximas quanto a densidade e estrutura do material e ligações. A amônia tem a vantagem de produzir uma incorporação mais eficiente de nitrogênio em menores fluxos. Para o crescimento de películas espessas, o material crescido com N_2 apresentou melhores características estruturais, sendo mais denso, resultando em um melhor candidato para as aplicações.

Os resultados de XANES na borda de absorção do Si mostraram que, conforme diminui as concentrações de N e aumenta a de O a borda de absorção se desloca de valores de energia próximos à energia típica do nitreto de silício para valores próximos à borda do óxido de silício. Não foi observada a presença de dois picos distintos correspondentes às ligações de silício somente ligado ao oxigênio (SiO_2) e silício somente ligado ao nitrogênio (Si_3N_4), o que seria uma indicação da existência de duas fases, nitreto de silício e óxido de silício. Assim, os resultados sugerem que o silício se liga aleatoriamente com o nitrogênio e o oxigênio nos materiais obtidos nesse trabalho. Já os resultados na borda do nitrogênio mostraram que este elemento apresenta duas vizinhanças diferentes, ainda que a análise desses resultados não é conclusiva, mas temos indicações de que estes sítios do N sejam, substitucional ao O nas pontes Si-O-Si e em sítios tipo Si_3N_4 .

4.2 – Sugestões para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros:

- Continuar os estudos de estrutura atômica local para as amostras de N_2 e NH_3 e correlacioná-los com as propriedades composicionais e morfológicas estudadas. Fazer o estudo de “Extended X-ray Absorption Fine Structure” (EXAFS) analisando assim, as distâncias entre as ligações e seus vizinhos.
- Realizar estudos de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para analisar a morfologia desses materiais.
- Realizar estudos de “X-ray Photoelectron Spectroscopy” (XPS) para estudar a estrutura eletrônica desses materiais.
- Estudo das condições de deposição visando minimizar as reações na fase gasosa para aplicações em dispositivos elétricos e ópticos.
- Caracterizar propriedades como tensão mecânica interna e taxa de corrosão e correlacioná-los com as propriedades composicionais e morfológicas para aplicações em microestruturas.
- Aplicar o material a dispositivos ópticos.

Publicações decorrentes deste trabalho

Os estudos realizados até o momento foram apresentados em um evento internacional e em dois nacionais. Foi apresentado um pôster no International Workshop on Devices Technology realizado no Hotel Embaixador, Porto Alegre, 3-5 de setembro de 2001. O trabalho foi também publicado no 2001 MRS Workshop Series, “Alternatives to SiO₂ as Gate Dielectrics for Future Si-Based Microelectronics”, editores Jonder Moraes e Israel J. R. Baumvol.

Outro trabalho foi apresentado como pôster no 3º Congresso de Tecnologia da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, no período entre 02-05 de outubro de 2001, o resumo fora publicado no Boletim Técnico da FATEC-SP de 2001.

Ainda outro trabalho foi apresentado como poster no 1º Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, em julho de 2002, no Rio de Janeiro, o artigo foi submetido para publicação no periódico “Materials Research”, aguarda-se a publicação.

Referências Bibliográficas:

- ¹ Kooi,E.; Van Lierop, J. G.; Appels, J. A. **Formation of Silicon Nitride at a Si-SiO₂ Interface during Local Oxidation of Silicon and during Heat-Treatment of Oxidized Silicon in NH₃ Gas**, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology vol 123 n° 7 (1976) 1117-1120.
- ² Hiranaka,K.; Yamaguchi,T. **Effect of SiO_xN_y gate insulator on amorphous silicon thin-film transistors**, Journal of Applied Physics 67 (1990) 1088-1091
- ³ Hiranaka,K.; Yamaguchi T. **Amorphous Silicon Thin-Film Transistors with SiO_xN_y/SiN_x Gate Insulators**, Japanese Journal of Applied Physics vol. 29 (1990) 229-235
- ⁴ Kim,S. K.; Lee,K. S.; Jang,J. **Creation of interface states between SiO₂ and a-Si:H in a-Si:H thin film transistors by bias-stress**, Journal of Non-Crystalline Solids, 198-200 (1996) 428-431
- ⁵ Green,M.L.; Gusev, E.P.; Degraeve,R.; et al. **Ultrathin (<4nm) SiO₂ and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits**, Applied Physics Reviews Vol 90, 5 (2001) 2057-2121
- ⁶ Niimi, H.; Yang,H.; Lucovsky,G.; et al. **Barrier layer model determined by XPS data for tunneling current reductions at monolayer nitrided Si-SiO₂ interfaces** Applied Surface Science 166 (2000) 485-491
- ⁷ Wilk, G.D.; Wallace,R.M.; Anthony, J.M. **High-k gate dielectrics: Current status and materials properties consideration**, Applied Physics Review, vol. 89, n°10 (2001) 5243-5275
- ⁸ Bulla,D.A.P.; Morimoto,N.I. **Deposition of thick TEOS PECVD silicon oxide layers for integrated optical waveguide applications**, Thin Solid Films 334 (1998) 60-64
- ⁹ Lucovsky Gerald **Silicon oxide/silicon nitride dual-layer films: a stacked gate dielectric for the 21st century**, Journal of Non-Crystalline Solids 254 (1999) 26
- ¹⁰ Machorro, R.; Samano,E.C.; Soto, G.; et al. **Modification of refractive index in silicon oxynitride films during deposition** Materials Letters 45 (2000) 47-50

-
- ¹¹ Modreanu, M.; Gartner, M.; Tomozeiu N.; et al. **Investigation on optical and microstructural properties of photoluminescent LPCVD SiO_xN_y thin films**, Optical Materials, 17 (2001) 145-148
- ¹² Tabib-Azar, M.; Beheim, G. **Modern trends in microstructures and integrated optics for communication, sensing, and actuation**, Optical Engineering, vol 36, n°5 (1997) 1307-1318
- ¹³ Leonid V. Azároff & James J. Brophy, **Electronic Process in Materials**, pp. 423 – 432, McGraw-Hill and Kogakusha Company LTD.
- ¹⁴ Claassen, W. A. P.; Pol, H. A. J. Th. v.d.; Goemans, A. H. **Characterization of Silicon-Oxynitride Films Deposited by Plasma-Enhanced CVD**, J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technology 133 (1986) 1458-1467
- ¹⁵ Chávez, Marco I. A. **“Estudo de otimização das propriedades estruturais, ópticas e elétricas de películas de SiO_xN_y depositadas por PECVD para aplicações em dispositivos MOS, microestruturas e guias de onda”**, Tese de doutorado, Depto. de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, Escola Politécnica, USP, 2000
- ¹⁶ Hollahan, J. R.; **Deposition of Plasma Silicon Oxide Thin Films in a Production Planar Reactor**, J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology, 126 (1979) 930-934
- ¹⁷ Haque, M.S.; Naseem, H.A.; Brown, W.D. **Post-deposition processing of low temperature PECVD silicon dioxide films for enhanced stress stability**, Thin Solid Films 308-309 (1997) 68-73
- ¹⁸ Domínguez, C.; Rodríguez, J.A.; Muñoz, F.J.; et al. **The effect of rapid thermal annealing on properties of plasma enhanced CVD silicon oxide films**, Thin Solid Films, 346 (1999) 202-206
- ¹⁹ Gorowitz, B. Gorczyca, T. B.; Saia, R. J. **Applications of Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition in VLSI**, Solid State Technology, (1985) 197-203.
- ²⁰ Gorecki, C. **Optimization of plasma-deposited silicon oxynitride films for optical channel waveguides** Optics and Lasers in Engineering 33 (2000) 15-20
- ²¹ Szekeres, A.; Alexandrova, S.; Modreanu, M.; et al. **Optical and electrical properties of LPCVD silicon oxynitride films on silicon**, Vacuum, 61 (2001) 205-209

-
- ²² Tsu,D. V.; Lucovsky, G.; Mantini,M. J. **Deposition of silicon oxynitride thin films by remote plasma enhanced chemical vapor deposition**, J. Vac. Technol. A 5 (4) Jul/Aug (1987) 1998-2002
- ²³ Tsu, D. V.; Lucovsky,G.; Mantini,M. J. **Local atomic structure in thin films of silicon diimide produced by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition** Physical Review B, vol. 33, n°10 (1986) 7069-7076
- ²⁴ Denisse,C. M. M.; Troost,K. Z.; Elferink,J. B. oude; et al. **Plasma-enhanced growth and composition of silicon oxynitride films**, J. Appl. Phys. 60 (7), 1 october 1986 2536-2542
- ²⁵ Smith,D. L.; Alimonda,A. S.; von Preissig,F. J. **Mechanism of SiN_xH_y deposition from $\text{N}_2\text{-SiH}_4$ plasma**, J. Vac. Sci. Technol. B, vol 8, n° 3 (1990) 551-557
- ²⁶ Modreanu, M.; Gartner, M. **Investigation on optical properties of CVD films used in MOEMS applications**, Journal of Molecular Struture 565-566 (2001) 519-523
- ²⁷ Serényi,M.; Rácz,M.; Lohner,T. **Refractive index of sputtered silicon oxynitride layers for antireflection coating**, Vacuum,61 (2001) 245-249
- ²⁸ Stadler, A.; Genchev,I.; Bergmaier,A.; et al. **Nitrogen implantations for rapid thermal oxinitride layers**, Microeletronics Reability 41 (2001) 977-980
- ²⁹ Poon,M. C.; Gao,Y.; Kok,T. C. W.;et al. **SIMS study of silicon oxynitride prepared by oxidation of silicon-rich silicon nitride layer**, Microelectronics Reability 41 (2001) 2071-2074
- ³⁰ " Chávez,Marco I. A. **Deposição e caracterização de filmes de SiO_2 crescidos pela técnica de PECVD a baixas temperaturas**", Tese de Mestrado, Depto. de Engenharia Eletrônica, Escola Politécnica, USP, 1996.
- ³¹ Alayo,M. I.; Pereyra I.; Carreño, M.N.P. **Thick SiO_xN_y and SiO_2 Films Obtained by PECVD Technique at Low Temperatures**, Thin Solid Films, 332, (1998) 40-45.
- ³² Lopes,A.T.; Alayo,M.I.; Carreño,M.N.P. et al. **Fabrication of Self-Sustained Membranes using PECVD SiO_xN_y Films**, aceito para apresentação na XV International Conference in Microelectronics and Packaging, XV SBMicro, a ser realizada em Manaus, Brasil, September 18-23, 2000.

-
- ³³ Auto EL MS Manual (NIR-3), Rudolph Research Ind, (1989)
- ³⁴ Lopes, Júlio César Dias **Curso de Espectroscopia no Infravermelho**, Instituto de Química da USP, setembro de 1993
- ³⁵ Lau, W. S. **Infrared Chacacterization for Microeletronics**, impresso em Singapore por Regal Press (s) Pte. LTD.
- ³⁶ Chu,W. K.; Mayer, J. W.; Nicolet, M. A. **Backscattering Spectrometry**. New York Academic Press, 1978
- ³⁷ Téó,B. K. **EXAFS: Basic Priciples and Data Analysis**, Springer-Verlag (1986)
- ³⁸ Lucovsky,G.; Richard,P. D.; Tsu,D. V.;et al. **Deposition of silicon dioxide and silicon nitride by remote plasma enhanced chemical vapor deposition**, J. Vac. Technol. A, vol 4, n° 3, May/Jun (1986), 681-688
- ³⁹ Ténégal F.; Flank,A.-M.; Herlin,N. **Short-range atomic-struture description of nanometric Si/C/N powders by x-ray-absorption spectroscopy**, Physical Review B, volume 54, n° 17 (1996) .
- ⁴⁰ Scopel, Wanderlã Luis, “**Estudo da propriedades químicas, morfológicas e estruturais de oxinitreto de silício depositado por PECVD**”, Tese de doutorado, Depto. Física Aplicada, Instituto de Física, USP, 2002