



Universidade de São Paulo

Instituto de Física

**Formação e Caracterização de Filmes de  
Nitreto de Silício por Deposição Química  
Assistida por Plasma Acoplado  
Indutivamente**

**Wilmer Alexe Sucasaire Mamani**

SBI-IFUSP



305M810T3706

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Instituto de Física da Universidade de  
São Paulo para a obtenção do título de  
Mestre em Ciências.

**Prof. Dr. Masao Matsuoka** INSTITUTO DE FÍSICA

Orientador

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo:

3706

ex. 1

**Comissão Examinadora:**

*Masao Matsuoka*  
Prof. Dr. Masao Matsuoka (IFUSP)

Prof. Dr. Ronaldo Domingues Mansano (EPUSP)

Prof. Dr. Sadao Isotani (IFUSP)

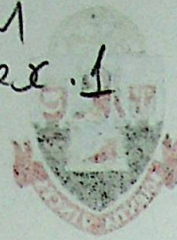
São Paulo

2002

*Armando Corbani Ferraz*  
Prof. Armando Corbani Ferraz  
residente da Comissão de Pós Graduação

defesa: 03/09/02

M  
ex. 1



Universidade de São Paulo

Instituto de Física

Formação e Caracterização de Filmes de Nitreto de Silício por Deposição Química Assistida por Plasma Acoplado Indutivamente

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação  
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Mamani, Wilmer Alexe Sucasaire

Formação e Caracterização de Filmes de Nitreto de Silício por Deposição Química Assistida por Plasma Acoplado Indutivamente.  
São Paulo 2002.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo  
Instituto de Física - Departamento de Física Nuclear

Orientador: Prof. Dr. Masao Matsuoka

Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Unitermos: 1. Filmes Finos; 2. Nitreto de Silício;  
3. ICPCVD; 4. XPS; 5. FTIR.

USP/IF/SBI-045/2002

São Paulo

2002

*A mi esposa Miriam y a mi hijito Wilmer Rodrigo, que con amor e dedicación me apoyaron y me incentivaron en la obtención de este título.*

Quiero, primeramente, agradecer a Dios por construir mi vida e por darme la capacidad de vencer los obstáculos.

Quiero agradecer a mi familia por todo el apoyo demostrado durante toda mi vida, por el gran estímulo constante, por enseñarme que siempre hay un lugar que puedo volver.

Ao Papá Dr. Manoel Matos, pela orientação, incansável apoio, estímulo e paciência durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Sérgio Watanabe, pelo apoio, estímulo e paciência na realização deste trabalho.

Ao Dr. Lino de São Gabriel, pela colaboração na elaboração dos slides e por ter me recebido em seu laboratório, na Escola Politécnica da USP.

Ao Dr. José P. de Oliveira, pela colaboração e sugestões durante a elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo Sérgio, pelo estímulo, orientação e paciência durante a realização deste trabalho.

Agradecer a todos, meus irmãos, irmãos de turma, a Karina, Ana, João Carlos, Roberto, a família, a Escola, Manoel, Márcia, Irmão, José, Júlia etc. por sempre me incentivarem e me apoiar. Quero agradecer todo esse apoio por esse trabalho.

*A mis padres y hermanos, por el apoyo moral que siempre me mostraron.*

Quero agradecer à minha mãe, Miriam, por todo o apoio e incentivo que sempre me mostrou.

A todos que diretamente ou indiretamente colaboraram na realização deste trabalho e que ajudaram durante esse período.

# Agradecimentos

Quero, primeiramente, agradecer a Deus por conceber-me a vida e por conseguinte a capacidade de vencer os obstáculos.

Quero agradecer a minha família por todo o apoio demonstrado durante toda a minha vida, pelo grande estímulo constante, por ensinar-me que sempre há um lugar onde posso voltar.

Ao Prof. Dr. Masao Matsuoka, pela orientação, incansável apoio, estímulo e paciência durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Shiguelo Watanabe, pelo apoio, estímulo e paciência na realização deste trabalho.

Ao Dr. Luís Da Silva Zambom, pela colaboração na elaboração dos filmes e por ter me acolhido em seu Laboratório, na Escola Politécnica da USP.

Ao Dr. José F. D. Chubaci, pela colaboração e sugestões durante a elaboração deste trabalho.

À Prof. Dra. Marcia Fantini, pela colaboração, sugestões e discussões sobre os resultados.

Agradecer a Walter, Henry, Susana, Gilberto, Jorge, Cassiano, Marcelo, Edna, Jéssica, Zé, Karina, Lara, Juan Carlos, Ricardo e Nilo companheiros do grupo de LACIFID e, também, a Edgar, Manuel, Mauricio, Liliana, José, Bertha, etc. Eles são exemplo de paciência e de simpatia. Quero manifestar todo meu apreço por eles.

Quero agradecer à entidade CNPq pelo auxílio financeiro sem a qual nada disto teria sido possível.

A todos que diretamente ou indiretamente colaboram na execução deste trabalho e que involuntariamente foram omitidos.

# Resumo

Os filmes finos de nitreto de silício ( $\text{SiN}_x\text{:H}$ ) foram preparados, em um sistema de deposição química de vapor assistida por plasma acoplado indutivamente, sobre substratos de Si(100) mantidos em  $350^\circ\text{C}$  e à pressão de deposição entre 8,0 - 9,3 Pa a partir de duas misturas de gases de  $\text{SiH}_4$  com  $\text{NH}_3$  ou  $\text{N}_2$  como a fonte de nitrogênio. Os parâmetros de deposição foram a razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  ou de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  de 1,4, 4,3, 7,2, 9,5 e a potência de RF de 25, 50, 75, 100 W. Dois valores das potências de RF de 25 e 50 W usados para preparar os filmes com a razão da mistura de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  foram considerados insuficientes para decompor completamente as moléculas de  $\text{N}_2$  no plasma. Os filmes produzidos com a razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  contêm o hidrogênio em formas de Si-H e N-H de cerca de 20 at.% e aqueles preparados com a razão da mistura de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$ , de 15 at.%. As variações da taxa de deposição em função da razão da mistura gasosa ou da potência de RF podem ser explicadas com a variação nas quantidades relativas dos radicais químicos no plasma e/ou com o efeito de *sputtering* de camadas contaminadas com H. A espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS), e a espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR) foram usadas, respectivamente, para estudar os estados de ligação química de Si, N e O, e a composição de cada filme, e para avaliar os estados de vibrações moleculares nos filmes. As análises de XPS indicaram a presença de três estados de ligação de Si-Si e/ou Si-H, Si-N e Si-O nos espectros de Si 2p e dois estados de Si-N e N-X (X = H, O) nos espectros de N 1s; Si-N foi a ligação predominante em todos os filmes. Esses estados de ligação estiveram correlacionados com as bandas correspondentes observadas nos espectros de FTIR. A variação do índice de refração em função da razão da mistura gasosa pode estar relacionada com a razão composicional de  $[\text{N}]/[\text{Si}]$  e as concentrações de H e de O. A dureza dos filmes preparados foi equivalente a um valor relatado de 20 GPa.

# Abstract

Thin silicon nitride ( $\text{SiN}_x\text{:H}$ ) films have been prepared, in an inductively coupled plasma chemical vapor deposition system, on Si(100) substrates kept at  $350^\circ\text{C}$  and to the deposition pressure between 8.0 - 9.3 Pa using two gas mixtures of  $\text{SiH}_4$  with  $\text{NH}_3$  or  $\text{N}_2$  as a nitrogen source. The deposition parameters were a gas mixture ratio of  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  or that of  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  of 1.4, 4.3, 7.2, 9.5 and RF power of 25, 50, 75, 100 W. Two values of the RF power of 25 and 50 W used for preparing the films with the gas mixture ratio of  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  were considered insufficient to decompose completely  $\text{N}_2$  molecules in the plasma. The films produced with the gas mixture ratio of  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  contained hydrogen in forms of Si-H and N-H of about 20 at.% and those prepared with the gas mixture ratio of  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$ , of 15 at.%. Variation in the deposition rate as a function of gas mixture ratio or RF power could be explained with variation in the relative quantities of chemical radicals in the plasma and/or with effects of *sputtering* of layers contaminated with H. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) were used, respectively, to study chemical bond states of Si, N and O, and composition of each film, and to evaluate molecular vibration states in the films. XPS analysis indicated the presence of three bond states of Si-Si and/or Si-H, Si-N and Si-O in Si 2p spectra, and two states of Si-N and N-X (X = H, O) in N 1s spectra; Si-N was the bond predominant in all the films. These states were correlated with the corresponding bands observed in the FTIR spectra. Variation in the refraction index as a function of gas mixture ratio could be related with the compositional ratio of  $[\text{N}]/[\text{Si}]$  and the concentrations of H and O. The hardness of the films prepared was equivalent to a reported value of 20 GPa.

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Considerações Gerais. . . . .	1
1.2	Processos do Sistema CVD. . . . .	5
1.3	Componentes do Sistema CVD. . . . .	7
1.4	Classificação do Sistema CVD. . . . .	8
1.4.1	Reator à Pressão Atmosférica de CVD. . . . .	9
1.4.2	Reator a Pressão Reduzida de CVD. . . . .	10
1.4.3	Reator Assistido por Plasma de CVD. . . . .	11
1.4.4	Reator de Plasma Acoplado Indutivamente de CVD. . . . .	13
1.5	Utilização do Plasma. . . . .	15
1.6	Importância da Formação de Nitreto de Silício. . . . .	16
1.7	Mecanismos de Deposição de Nitreto de Silício. . . . .	17
1.8	Objetivos do Presente Trabalho. . . . .	19
<b>2</b>	<b>Materiais e Técnicas de Caracterização</b>	<b>20</b>
2.1	Sistema de Deposição ICPCVD. . . . .	20
2.2	Formação de Filmes Finos. . . . .	22
2.3	Técnicas de Caracterização. . . . .	24
2.3.1	Elipsometria. . . . .	24
2.3.2	Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X. . . . .	27
2.3.3	Espectroscopia de FTIR. . . . .	31
2.3.4	Difração de Raios-X. . . . .	40
2.3.5	Dureza por Nanoindentação. . . . .	42
2.4	Equipamentos de Caracterização. . . . .	45
2.4.1	Elipsômetro. . . . .	45

2.4.2	Espectrômetro de XPS. . . . .	45
2.4.3	Espectrofotômetro de FTIR. . . . .	46
2.4.4	Difratômetro de Raios-X. . . . .	47
2.4.5	Dureza por Nanoindentação. . . . .	47
<b>3</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>48</b>
3.1	Taxa de Deposição. . . . .	48
3.2	Índice de Refração. . . . .	51
3.3	Análise dos Espectros de XPS. . . . .	54
3.4	Espectroscopia de Absorção de FTIR. . . . .	65
3.4.1	Deconvolução da Banda Principal. . . . .	71
3.4.2	Concentração de Hidrogênio nos Filmes. . . . .	80
3.5	Correlação dos Resultados de FTIR e de XPS. . . . .	86
3.6	Difração de Raios-X. . . . .	86
3.7	Dureza dos Filmes . . . . .	86
<b>4</b>	<b>Conclusões</b>	<b>91</b>



# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Considerações Gerais.

Bem antes de se conhecer sobre a história dos filmes, os egípcios lograram desenvolver lâminas muito finas e as utilizaram para decorar estátuas, coroas reais e sarcófagos. Hoje, nos museus, encontram-se expostas estas peças com lâminas que mostram o alto nível de processamento então conseguido. Ainda no século XIX surgiram técnicas que se tornaram ferramentas fundamentais para o desenvolvimento de processos de formação de filmes. Em 1852, Grove observou os primeiros resultados de deposição metálica obtidos por meio de descargas de um catodo. Surgiu então a técnica chamada *sputtering* para a deposição de filmes finos que, já em 1877, foi usada para coberturas de espelhos, desenvolvendo-se e dando origem aos diferentes sistemas de formação de filmes. Por volta de 1857 provavelmente Faraday tenha sido o pioneiro na formação de filmes por evaporação ao explodir fios metálicos, tipo fusível, em atmosfera inerte [1].

O desenvolvimento de filmes finos combinando com a tecnologia de vácuo e pelos equipamentos de evaporação expandiu-se por diferentes campos de aplicação como: fabricação de tubos de raios catódicos, espelhos especiais e circuitos eletrônicos.

Assim temos diferentes técnicas para a formação de filmes finos como mostradas na Fig. 1.1: a deposição física de vapor (*Physical Vapor Deposition*, PVD), na qual os átomos passam para a fase gasosa por meio de mecanismos físicos, incluindo a evaporação com bombardeamento por alguma forma de partículas energizadas, e a deposição química de vapor (*Chemical Vapor Deposition*, CVD), na qual as reações químicas ocorrem na fase gasosa para a posterior deposição de um composto sólido, juntamente com suas

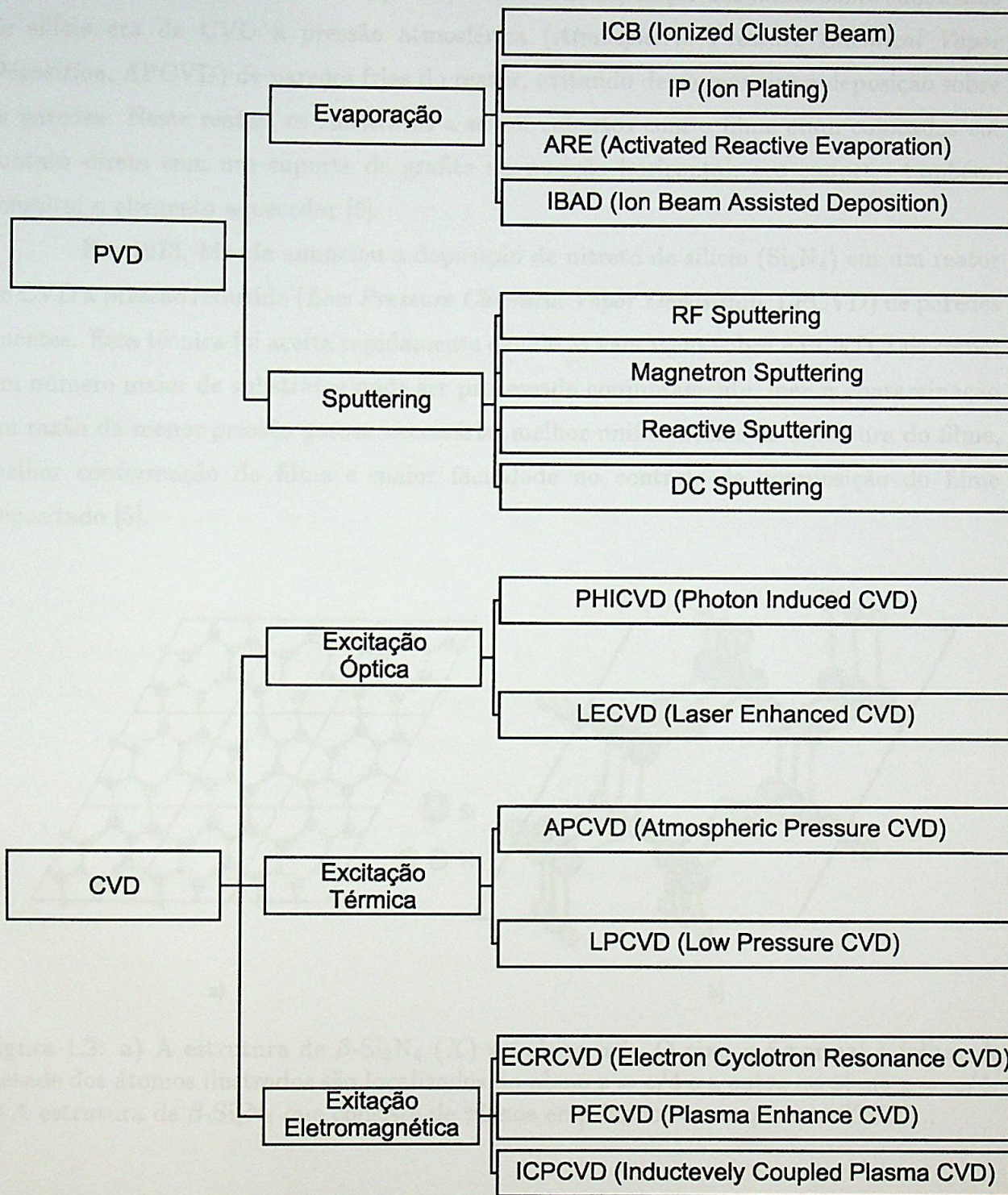


Figura 1.1: Classificação das técnicas para a formação de filmes.

combinações e hibridizações [3].

No final da década de 60 o principal reator de deposição dos filmes sobre substratos de silício era de CVD a pressão atmosférica (*Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*, APCVD) de paredes frias do reator, evitando dessa maneira a deposição sobre as paredes. Neste reator, os substratos a serem cobertos com o filme eram colocados em contato direto com um suporte de grafite na posição horizontal, e o suporte, também, constitui o elemento aquecedor [5].

Em 1973, Maeda anunciou a deposição de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) em um reator de CVD a pressão reduzida (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*, LPCVD) de paredes quentes. Esta técnica foi aceita rapidamente devido às vantagens sobre APCVD, tais como: um número maior de substratos pode ser processado conjuntamente, menor contaminação em razão da menor pressão gasosa necessária, melhor uniformidade da espessura do filme, melhor conformação do filme e maior facilidade no controle da composição do filme depositado [5].

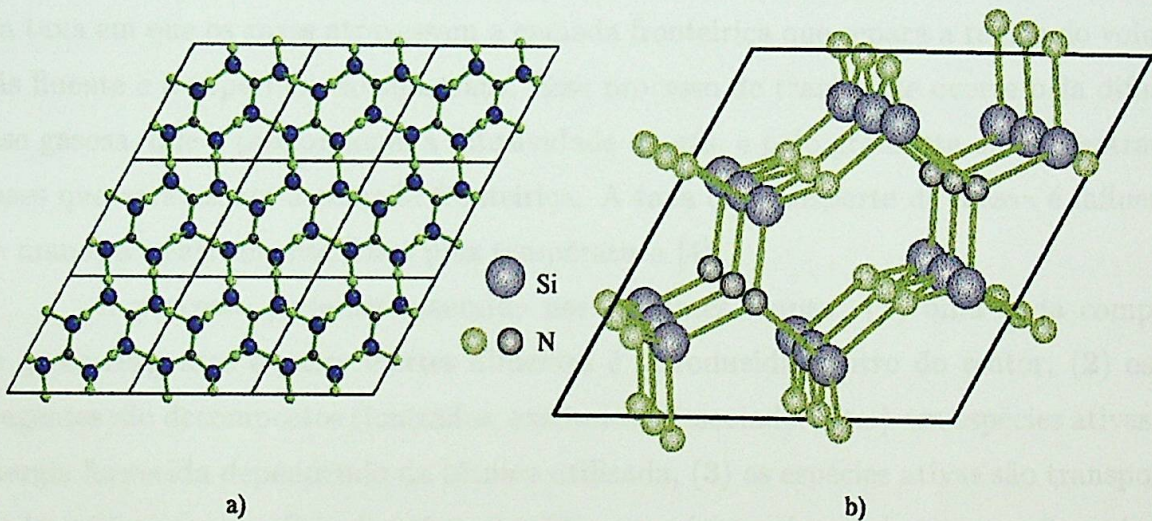


Figura 1.2: a) A estrutura de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  ( $X$ ) no plano  $a$ - $b$ . O eixo  $z$  é normal à folha. A metade dos átomos ilustrados são localizados no plano  $z = c/4$  e a outra no plano  $z = -c/4$ . b) A estrutura de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  que consiste de planos empilhados em sequência  $XXX\dots$

Os filmes de nitreto de silício apresentam uma forma amorfa e duas de estruturas cristalinas:  $\alpha$  e  $\beta$ . Em todas as formas de nitreto de silício, a ordem local nos átomos de Si tem um arranjo tetraédrico com quatro vizinhos mais próximos de N, e cada átomo de N tem três vizinhos mais próximos de Si em uma geometria planar; um átomo de N

no centro do triângulo equilátero em seus três vizinhos mais próximos de Si localizados nos vértices [33]. A estrutura  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (X) contém catorze átomos por célula unitária e é a mais simples das duas estruturas cristalinas [Fig. 1.2(a)], enquanto a estrutura de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  contém 28 átomos por célula unitária. A Fig. 1.2(b) mostra a estrutura de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  constituído de camadas empilhadas em seqüência de  $XXX\dots$  [11]. As configurações geométricas locais sugerem os orbitais hibridizados de  $sp^3$  nos átomos de Si e  $sp^2$  nos átomos de N. A estrutura pode ser considerada, alternativamente, como uma rede complexa de  $\text{SiN}_4$  tetraedros que são ligados nos vértices.

## 1.2 Processos do Sistema CVD.

O sistema CVD é definido como uma máquina para a formação de um filme sólido sobre um substrato, através da reação de materiais químicos (reagentes) em fase de vapor. As etapas do processo de CVD podem ser agrupadas em: o processo na fase gasosa e o processo na superfície do substrato. Um dos fatores importantes no processo da fase gasosa é a taxa em que os gases atravessam a camada fronteira que separa a região do volume de gás fluente e a superfície do substrato. Esse processo de transporte ocorre pela difusão da fase gasosa, que é proporcional à difusividade do gás, e pelo gradiente da concentração de gases que atravessam a camada fronteira. A taxa de transporte de massa é influenciada de maneira relativamente fraca pela temperatura [4].

O processo pode ser resumido nas seguintes etapas: (1) uma dada composição de gases reagentes e gases inertes diluentes é introduzida dentro do reator; (2) os gases reagentes são decompostos (ionizados, excitados, dissociados, etc.) em espécies ativas com a energia fornecida dependendo da técnica utilizada; (3) as espécies ativas são transportadas e adsorvidas na superfície de substrato; (4) as espécies ativas sofrem a reação química na superfície de substrato aquecido para a formação de filme, e (5) os produtos de reação gasosos são transportados para o exterior.

A energia necessária para promover as reações pode ser fornecida por vários métodos (calor, fótons ou elétrons), sendo a energia térmica usada na maioria dos casos [4]. Na prática, as reações químicas dos gases reagentes conduzem à formação de um material sólido e ocorrem não só sobre as superfícies dos substratos (reações heterogêneas), mas também na fase gasosa (reações homogêneas). As reações heterogêneas

são mais desejáveis, pois ocorrem seletivamente somente sobre as superfícies dos substratos aquecidos e produzem filmes de boa qualidade. As reações homogêneas não são desejáveis porque formam uma fase gasosa aglomerada do material a ser depositado, resultando em: aderência pobre, filme de baixa densidade ou defeitos no filme. Além disso, as reações homogêneas consomem reagentes a mais e podem causar diminuição na taxa de deposição. Assim, um dos aspectos relevantes na reação química no processo de CVD é que as reações heterogêneas são mais adequadas que as reações homogêneas.

A reação na superfície do substrato, em geral, pode ser modelada por um fenômeno termicamente ativado que ocorre em uma taxa,  $R$ , dada pela seguinte equação de Arrhenius [4]:

$$R = R_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1.1)$$

onde  $R_0$  é o fator de frequência,  $E_a$  é a energia de ativação,  $T$  é a temperatura em K e  $k$  é a constante de Boltzmann.

De acordo com a equação (1.1), a taxa de reação na superfície do substrato aumenta com o aumento da temperatura. Quando a temperatura sobe, de tal modo que a taxa de reação excede à taxa dos gases reagentes fornecidos ao substrato pelo transporte de massa, a primeira taxa é limitada pela segunda, não importando como a temperatura seja elevada. Esta situação é referida como um processo de deposição limitada pelo transporte de massa.

Por outro lado, em temperaturas baixas, a taxa de reação na superfície é reduzida, e eventualmente a taxa de transporte de massa excede à taxa em que os gases são consumidos pelo processo de reação na superfície. Sob tais condições, a taxa de deposição é limitada pela taxa de reação na superfície. Assim, em temperaturas altas, a taxa de deposição é geralmente limitada pela taxa de transporte de massa, mas em temperaturas mais baixas a taxa de deposição é limitada pela taxa de reação na superfície (Fig. 1.3).

Nos processos que são executados sob condições limitadas pela taxa de reação, a temperatura do processo é um parâmetro importante, isto é, as taxas de deposição iguais por todas as partes de um reator requerem condições que mantenham uma taxa de reação constante, e isto implica que a temperatura deve ser constante em toda a superfície do substrato. Então, sob tais condições, a taxa em que as espécies reagentes chegam à superfície do substrato não é tão importante, desde que sua concentração não limite a taxa de deposição.

De qualquer forma, no processo limitado pelo transporte de massa, como acima mencionado, o controle da temperatura não é crítico. Por outro lado, é muito importante que a mesma concentração dos gases reagentes esteja presente nas regiões adjacentes dos substratos, porque a taxa de chegada é diretamente proporcional à concentração do gás. Assim, para assegurar a espessura uniforme do filme no substrato, os reatores que são operados neste processo devem ser desenhados de tal forma que todas as posições da superfície do substrato estejam fornecidas com igual fluxo de gases reagentes.

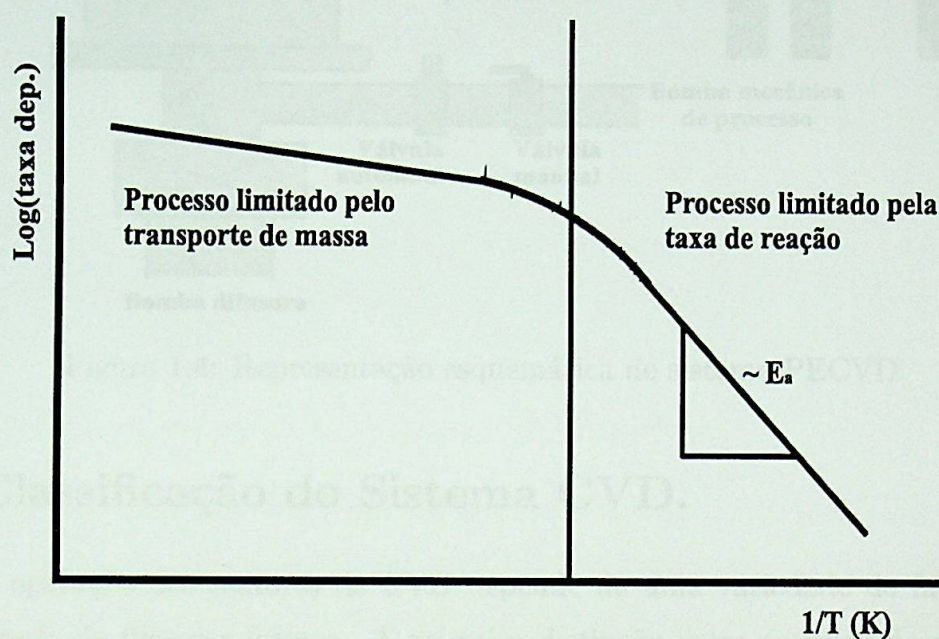


Figura 1.3: Dependência da temperatura na taxa de deposição de filmes por CVD.

### 1.3 Componentes do Sistema CVD.

A Fig. 1.4 mostra o diagrama esquemático de um sistema CVD que contém, usualmente, os seguintes componentes: (1) fontes de gases; (2) as linhas de abastecimento de gases; (3) os controladores de fluxo de gases; (4) um reator; (5) um gerador de potência de RF; (6) um dispositivo para esquentar os substratos sobre os quais o filme será depositado, e (7) sensores de pressão e de temperatura.

Os sistemas LPCVD e PECVD contêm bombas para reduzir a pressão do reator e esvaziar os gases.

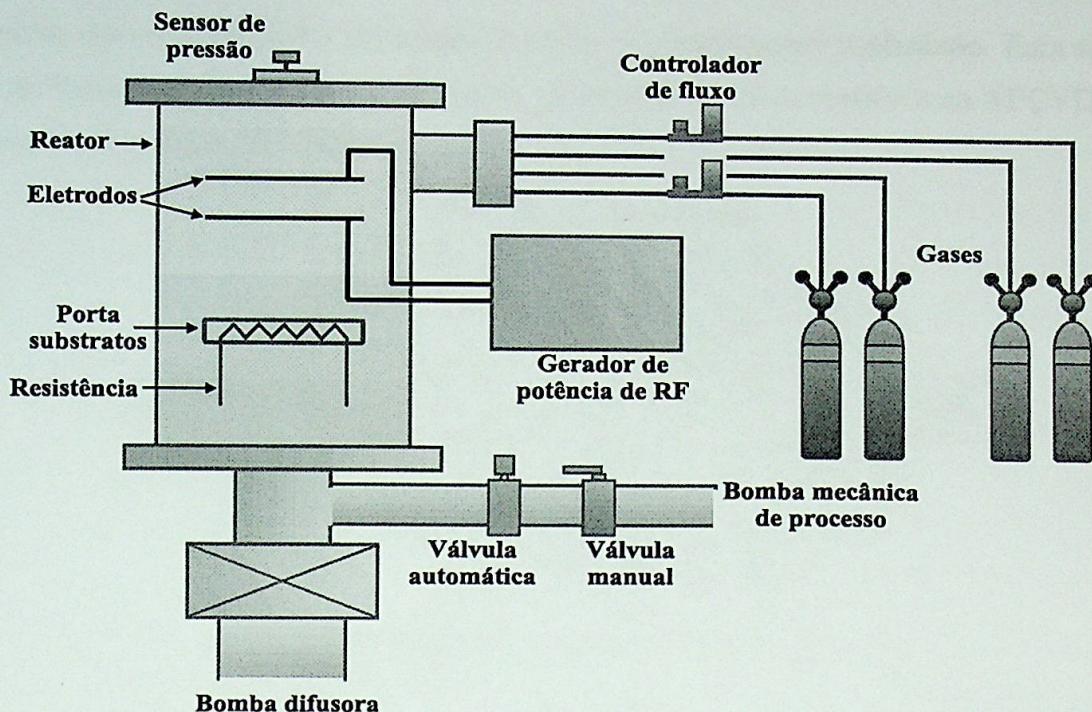


Figura 1.4: Representação esquemática de sistema PECVD.

## 1.4 Classificação do Sistema CVD.

A operação dos reatores de CVD depende de uma variedade de fatores e pode ser classificada de diversas formas. A primeira distinção entre os tipos de reatores é de paredes quentes ou de paredes frias, e esta depende dos métodos usados para esquentar os substratos. O próximo critério usado para distinguir os tipos de reatores é a pressão em que operam (atmosférica ou reduzida). Além disso, existem diferentes técnicas de CVD dependendo do modo de ativação da reação gasosa durante o processo da deposição.

### 1.4.1 Reator de CVD a Pressão Atmosférica.

O reator de CVD a pressão atmosférica (*Atmospheric Pressure CVD*, APCVD), mostrado na Fig. 1.5, foi o primeiro a ser usado pela indústria microeletrônica. A operação à pressão atmosférica possui um desenho simples do reator e permite alta taxa de deposição do filme. O reator APCVD é suscetível às reações de fase gasosa e os filmes produzidos mostram tipicamente uma pobre qualidade de cobertura.

Os reatores APCVD são geralmente conduzidos no processo limitado pelo transporte de massa, o que significa temperatura do processo alta. Assim, o fluxo dos gases

reagentes, em todas as partes do substrato, deve ser efetivamente controlado. Esta situação pode ser limitada pela geometria do reator. Apesar disso, os processos com APCVD foram desenvolvidos para a deposição dos óxidos, nitretos e poli-silício.

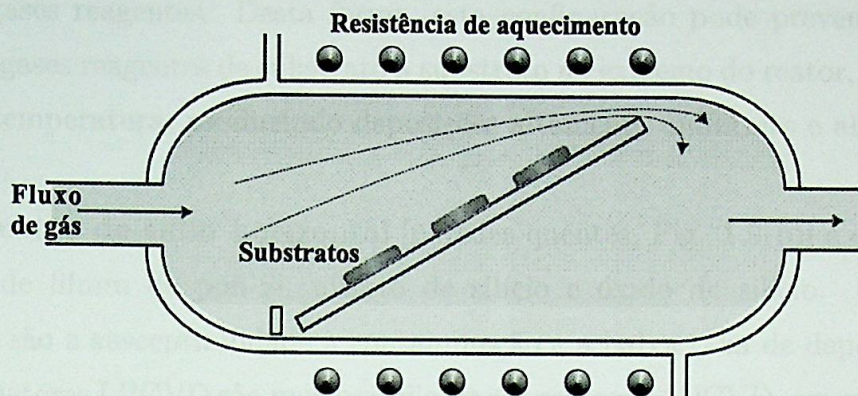


Figura 1.5: Tubo horizontal do reator APCVD.

#### 1.4.2 Reator de CVD a Pressão Reduzida.

O reator de CVD a pressão reduzida (*Low Pressure CVD*, LPCVD), mostrado na Fig. 1.6, é capaz de superar o sistema APCVD em termos de uniformidade, progresso da cobertura e limitação da contaminação nos filmes produzidos. Ao operar em vácuo (33 - 267 Pa) e a alta temperatura (550 - 600°C), os reatores LPCVD depositam filmes no processo limitado pela taxa de reação. A uma pressão reduzida, a difusividade das moléculas dos gases reagentes é suficientemente elevada de forma que a transferência de massa para o substrato não mais limita a taxa de deposição.

A taxa de reação na superfície do substrato é muito sensível à temperatura (equação 1.1), sendo necessário um controle de temperatura. A operação em pressão baixa desacelera as reações homogêneas, tornando os filmes preparados por LPCVD sujeitos a menos contaminação. A técnica de LPCVD é usada para depositar diversos tipos de filmes, inclusive poli-Si, nitreto de silício e óxido de silício.

Há duas desvantagens de LPCVD: a taxa de deposição relativamente baixa e a temperatura de operação relativamente elevada. A tentativa de aumentar a taxa de deposição através do aumento da pressão parcial dos gases reagentes tende a iniciar as reações homogêneas. A tentativa de operar em temperatura baixa ocasionará uma inaceitável diminuição na taxa de deposição de filme.



Os reatores LPCVD são projetados em duas configurações simples:

a) **reator de fluxo vertical** [paredes frias, Fig. 1.6(a)] isotérmico de LPCVD facilita estender a distribuição do gás, de modo que cada substrato recebe um fornecimento idêntico de gases reagentes. Desta forma, esta configuração pode prevenir os efeitos de depleção dos gases reagentes de substrato a substrato no extremo do reator, não requerendo a rampa da temperatura, produzindo deposições altamente uniformes e alcançando baixa contaminação;

b) **reator de tubo horizontal** [paredes quentes, Fig. 1.6(b)] é empregado para a deposição de filmes de poli-Si, nitreto de silício e óxido de silício. Suas principais desvantagens são a susceptibilidade à contaminação e a baixa taxa de deposição.

Os reatores LPCVD são muito similares aos reatores APCVD, em que os substratos são aquecidos pelas resistências que estão enroladas ao redor do tubo de quartzo. Os gases reagentes são introduzidos por um dos extremos do reator e os produtos gasosos da reação são bombeados pelo outro extremo. As bombas de vácuo são usadas para estabelecer a pressão reduzida necessária no reator (33 - 267 Pa). A bomba mecânica é geralmente utilizada.

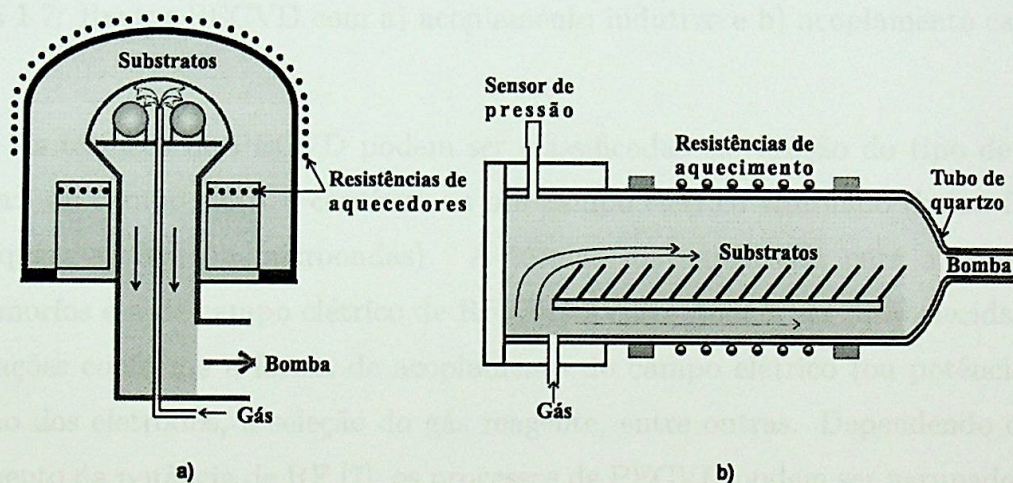


Figura 1.6: Reator LPCVD: a) vertical e b) horizontal.

### 1.4.3 Reator de CVD Assistido por Plasma.

O reator de CVD assistido por plasma (*Plasma Enhanced CVD*, PECVD), mostrado na Fig. 1.7, conta, especialmente, com a energia térmica para iniciar e sustentar as

reações químicas. Além disso, a técnica utiliza o campo elétrico (contínuo ou alternado) para excitar os gases e para iniciar e manter o plasma dentro do reator. Os elétrons excitados altamente energéticos fornecem suficiente quantidade de energia aos gases reagentes, transformando-os em várias espécies ativas que, ao reagir quimicamente, resultam na formação de filmes [7].

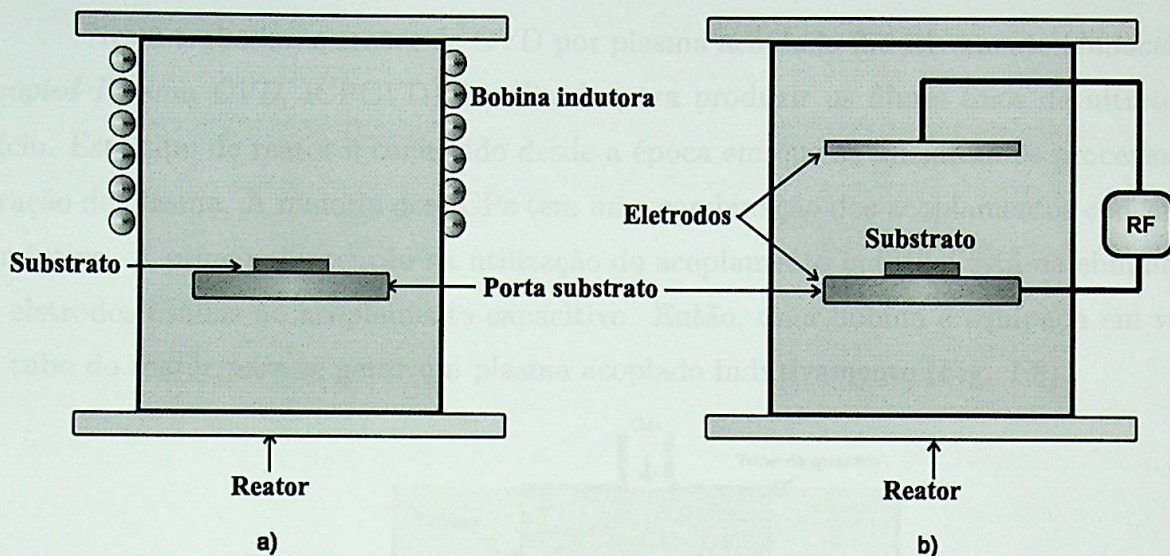


Figura 1.7: Reator PECVD com a) acoplamento indutivo e b) acoplamento capacitivo.

As técnicas de PECVD podem ser classificadas em função do tipo de excitação utilizada: um campo elétrico contínuo ou um campo elétrico alternado (baixa frequência, radiofrequência, RF, ou microondas). A técnica mais utilizada para a deposição dos filmes amorfos é a de campo elétrico de RF. Neste caso, podem ser estabelecidas algumas classificações conforme a forma de acoplamento do campo elétrico (ou potência) de RF, a posição dos eletrodos, a seleção do gás reagente, entre outras. Dependendo do tipo de acoplamento da potência de RF [7], os processos de PECVD podem ser agrupados em duas categorias: os reatores com eletrodos externos e acoplamento indutivo, e os reatores com eletrodos internos e acoplamento capacitivo (Fig. 1.7).

O plasma é gerado pela aplicação do campo elétrico de RF a um gás a pressão baixa. Através disso, criam-se elétrons livres dentro da região de descarga. Os elétrons ganham energia suficiente do campo elétrico e colidem com as moléculas dos gases, provocando a dissociação e a ionização dos gases reagentes.

A temperatura baixa do substrato é a maior vantagem de PECVD e, de fato, a

PECVD fornece uma técnica de deposição de filmes que outras não conseguem formar. A maior utilização da técnica PECVD está na formação de nitreto de silício e óxido de silício sobre metais [4].

#### 1.4.4 Reator de CVD por Plasma Acoplado Indutivamente.

Neste trabalho, o reator de CVD por plasma acoplado indutivamente (*Inductively Coupled Plasma CVD*, ICPCVD) é utilizado para produzir os filmes finos de nitreto de silício. Este tipo de reator é conhecido desde a época em que se iniciaram os processos de geração de plasma. A maioria dos ICPs tem uma combinação dos acoplamentos capacitivo e indutivo. A principal intenção na utilização do acoplamento indutivo está na eliminação de eletrodos usados no acoplamento capacitivo. Então, uma bobina é equipada em volta do tubo do reator para se gerar um plasma acoplado indutivamente (Fig. 1.8).

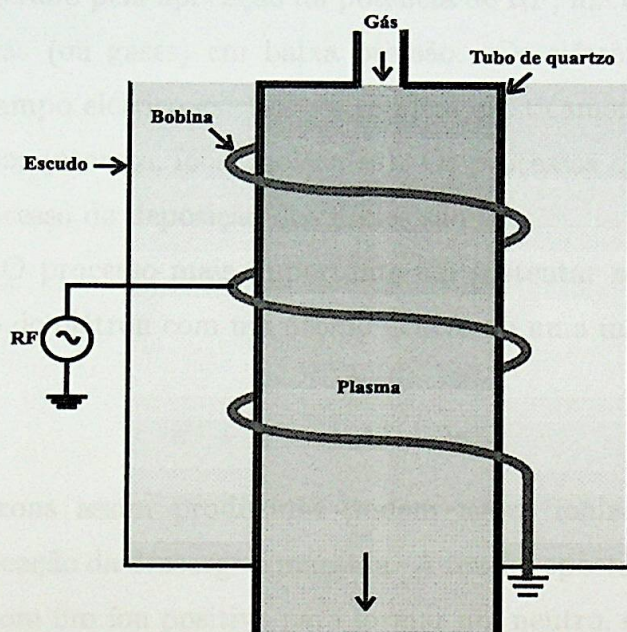


Figura 1.8: Esquema de um reator helicoidal ressonador (*helical resonator*).

No sistema ICPCVD são usados os seguintes tipos de reatores classificados pelas características geométricas [5]: (1) plasmas cilíndricos (*helical inductive couplers* e *helical resonators*); (2) plasmas planares (*spiral inductive couplers*); (3) *immersed inductive couplers*, e (4) helicon plasma.

Há duas versões básicas de fontes para plasma helicoidal (com escudo ou sem escudo eletrostático). Neste caso, o acoplamento sem escudo eletrostático não é considerado

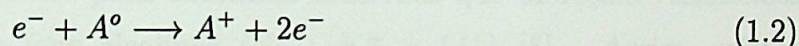
como puramente indutivo.

Na Fig. 1.8 ilustra-se o esquema do reator com o *plasma helical resonator* que corresponde ao sistema ICPCVD utilizado neste trabalho. A fonte indutivamente acoplada utiliza um solenóide tradicional (bobina helicoidal) circundando o reator que deve possuir paredes dielétricas (normalmente quartzo). A operação em modo indutivo puro é obtida usando-se um escudo eletrostático que suprime o acoplamento capacitivo entre a bobina de RF e o plasma. A supressão do acoplamento capacitivo aumenta a eficiência da ionização do plasma. Sem escudo eletrostático, a fonte opera com uma porção capacitiva de descarga por causa do aterramento da bobina e da parede da câmara (dielétrica).

## 1.5 Utilização do Plasma.

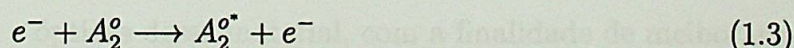
O plasma é gerado pela aplicação da potência de RF, microondas ou outras fontes de excitação a um gás (ou gases) em baixa pressão. Os elétrons presentes no plasma são acelerados pelo campo elétrico existente e colidem elasticamente e/ou inelasticamente com as espécies gasosas (átomos, íons, moléculas). Os processos químicos que ocorrem no plasma durante o processo da deposição dos filmes são [1]:

**Ionização.** O processo mais importante em sustentar a descarga é a ionização causada pelo impacto do elétron com um átomo neutro ou uma molécula neutra  $A^0$ . Uma reação típica é:



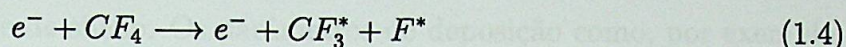
Os dois elétrons assim produzidos podem agora ionizar mais  $A^0$ . Por este mecanismo, a multiplicação da descarga é mantida. A reação oposta também ocorre quando um elétron combina com um íon positivo para formar um neutro, sendo conhecida como a recombinação.

**Excitação.** Neste caso, um elétron energético excita uma molécula neutra  $A_2^0$  no estado fundamental (vibracional, rotacional ou eletrônico), deixando-a em um estado excitado  $A_2^{0*}$ :

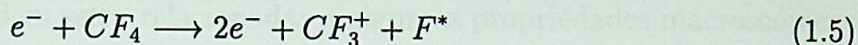


**Dissociação.** Na dissociação, a molécula é quebrada em átomos e/ou fragmentos de moléculas. Esses produtos em estados excitados (radicais), em geral, são quimicamente

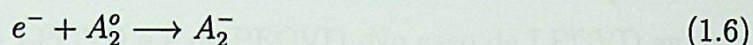
mais ativos que a molécula no estado fundamental, e servem para acelerar reações. A dissociação de  $CF_4$ , por exemplo, é a seguinte:



**Ionização dissociativa.** Durante a dissociação, uma das espécies excitadas pode tornar-se ionizada. Por exemplo:



**Elétron Ligado.** A molécula neutra torna-se em íon negativo depois de capturar um elétron, como:



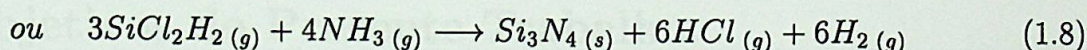
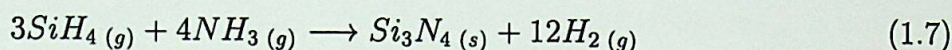
## 1.6 Importância da Formação de Nitreto de Silício.

Há considerável interesse no uso de nitreto de silício como um material de alto desempenho na engenharia [11], devido a: boa consistência e dureza, alta temperatura de decomposição e boa resistência à corrosão. O filme de nitreto de silício está encontrado em algumas aplicações como um material estrutural de alta temperatura para o uso em componentes de motor e em ferramentas de corte. Além disso, muitas pesquisas têm sido feitas na área de microeletrônica para encontrar materiais que ofereçam resistência à oxidação [34] e à difusão de íons alcalinos ( $Na^+$ ,  $K^+$  e  $Li^+$ ) [5]. Assim, vários pesquisadores [13, 21, 15] chegaram à conclusão de que os filmes de nitreto de silício são materiais aplicáveis e utilizáveis nesta área. Hoje em dia, esses filmes produzidos por CVD estão sendo utilizados como a camada dielétrica dos dispositivos *metal-nitride-oxide-semiconductor* (MNOS), a camada de passivação ou intermetálica em *metal-oxide-semiconductor Field-Effect-Transistors* (MOSFETs) e a porta dielétrica dos transistores de filme fino (*Thin Film Transistors* TFTs) [6]. O material de nitreto de silício possui as seguintes características: alta constante dielétrica e barreira de difusão quase impermeável, em particular, à umidade e ao sódio. Por isso, se tornam muito importantes os estudos das propriedades físicas, elétricas e ópticas desse material, com a finalidade de melhorar o desempenho desses dispositivos.

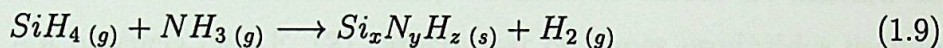
## 1.7 Mecanismos de Deposição de Nitreto de Silício.

Existem várias explicações baseadas nas reações dos gases reagentes para a formação dos filmes de nitreto de silício. Os parâmetros de deposição como, por exemplo, a pressão, a temperatura e o fluxo dos gases, e outros fatores, assim como, o desenho do reator, a forma de obtenção do plasma para as reações dos gases, o tipo do gás utilizado e as impurezas no plasma afetam a formação dos filmes de nitreto de silício. As características dos filmes podem estar relacionadas a algumas propriedades macroscópicas como, por exemplo, a taxa de deposição, o índice de refração, as concentrações dos diferentes elementos no filme (silício, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio), etc.

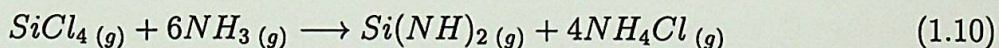
Jonak-Auer [12] relatou as reações que devem ter ocorrido durante a deposição de nitreto de silício usando a técnica de LPCVD e a de PECVD. No caso de LPCVD em que ele obteve os filmes estequiométricos com 8% de hidrogênio, em temperatura de substrato de 700°C, as reações são as seguintes:



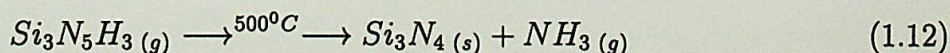
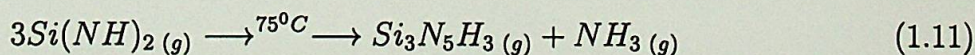
No caso de PECVD foram depositados em baixa temperatura de substrato de 200 - 300°C os filmes de nitreto de silício que não apresentaram a estequiometria. A reação neste caso é:



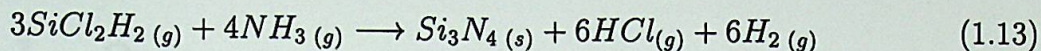
Billy [5] estudou as reações químicas das misturas de  $SiCl_4/NH_3$  e de  $SiBr_4/NH_3$  em temperaturas de -78°C até a temperatura ambiente e propôs a existência de um intermediário com uma estrutura  $Si(NH)_2$  (diimida de silício) como um precursor de nitreto de silício. Segundo ele a reação química é:



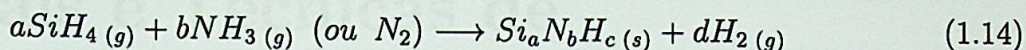
Com o aumento da temperatura do processo, ele propôs as seguintes reações em 75 e 500°C:



Wolf [4] relatou que o filme de nitreto de silício, crescido em LPCVD, é formado pela reação de diclorosilana ( $\text{SiCl}_2\text{H}_2$ ) e amônia ( $\text{NH}_3$ ), em temperaturas entre 700 - 800°C, de acordo com a reação:



A deposição de nitreto de silício em PECVD foi descrita por Sterling e Swann em 1965 [4]. As reações no plasma a temperatura de 200-400°C são escritas por eles como:



No caso de  $\text{N}_2$ , o uso de uma alta razão de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  é requerido para evitar formação dos filmes ricos em silício, pois a taxa de dissociação de  $\text{N}_2$  é muito mais baixa do que aquela de silana. Por outro lado, a dissociação da  $\text{NH}_3$  é muito mais fácil do que a de  $\text{N}_2$  e, dessa forma, as razões mais baixas de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  podem ser usadas para a formação dos filmes.

## 1.8 Objetivos do Presente Trabalho.

Os principais objetivos do presente trabalho são os seguintes: (1) utilizando a técnica de ICPCVD, produzir a temperatura baixa (350°C) os filmes de nitreto de silício com boas propriedades estruturais e composicionais, variando as razões da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  ou  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  e a potência de RF; (2) caracterizar os filmes produzidos usando as técnicas de: elipsometria, espectroscopia de fotoelétrons induzidos por Raios-X (XPS), espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (XRD) e ensaios da dureza por nanoindentação, e (3) correlacionar as características dos filmes acima observadas com os parâmetros usados na produção dos filmes.

## Capítulo 2

# Materiais e Técnicas de Caracterização

Neste capítulo, descrevem-se o sistema ICPCVD que foi utilizado no presente trabalho para produzir os filmes, e seu funcionamento. As condições para a deposição dos filmes, tais como as mistura de amônia/silana e de nitrogênio/silana, e a potência de RF, afetam as propriedades dos filmes. Serão mostradas essas condições e, no final, apresentadas as técnicas de caracterização e os equipamentos usados para a caracterização estrutural e composicional destes filmes.

### 2.1 Sistema de Deposição ICPCVD.

Os filmes estudados neste trabalho foram produzidos em um sistema ICPCVD do Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). Na Fig. 2.1 apresenta-se o diagrama esquemático deste sistema. Um sistema LPCVD (*Thermco Corporation*), equipado com um forno térmico (*Minibrute-80*) e um reator que consiste de um tubo de quartzo (1,20 m de comprimento, 15 cm de diâmetro e 3 mm de espessura), foi modificado neste sistema ICPCVD. Para isto, foi necessária a instalação de uma bobina de RF (13,56 MHz) ligada a uma malha de acoplamento para ajustar a impedância do sistema e protegida por um escudo de alumínio na região próxima à entrada dos gases. Para evitar o aquecimento da bobina com o fornecimento da potência de RF, esta foi mantida refrigerada com a circulação constante de água.

Ao redor do tubo de quartzo estão enroladas as resistências elétricas divididas em



três zonas de aquecimento: uma central e duas laterais. Cada zona possui um termopar, sendo a zona central responsável pelo estabelecimento da temperatura do processo. As zonas de aquecimento laterais permitem obter uma temperatura do processo constante ao longo do reator, isto é, permitem ajustar a assim chamada **planaridade do perfil de temperatura**.

O sistema de aquecimento permite controlar a temperatura entre 400 e 1200°C. Antes de qualquer deposição, a temperatura do processo e o perfil de temperatura do sistema são ajustados com auxílio de um termopar tipo K (alumel/cromel) móvel. Esse ajuste é necessário para a verificação da calibração do controlador de temperatura do reator.

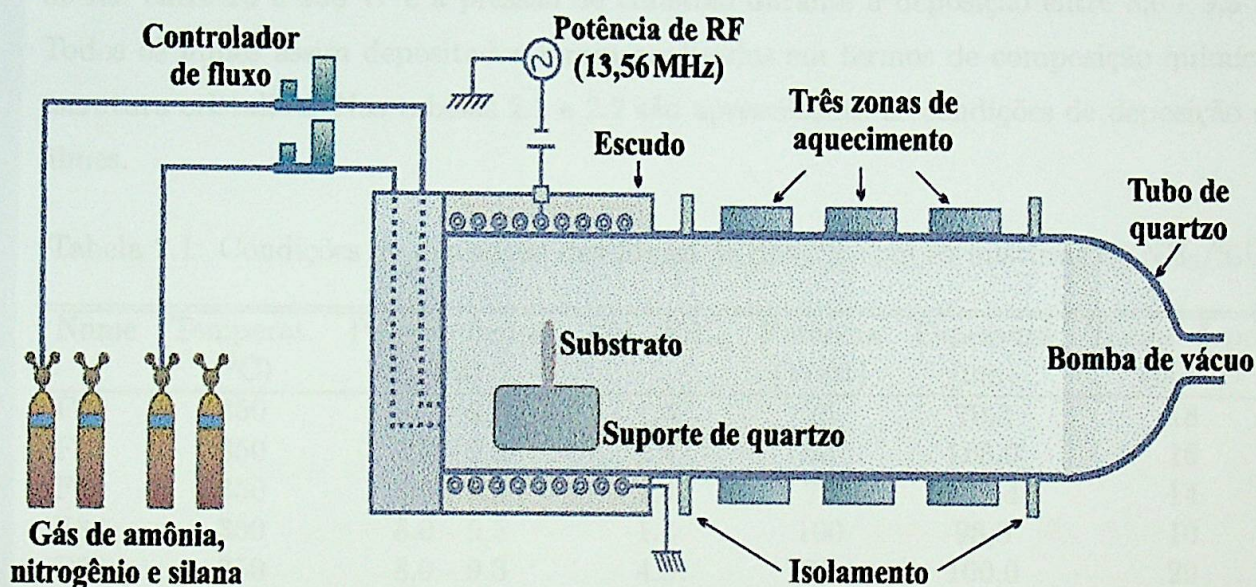


Figura 2.1: Esquema do reator LPCVD modificado com a adaptação da bobina e escudo para transformar-se em um reator ICPCVD.

A pressão do reator, tipicamente de 26,7 - 93,3 Pa para o LPCVD, é obtida através de uma bomba mecânica (*Alcatel Vacuum Technology*, modelo 2033 C, velocidade de bombeamento de 46 m<sup>3</sup>/h).

Os gases amônia, silana e nitrogênio são mantidos em cilindros numa sala de gases adjacente à sala onde a deposição é executada (sala limpa). O fluxo de cada gás é controlado pelo controlador de fluxo de massa (*Mass Flow Controller*, MFC). Os gases que não reagem e os produtos da reação gasosos são retirados do reator pela bomba mecânica e lançados num lavador de gases (*scrubber*), onde sofrem reação de diluição e/ou neutralização.

## 2.2 Formação de Filmes Finos.

Para as deposições dos filmes de nitreto de silício ( $\text{SiN}_x\text{:H}$ ) foram utilizados os substratos de silício de 3 polegadas de diâmetro, do tipo p (dopados com boro, com orientação de  $\langle 100 \rangle$  e da resistividade entre 1 e  $10 \Omega\cdot\text{cm}$ ), com um lado polido. Para a limpeza dos substratos foi utilizada uma solução de  $1\text{HF}:20\text{H}_2\text{O}$ . A água utilizada era *deionised* (DI) de  $18 \text{M}\Omega\cdot\text{cm}$  e o HF (48%) era de grau eletrônico. À medida que o substrato saía seco da solução de HF era imediatamente colocado no suporte e posicionado no reator.

Os filmes finos de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  foram produzidos com a introdução de diferentes razões da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  ou  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  no reator, a uma temperatura de  $350^\circ\text{C}$ , a potência de RF entre 25 e 100 W e a pressão de trabalho durante a deposição entre 8,0 - 9,3 Pa. Todos os filmes assim depositados foram analisados em termos de composição química e estrutura cristalina. Nas tabelas 2.1 e 2.2 são apresentadas as condições de deposição dos filmes.

Tabela 2.1: Condições de deposição dos filmes de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  com as misturas de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$ .

Nome	Temperat. ( $^\circ\text{C}$ )	Pressão depos. (Pa)	$\text{NH}_3/\text{SiH}_4$	Potência (Watt)	Espessura (nm)	Tempo depos. (min.)
F30	350	8,0 - 9,3	1,4	25	79,3	18
F31	350	8,0 - 9,3	1,4	50	108,0	16
F32	350	8,0 - 9,3	1,4	75	137,4	14
F34	350	8,0 - 9,3	1,4	100	98,8	10
F26	350	8,0 - 9,3	4,3	25	100,0	29
F27	350	8,0 - 9,3	4,3	50	107,9	18
F28	350	8,0 - 9,3	4,3	75	107,2	15
F29	350	8,0 - 9,3	4,3	100	94,1	12
F22	350	8,0 - 9,3	7,2	25	96,4	30
F23	350	8,0 - 9,3	7,2	50	94,0	22
F24	350	8,0 - 9,3	7,2	75	92,3	20
F25	350	8,0 - 9,3	7,2	100	90,2	18
F1	350	8,0 - 9,3	9,5	25	78,9	35
F3	350	8,0 - 9,3	9,5	50	96,0	25
F4	350	8,0 - 9,3	9,5	75	88,1	21
F5	350	8,0 - 9,3	9,5	100	85,5	19

Tabela 2.2: Condições de deposição dos filmes de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  com as misturas de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$ .

Nome	Temperat. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Pressão depos. (Pa)	$\text{N}_2/\text{SiH}_4$	Potência (Watt)	Espessura (nm)	Tempo depos. (min.)
F19	350	8,0 - 9,3	1,4	25	124,8	22
F20	350	8,0 - 9,3	1,4	50	125,3	16
F21	350	8,0 - 9,3	1,4	75	102,1	10
F09	350	8,0 - 9,3	1,4	100	79,1	6
F15	350	8,0 - 9,3	4,3	25	84,5	29
F16	350	8,0 - 9,3	4,3	55	92,5	21
F17	350	8,0 - 9,3	4,3	75	122,0	15
F18	350	8,0 - 9,3	4,3	100	104,4	10
F11	350	8,0 - 9,3	7,2	25	87,7	38
F12	350	8,0 - 9,3	7,2	50	118,9	24
F13	350	8,0 - 9,3	7,2	75	114,0	20
F14	350	8,0 - 9,3	7,2	100	111,7	15
F6	350	8,0 - 9,3	9,5	25	88,5	47
F7	350	8,0 - 9,3	9,5	50	79,5	24
F8	350	8,0 - 9,3	9,5	75	95,9	22
F10	350	8,0 - 9,3	9,5	100	107,2	15

## 2.3 Técnicas de Caracterização.

As técnicas de caracterização utilizadas para estudar as propriedades dos filmes são as seguintes: elipsometria, espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS), espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (XRD) e os ensaios da dureza por nanoindentação. As análises dos filmes com estas técnicas permitem determinar as propriedades estruturais e composicionais das amostras em função dos parâmetros de deposição.

### 2.3.1 Elipsometria.

A elipsometria é uma técnica para determinar o índice de refração ( $\tilde{n}$ ) e a espessura do filme. Estas características podem ser determinadas analisando-se o feixe de luz refletido (polarizado linearmente ou elipticamente) pela superfície do filme, medindo-se a razão das amplitudes e a diferença de fase dos componentes do campo elétrico paralelo ( $\mathbf{E}_p$ ) e perpendicular ( $\mathbf{E}_s$ ) ao plano de incidência. A oscilação de cada um dos componentes do

campo elétrico ( $\mathbf{E}_p$  e  $\mathbf{E}_s$ ) descritos por:

$$\mathbf{E}_k = \mathbf{E}_{0k} \cos(\omega t + \delta_k - 2\pi r \tilde{n} / \lambda_0) \quad (2.1)$$

onde o subscrito  $k$  representa  $p$  ou  $s$ ;  $|\mathbf{E}_{0k}|$  é a amplitude;  $\omega$  é a frequência angular ( $\omega = 2\pi\nu$ ) e  $\delta_k$  é a fase angular. O último termo da equação (2.1) pode ser escrito como  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ , onde o vetor de onda  $\mathbf{k} = (2\pi \tilde{n} / \lambda_0) \mathbf{u}_k$ ;  $\mathbf{u}_k$  é o vetor unitário na direção de propagação da onda e  $\mathbf{r}$  é o vetor posição. Em quaisquer posição  $r$  e tempo  $t$ , o vetor resultante  $\mathbf{E}$  é obtido pela superposição de duas ondas,  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_p + \mathbf{E}_s$ .

Como as características mais importantes na elipsometria são a fase e a amplitude do feixe de luz refletido, a equação (2.1) pode ser representada como um número complexo usando a formula de Euler [2],  $\cos(x) - i \sin(x) = e^{ix}$ . Se,  $\Re$  denota a parte real de este número, então  $\cos(x) = \Re(e^{ix})$ , e

$$E_k = E_{0k} \Re[e^{i(\omega t + \delta_k - 2\frac{\pi r \hat{n}}{\lambda_0})}] \quad (2.2)$$

A substituição de  $\tilde{n}$  por  $\hat{n}$  indica que o índice de refração do filme é, também, um número complexo:

$$\hat{n} = \tilde{n} - i \kappa \quad (2.3)$$

onde  $\kappa$  é o coeficiente de extinção que está relacionado com a absorção e espalhamento pelo filme. O detector do feixe de luz mede a intensidade,  $I = |\mathbf{E}_k|^2$ . Usando as equações (2.2) e (2.3) tem-se a lei de Beer [2]:

$$\frac{I(r)}{I(r=0)} = e^{-(4\pi\kappa/\lambda_0)r} = e^{-\alpha_r r} \quad (2.4)$$

onde  $\alpha_r$  é o coeficiente de absorção, expressando a atenuação por unidade de espessura. Na elipsometria, a amplitude do feixe de luz pode diminuir por causa da absorção pelo filme. A perda adicional da amplitude do feixe de luz pode ocorrer devido à refração no substrato. Há, também, mudanças da fase devido à reflexão de interfaces e à diferença de caminho percorrido. As mudanças da amplitude e da fase de cada componente ( $k = p$  ou  $s$ ) do feixe de luz refletido em relação ao feixe de luz incidente são consideradas como as nos coeficientes complexos da reflexão.

$$r_k = |r_k| e^{i\delta_k} \quad (2.5)$$

onde  $|r_k|$  é a razão da amplitude do feixe de luz refletido em relação à amplitude do feixe de luz incidente. A razão dos coeficientes complexos é expressado como:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{i(\delta_p - \delta_s)} = tg(\Psi) e^{i\Delta} \quad (2.6)$$

onde  $\Psi$  é o ângulo elipsométrico e  $\Delta = \delta_p - \delta_s$ . A tangente do ângulo  $\Psi$  e a diferença de fase  $\Delta$  representam a mudança relativa da amplitude e o deslocamento relativo da fase entre as duas direções da polarização, respectivamente.

A Fig. 2.2 mostra um elipsômetro de tipo *Nulling*. A instalação óptica é constituída por uma fonte monocromática, um polarizador, um compensador de um quarto de onda, um analisador e um detector. A polarização do feixe de luz é linear após a passagem do feixe de luz pelo polarizador. O compensador é orientado para que a polarização do feixe de luz refletido pela amostra seja linear. O analisador é orientado, então, para extinguir o feixe de luz polarizado linearmente. Os valores de  $\text{tg}(\Psi)$  e de  $\Delta$  são determinados a partir do ângulo azimutal de cada elemento óptico, quando a intensidade do feixe de luz no detector é nula. Esses ângulos azimutais, junto com uma conveniente análise numérica, realizada pelo próprio equipamento, permite a determinação da espessura e do valor do índice de refração da amostra.

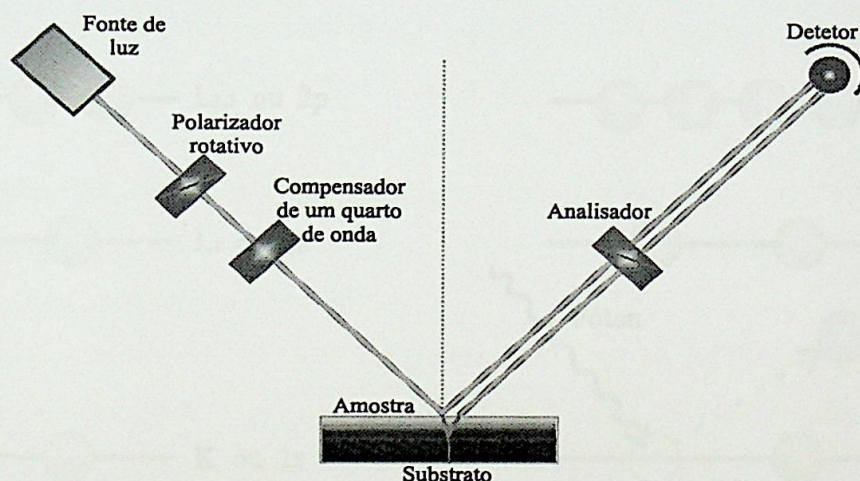


Figura 2.2: Diagrama esquemático de um elipsômetro de tipo *Nulling*.

### 2.3.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X.

A espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) foi desenvolvida pelo grupo do Prof. Kai Siegbahn, em Uppsala, Suécia, nas décadas de 40 e 50, tendo sido denominada ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) [8]. Na espectroscopia de fotoelétrons, uma fonte de radiação eletromagnética é usada para ejetar os elétrons da amostra. São usados dois tipos de fontes de fótons

convencionais: lâmpada de descarga de hélio, que produz radiação ultravioleta ( $h\nu = 21,2$  e  $40,8$  eV para He I e He II, respectivamente), dando origem à espectroscopia de fotoelétrons induzidos por ultravioleta (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, UPS); raios-X moles ( $h\nu = 1486,6$  e  $1253,6$  eV para a linha  $K\alpha$  de Al e a linha  $K\alpha$  de Mg, respectivamente), usados na XPS. Para análise de superfícies, a XPS é muito mais vantajosa que a UPS, pois o primeiro é mais específico aos elétrons de valência. O rápido desenvolvimento na instrumentação, na interpretação dos resultados e nas aplicações fez a XPS a mais poderosa técnica espectroscópica de superfícies, sendo hoje empregada na análise de vários tipos de amostras (metais, polímeros, cerâmicas, semicondutores e amostras biológicas, na forma de lâminas, fibras, pós, partículas ou filmes).

Considera-se a configuração eletrônica de um átomo não excitado, descrita de forma esquemática na Fig. 2.3(a). Nela, as notações K,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  e os correspondentes estados eletrônicos 1s, 2s, 2p são indicados. A Fig. 2.3(b) mostra um processo de fotoemissão na configuração eletrônica do átomo.

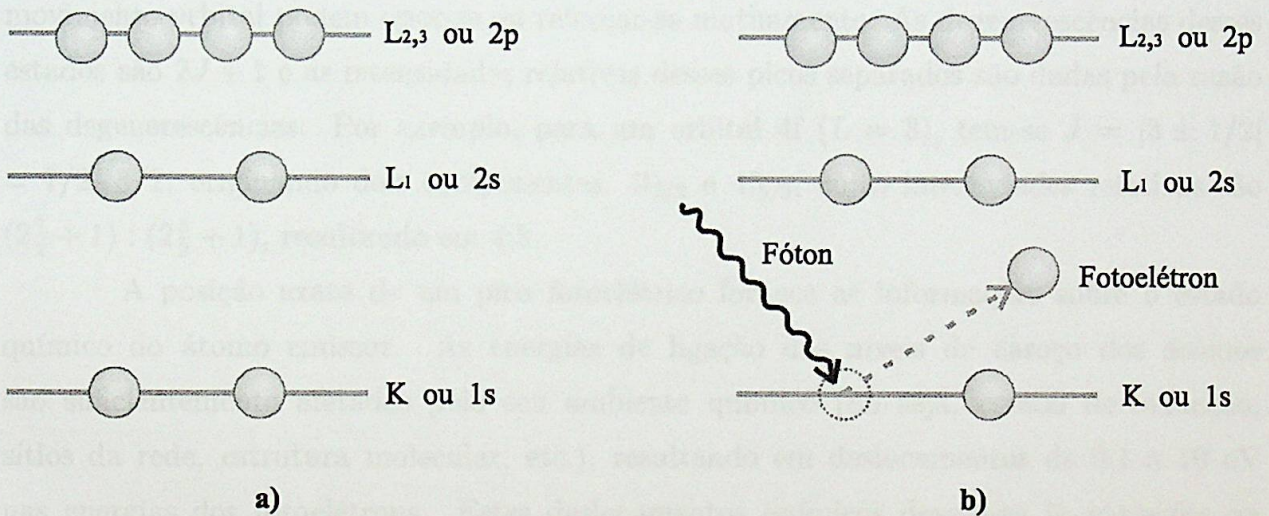


Figura 2.3: Diagrama dos níveis de energia envolvidos em XPS.

O fotoelétron possui uma energia cinética  $E_K$  característica ao nível de energia de onde foi ejetado [1]. Assim a energia cinética do fotoelétron é dada por:

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (2.7)$$

onde  $h\nu$  é a energia do fóton incidente;  $E_B$ , a energia de ligação do nível de energia

em relação ao nível de vácuo;  $\phi$ , a função trabalho. A contribuição da  $\phi$  é compensada eletricamente na execução da medida.

A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente através da determinação das energias de ligação referentes aos picos fotoelétricos, característicos aos elementos, no espectro de XPS. A área integrada do pico fotoelétrico referente a um nível de energia de um átomo é proporcional ao número desses átomos no volume detectado, permitindo, portanto, obter-se informações sobre a composição química da superfície.

Na XPS deve-se levar em conta a separação spin-órbita em dubletos: um elétron desemparelhado em um orbital degenerado (p, d, f, etc.), o momento angular de spin,  $S$ , e o momento angular orbital,  $L$ , podem combinar-se de várias maneiras e produzir novos estados que são caracterizados pelo momento angular total do elétron,  $J$ , dado por:

$$J = |L \pm S| \quad (2.8)$$

onde  $L = 0, 1, 2, \dots$ ;  $S = 1/2$ ;  $J = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ . As energias dos novos estados são assim diferentes, porque os momentos magnéticos devidos ao spin do elétron e ao movimento orbital podem opor-se ou reforçar-se mutuamente. As degenerescências desses estados são  $2J + 1$  e as intensidades relativas desses picos separados são dadas pela razão das degenerescências. Por exemplo, para um orbital 4f ( $L = 3$ ), tem-se  $J = |3 \pm 1/2| = 7/2, 5/2$ , originando dois componentes,  $4f_{7/2}$  e  $4f_{5/2}$ , cujas intensidades relativas são  $(2 \frac{7}{2} + 1) : (2 \frac{5}{2} + 1)$ , resultando em 4:3.

A posição exata de um pico fotoelétrico fornece as informações sobre o estado químico do átomo emissor. As energias de ligação dos níveis de caroço dos átomos são suficientemente afetadas pelo seu ambiente químico (ou seja, estado de oxidação, sítios da rede, estrutura molecular, etc.), resultando em deslocamentos de 0,1 a 10 eV nas energias dos fotoelétrons. Estes deslocamentos químicos devem-se às variações na blindagem eletrostática sofridas pelos elétrons de caroço, quando os elétrons de valência do átomo de interesse são atraídos ou repelidos. Considerando-se um mesmo elemento em dois estados químicos, a diferença entre as energias de ligação (referentes ao nível de vácuo) é dada pela diferença entre as energias cinéticas dos fotoelétrons. Entretanto, vários efeitos influenciam o deslocamento das energias cinéticas dos fotoelétrons medidos, como o carregamento nas superfícies isolantes e as variações na função trabalho, e ainda não há teoria que explique completamente os deslocamentos químicos. A interpretação destes deslocamentos é geralmente feita comparando as energias de ligação observadas no material

igual ao número de períodos da onda contidos em 1 cm dado por:

$$k = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.9)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz.

### Modos Normais de Vibração.

Uma aproximação razoável para uma molécula, pelo menos para fins educativos, é imaginá-la como sendo formada por massas pontuais e molas. As massas representam os átomos e as molas, as ligações químicas entre os átomos.

Para descrever-se inteiramente o movimento de todos os átomos de uma molécula, são necessárias três coordenadas para cada átomo, sendo que para uma dada molécula com  $n$  átomos existem  $3n$  coordenadas. Diz-se, então, que a molécula tem  $3n$  graus de liberdade. Três destes graus de liberdade descrevem o movimento translacional da molécula, podendo ser completamente caracterizados pelas coordenadas do centro de massa da molécula. Similarmente, no caso de uma molécula não-linear (uma molécula é dita linear se uma única reta cruza as posições de equilíbrio de todos os seus átomos), outros três são necessários para descrever o movimento rotacional da molécula. Restam então  $3n - 6$  graus de liberdade ( $3n - 5$  para uma molécula linear) que devem descrever movimentos dos átomos, sendo chamados de modos normais de vibração.

Um modo normal de vibração é uma oscilação coletiva na qual os átomos de uma molécula (ou sólido) vibram com a mesma freqüência em torno de suas posições de equilíbrio. Cada modo normal de vibração é independente (exceto entre os degenerados), pois qualquer um dos modos pode ocorrer sem afetar os demais, sendo, então, possível que todos os modos vibracionais ocorram simultaneamente, cada um com sua própria freqüência de vibração.

### Absorção e Mudança no Momento Dipolar Elétrico.

As moléculas são consideradas como átomos unidos por ligações químicas. Quando a freqüência da radiação IR (fótons) incidente sobre as moléculas é igual a uma das suas freqüências de vibração, pode ocorrer a absorção da energia de fótons e, por conseguinte, há um aumento da energia vibracional, pois há um incremento na amplitude deste modo vibracional. Essas freqüências de vibração das moléculas dependem das massas dos átomos envolvidos e suas posições relativas.



Pode-se pensar em um "centro de carga" de elétrons e em um de prótons, onde as cargas negativas e positivas estariam concentradas. O conceito do centro de carga é similar ao conceito do centro de massa, em que se considera, para cálculos, que toda a massa de um objeto está concentrada naquele ponto. O momento dipolar elétrico é definido como sendo o módulo da carga contida num dos centros de carga elétrica multiplicado pelo vetor posição do centro de carga positiva em relação ao de carga negativa. As vibrações moleculares que estão relacionadas com uma mudança no momento dipolar elétrico são chamadas de *infravermelho ativo*, enquanto que as vibrações em que a distribuição das cargas muda e não se altera o momento dipolar elétrico surgido são chamadas de *infravermelho inativo*.

Como o comprimento de onda da radiação IR é muito maior que o tamanho da maioria das moléculas existentes, pode se considerar que o campo elétrico da radiação é uniforme na vizinhança de uma molécula. Este campo elétrico exerce força nas cargas moleculares, tentando induzir uma vibração do momento dipolar elétrico com a mesma frequência que a da radiação IR. A intensidade da absorção depende do momento dipolar elétrico. Quanto mais o momento dipolar elétrico mudar durante uma vibração, mais facilmente esta vibração pode ser ativada, e maior será a intensidade da absorção devida a este modo vibracional.

No caso de uma molécula diatômica com dois átomos iguais, o sinal devido ao modo vibracional da molécula é fraco, pois o momento dipolar é pequeno para promover a interação eletromagnética entre os fótons e a molécula.

### Classificação dos Modos Normais de Vibração

É mais conveniente tratar do assunto dos modos vibracionais considerando as coordenadas internas que descrevem os movimentos dos átomos, tais como: mudanças em comprimentos e ângulos de ligações, e em ângulos de torção. As bandas no espectro do IR podem ser relacionadas tanto com a vibração longitudinal (*stretching*) quanto com a vibração angular (*bending*) de uma ligação química particular. É importante destacar, porém, que o problema é raramente simples, pois as frequências de vibração não dependem somente da natureza das ligações particulares entre dois átomos, mas também da própria molécula e de sua vizinhança. Muitas bandas de absorção no espectro do IR são devidas às vibrações acopladas, isto é, as vibrações que envolvem mais de um tipo de movimento ocorrendo na mesma frequência.

Alguns destes modos normais de vibração são mostrados na Fig. 2.4, os quais são definidos como *vibrações fundamentais* da molécula. Estas são:

- Vibrações conhecidas como **stretching**, que são movimentos vibracionais periódicas de esticamento e relaxamento, produzindo uma banda distinguível de absorção no espectro do IR. Pode-se distinguir duas classes de movimento: (1) "movimento simétrico", em que os dois átomos extremos movimentam-se para dentro e para fora em fase, e (2) "movimento assimétrico", em que um movimenta-se para dentro e o outro, para fora, alternadamente.
- Vibrações conhecidas como **bending**, em que o movimento vibracional ocorre na direção perpendicular à ligação entre os átomos. Pode-se distinguir quatro classes de movimento: (1) **scissor** ou **tesoura** (ou *bending* propriamente dito), os movimentos dos átomos estão no mesmo plano que conformam os átomos; o movimento vibracional está na direção perpendicular à ligação entre os átomos; (2) **rocking** ou **oscilação**, os movimentos dos átomos realizam-se no mesmo plano que conformam os átomos e o ângulo entre as ligações dos átomos muda em relação ao movimento dos átomos em fase; (3) **wagging** ou **balanço**, os átomos tomam lugar em fase para um lado e para o outro do plano que conformam os átomos e não há mudança no ângulo entre as ligações dos átomos, e (4) **twisting** ou **torção**, os átomos movimentam-se como no caso *wagging* ou balanço, mas seus sentidos de movimento são opostos.

As descrições apresentadas acima sobre os modos de vibração são corretas somente para moléculas totalmente isoladas. Na natureza, raramente esta situação acontece. Para materiais sólidos, os átomos interagem e esta interação influi no espectro do IR, resultando em alargamentos, deslocamentos ou aparições de bandas de absorção. A espectroscopia do IR para materiais amorfos pode ser descrita basicamente da mesma forma usada para materiais cristalinos. No entanto, mesmo tendo um arranjo muito similar de primeiros vizinhos, estes materiais amorfos apresentam dispersões nos comprimentos e ângulos de ligações dos elementos componentes. Este fato pode causar alargamentos e deslocamentos de bandas de absorção no espectro do IR.

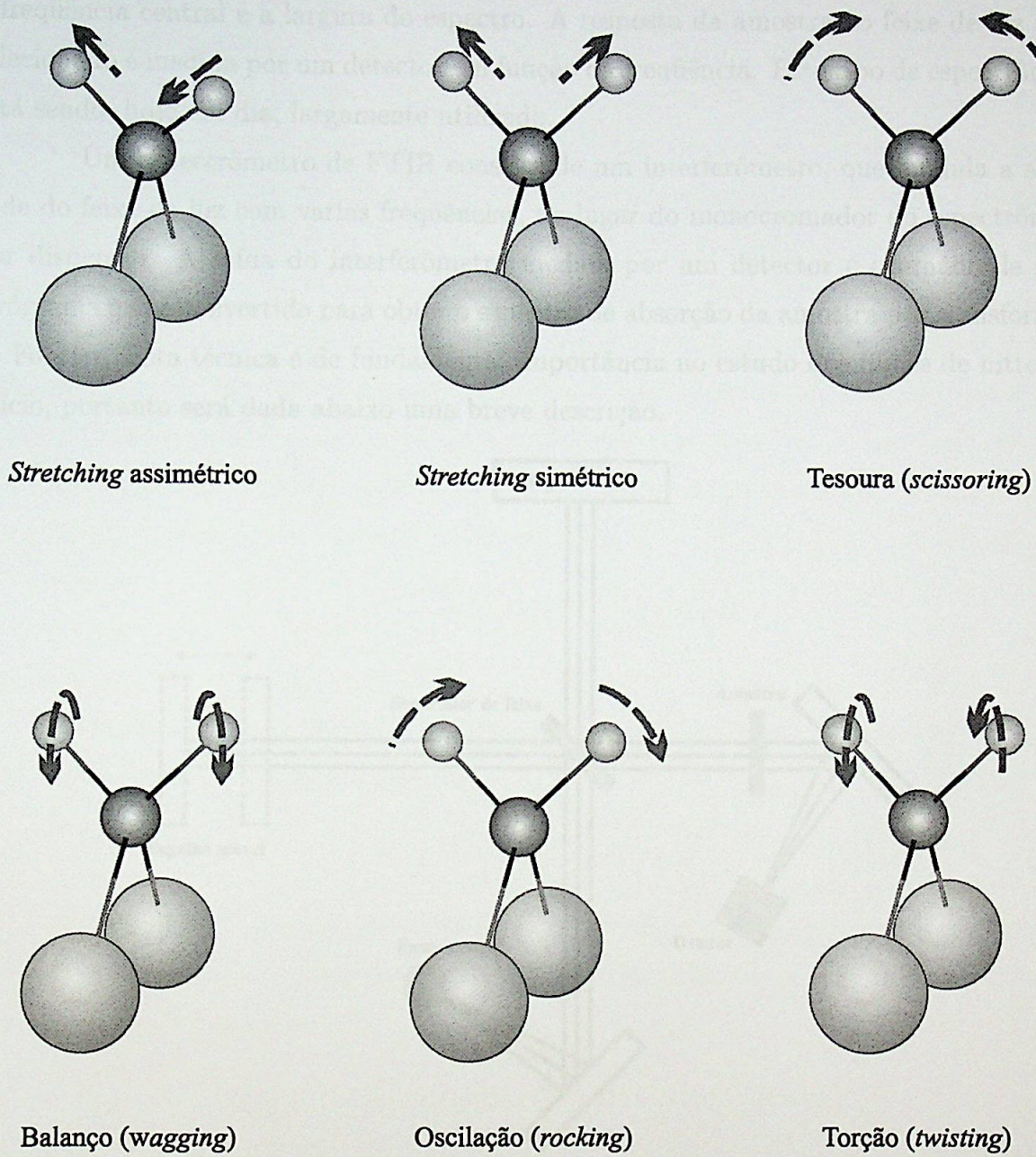


Figura 2.4: Representação dos diferentes modos normais de vibrações *stretching* e *bending*.

## Espectrômetro

O espectrômetro do IR convencional por dispersão utiliza um monocromador para obter um espectro do feixe de luz incidente com várias frequências, selecionando a frequência central e a largura do espectro. A resposta da amostra ao feixe de luz assim selecionado é medida por um detector em função da frequência. Este tipo de espectrômetro está sendo, hoje em dia, largamente utilizado.

Um espectrômetro de FTIR consiste de um interferômetro, que modula a amplitude do feixe de luz com varias frequências, no lugar do monocromador do espectrômetro por dispersão. A saída do interferômetro medida por um detector é chamada de interferograma que é convertido para obter o espectro de absorção da amostra por transformada de Fourier. Esta técnica é de fundamental importância no estudo dos filmes de nitreto de silício, portanto será dada abaixo uma breve descrição.

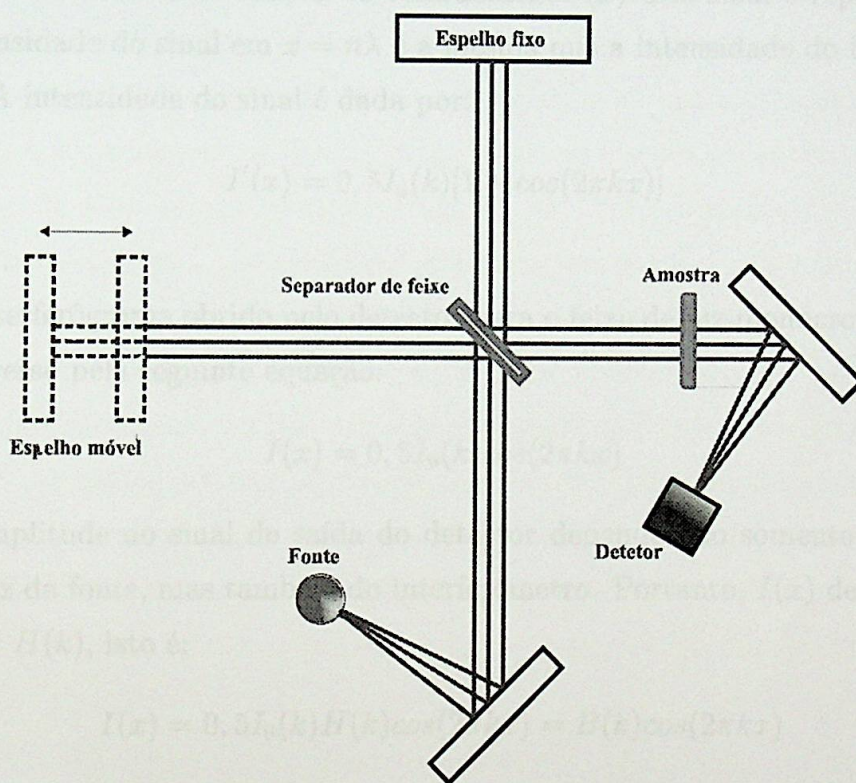


Figura 2.5: Diagrama esquemático de um interferômetro.

O espectrômetro de FTIR apresenta duas vantagens importantes sobre o espectrômetro por dispersão: a alta taxa de utilização do feixe de luz e a maior relação sinal-ruído. A técnica de FTIR é baseada no interferômetro de Michelson, ilustrado na Fig.

2.5. Este é um dispositivo que divide um feixe de luz em duas direções para recombinar mais tarde, de modo que a variação da intensidade, registrada por um detector, possa ser determinada em função da diferença do caminho entre os dois feixes divididos.

O interferômetro contém dois espelhos ortogonais: um é móvel e o outro, fixo, como mostrados na Fig. 2.5. Se os dois espelhos estiverem situados na mesma distância do separador de feixe, os dois feixes de luz separados estão em fase. Neste ponto, os feixes interferem construtivamente. Se o espelho móvel desloca-se a uma distância de  $\lambda/4$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de luz, o retardamento será de  $\lambda/2$ , resultando em interferência destrutiva no detector. Com mais uma retirada de  $\lambda/4$  (espelho móvel) os feixes estarão novamente em fase, ocorrendo à interferência construtiva. Se o espelho movimentar-se com uma velocidade constante, um sinal senoidal será detectado no detector com o máximo de interferência quando o retardamento é igual a  $n\lambda$ , onde  $n$  é um número inteiro. Como o sinal é uma função do retardamento ( $x$ ) esse sinal é representado como  $I'(x)$ . A intensidade do sinal em  $x = n\lambda$  é a mesma que a intensidade do feixe emitido da fonte  $I_0(k)$ . A intensidade do sinal é dada por:

$$I'(x) = 0,5I_0(k)[1 + \cos(2\pi kx)] \quad (2.10)$$

onde  $k = \lambda^{-1}$ .

O interferôgrama obtido pelo detector para o feixe de luz monocromático da fonte pode ser expresso pela seguinte equação:

$$I(x) = 0,5I_0(k)\cos(2\pi kx) \quad (2.11)$$

A amplitude do sinal de saída do detector depende não somente da intensidade do feixe de luz da fonte, mas também do interferômetro. Portanto,  $I(x)$  deve ser corrigido com um fator  $H(k)$ , isto é;

$$I(x) = 0,5I_0(k)H(k)\cos(2\pi kx) = B(k)\cos(2\pi kx) \quad (2.12)$$

O parâmetro  $B(k)$  significa a intensidade do feixe de luz da fonte que é modificada pelo interferômetro.

Agora, considera-se o feixe de luz da fonte policromático. O interferôgrama é dado pela soma das interferências de todos os números de onda que o feixe de luz possui. Se o feixe de luz da fonte tiver uma distribuição contínua de todos os números de onda, o interferôgrama pode ser escrito em função do retardamento como:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(k) \cos(2\pi kx) dk \quad (2.13)$$

e cuja transformada inversa de Fourier de  $I(x)$ , que fornece o espectro de absorção, é dada por:

$$B(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi kx) dx \quad (2.14)$$

### 2.3.4 Difração de Raios-X.

A difração de Raios-X (*X-Ray Diffraction*, XRD) desempenha um papel importante entre as técnicas de determinação das propriedades estruturais de muitos materiais orgânicos e inorgânicos. Os difratogramas experimentais permitem a identificação de estruturas cristalinas, bem como a determinação dos parâmetros de rede, o tamanho de grãos, a orientação preferencial e o grau de cristalinidade dos materiais.

O fenômeno da difração ocorre quando uma onda em movimento encontra um conjunto de objetos espalhadores regularmente espaçados e quando o comprimento de onda é da mesma ordem de magnitude das distâncias entre os objetos espalhadores. Nota-se que o espaçamento de átomos num cristal é cerca de  $10^{-10}$  m e o comprimento de onda dos raios-X é da mesma ordem. As primeiras considerações sobre o fenômeno de difração de raios-X em cristais foram feitas em 1912 pelo físico alemão Max von Laue.

Num cristal, os objetos espalhadores são formados por átomos contidos nos planos virtuais, os quais são denominados planos cristalográficos e indexados através dos índices de Miller ( $hkl$ ) separados por uma distância  $d_{hkl}$ . Por meio de relações geométricas entre o feixe incidente e o feixe difratado pelos planos, W.L. Bragg formulou uma equação através da qual é possível obter o espaçamento entre os planos, sabendo-se o ângulo de incidência e o comprimento de onda do feixe incidente. A lei de Bragg, como é conhecida esta equação, é dada por:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (2.15)$$

onde  $n$  é a ordem da difração (normalmente considerada  $n = 1$ );  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe incidente;  $d_{hkl}$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o semi-ângulo de difração entre a direção dos raios-X incidentes e a superfície do cristal (Fig. 2.6).

A Fig. 2.6 ilustra a interação dos raios-X incidentes com os planos cristalográficos. Uma distinção que deve ser feita com relação à óptica geral é que o ângulo entre a direção

dos raios-X incidentes e a do difratados é sempre  $2\theta$ . A partir da análise dos raios-X difratados, é possível obter informação sobre o arranjo atômico do cristal, ou seja, a simetria e as distâncias interatômicas que determinam a chamada célula unitária. A célula unitária é determinada pelos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  e pelos ângulos axiais  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ .

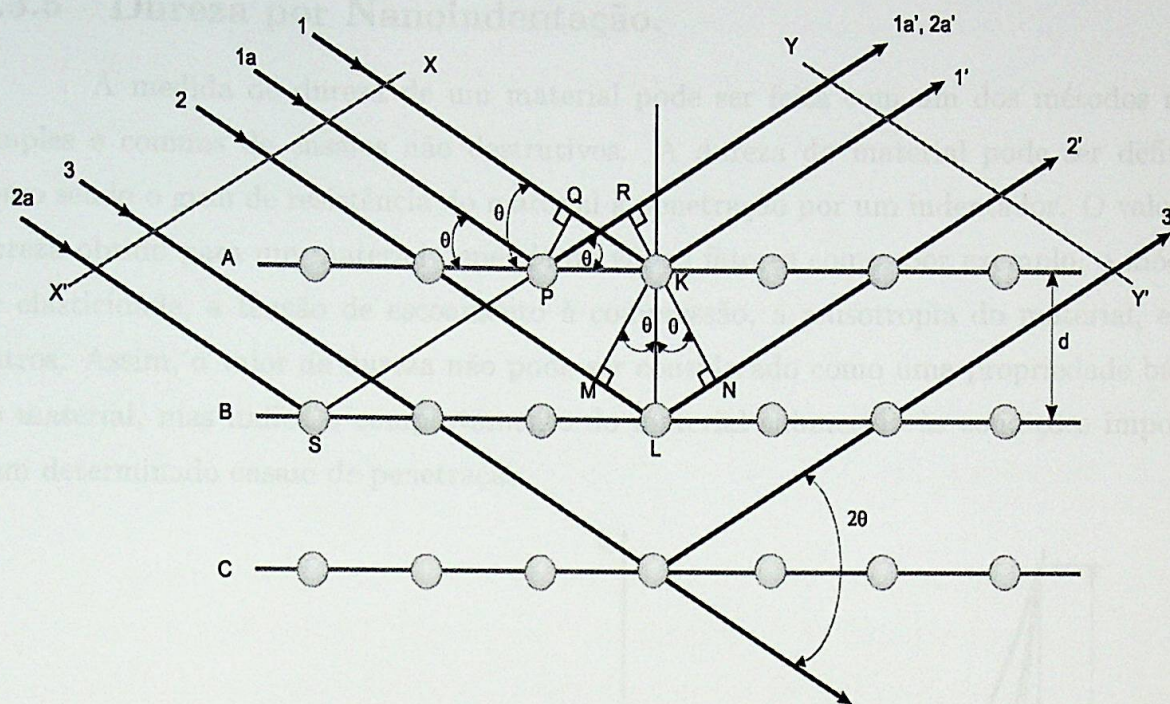


Figura 2.6: Difração de raios-X por um cristal.

As relações entre os parâmetros de rede, os ângulos axiais, a distância interplanar e os índices de Miller são indicados abaixo para três estruturas cristalinas (cúbicas, ortorrômbicas e monoclinica):

Cúbica ( $a = b = c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ )

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.16)$$

Ortorrômbica ( $a \neq b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ )

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (2.17)$$

Monoclinica ( $a \neq b \neq c$ ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta > 90^\circ$ )

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{(h/a)^2 + (l/c)^2 - (2hl/ac)\cos\beta}{\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2}}} \quad (2.18)$$

Os valores de  $d_{hkl}$  para os compostos padrões estão tabelados e disponíveis em microfichas ou CD-ROM no sistema ICDD (JCPDS) da *International Union of Crystallography*.

### 2.3.5 Dureza por Nanoindentação.

A medida de dureza de um material pode ser feita com um dos métodos mais simples e comuns de ensaios não destrutivos. A dureza do material pode ser definida como sendo o grau de resistência do material à penetração por um indentedor. O valor da dureza obtido para um material depende de vários fatores como, por exemplo, o módulo de elasticidade, a tensão de escoamento à compressão, a anisotropia do material, entre outros. Assim, o valor de dureza não pode ser considerado como uma propriedade básica do material, mas indica o comportamento do material submetido às condições impostas num determinado ensaio de penetração.

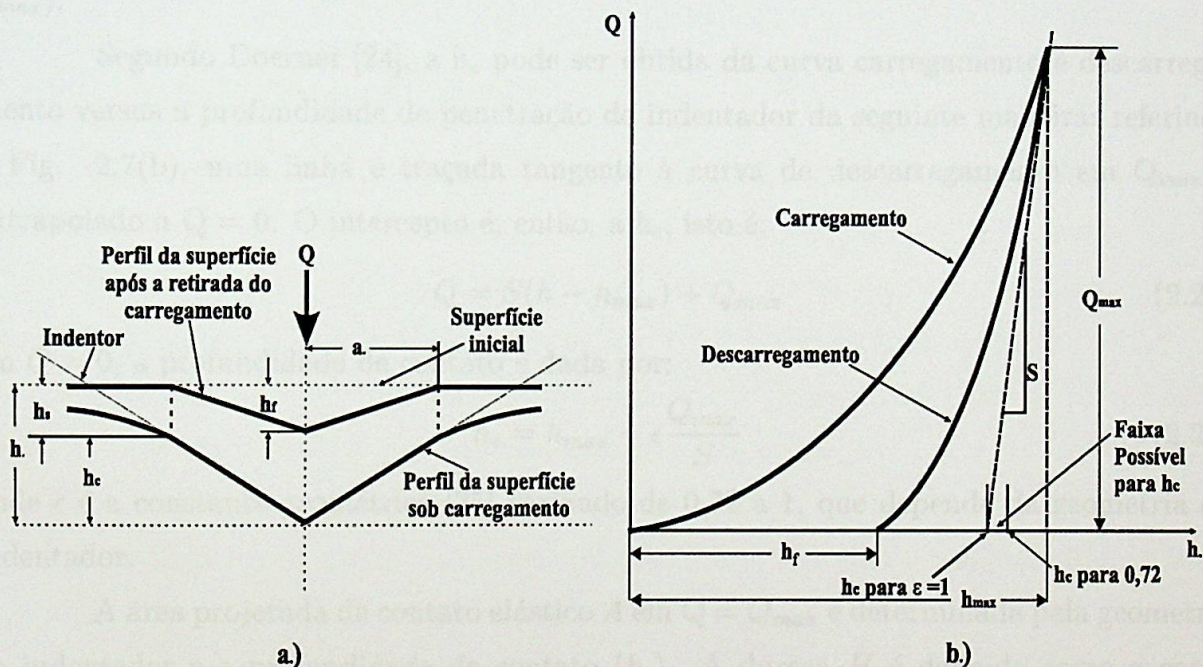


Figura 2.7: a) Representação de uma seção vertical de uma indentação e b) carregamento e descarregamento ( $Q$ ) versus a profundidade de penetração do indentedor ( $h$ ).

A Fig. 2.7(a) mostra a secção vertical de uma indentação e os parâmetros usados nas análises. Em qualquer tempo durante o carregamento ( $Q$ ), a profundidade



de penetração total  $h$  é igual a:

$$h = h_c + h_s \quad (2.19)$$

onde  $h_c$  é a profundidade de contato e  $h_s$  é o deslocamento da superfície ao perímetro do contato. Sob descarregamento, os deslocamentos elásticos são restabelecidos e, quando o indentador é completamente retirado, a profundidade de penetração final é  $h_f$ .

Na Fig. 2.7(b), são mostrados o carregamento e o descarregamento versus a profundidade de penetração do indentador. A curva do descarregamento é bem descrita pela seguinte relação [25]:

$$Q = \alpha(h - h_f)^m \quad (2.20)$$

onde as constantes  $\alpha$ ,  $m$  e  $h_f$  são determinadas por um procedimento de ajuste (*fitting*) de mínimos quadrados.

O gradiente  $S$  da curva do descarregamento inicial é calculado através da derivada da equação (2.20) em relação à profundidade de penetração  $h$  nas coordenadas ( $Q_{max}$  e  $h_{max}$ ).

Segundo Doerner [24], a  $h_c$  pode ser obtida da curva carregamento e descarregamento versus a profundidade de penetração do indentador da seguinte maneira: referindo à Fig. 2.7(b), uma linha é traçada tangente à curva de descarregamento em  $Q_{max}$  e extrapolado a  $Q = 0$ . O intercepto é, então, a  $h_c$ , isto é:

$$Q = S(h - h_{max}) + Q_{max} \quad (2.21)$$

em  $Q = 0$ , a profundidade de contato é dada por:

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{Q_{max}}{S} \quad (2.22)$$

onde  $\epsilon$  é a constante geométrica [25] variando de 0,72 a 1, que depende da geometria do indentador.

A área projetada de contato elástico  $A$  em  $Q = Q_{max}$  é determinada pela geometria do indentador e a profundidade de contato ( $h_c$ ). A dureza  $H$  é definida como a carga máxima  $Q_{max}$  exercida dividida pela  $A$ , isto é:

$$H = \frac{Q_{max}}{A(h_c)} \quad (2.23)$$

O módulo de elasticidade ( $E_r$ ) pode ser determinado através de uma análise elástica da curva de descarregamento baseada pela seguinte equação [24]:

$$S = \frac{dQ}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A(h_c)} \quad (2.24)$$

## 2.4 Equipamentos de Caracterização.

Os equipamentos de caracterização utilizados para estudar as propriedades dos filmes são as seguintes: elipsômetro, espectrômetro de XPS, espectrofotômetro de FTIR, difratômetro de raios-X e nanoindentador.

### 2.4.1 Elipsômetro.

O elipsômetro utilizado para determinar a espessura e o índice de refração dos filmes foi fabricado pela RUDOLPH RESEARCH-AUTO EL NIR-3 pertencente ao LSI da EPUSP. O elipsômetro possui três comprimentos de onda do feixe de luz: 405,0 632,8 e 830,0 nm. O comprimento de onda utilizado foi de 632,8 nm. Foram determinados a espessura e o índice de refração em cinco distintos pontos sobre a superfície de um filme. A média da espessura obtida de cada filme é mostrada na penúltima coluna das tabelas 2.1 e 2.2.

### 2.4.2 Espectrômetro de XPS.

As medidas de XPS foram realizadas na Nissin Electric Co., Japão, com um espectrômetro ESCA-750 (raios-X de Mg-K $\alpha$ ) fabricado pela SHIMADZU, concentrando-se principalmente nos níveis de Si 2p, N 1s, O 1s e C 1s. A energia de ligação de cada espectro é corrigido para o nível de C 1s em 285,0 eV. Antes da realização destas medidas, cada amostra de 5x5 mm<sup>2</sup> inserida na câmara de vácuo do espectrômetro foi submetida a uma "limpeza" da superfície por bombardeamento com um feixe de íons de argônio (keV) durante 2 min. Os resultados destas medidas permitiram, além da análise da energia de ligação, a estimativa da razão composicional dos filmes, através da relação entre as áreas referentes aos espectros de nitrogênio e de silício.

### 2.4.3 Espectrofotômetro de FTIR.

Neste trabalho utilizou-se um espectrofotômetro de FTIR, FTS-40 fabricado pela BIO-RAD, instalado no Laboratório de Microeletrônica (LME) da EPUSP. Os espectros de FTIR foram medidos na região de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, no modo de absorbância. É preciso aclarar que o espectrofotômetro somente faz medida no modo de transmitância. Mas o sinal de transmitância é convertido no modo de absorbância

ou vice-versa pela seguinte equação:

$$A = -\log(T) \quad (2.25)$$

onde  $A$  é a absorbância e  $T$  é a transmitância. Os procedimentos para obter os espectros FTIR dos filmes no modo de absorbância são os seguintes: primeiramente medem-se o espectro do substrato (*background*) e o espectro do substrato com filme depositado; a contribuição do substrato ao segundo espectro é eliminada com um programa acessório do espectrofotômetro; posteriormente a absorbância obtida com a equação (2.25) é convertida no coeficiente de absorção a fim de fazer comparações entre os espectros.

Esta técnica de espectroscopia vibracional de absorção fornece informações sobre a composição e a ligação química dos filmes que serão apresentadas no próximo capítulo.

#### 2.4.4 Difratoômetro de Raios-X.

O equipamento utilizado para estudar a cristalinidade dos filmes foi o difratômetro de raios-X, fabricado pela RIGAKU, instalado no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP, com o método de  $\theta$ - $2\theta$ . Os difratogramas foram obtidos em função do ângulo  $2\theta$  variando entre  $20^\circ$  a  $50^\circ$  e a variação do ângulo foi de  $0,05^\circ$  em cada 40 s.

#### 2.4.5 Dureza por Nanoindentação.

Os ensaios da dureza dos filmes foram realizados em um equipamento de nanoindentação dinâmica fabricado pela HYSITRON acoplado a um microscópio de força atômica (AFM) de modelo *Nanoscope IIIA* da *Digital Instruments*. O indentador utilizado para os ensaios da dureza foi do tipo *Berkovich* com uma carga máxima de  $1000 \mu\text{N}$  e a duração de aplicação da carga de 12 s. Para cada amostra realizaram-se cinco medidas para obter-se a média.

## Capítulo 3

# Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentadas e discutidas as características físicas dos filmes de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  em termos de: a taxa de deposição, o índice de refração, as ligações atômica e molecular, a composição, a cristalinidade e a dureza.

### 3.1 Taxa de Deposição.

Na Fig. 3.1, é apresentada a taxa de deposição dos filmes de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  em função de: a razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$ , a razão da mistura de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  ou a potência de RF. A espessura de todos os filmes foi determinada com o elipsômetro e os valores determinados estão entre 80-130 nm. A taxa de deposição foi calculada com a divisão da espessura pelo tempo de deposição do filme.

Na Fig. 3.1(a), a taxa de deposição diminui quando a razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  é aumentada. Delmotte [15] e Bartle [27], também, observaram a diminuição da taxa de deposição com o aumento da razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$ . Este comportamento deve-se à diluição da silana no plasma. No entanto, a taxa de deposição tende a se estabilizar para os filmes produzidos à potência de RF de 75 ou 100 W quando a razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  é aumentada de 7,2 a 9,5. Como a Fig. 3.1(b) mostra, a taxa de deposição cresce com o aumento da potência de RF, pois quanto maior a potência de RF aplicada, maior é a quantidade de radicais químicos gerados pela dissociação de gases no plasma para formar o filme. Porém, observa-se que há uma tendência de saturação da taxa de deposição na região de altas potências de RF.

Por outro lado, pode-se observar na Fig. 3.1(c) que a taxa de deposição decresce com o aumento da razão da mistura de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  e que essa taxa tende a estabilizar-se

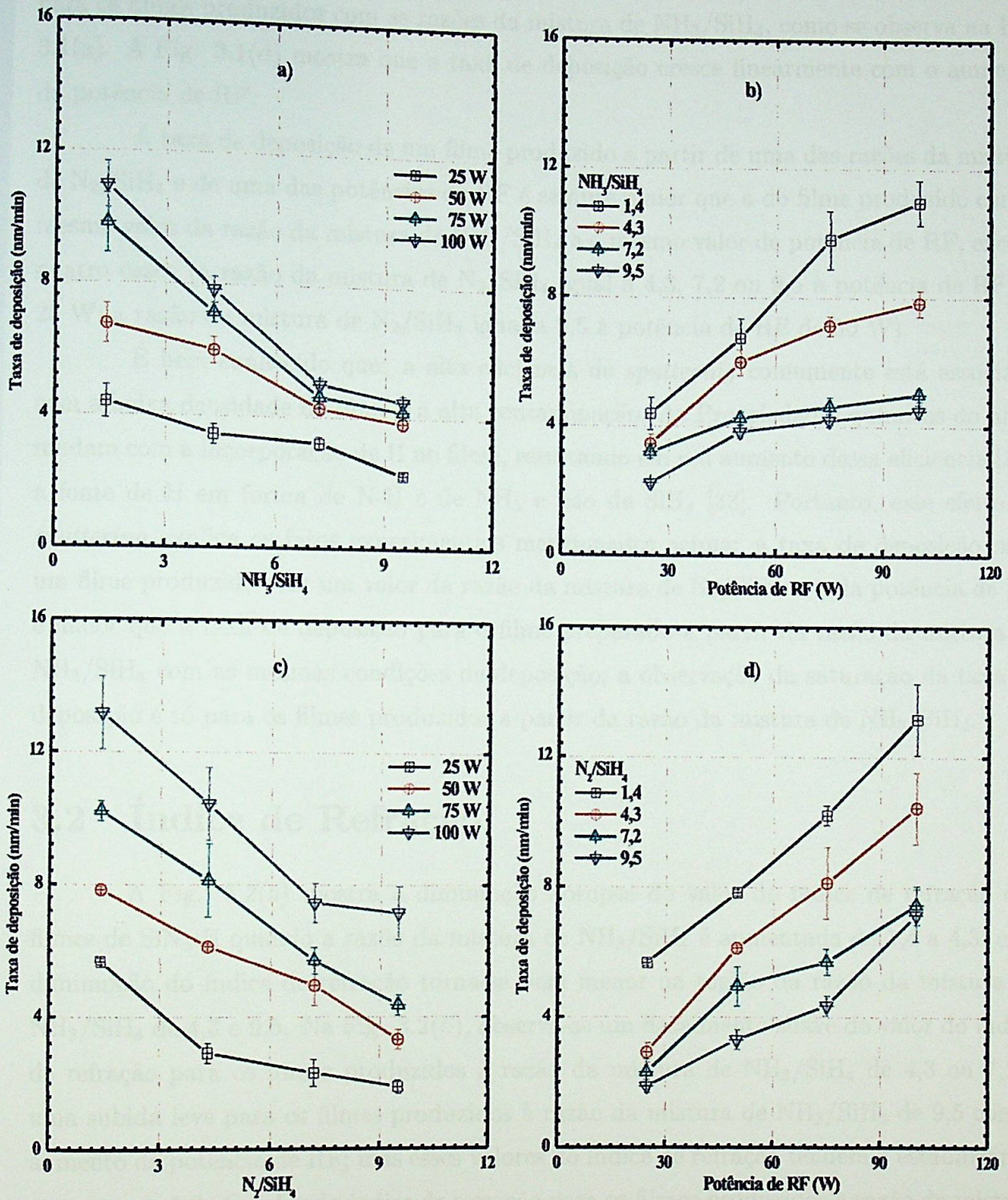


Figura 3.1: A taxa de deposição em função da: a) razão da mistura de  $NH_3/SiH_4$ , b) potência de RF, c) razão da mistura de  $N_2/SiH_4$  e d) potência de RF.

para os filmes produzidos à potência de RF de 100 W. Este decréscimo ocorre, também, para os filmes produzidos com as razões da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$ , como se observa na Fig. 3.1(a). A Fig. 3.1(d) mostra que a taxa de deposição cresce linearmente com o aumento da potência de RF.

A taxa de deposição de um filme produzido a partir de uma das razões da mistura de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  e de uma das potências de RF é sempre maior que a do filme produzido com o mesmo valor da razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  e o mesmo valor de potência de RF, exceto quatro casos (a razão da mistura de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  igual a 4,3, 7,2 ou 9,5 à potência de RF de 25 W; a razão da mistura de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  igual a 9,5 à potência de RF de 50 W).

É bem conhecido que: a alta eficiência de *sputtering* comumente está associada com a baixa densidade do filme e a alta contaminação. As Propriedades químicas do filme mudam com a incorporação de H no filme, resultando em um aumento dessa eficiência [17]; a fonte de H em forma de N-H é de  $\text{NH}_3$  e não de  $\text{SiH}_4$  [33]. Portanto, esse efeito de *sputtering* explica os fatos experimentais mencionados acima: a taxa de deposição para um filme produzido com um valor da razão da mistura de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  um da potência de RF é maior que a taxa de deposição para o filme preparado a partir da razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  com as mesmas condições de deposição; a observação da saturação da taxa de deposição é só para os filmes produzidos a partir da razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$ .

## 3.2 Índice de Refração.

A Fig. 3.2(a) mostra a diminuição abrupta do valor do índice de refração dos filmes de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  quando a razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  é aumentada de 1,4 a 4,3; esta diminuição do índice de refração torna-se bem menor na região da razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  de 4,3 a 9,5. Na Fig. 3.2(b), observa-se um decaimento suave do valor do índice de refração para os filmes produzidos à razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  de 4,3 ou 7,2 e uma subida leve para os filmes produzidos à razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  de 9,5 com o aumento da potência de RF; mas esses valores do índice de refração tendem a estabilizar-se em torno de 1,8. O valor do índice de refração para os filmes produzidos à razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  de 1,4 tende a ser incrementado quando a potência de RF é aumentada de 75 a 100 W e é maior que os valores de obtidos para os outros filmes.

Na Fig. 3.2(c), o valor do índice de refração decresce quando a razão da mistura

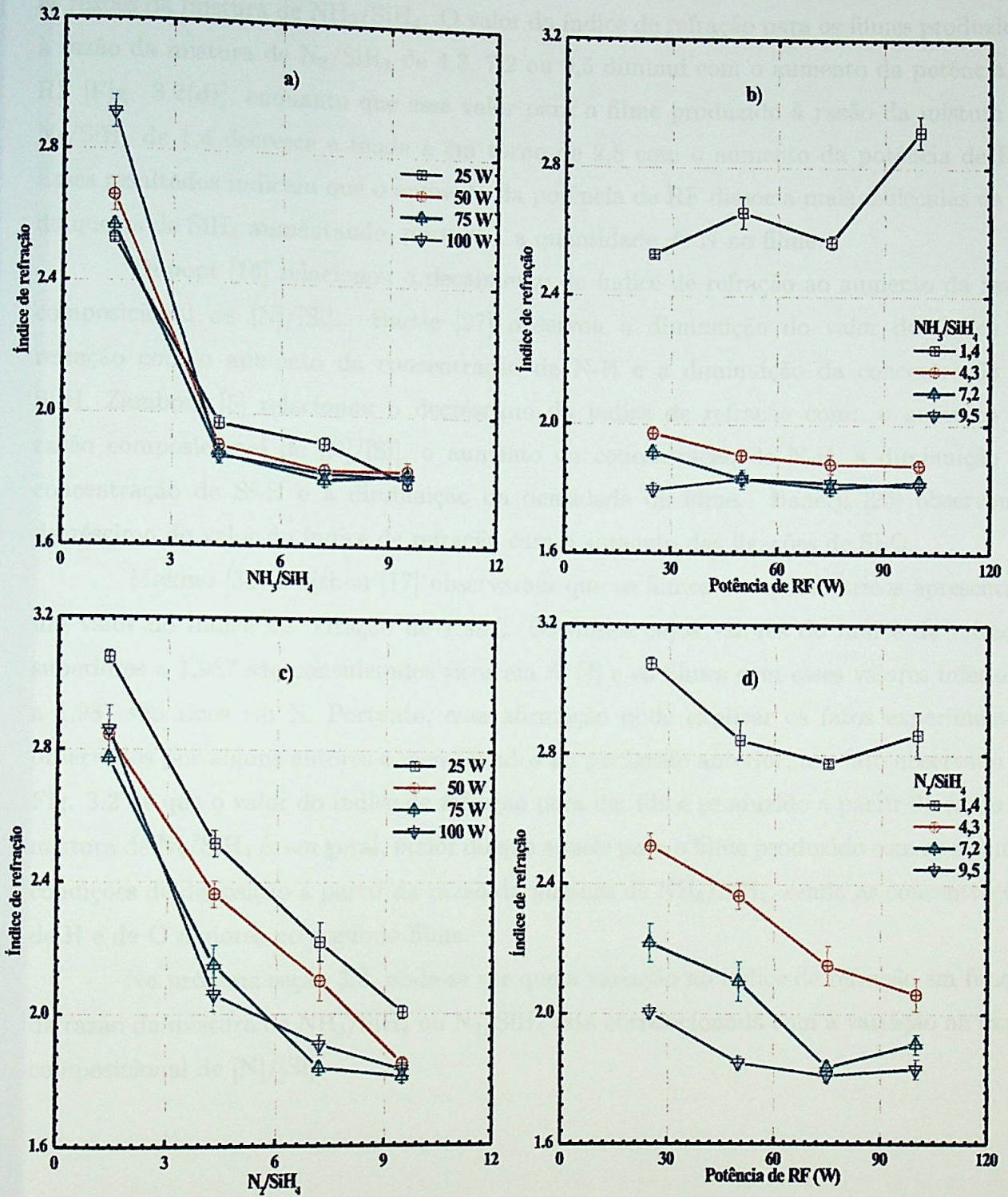


Figura 3.2: O índice de refração em função da: a) razão da mistura de  $NH_3/SiH_4$ , b) potência de RF, c) razão da mistura de  $N_2/SiH_4$  e d) potência de RF.

de  $N_2/SiH_4$  é aumentada, porém não abruptamente como no caso dos filmes produzidos com as razões da mistura de  $NH_3/SiH_4$ . O valor do índice de refração para os filmes produzidos à razão da mistura de  $N_2/SiH_4$  de 4,3, 7,2 ou 9,5 diminui com o aumento da potência de RF [Fig. 3.2(d)], enquanto que esse valor para o filme produzido à razão da mistura de  $N_2/SiH_4$  de 1,4 decresce e tende a em torno de 2,8 com o aumento da potência de RF. Esses resultados indicam que o aumento da potência de RF dissocia mais moléculas de  $N_2$  do que as de  $SiH_4$  aumentando, portanto, a quantidade de N no filme.

Dupont [16] relacionou o decaimento do índice de refração ao aumento da razão composicional de  $[N]/[Si]$ . Bartle [27] observou a diminuição do valor do índice de refração com o aumento da concentração de N-H e a diminuição da concentração de Si-H. Zambom [5] relacionou o decréscimo do índice de refração com: o aumento da razão composicional de  $[N]/[Si]$ , o aumento da concentração de N-H, a diminuição da concentração de Si-H e a diminuição da densidade de filme. Banerji [23] observou o decréscimo do valor do índice de refração com o aumento das ligações de Si-O.

Makino [32] e Sitbon [17] observaram que os filmes estequiométricos apresentam um valor do índice de refração de 1,987. Os filmes cujos valores do índice de refração superiores a 1,987 são considerados ricos em Si [4] e os filmes com esses valores inferiores a 1,987 são ricos em N. Portanto, essa afirmação pode explicar os fatos experimentais observados por alguns autores e mencionados no parágrafo anterior; um fato observado na Fig. 3.2 de que o valor do índice de refração para um filme produzido a partir da razão da mistura de  $N_2/SiH_4$  é, em geral, maior do que aquele para o filme produzido com as mesmas condições de deposição a partir da razão da mistura de  $NH_3/SiH_4$ , sendo as concentrações de H e de O maiores no segundo filme.

Na próxima seção 3.3, pode-se ver que a variação no índice de refração em função da razão da mistura de  $NH_3/SiH_4$  ou  $N_2/SiH_4$  está correlacionada com a variação na razão composicional de  $[N]/[Si]$ .



### 3.3 Análise dos Espectros de XPS.

A Fig. 3.3 mostra os espectros de XPS de Si 2p para os filmes de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  produzidos com as razões da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  à potência de RF de 50 W [Fig. 3.3(a)] ou 100 W [Fig. 3.3(b)], e para os filmes produzidos com as razões da mistura de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  à potência de RF de 50 W [Fig. 3.3(c)]. Nelas, observa-se que a posição do pico da banda em cada espectro mostra uma tendência de se deslocar para a região de altas energias de ligação, quando a razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  ou a de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  é aumentada. Kärcher [40] atribui essa mudança da posição do pico à substituição de ligações homopolares de Si-Si por ligações heteropolares de Si-N quando N é adicionado na rede. Pois, a transferência de carga do átomo de Si para o átomo de N mais eletronegativo deixa o átomo de Si carregado positivamente e, portanto, o pico de Si 2p desloca-se para energias de ligação mais altas (deslocamento químico).

A Fig. 3.4 mostra os espectros de XPS de N 1s para os filmes produzidos com as razões da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  à potência de RF de 50 W [Fig. 3.4(a)] e à de 100 W [Fig. 3.4(b)]; os espectros de N 1s para os filmes produzidos com as razões da mistura de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  à potência de 50 W são exibidos na Fig. 3.4(c). Nessas figuras observa-se que: (1) a posição do pico varia entre 397,45 e 398,75 eV quando se muda a razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  ou a de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$ ; (2) um pico situado em torno de 403,5 eV aparece nos espectros quando a razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  é igual a ou maior que 4,3 ou a de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  é igual a 9,5.

Esaka [28] observou um pico relacionado com as moléculas de  $\text{N}_2$  no espectro de XPS de N 1s na faixa da energia de ligação entre 400,6 a 409,4 eV. Liu [29] atribui o pico em torno de 402 eV no espectro de N 1s às moléculas de  $\text{N}_2$ , considerando que íons de  $\text{N}_2^+$  formados em excesso a partir da dissociação das moléculas de  $\text{NH}_3$  ou de  $\text{N}_2$  durante o processo de deposição, podem converter-se nas moléculas de  $\text{N}_2$  com a captura de elétrons do plasma na proximidade da superfície do filme. Li [41], também, atribuiu o pico observado em 401,66 eV no espectro de N 1s às moléculas de  $\text{N}_2$  incorporado no filme. Lee [45] observou o pico de  $\text{N}_2$  em torno de 403,65 eV nos espectros de N 1s para os filmes de nitreto de carbono. Portanto, o pico observado em 403,5 eV nos espectros de N 1s do presente trabalho pode ser atribuído às moléculas de  $\text{N}_2$ . Segundo Liu [29], o surgimento deste pico nos espectros de XPS de N 1s implica a existência de vazios e defeitos nos filmes, causando a diminuição do valor de índice de refração.

As deconvoluções dos espectros de Si 2p e de N 1s foram feitas neste trabalho usando três e dois picos, respectivamente. As razões de ter usado três picos nos espectros de Si 2p e dois nos espectros de N 1s são mostradas abaixo:

(1) Dupont [16] observou dois picos no espectro de Si 2p, sendo um em 99,4 eV atribuído à presença de ligações de Si-Si e/ou de Si-H e o outro em 101,8 eV devido à presença de ligação SiN<sub>4</sub> tetraedro. No espectro de N 1s, segundo ele, há dois picos, sendo um em 398,3 eV é característico de NSi<sub>3</sub> e o outro em 399,0 eV é atribuído à ligação de N-H;

(2) Yang [44] mostrou dois picos em 102,0 e 103,5 eV no espectro de Si 2p e associou-os à ligação de Si-N e à ligação Si-O, respectivamente. No espectro de N 1s, ele observou dois picos, sendo um em 400,5 eV atribuído à ligação de N-X, onde X representa H ou O, e o outro localizado em 399,0 eV, à ligação de Si-N;

(3) Ténégal [43] mostrou dois picos no espectro de Si 2p; um em 102,9 eV é atribuído à ligação de Si-N e o outro em 104,1 eV, à ligação Si-O. Para o espectro de N 1s ele observou dois picos; um em 398,8 eV é atribuído à ligação Si-N e o outro em 401,4 eV, à ligação N-O.

Diante destes resultados mostrados acima, o espectro de Si 2p pode ser composto de três picos associados com as ligações Si-Si e/ou Si-H, Si-N e Si-O, e o espectro de N 1s, de dois picos relacionados com as ligações Si-N e N-X (X = H, O). As deconvoluções dos espectros de Si 2p e de N 1s foram executadas no presente trabalho de seguinte forma: (1) a posição de cada pico é limitada dentro de um intervalo da energia de ligação determinado com os valores dessa energia acima citados para cada pico; (2) a forma de cada pico é gaussiana e, sua largura cheia a meia altura (*Full Width at Half-Maximum*, FWHM) e a intensidade do pico foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados.

Cada figura [Figs. 3.3(a)-(c) e Figs. 3.4(a)-(c)] mostra um exemplo dos resultados dessas deconvoluções. Os valores das energias de ligação obtidos para os picos deconvoluídos são mostrados na tabela 3.1.

As Figs. 3.5(a) e 3.5(b) mostram as áreas dos picos deconvoluídos nos espectros de Si 2p e de N 1s observados nos filmes preparados à potência de RF de 50 ou 100 W em função da razão da mistura de NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub>. A Fig. 3.5(c) exhibe as áreas dos picos nos espectros obtidos nos filmes formados à potência de RF de 50 W em função da razão da mistura de N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>. Pode-se observar nelas que o comportamento da área do pico referente

Tabela 3.1: Energia de ligação para cada pico deconvoluído.

Elemento	Energia de ligação (eV)	Especificação
Si-2p	99,7 ± 0,1	Si-Si e/ou Si-H
	101,9 ± 0,7	Si-N
	103,6 ± 0,3	Si-O
N-1s	398,0 ± 0,4	Si-N
	399,1 ± 0,1	N-X (X = O e/ou H)

à ligação de Si-N no espectro de Si 2p é similar ao da área do pico referente a essa ligação no espectro de N 1s.

Para verificar a relação entre essas duas áreas, foi construída a Fig. 3.6(a) que indica uma boa correlação entre as duas. Este resultado significa uma boa consistência entre o procedimento de deconvolução usado para os espectros de Si 2p e aquele para os espectros de N 1s.

A Fig. 3.6(b) apresenta a área total sob o espectro de O 1s versus a área do pico relacionado à ligação de Si-O no espectro de Si 2p, indicando que quase todos os átomos de O incorporados nos filmes produzidos às razões da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  de 1,4, 4,3 (à potência de RF de 50 W) e de 1,4 (à potência de RF de 100 W), e às de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  de 1,4, 4,3 e 7,2 (à potência de RF de 50 W) estão ligados a átomos de Si incorporados, entretanto nos outros filmes uma parte dos átomos de O não está.

A razão composicional de  $[\text{N}]/[\text{Si}]$  do filme foi determinada a partir da razão da área do espectro de N 1s em relação à área do espectro de Si 2p, considerando-se a transmissão do analisador e a seção transversal de fotoionização. Essa razão foi calculada, também, a partir dos valores de índice de refração. Segundo Bustarret [21], o índice de refração ( $n$ ) para os filmes de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  é dado pela combinação linear dos índices de refração para a-Si:H e a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( $n_{a\text{-Si:H}}$  e  $n_{a\text{-Si}_3\text{N}_4}$ ):

$$n = \frac{[\text{Si} - \text{N}]n_{a\text{-Si}_3\text{N}_4} + [\text{Si} - \text{Si}]n_{a\text{-Si:H}}}{[\text{Si} - \text{N}] + [\text{Si} - \text{Si}]} \quad (3.1)$$

onde  $[\text{Si-N}]$  e  $[\text{Si-Si}]$  são as concentrações de ligações de Si-N e de Si-Si absolutas. A contribuição das ligações de  $[\text{Si-H}]$  e  $[\text{N-H}]$  é ignorada nessa fórmula. A razão das

concentrações de ligações é dada pela razão composicional de  $[N]/[Si]$  [32]:

$$\frac{[Si - N]}{[Si - Si]} = \frac{3[N]}{2([Si] - \frac{3}{4}[N])} = \frac{3[N]/[Si]}{2(1 - \frac{3}{4}[N]/[Si])} \quad (3.2)$$

e a equação (3.1) torna-se:

$$n = \frac{n_{a-Si:H} + \frac{3}{4}[N]/[Si](2n_{a-Si_3N_4} - n_{a-Si:H})}{1 + \frac{3}{4}[N]/[Si]} \quad (3.3)$$

Os valores dos índices de refração  $n_{a-Si:H}$  e  $n_{a-Si_3N_4}$  são determinados experimentalmente, sendo iguais a 3,85 e 1,98, respectivamente [32]. A equação (3.3) fornece uma simples maneira de determinação da razão composicional de  $[N]/[Si]$  para um filme composto de Si e N com seu índice de refração conhecido.

A Fig. 3.7 mostra os resultados obtidos sobre a razão composicional de  $[N]/[Si]$ . Na Fig. 3.7(a), observa-se que a razão composicional de  $[N]/[Si]$  obtida a partir do índice de refração cresce rapidamente quando a razão da mistura de  $NH_3/SiH_4$  é aumentada de 1,4 a 4,3. Essa razão composicional atinge a estequiometria ( $[N]/[Si] = 1,33$ ) quando a razão da mistura de  $NH_3/SiH_4$  é igual a 4,3 para o filme produzido à potência de RF de 25 W; a razão composicional de  $[N]/[Si]$  se torna maior que 1,33 quando a razão da mistura de  $NH_3/SiH_4$  é aumentada de 4,3 a 9,5. Por outro lado, a razão composicional obtida a partir de XPS cresce de 0,5 até em torno de 1,0 com o aumento da razão da mistura de  $NH_3/SiH_4$  de 1,4 a 4,3 e depois decresce até 0,85 e mantém-se constante.

Na Fig. 3.7(b), observa-se que: (1) a razão composicional de  $[N]/[Si]$  determinada a partir do índice de refração cresce quando a razão da mistura de  $N_2/SiH_4$  é aumentada de 1,4 a 9,5; (2) a razão composicional de  $[N]/[Si]$  determinada a partir de XPS cresce com o aumento da razão da mistura de  $N_2/SiH_4$  de 1,4 a 7,2, atingindo um valor de 1,0, e depois decresce até 0,85.

Ambas as figuras indicam uma discrepância distinguível entre as razões composicionais de  $[N]/[Si]$  determinadas com o índice de refração e com a XPS nas regiões da razão da mistura de  $NH_3/SiH_4$  de 4,3 a 9,5 ou da  $N_2/SiH_4$  de 7,2 a 9,5. Essa discrepância é devida ao fato de que a equação (3.3) utilizada não leva em conta a existência relevante de: moléculas de  $N_2$  e, conseqüentes vazios e defeitos; ligações de Si-H, Si-O e N-H, nos filmes produzidos neste trabalho.

É importante notar que a variação na razão composicional de  $[N]/[Si]$  a partir de XPS está associada com a variação no índice de refração [Figs. 3.2(a) e 3.2(c)].

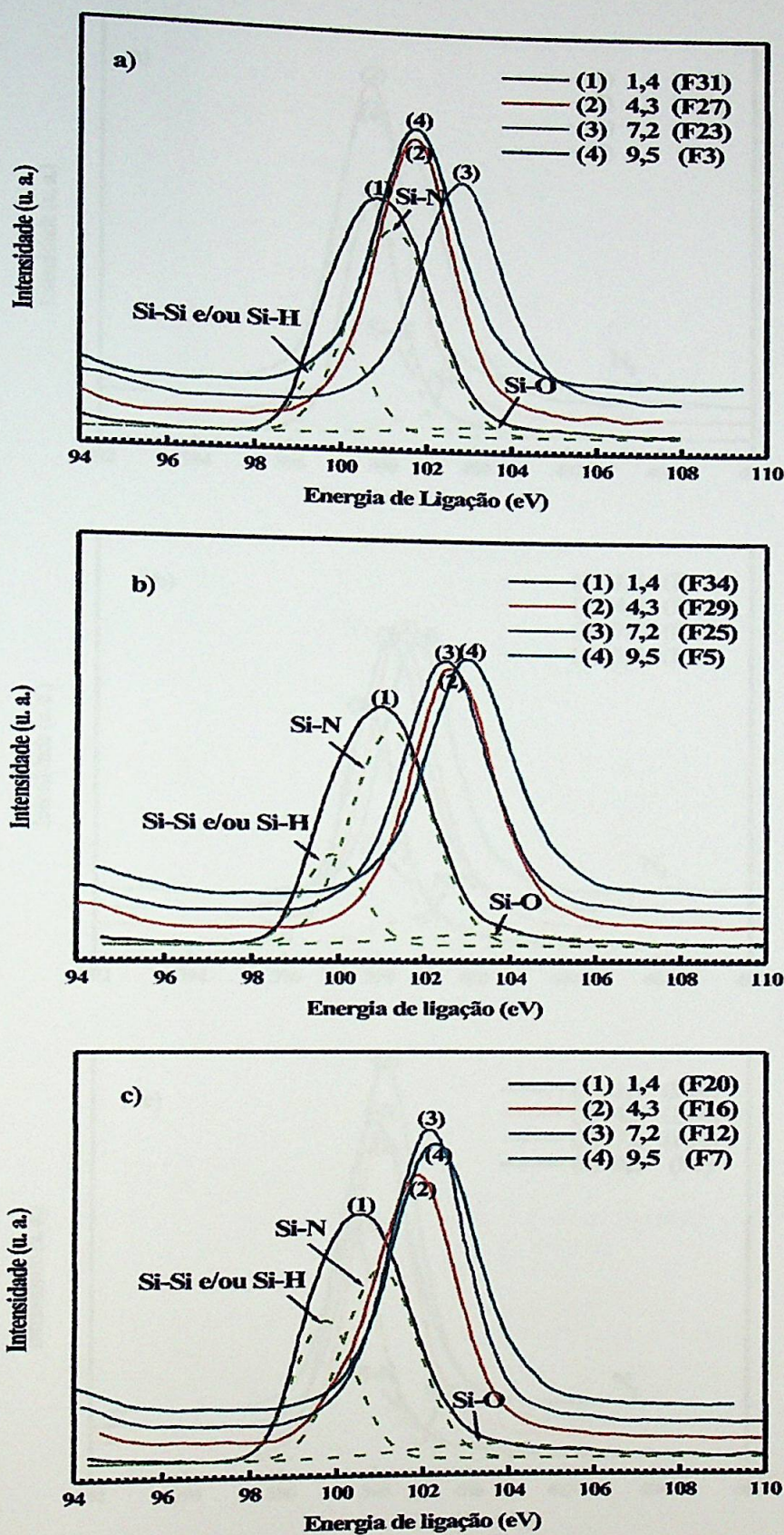


Figura 3.3: XPS de Si 2p para os filmes de SiN<sub>x</sub>:H produzidos com as razões da mistura de NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub> e às potências de RF de: a) 50 W e b) 100 W, e c) com as razões da mistura de N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> e à potência de RF de 50 W.

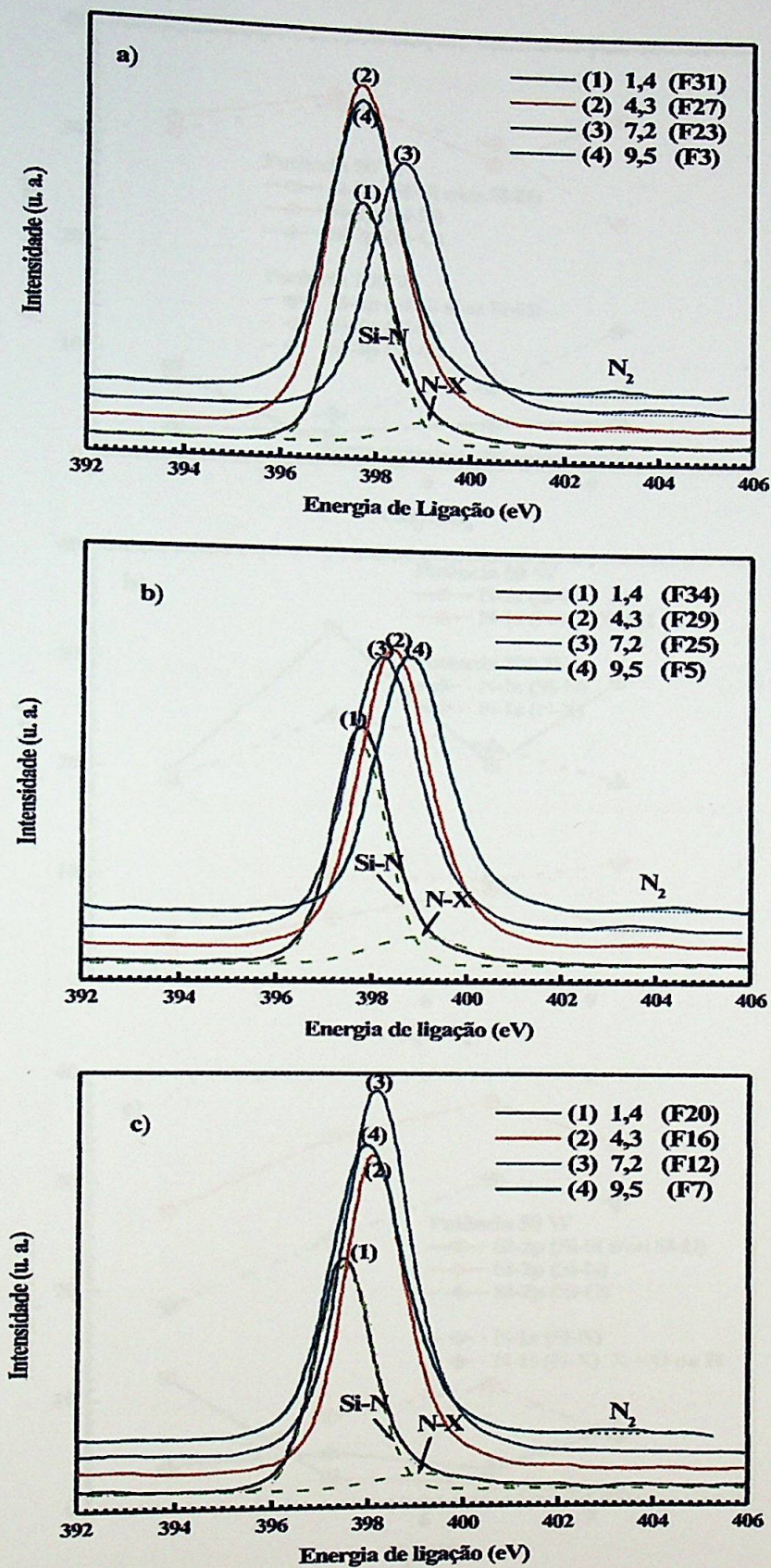


Figura 3.4: XPS de N 1s para os filmes de SiN<sub>x</sub>:H produzidos com as razões da mistura de NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub> e às potências de RF de: a) 50 W e b) 100 W, e c) com as razões da mistura de N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> e à potência de RF de 50 W.

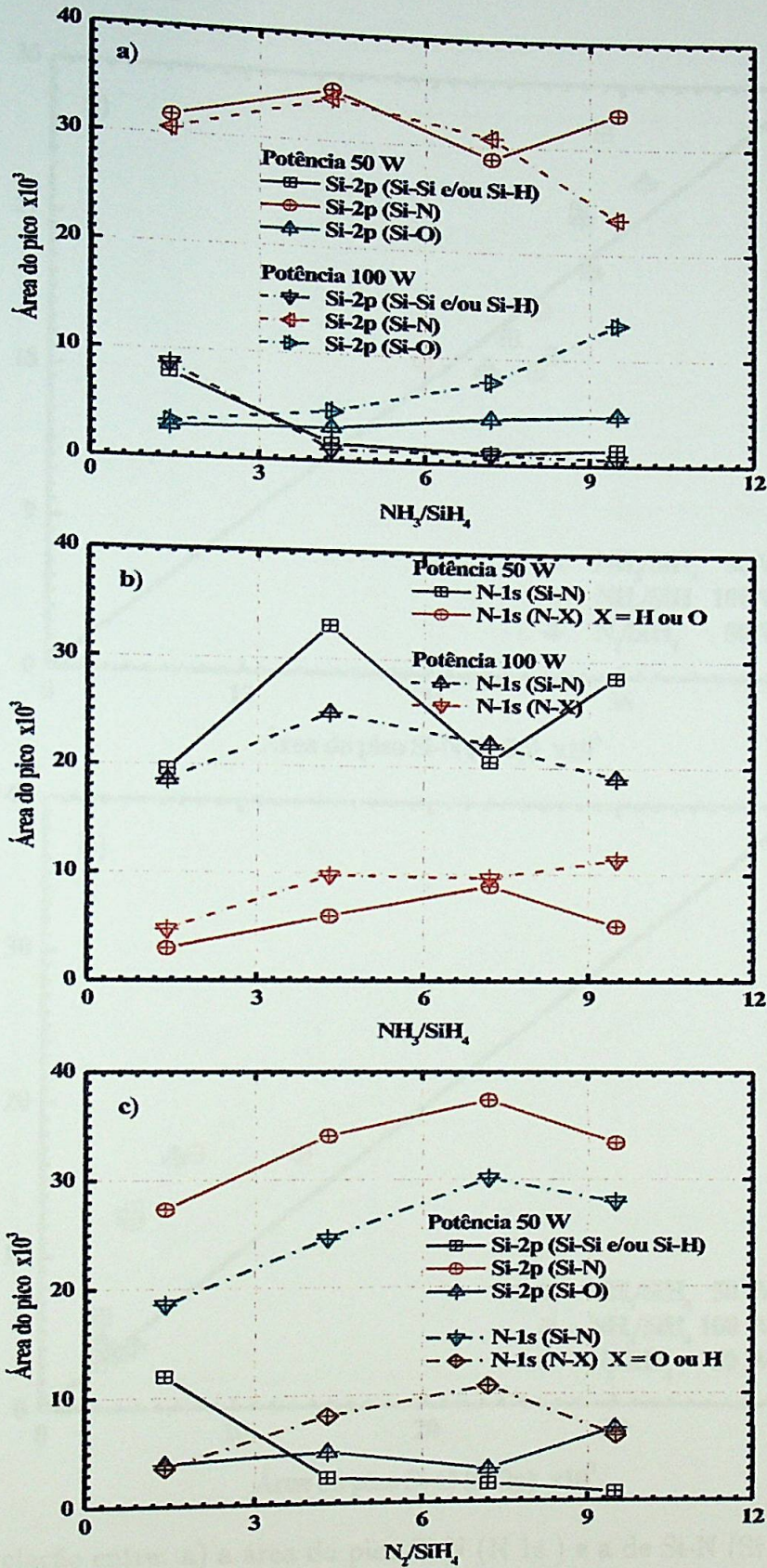


Figura 3.5: Áreas dos picos deconvoluídos nos espectros de: a) Si 2p às potências de RF de 50 e 100 W, b) N 1s às potências de RF de 50 e 100 W para os filmes produzidos com as razões da mistura de NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub>, e c) Si 2p e N 1s com as razões da mistura de N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> e à potência de RF de 50 W.

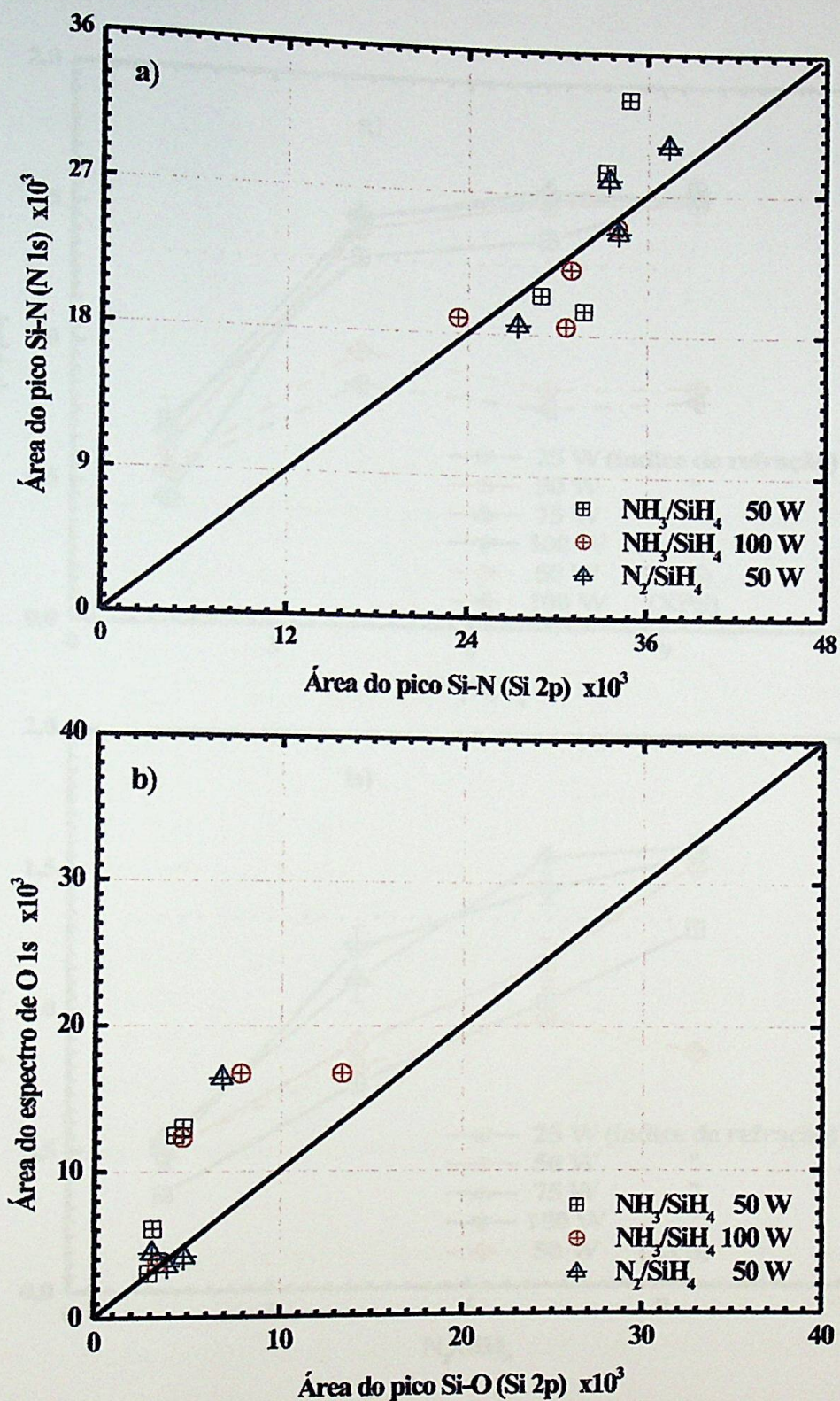


Figura 3.6: A relação entre: a) a área do pico Si-N (N 1s) e a de Si-N (Si 2p), e b) a área do espectro de O 1s e a de o pico deconvoluído Si-O a 103,6 eV.



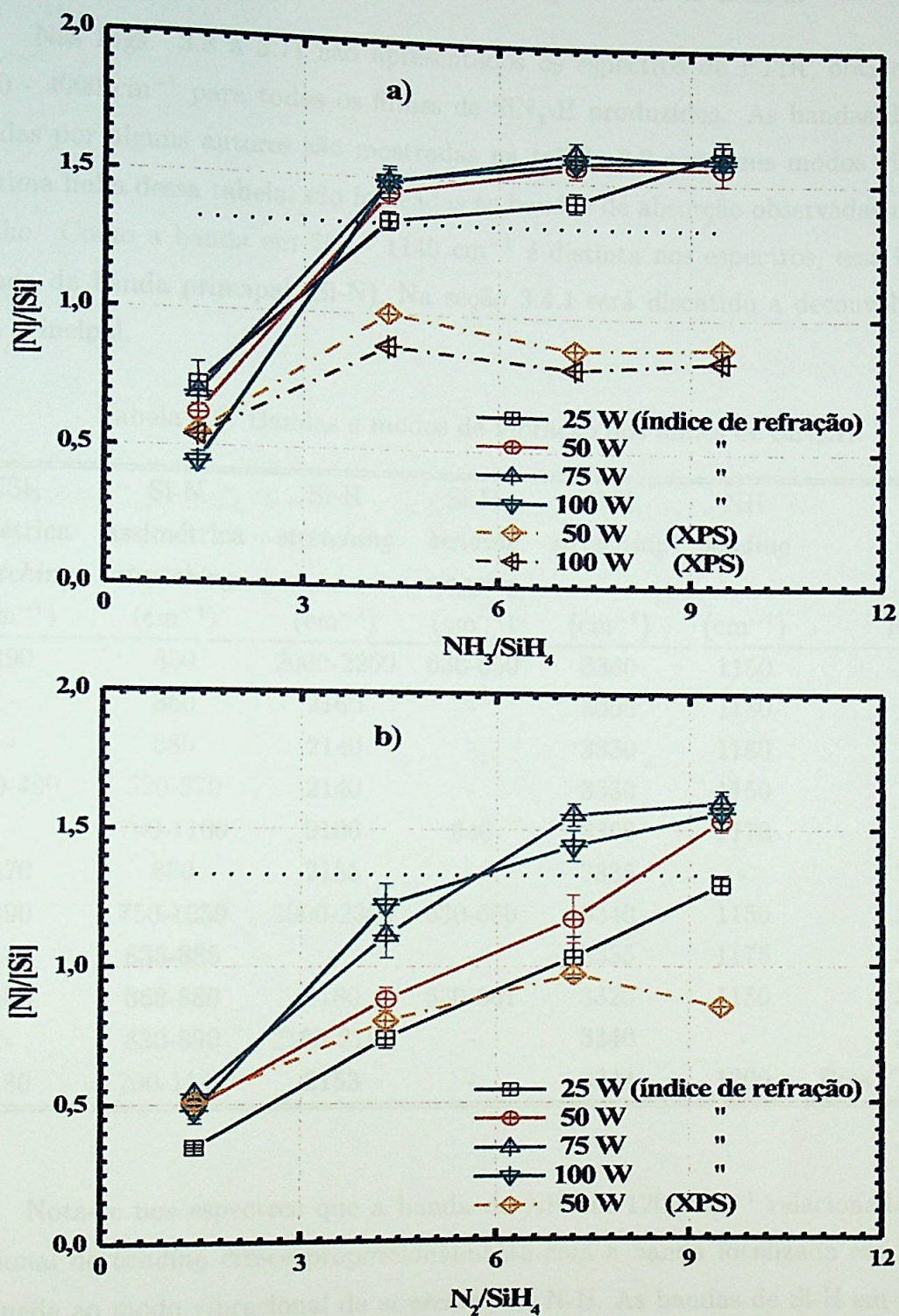


Figura 3.7: Razão composicional de [N]/[Si] dos filmes SiN<sub>x</sub>:H preparados com as razões da mistura de: a) NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub> e b) N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>.

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3706  
*ex. 1*

### 3.4 Espectroscopia de Absorção de FTIR.

Nas Figs. 3.8 a 3.11 são apresentados os espectros de FTIR, obtidos na faixa de 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  para todos os filmes de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  produzidos. As bandas de absorção relatadas por alguns autores são mostradas na tabela 3.2 com seus modos vibracionais. Na última linha dessa tabela, são indicadas as bandas de absorção observadas no presente trabalho. Como a banda em 700 - 1140  $\text{cm}^{-1}$  é distinta nos espectros, essa banda será chamada da banda principal (Si-N). Na seção 3.4.1 será discutido a deconvolução dessa banda principal.

Tabela 3.2: Bandas e modos de vibração dos filmes de  $\text{SiN}_x\text{:H}$ .

$\text{NSi}_3$ simétrica <i>stretching</i> ( $\text{cm}^{-1}$ )	Si-N assimétrica <i>stretching</i> ( $\text{cm}^{-1}$ )	Si-H <i>stretching</i> ( $\text{cm}^{-1}$ )	Si-H <i>bending</i> <i>wagging</i> ( $\text{cm}^{-1}$ )	N-H <i>stretching</i> ( $\text{cm}^{-1}$ )	NH <i>bending</i> ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ref.
490	850	2000-2250	630-650	3340	1150	14
-	860	2160	-	3350	1180	15
-	880	2140	-	3330	1180	16
430-490	820-870	2140	-	3330	1150	17
-	700-1100	2100	640	3300	1170	19
470	850	2185	-	3335	-	21
490	750-1050	2000-2300	630-650	3340	1150	22
-	835-885	-	-	3335	1175	33
480	868-880	2180	630-661	3320	1180	37
-	830-890	2155-2180	-	3340	-	38
480	700-1140	2153	-	3344	1200	Pres. Trabalho

Nota-se nos espectros que a banda de NH em 1200  $\text{cm}^{-1}$  relacionada ao modo vibracional de *bending* cresce proporcionalmente com a banda localizada em 3344  $\text{cm}^{-1}$  relacionada ao modo vibracional de *stretching* de N-H. As bandas de Si-H em 2153  $\text{cm}^{-1}$  e de N-H em 3344  $\text{cm}^{-1}$  serão analisadas em detalhe na seção 3.4.2.

Além dessas bandas, foram observadas no presente trabalho mais duas: uma em 613  $\text{cm}^{-1}$  e a outra em torno de 1107  $\text{cm}^{-1}$ . Tamir [18], também, observou duas bandas correspondentes em 619  $\text{cm}^{-1}$  e 1111  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas, respectivamente, às ligações

Si-Si e Si-O. Knolle [13] observou duas bandas em  $610\text{ cm}^{-1}$  e  $1107\text{ cm}^{-1}$  atribuídas, respectivamente, à rede de Si e ao oxigênio intersticial (Si-O-Si). Portanto, as duas bandas observadas no presente trabalho podem ser devidas às ligações de Si-Si e de Si-O.

A intensidade da banda em  $613\text{ cm}^{-1}$  associada com as ligações Si-Si cresce com o aumento da razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$ , enquanto que essa banda não apresenta nenhum comportamento consistente com a variação na razão da mistura de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$ . Por outro lado, a área do pico referente às ligações Si-Si e/ou Si-H ( $99,7\text{ eV}$ ) observado nos espectros de XPS de Si 2p diminui com o aumento de ambas as razões da mistura. Conseqüentemente, pode-se concluir que a banda em  $613\text{ cm}^{-1}$  é devida às ligações de Si-Si no substrato de Si.

A outra banda em  $1107\text{ cm}^{-1}$  cresce com o aumento da ambas as razões da mistura. Como a área do pico de XPS relacionado com as ligações de Si-O ( $103,6\text{ eV}$ ), também, cresce, a atribuição dessa banda às vibrações de Si-O é consistente.

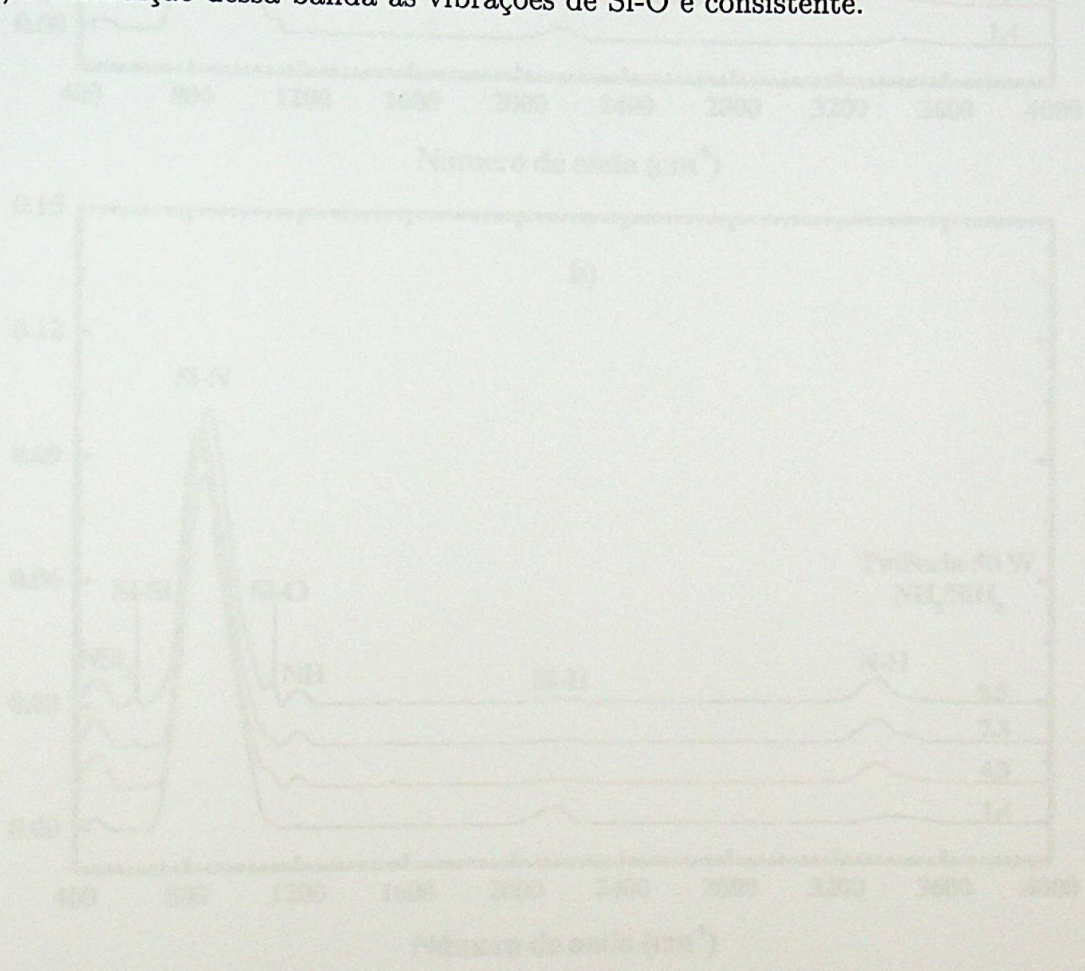


Figura 3.2 Espectros de FTIR para as filmes produzidos com as razões da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  de 25 W e b) 50 W.

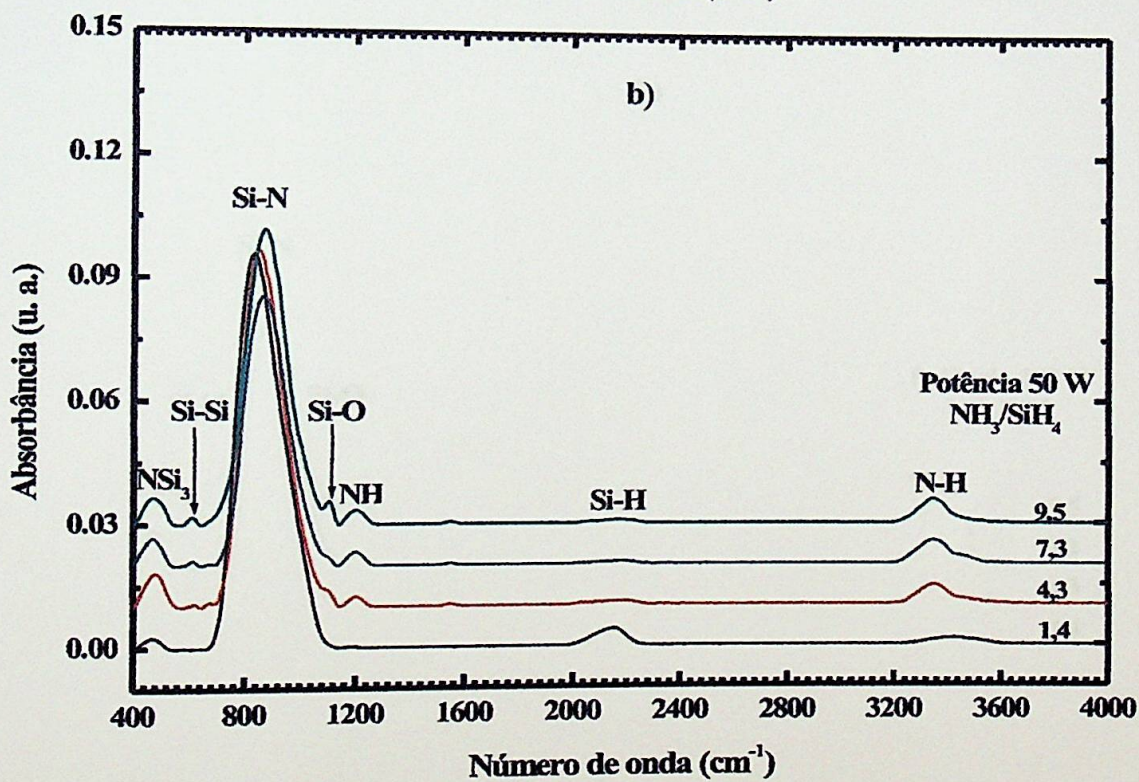
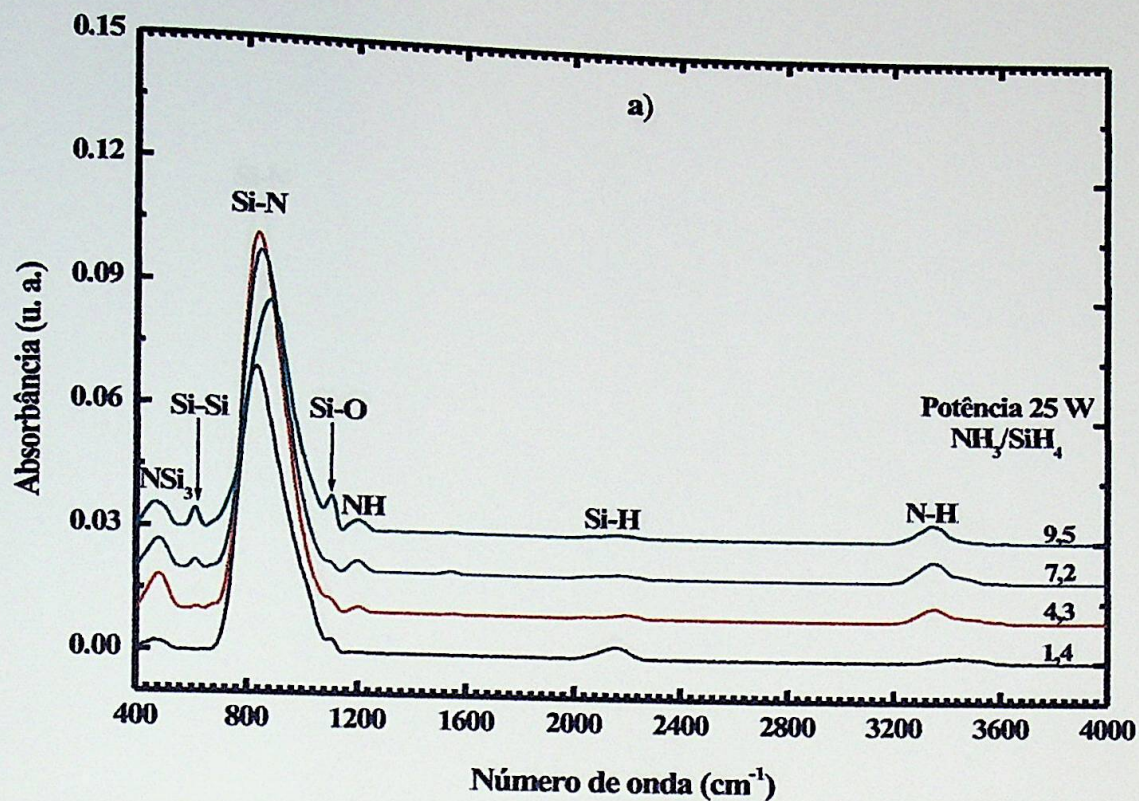


Figura 3.8: Espectros de FTIR para os filmes produzidos com as razões da mistura de NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub> às potências de: a) 25 W e b) 50 W.

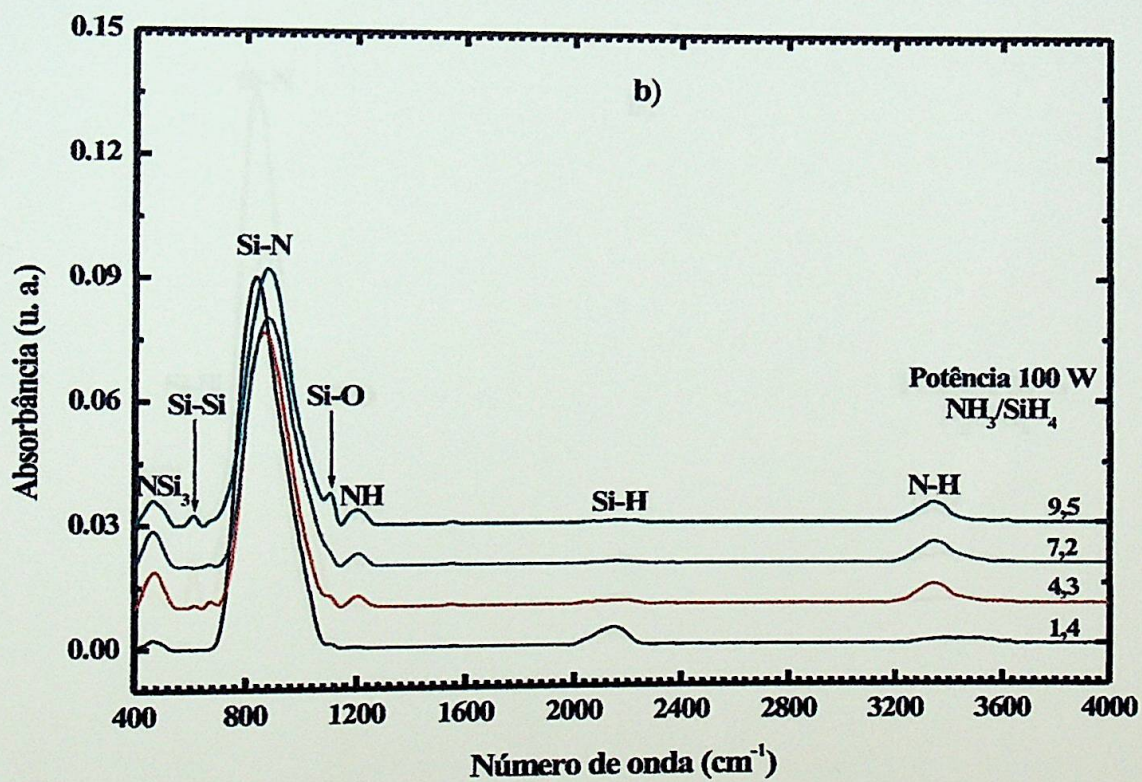
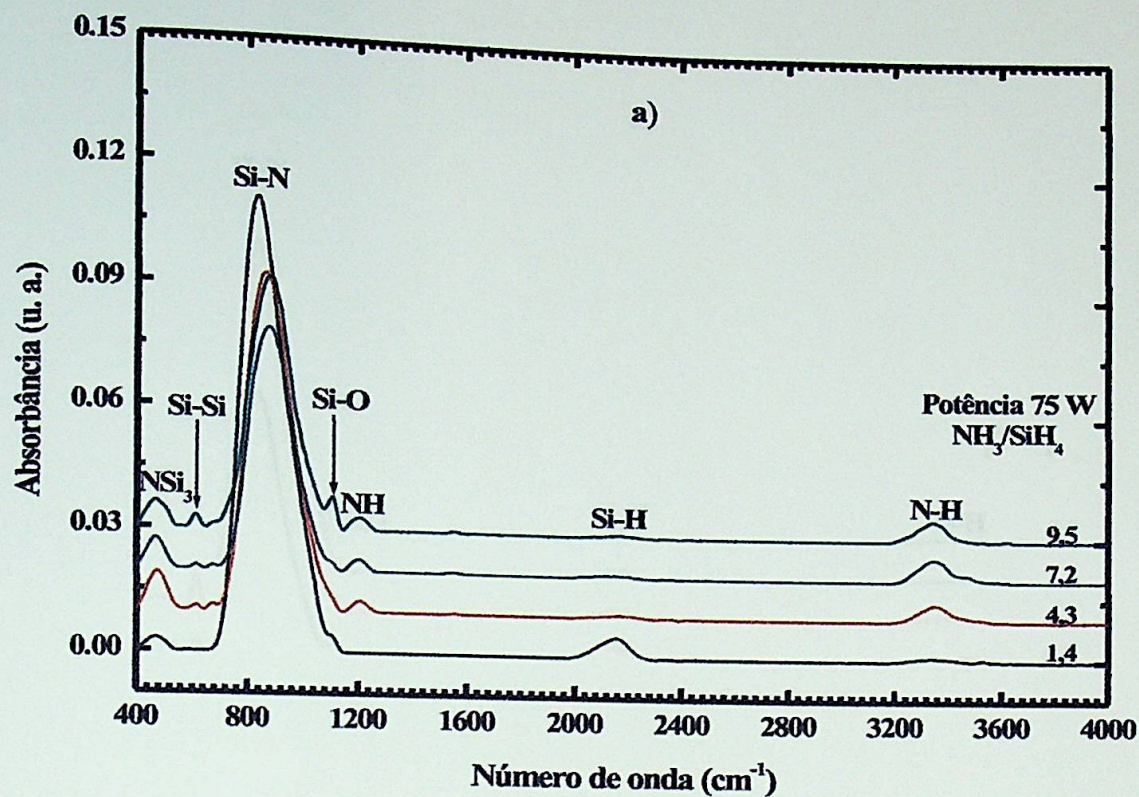


Figura 3.9: Espectros de FTIR para os filmes produzidos com as razões da mistura de NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub> às potências de: a) 75 W e b) 100 W.

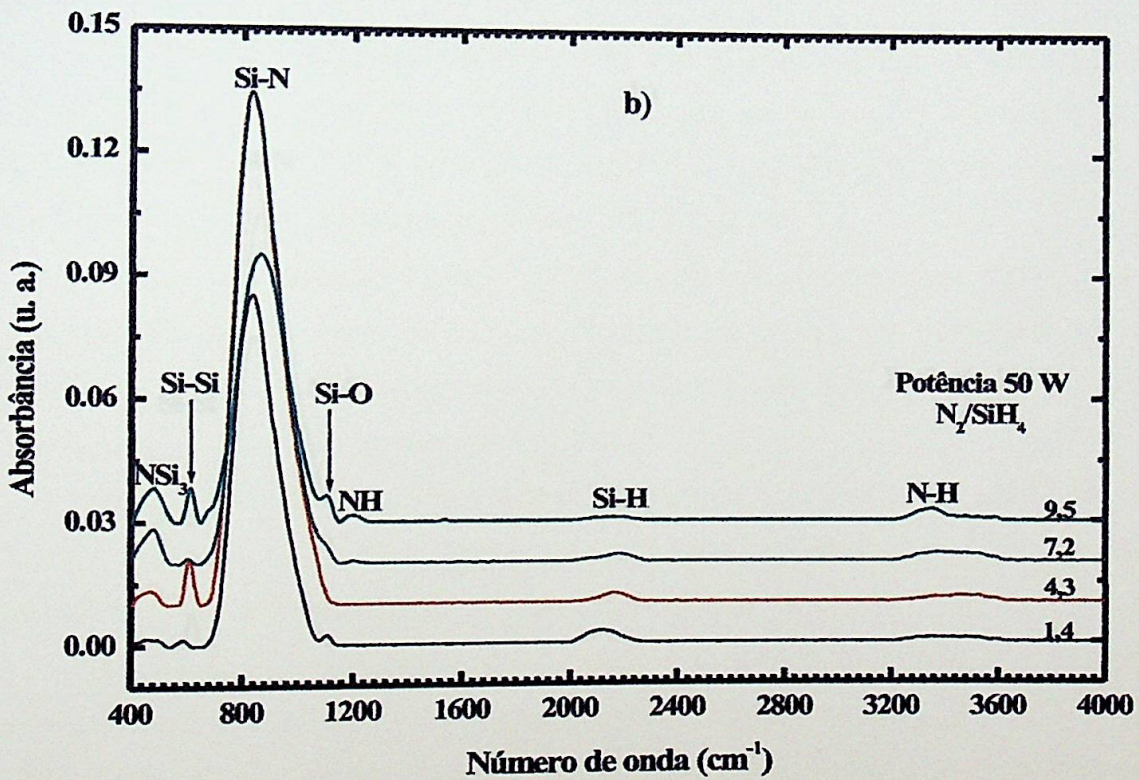
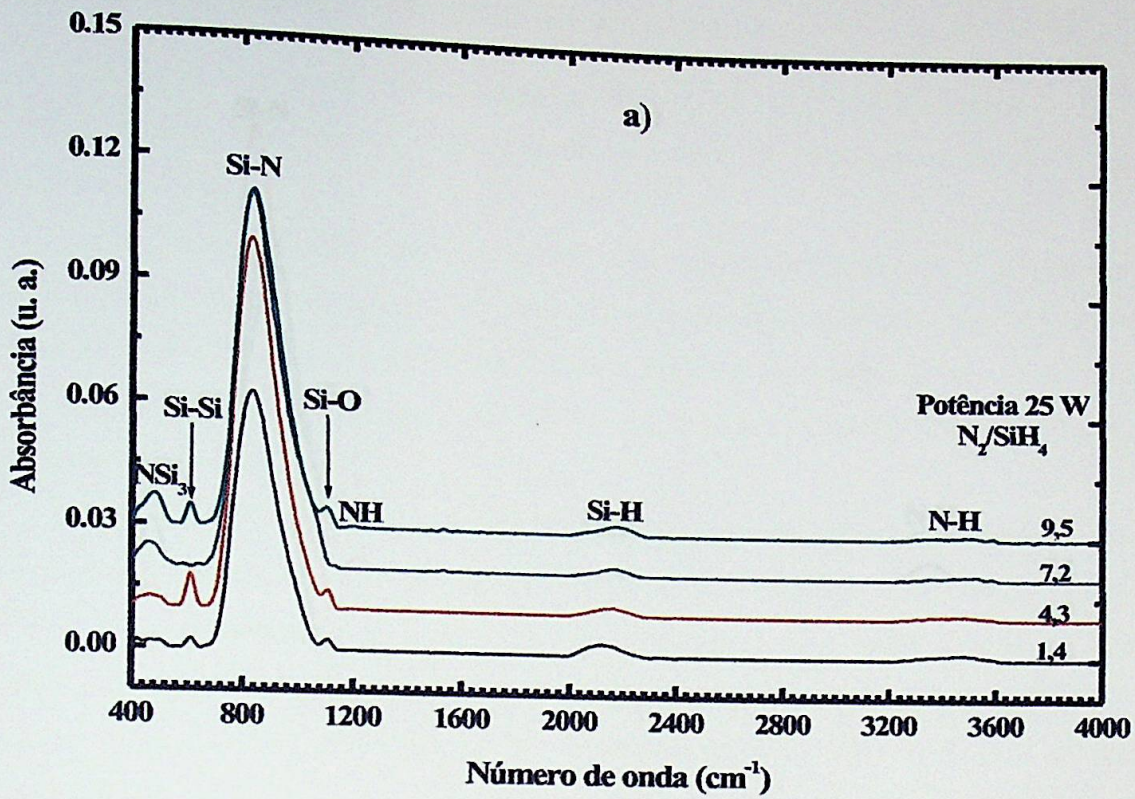


Figura 3.10: Espectros de FTIR para os filmes produzidos com as razões da mistura de  $N_2/SiH_4$  às potências de: a) 25 W e b) 50 W.

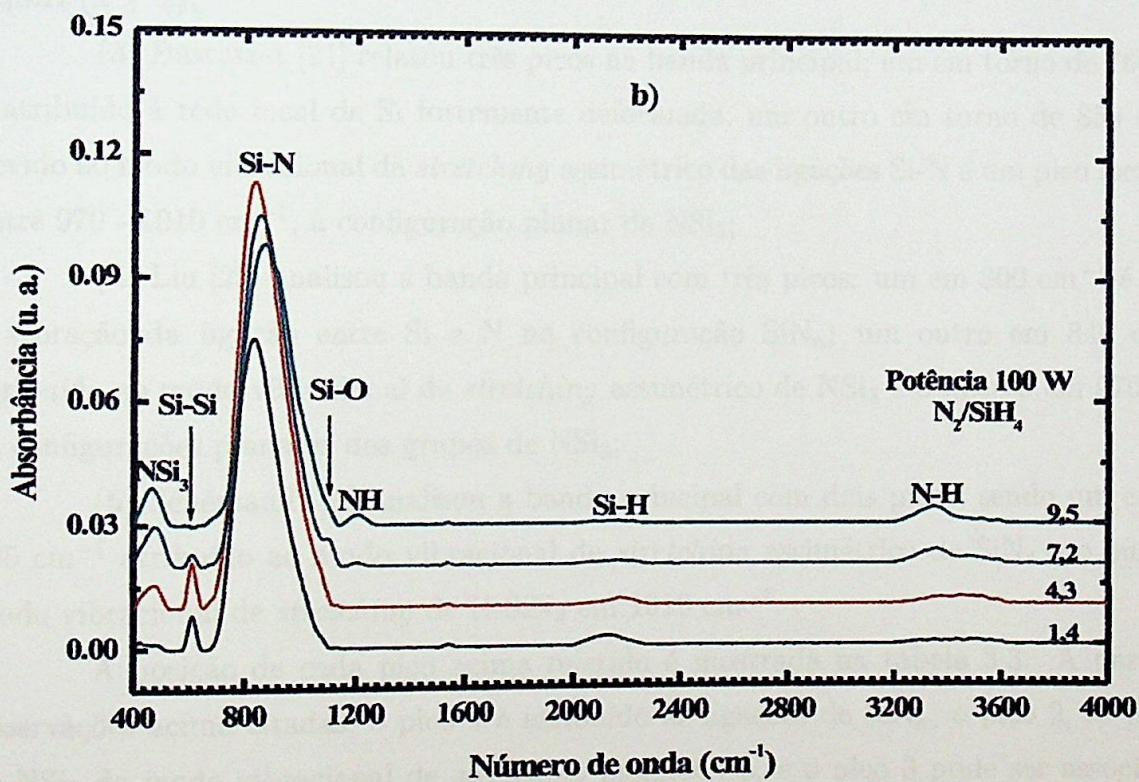
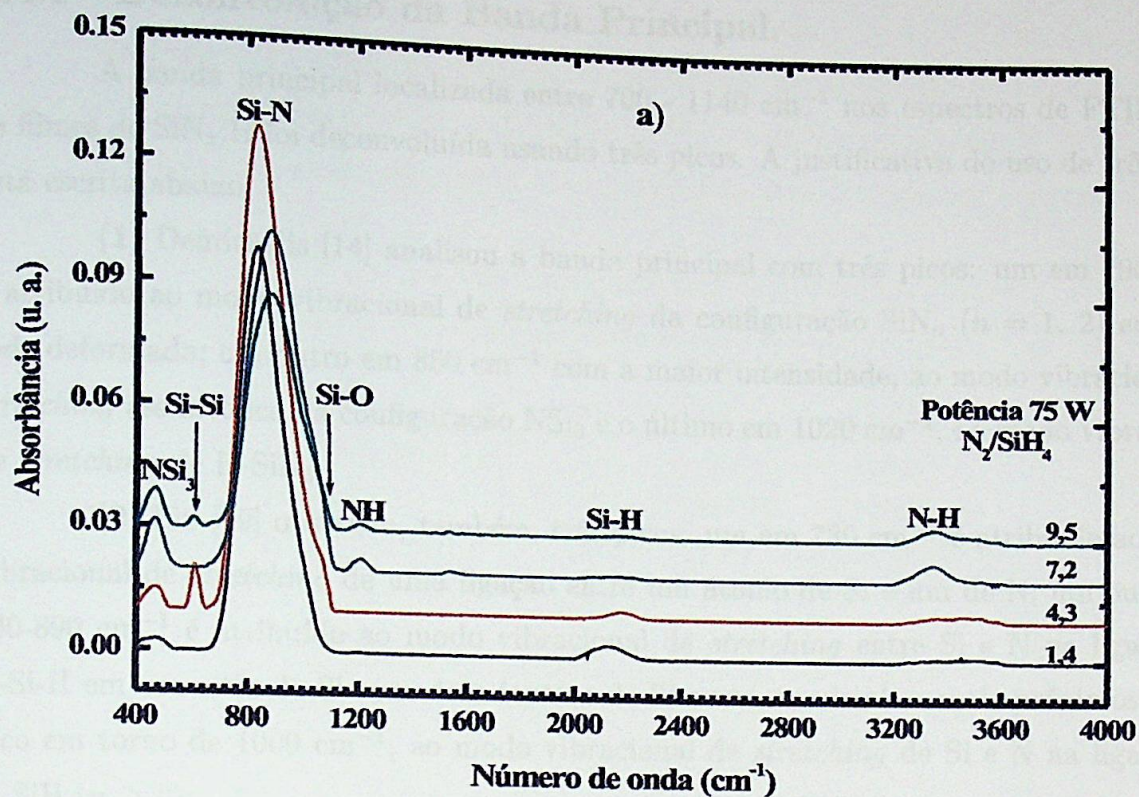


Figura 3.11: Espectros de FTIR para os filmes produzidos com as razões da mistura de N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> às potências de: a) 75 W e b) 100 W.

### 3.4.1 Deconvolução da Banda Principal.

A banda principal localizada entre  $700 - 1140 \text{ cm}^{-1}$  nos espectros de FTIR para os filmes de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  foi deconvoluída usando três picos. A justificativa do uso de três picos está escrita abaixo:

(1) Demichelis [14] analisou a banda principal com três picos: um em  $790 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao modo vibracional de *stretching* da configuração  $\text{SiN}_n$  ( $n = 1, 2$ ) em uma rede deformada; um outro em  $850 \text{ cm}^{-1}$  com a maior intensidade, ao modo vibracional de *stretching* assimétrico da configuração  $\text{NSi}_3$  e o último em  $1020 \text{ cm}^{-1}$ , ao modo vibracional de *stretching* de  $\text{H-SiN}_3$ ;

(2) Lin [19] observou, também, três picos: um em  $780 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao modo vibracional de *stretching* de uma ligação entre um átomo de Si e um de N; um outro em  $830\text{-}890 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao modo vibracional de *stretching* entre Si e N na ligação de N-Si-H em um sítio de Si com dois átomos de Si como os vizinhos mais próximos, e um pico em torno de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , ao modo vibracional de *stretching* de Si e N na ligação de  $\text{N}_n\text{SiH}$  ( $n \geq 2$ );

(3) Bustarret [21] relatou três picos na banda principal; um em torno de  $760 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído à rede local de Si fortemente deformada; um outro em torno de  $850 \text{ cm}^{-1}$  é devido ao modo vibracional de *stretching* assimétrico das ligações Si-N e um pico localizado entre  $970 - 1010 \text{ cm}^{-1}$ , à configuração planar de  $\text{NSi}_3$ ;

(4) Liu [29] analisou a banda principal com três picos: um em  $800 \text{ cm}^{-1}$  é devido à vibração da ligação entre Si e N na configuração  $\text{SiN}_n$ ; um outro em  $840 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao modo vibracional de *stretching* assimétrico de  $\text{NSi}_3$  e o último em  $970 \text{ cm}^{-1}$ , às configurações planares dos grupos de  $\text{NSi}_3$ ;

(5) Sénémaud [38] analisou a banda principal com dois picos, sendo um em  $830\text{-}885 \text{ cm}^{-1}$  atribuído ao modo vibracional de *stretching* assimétrico de  $\text{SiN}_4$  e o outro, ao modo vibracional de *stretching* de  $\text{H-SiN}_3$  em  $1020 \text{ cm}^{-1}$ .

A posição de cada pico acima referido é mostrada na tabela 3.3. A partir das observações acima citadas, o pico 1 é atribuído às ligações de  $\text{SiN}_n$ ; o pico 2, às ligações de  $\text{NSi}_3$  do modo vibracional de *stretching* assimétrico, e o pico 3 pode ser associado às ligações de  $\text{NSi}_3$  na configuração planar. A deconvolução da banda principal foi executada de seguinte forma: (1) a posição de cada pico fica em um intervalo limitado pelos valores acima citados para cada pico; (2) usando-se uma gaussiana como a função de cada pico,



sua FWHM e a intensidade do pico foram ajustadas pelo método dos mínimos quadrados.

As Figs. 3.12 e 3.13 mostram os resultados da deconvolução da banda principal para os filmes preparados à potência de RF de 25 W com as razões da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  e com as de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$ , respectivamente. A tabela 3.4 mostra os parâmetros ajustados.

Tabela 3.3: Posições dos picos observados por alguns autores.

	Pico 1 ( $\text{cm}^{-1}$ )	Pico 2 ( $\text{cm}^{-1}$ )	Pico 3 ( $\text{cm}^{-1}$ )
F. Demichelis [14]	790	850	1020
Lin [19]	780	830-890	1000
Bustarret [21]	760	850	970 - 1010
Y. C. Liu [29]	800	840	970
Sénémaud [38]	-	830-885	1020

Tabela 3.4: Posições e largura dos picos deconvoluídos na banda principal.

	Pico 1	Pico 2	Pico 3
Posição dos Picos ( $\text{cm}^{-1}$ )	$790 \pm 3$	$856 \pm 4$	$970 \pm 3$
FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	$35 \pm 2$	$55 \pm 2$	$50 \pm 2$

Nas Figs. 3.14 a 3.17, mostram-se as variações das áreas dos picos deconvoluídos em função da razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  ou da razão da mistura de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$ . Observa-se que os comportamentos das áreas dos picos para dois casos (potências de RF de 25 e 50 W com a razão da mistura de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$ ) e são diferentes que aqueles para os outros. Essa diferença pode ser por causa de cada potência de RF (25 e 50 W) no caso da mistura de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  insuficiente para decompor totalmente as moléculas de  $\text{N}_2$ .

Nota-se que a área do pico 1 decresce com o aumento de ambas as razões da mistura, exceto para os dois casos. Segundo Liu [29] e Demichelis [14], o decréscimo dessa área indica que o filme tende a ordenar-se com a incorporação de N no filme.

Exceto para os dois casos, a área do pico 2 decresce ligeiramente com o aumento das razões da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  e de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$ . Mas, para os dois casos, essa área cresce com o aumento da razão da mistura de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  de 1,4 a 4,3 e decresce às razões da

mistura de  $N_2/SiH_4$  mais altas. Realmente, é difícil explicar o comportamento desse pico, já que sua intensidade depende não só da concentração das ligações de  $SiN_3$ , mas também da atividade de IR dessas ligações.

A área do pico 3 mantém-se quase constante e independente de ambas as razões da mistura, exceto para os dois casos.

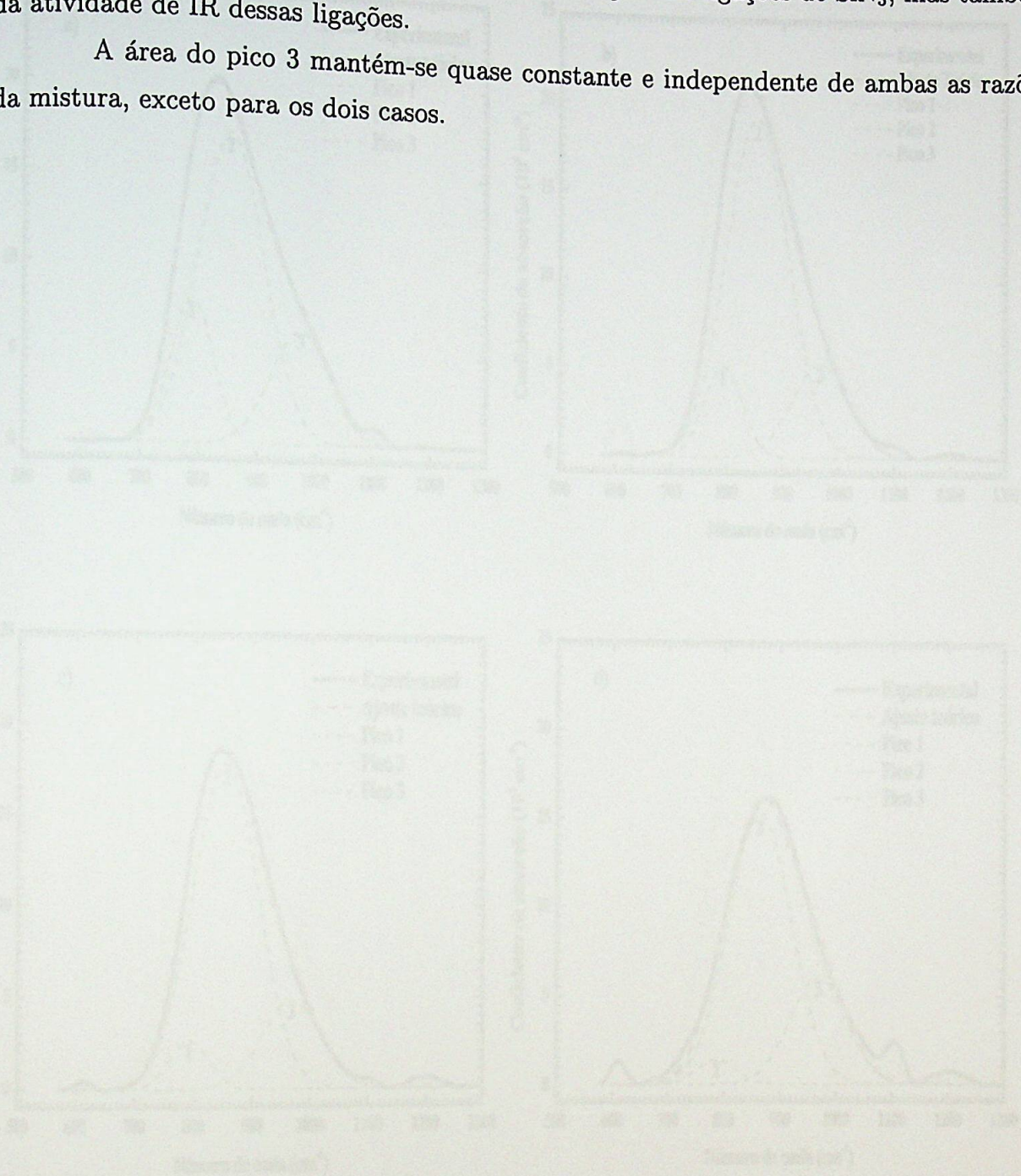


Figura 3.12: Deconvolução da banda principal na faixa de 700 a 1140  $cm^{-1}$  nos espectros FTIR para os filmes produzidos à potência de RF de 25 W com as razões da mistura de  $N_2/SiH_4$  de: a) 1,4, b) 1,8, c) 7,2 e d) 9,5.

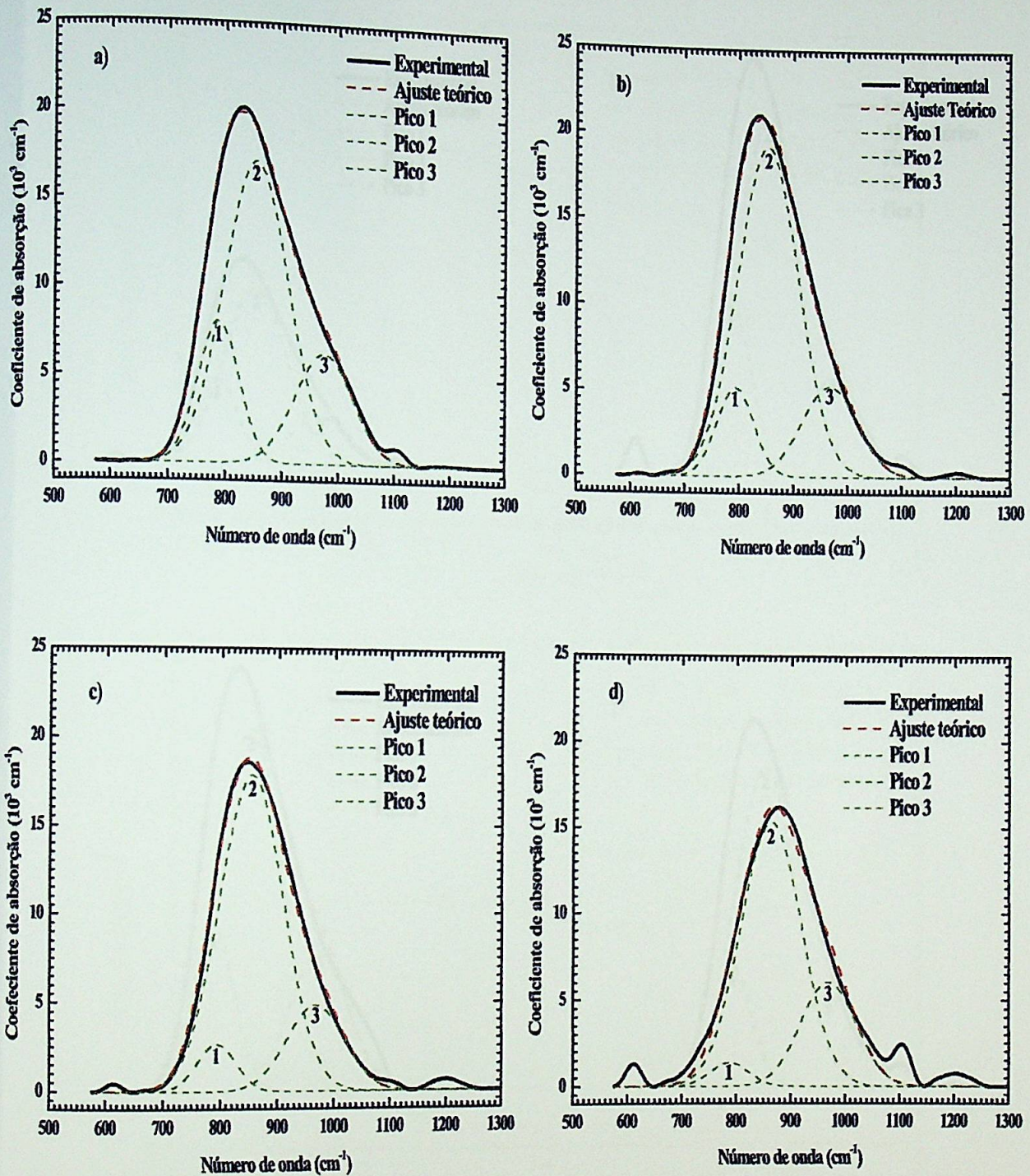


Figura 3.12: Deconvolução da banda principal na faixa de 700 a 1140  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros FTIR para os filmes produzidos à potência de RF de 25 W com as razões da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  de: a) 1,4, b) 4,3, c) 7,2 e d) 9,5.

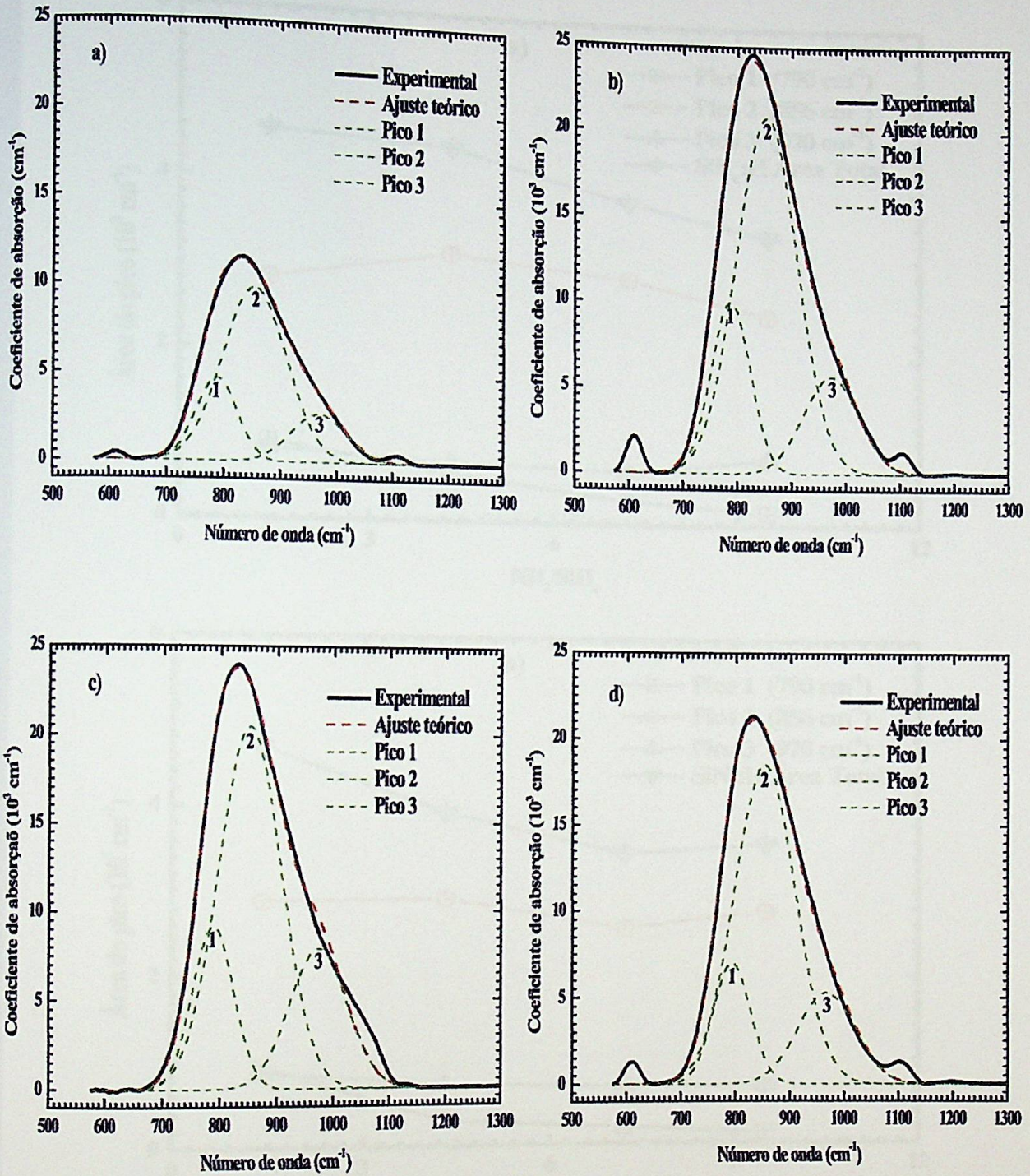


Figura 3.13: Deconvolução da banda principal na faixa de 700 a 1140  $cm^{-1}$  nos espectros FTIR para os filmes produzidos à potência de RF de 25 W com as razões da mistura de  $N_2/SiH_4$  de: a) 1,4, b) 4,3, c) 7,2 e d) 9,5.

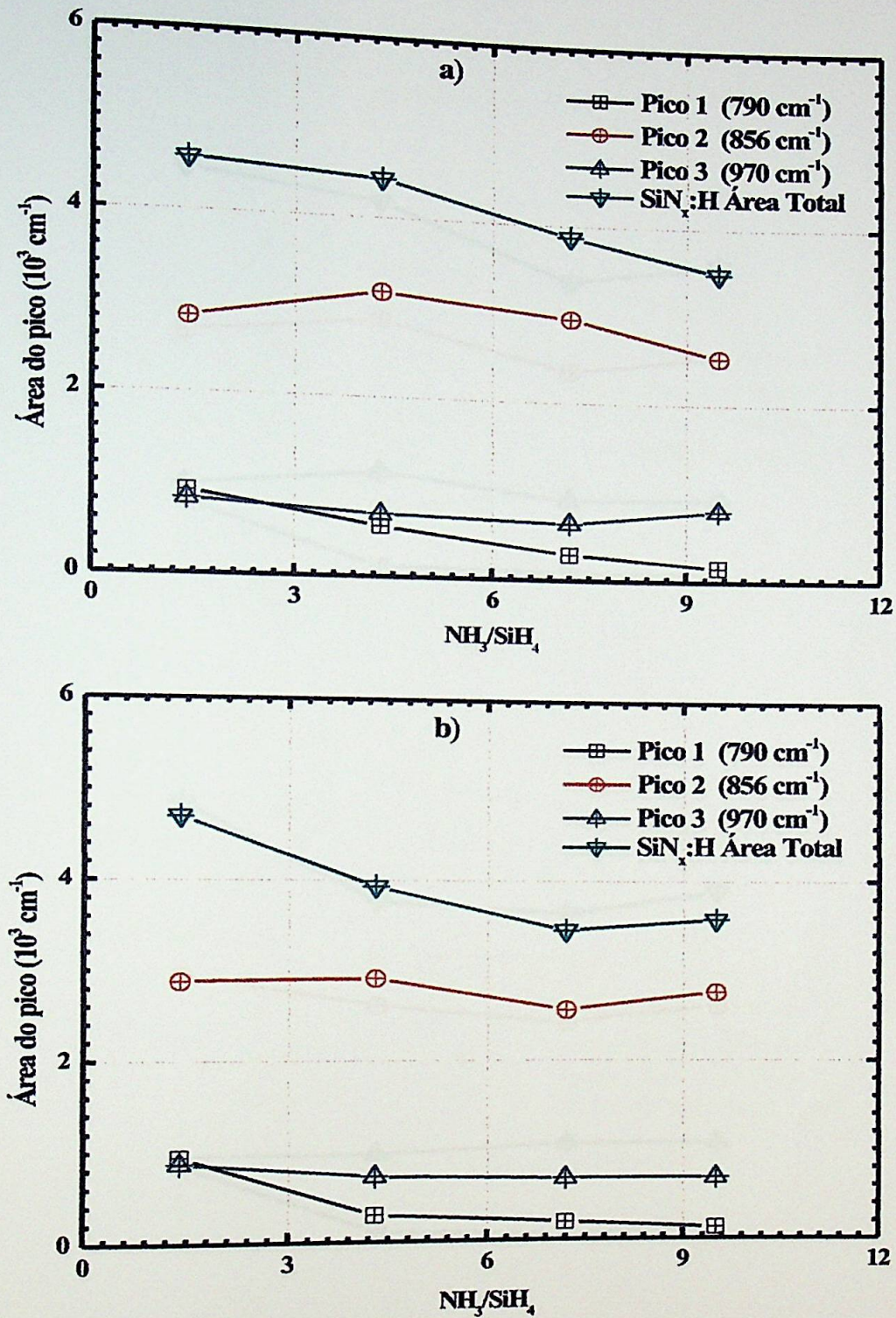


Figura 3.14: Áreas dos picos deconvoluídos em função da razão da mistura de NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub> com as potências de RF de: a) 25 W e b) 50 W.

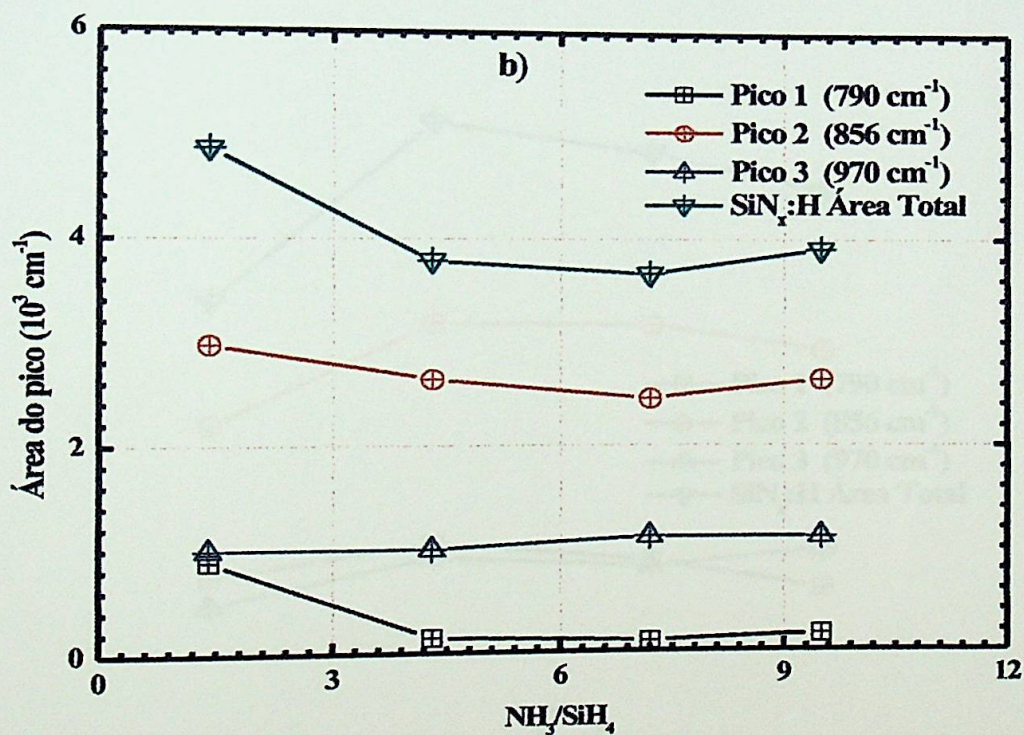
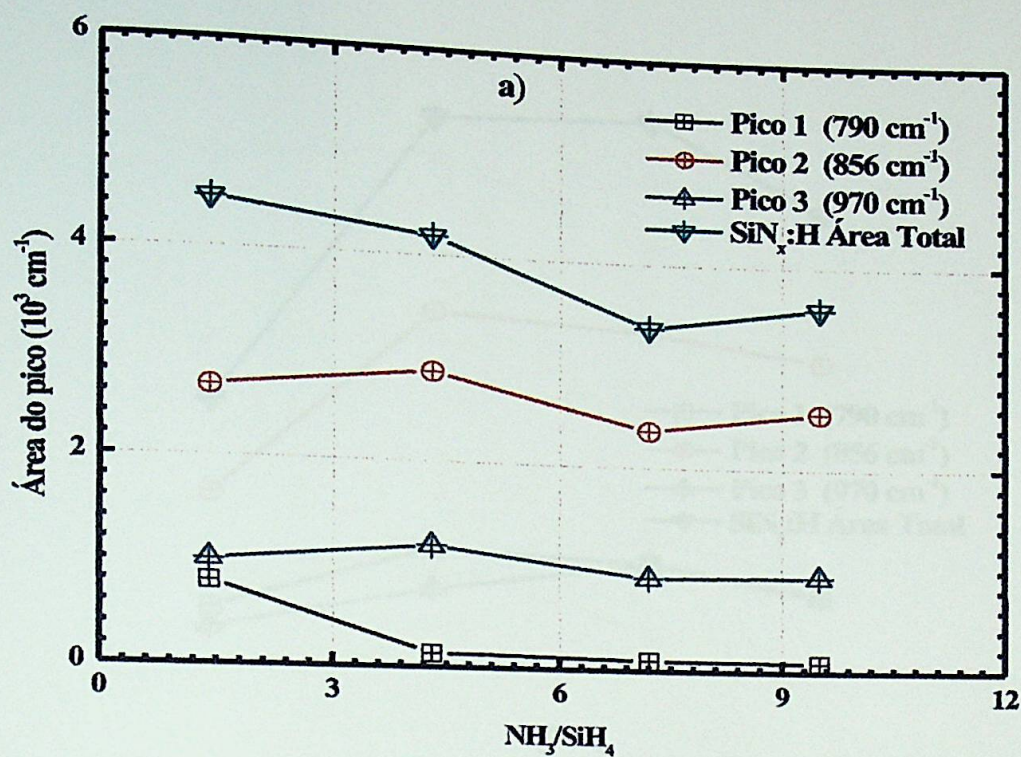


Figura 3.15: Áreas dos picos deconvoluídos em função da razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  com as potências de RF de: a) 75 W e b) 100 W.

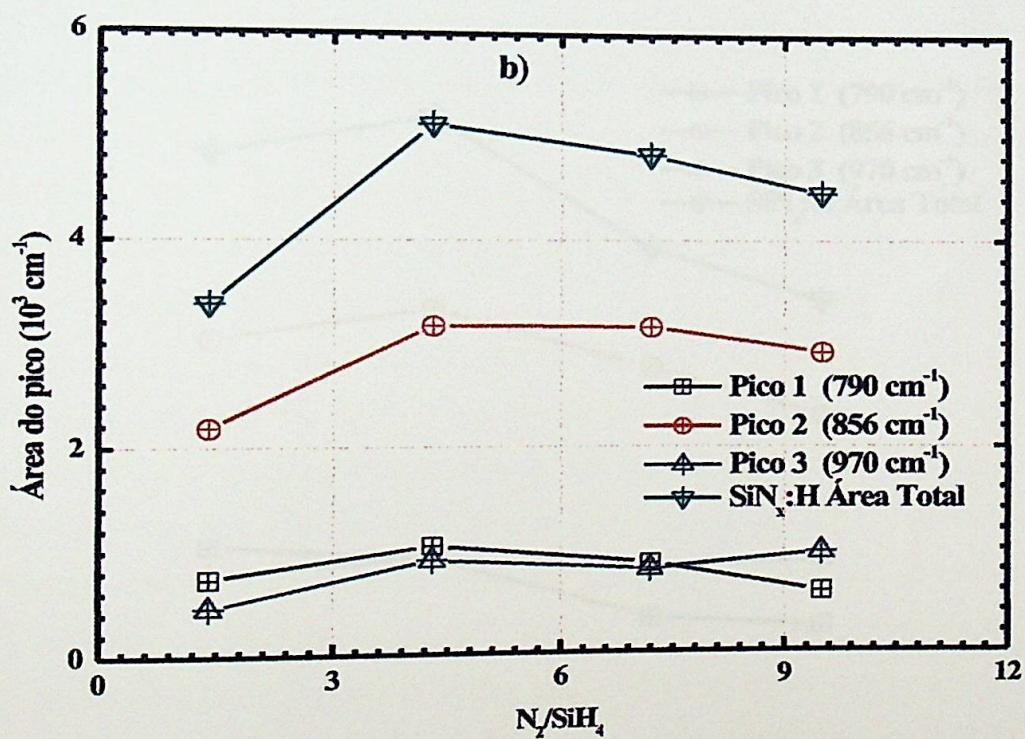
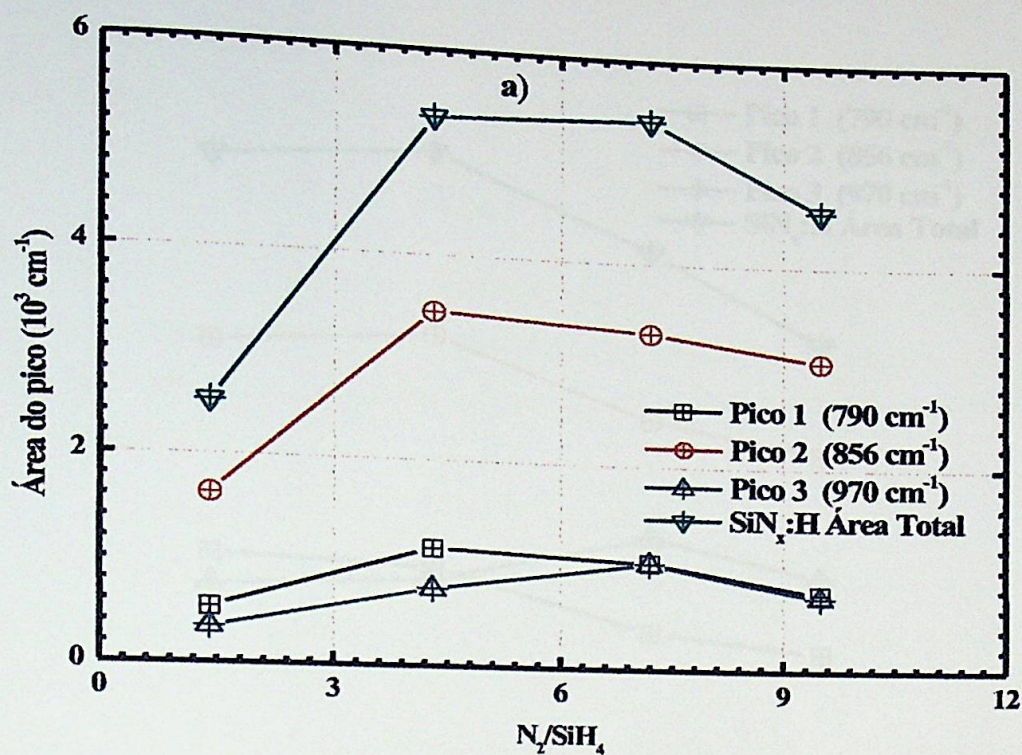


Figura 3.16: Áreas dos picos deconvoluídos em função da razão da mistura de  $N_2/SiH_4$  com as potências de RF de: a) 25 W e b) 50 W.

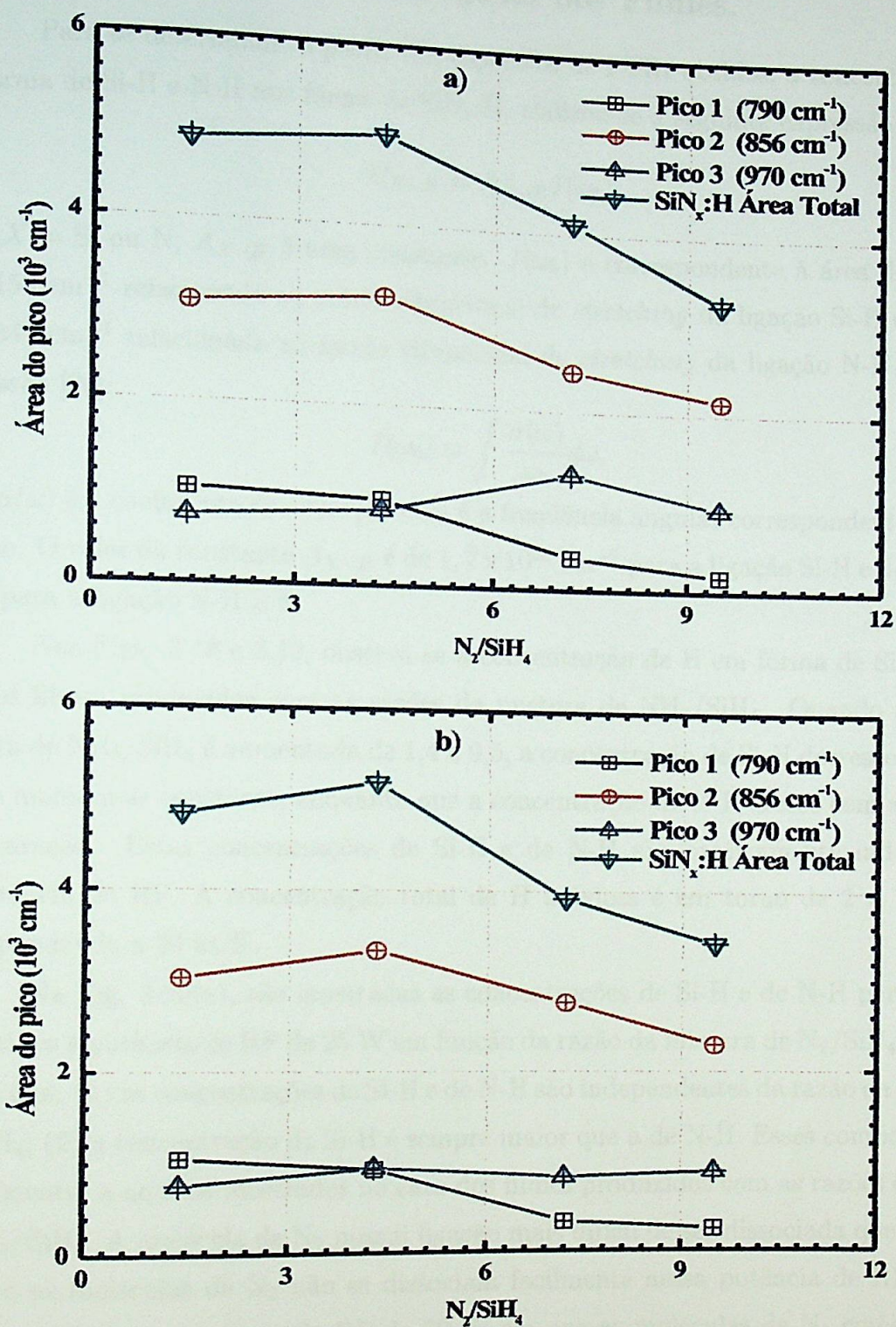


Figura 3.17: Área dos picos deconvoluídos em função da razão da mistura de  $N_2/SiH_4$  com as potências de RF de: a) 75 W e b) 100 W.



### 3.4.2 Concentração de Hidrogênio nos Filmes.

Para se determinar, a partir dos espectros de FTIR obtidos, a concentração de H em forma de Si-H e N-H nos filmes de  $\text{SiN}_x\text{:H}$ , utilizou-se a seguinte expressão [14]:

$$C_{X-H} = A_{X-H}I(\omega_0) \quad (3.4)$$

onde  $X = \text{Si}$  ou  $\text{N}$ ,  $A_{X-H}$  é uma constante.  $I(\omega_0)$  é correspondente à área de: a banda em  $2153 \text{ cm}^{-1}$  relacionada ao modo vibracional de *stretching* da ligação Si-H ou a banda em  $3344 \text{ cm}^{-1}$  relacionada ao modo vibracional de *stretching* da ligação N-H, dada pela expressão [20]:

$$I(\omega_0) = \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega_0} d\omega, \quad (3.5)$$

onde  $\alpha(\omega)$  é o coeficiente de absorção e  $\omega_0$  é a frequência angular correspondente à posição do pico. O valor da constante  $A_{X-H}$  é de  $1,7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  para a ligação Si-H e de  $2,8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  para a ligação N-H [14].

Nas Figs. 3.18 e 3.19, observa-se a concentração de H em forma de Si-H ou N-H para os filmes produzidos com as razões da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$ . Quando a razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  é aumentada de 1,4 a 9,5, a concentração de Si-H decresce no início e depois mantém-se constante, enquanto que a concentração de N-H cresce com a tendência de saturação. Estas concentrações de Si-H e de N-H são praticamente independentes da potência de RF. A concentração total de H máxima é em torno de  $2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , correspondendo a 20 at. %.

Na Fig. 3.20(a), são mostradas as concentrações de Si-H e de N-H para os filmes produzidos à potência de RF de 25 W em função da razão da mistura de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$ . Observa-se nela que: (1) as concentrações de Si-H e de N-H são independentes da razão da mistura de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$ ; (2) a concentração de Si-H é sempre maior que a de N-H. Esses comportamentos são diferentes a aqueles mostrados no caso dos filmes produzidos com as razões da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$ . A molécula de  $\text{N}_2$  possui ligação mais difícil de ser dissociada que a de  $\text{NH}_3$ , por isso as moléculas de  $\text{N}_2$  não se dissociam facilmente nessa potência de RF. Para os filmes produzidos à potência de RF de 50 W em que as moléculas de  $\text{N}_2$  começam a ser dissociadas efetivamente [Fig. 3.20(b)], a concentração de Si-H decresce e a concentração de N-H cresce com o aumento da razão da mistura de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$ . As concentrações de Si-H e de N-H para os filmes produzidos à potência de RF de 75 ou 100 W mostram seus comportamentos similares aos dos filmes produzidos à potência de RF de 50 W. Assim como

no caso dos filmes produzidos com as razões da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$ , ocorre a limitação na reatividade dos gases com o aumento da potência de RF, resultando na saturação de ambas as concentrações. A concentração total de H máxima é em torno de  $15 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , correspondendo a 15 at. %.

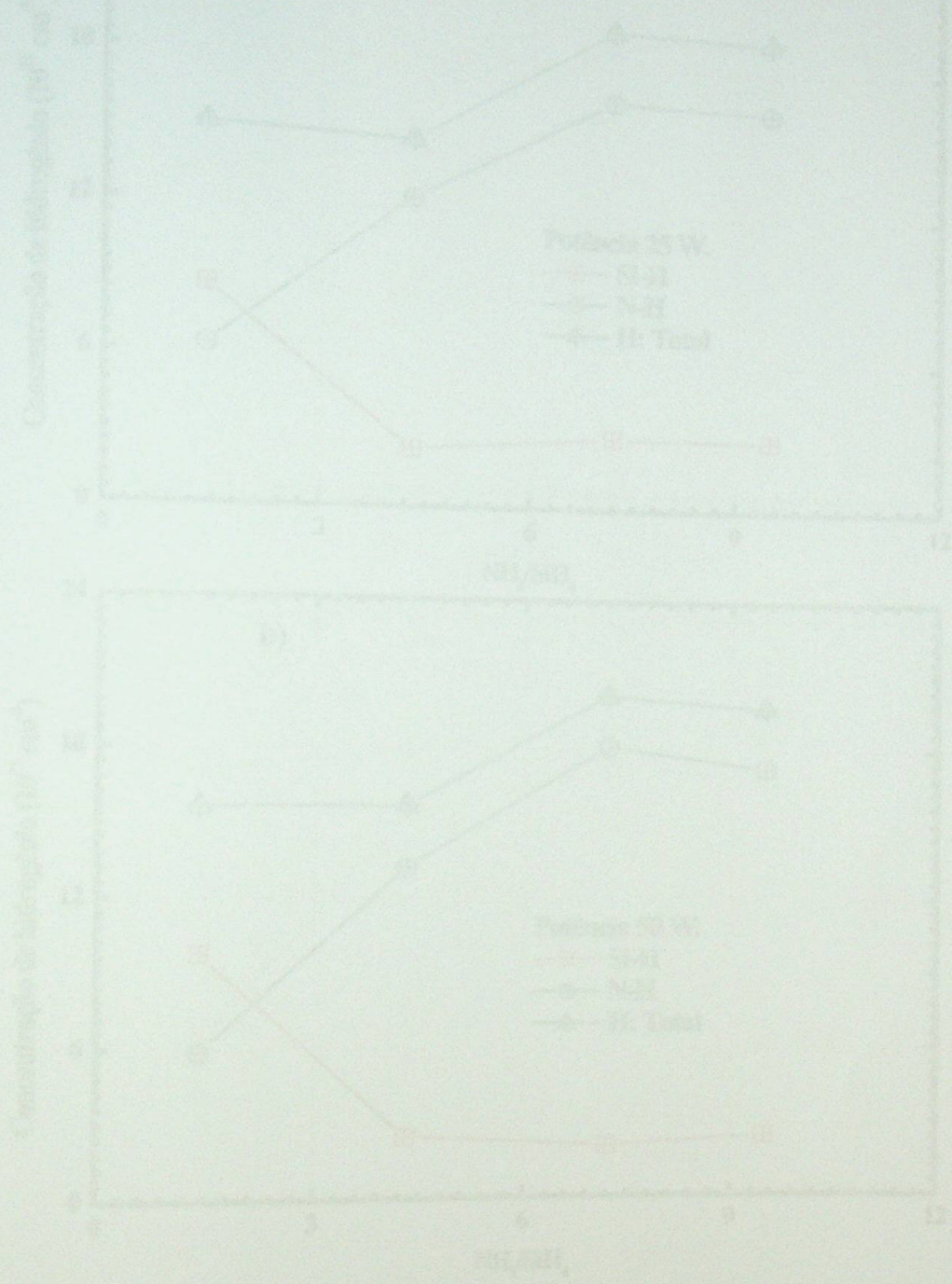


Figura 3.18: Concentração de H nas formas de Si-H e de N-H em função da razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  e potência de RF de: a) 25 W e b) 50 W.

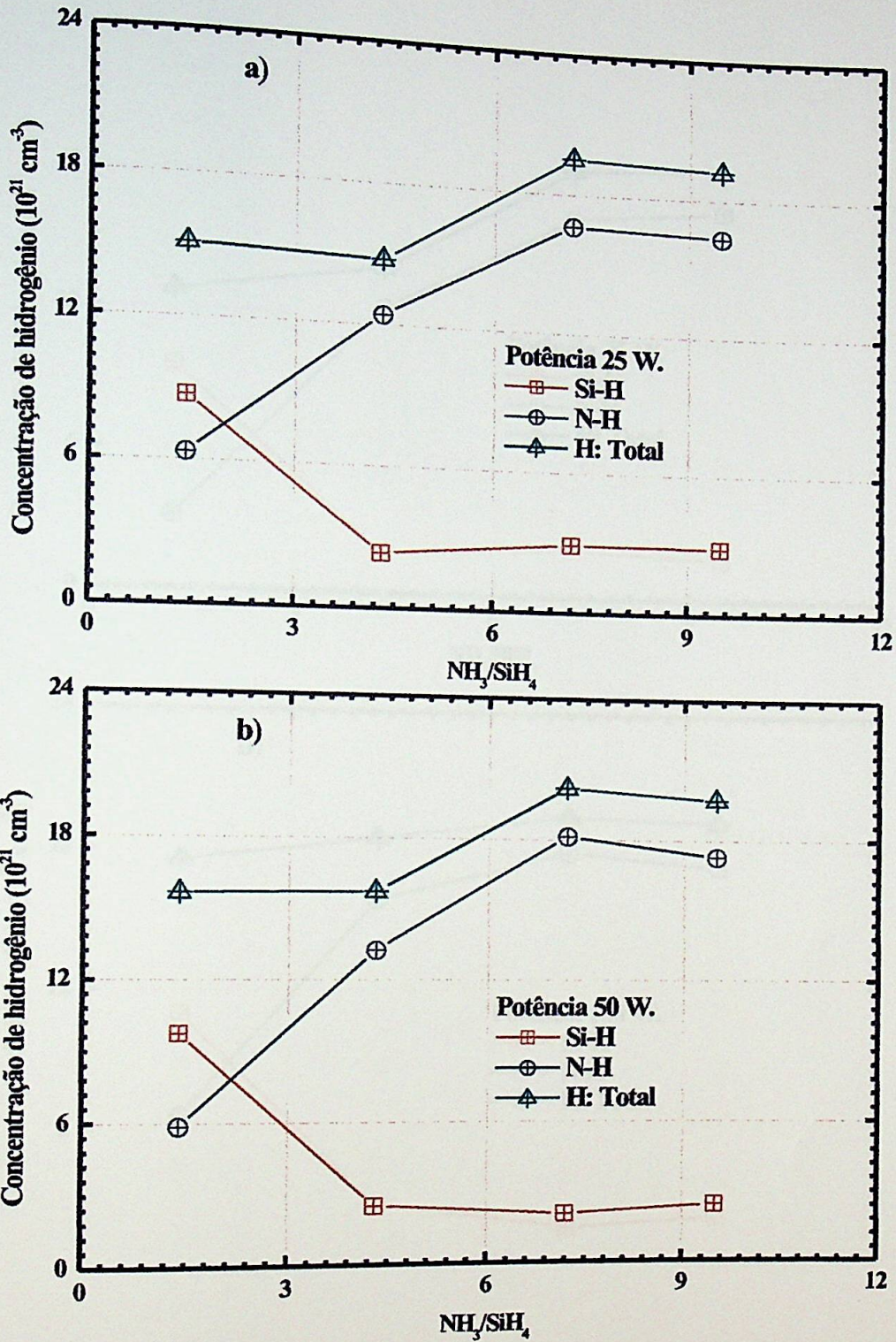


Figura 3.18: Concentração de H nas formas de Si-H e de N-H em função da razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  à potência de RF de: a) 25 W e b) 50 W.

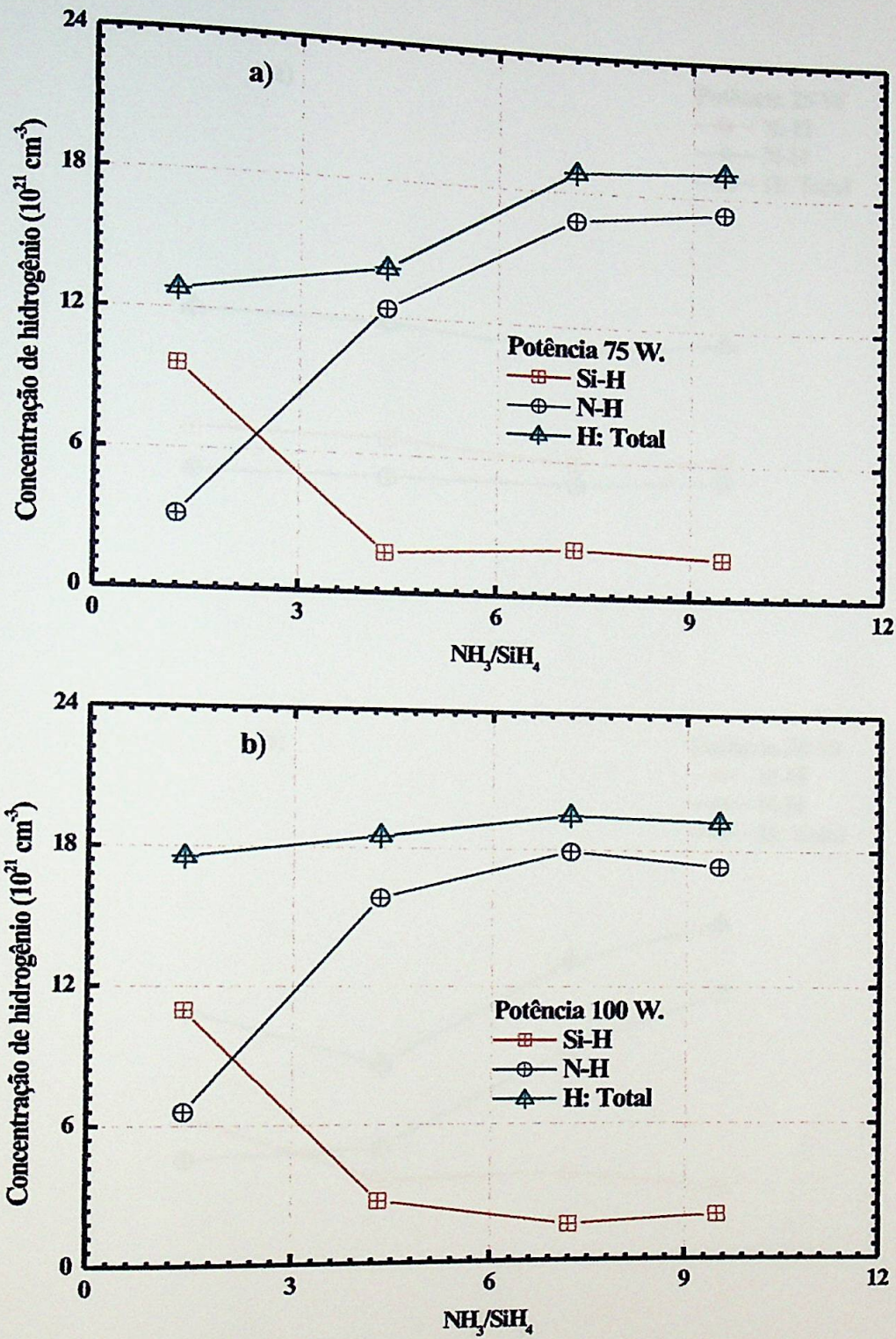


Figura 3.19: Concentração de H nas formas de Si-H e de N-H em função da razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  à potência de RF de: a) 75 W e b) 100 W.

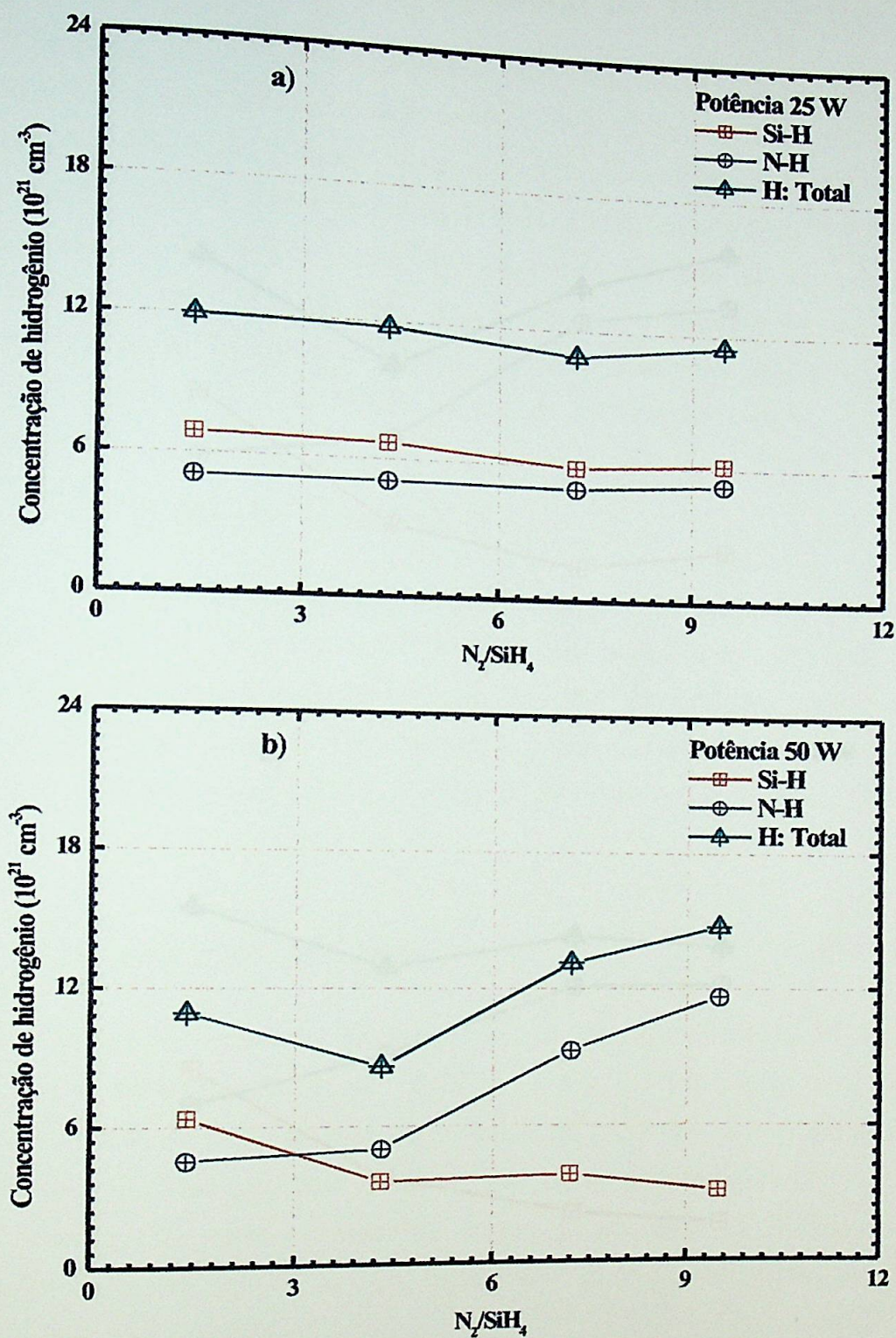


Figura 3.20: Concentração de H nas formas de Si-H e de N-H em função da razão da mistura de  $N_2/SiH_4$  à potência de RF de: a) 25 W e b) 50 W.

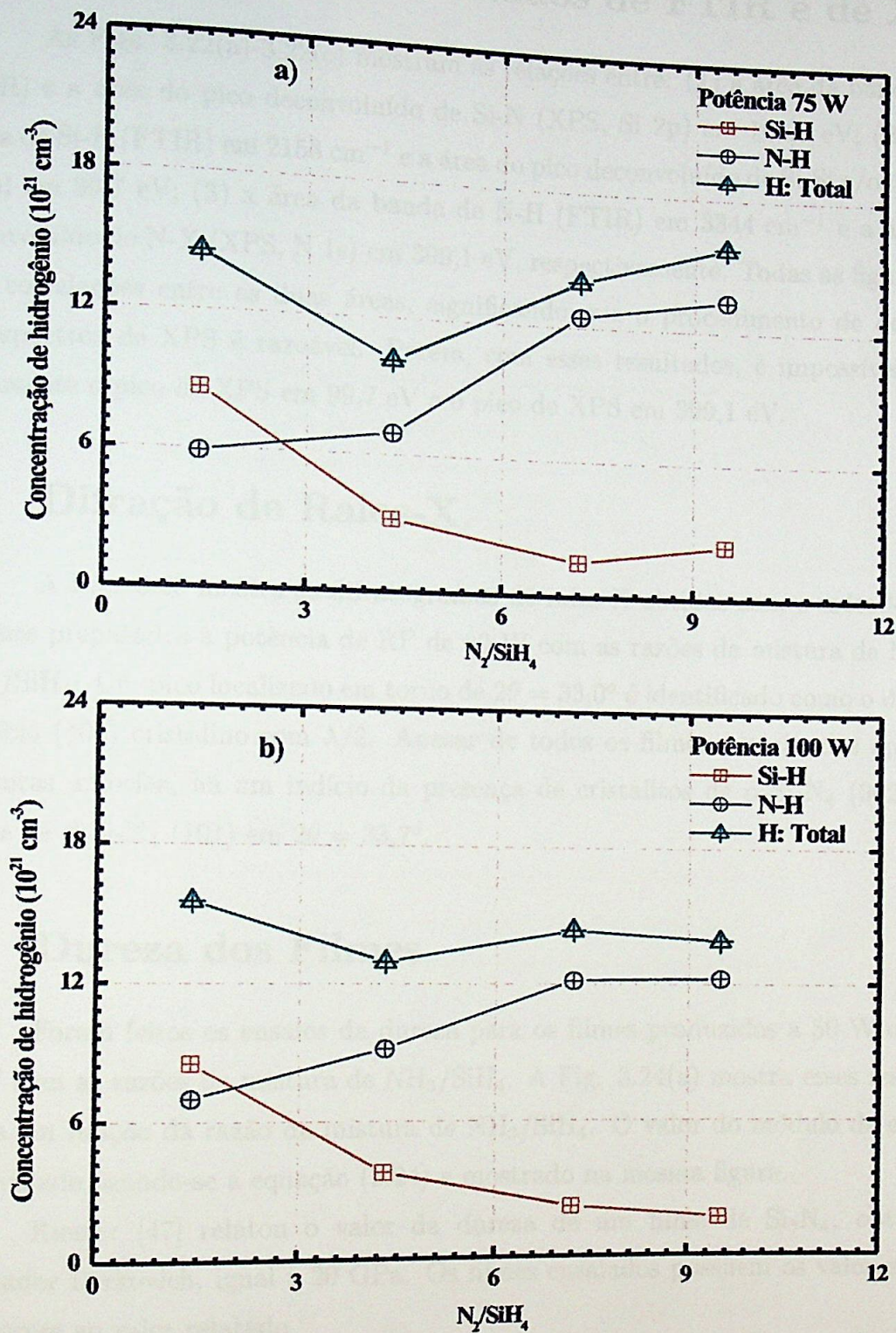


Figura 3.21: Concentração de H nas formas de Si-H e de N-H em função da razão da mistura de  $N_2/SiH_4$  à potência de RF de: a) 75 W e b) 100 W.

### 3.5 Correlação dos Resultados de FTIR e de XPS.

As Figs. 3.22(a)-3.22(c) mostram as relações entre: (1) a área da banda principal (FTIR) e a área do pico deconvoluído de Si-N (XPS, Si 2p) em 101,9 eV; (2) a área da banda de Si-H (FTIR) em  $2153\text{ cm}^{-1}$  e a área do pico deconvoluído de Si-Si e/ou Si-H (XPS, Si 2p) em 99,7 eV; (3) a área da banda de N-H (FTIR) em  $3344\text{ cm}^{-1}$  e a área do pico deconvoluído de N-X (XPS, N 1s) em 399,1 eV, respectivamente. Todas as figuras indicam boas correlações entre as duas áreas, significando que o procedimento de deconvolução dos espectros de XPS é razoável. Porém, com esses resultados, é impossível identificar exatamente o pico de XPS em 99,7 eV e o pico de XPS em 399,1 eV.

### 3.6 Difração de Raios-X.

A Fig. 3.23 mostra os difratogramas de raios-X obtidos com o método  $\theta$ - $2\theta$  para os filmes preparados à potência de RF de 50 W com as razões da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  e de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$ . Um pico localizado em torno de  $2\theta = 33,0^\circ$  é identificado como o do substrato de silício (400) cristalino com  $\lambda/2$ . Apesar de todos os filmes examinados apresentarem estruturas amorfas, há um indício da presença de cristalitos de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (002) em  $2\theta = 31,8^\circ$  e de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (101) em  $2\theta = 33,7^\circ$ .

### 3.7 Dureza dos Filmes

Foram feitos os ensaios da dureza para os filmes produzidos a 50 W da potência de RF com as razões da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$ . A Fig. 3.24(a) mostra esses resultados da dureza em função da razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$ . O valor do módulo de elasticidade foi calculado usando-se a equação (2.24) e mostrado na mesma figura.

Riester [47] relatou o valor da dureza de um filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , obtido com o indentador Berkovich, igual a 20 GPa. Os filmes ensaiados possuem os valores da dureza equivalente ao valor relatado.

A Fig. 3.24(b) exhibe o valor da dureza em função da razão composicional de  $[\text{N}]/[\text{Si}]$ , obtida da XPS, parecendo que, quanto mais a razão composicional aproxima-se à estequiometria, menor é o valor da dureza do filme. Como tem-se este único resultado, é difícil fazer essa afirmação no momento.

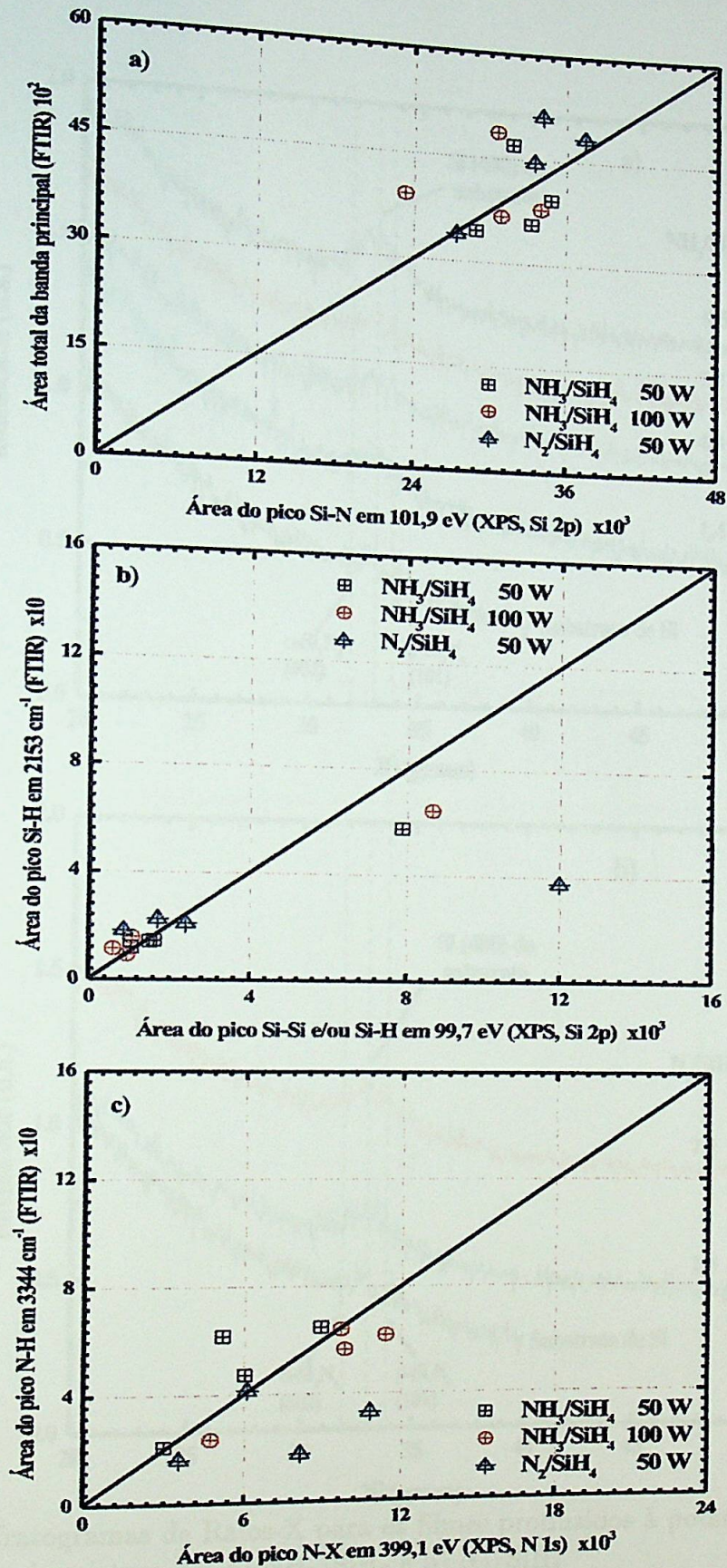


Figura 3.22: Relação entre: a) a área total da banda principal (FTIR) e a do pico Si-N a 101,9 eV (XPS, Si 2p), b) a área do pico Si-H a 2153  $\text{cm}^{-1}$  (FTIR) e a do Si-Si e/ou Si-H a 99,8 eV (XPS, Si 2p), e c) a área do pico N-H a 3344  $\text{cm}^{-1}$  (FTIR) e a do pico N-X a 399,1 eV (XPS, N 1s).



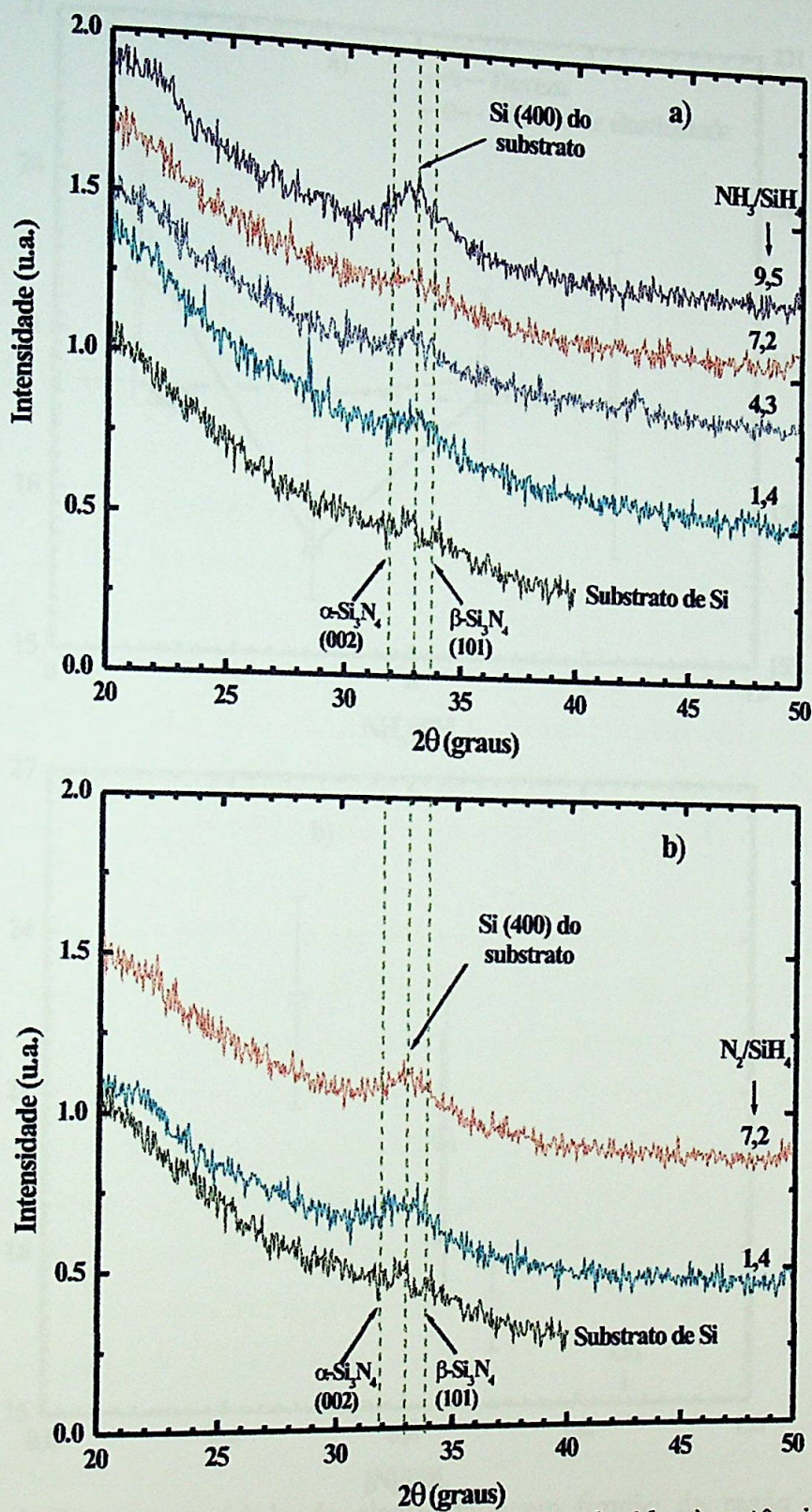


Figura 3.23: Difratoformas de Raios-X para os filmes produzidos à potência de RF de 50 W com as razões da mistura de: a)  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  e b)  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$ .

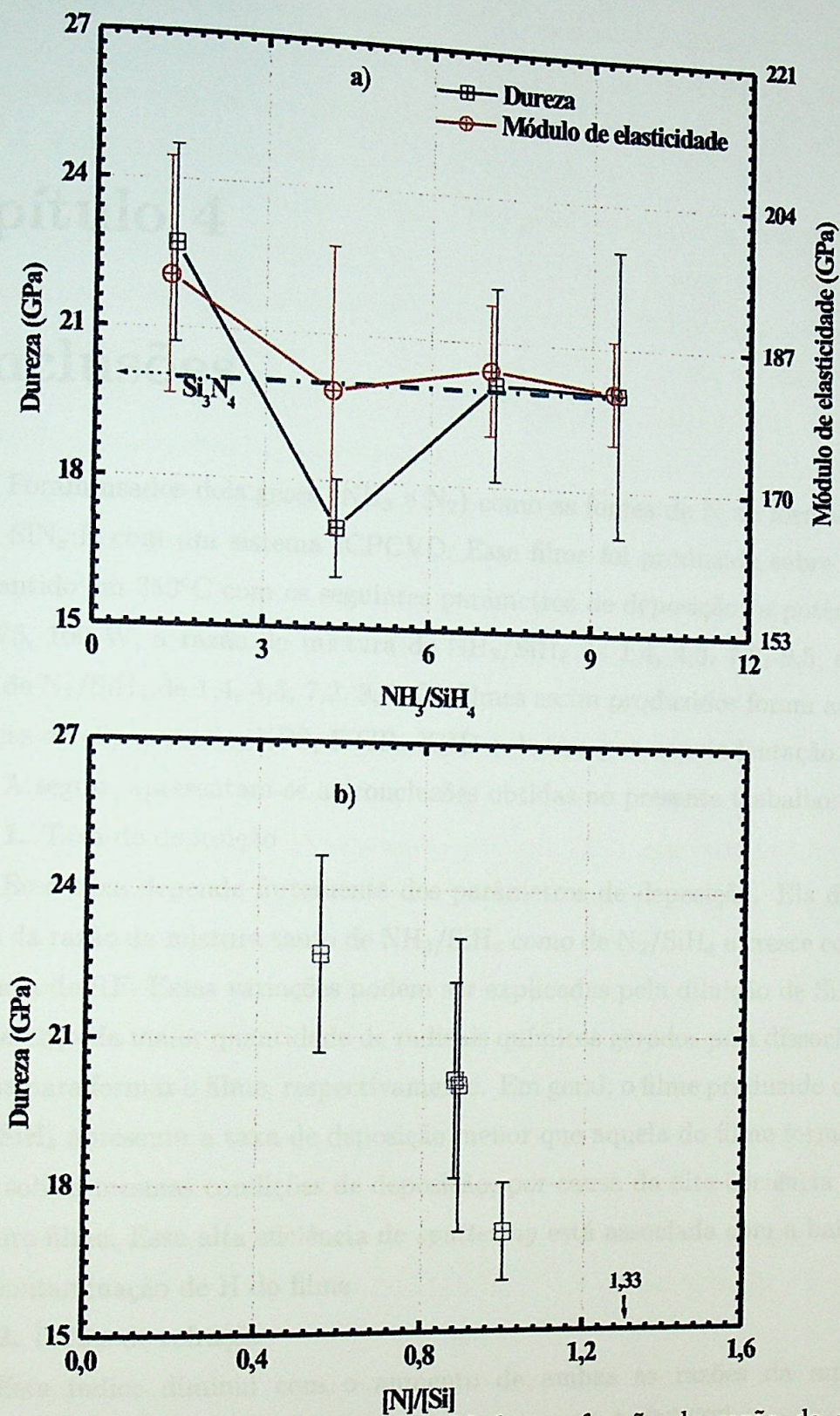


Figura 3.24: a) Dureza e módulo de elasticidade em função da razão da mistura de  $NH_3/SiH_4$  e b) relação entre a dureza e a razão composicional de  $[N]/[Si]$  dos filmes produzidos à potência de RF de 50 W com a razão da mistura de  $NH_3/SiH_4$ .

## Capítulo 4

# Conclusões

Foram usados dois gases ( $\text{NH}_3$  e  $\text{N}_2$ ) como as fontes de N na formação dos filmes finos de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  com um sistema ICPCVD. Esse filme foi produzido sobre um substrato de Si mantido em  $350^\circ\text{C}$  com os seguintes parâmetros de deposição: a potência de RF de 25, 50, 75, 100 W; a razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  de 1,4, 4,3, 7,2, 9,5, ou a razão da mistura de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  de 1,4, 4,3, 7,2, 9,5. Os filmes assim produzidos foram analisados com as técnicas de elipsometria, XPS, FTIR, XRD e dureza por nanoindentação.

A seguir, apresentam-se as conclusões obtidas no presente trabalho:

### 1. Taxa de deposição

Essa taxa depende fortemente dos parâmetros de deposição. Ela diminui com o aumento da razão da mistura tanto de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  como de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  e cresce com o aumento da potência de RF. Essas variações podem ser explicadas pela diluição de  $\text{SiH}_4$  no plasma e pela presença da maior quantidade de radicais químicos gerados pela dissociação de gases no plasma para formar o filme, respectivamente. Em geral, o filme produzido com a mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  apresenta a taxa de deposição menor que aquela do filme formado com a de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  sob as mesmas condições de deposição, por causa da alta eficiência de *sputtering* no primeiro filme. Essa alta eficiência de *sputtering* está associada com a baixa densidade e a alta contaminação de H do filme.

### 2. Índice de refração

Este índice diminui com o aumento de ambas as razões da mistura. Essa diminuição é devida ao aumento da razão composicional de  $[\text{N}]/[\text{Si}]$  (mencionada no item seguinte), aumento da concentração da ligação N-H e a diminuição da ligação Si-H, e ao aumento da concentração da ligação Si-O. Em geral, o filme produzido com a mistura de

$\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  apresenta o índice de refração menor que aquele do filme formado com a de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$ , sob as mesmas condições de deposição. Pois, as concentrações de H e de O no primeiro filme são maiores que no segundo.

### 3. Composição química

A razão composicional de  $[\text{N}]/[\text{Si}]$  do filme foi determinada com as duas maneiras: a razão da área do espectro de XPS de N 1s em relação à área do espectro de Si 2p e a relação sugerida por Bustarret [equação (3.3)], entre o índice de refração do filme em questão e os índices de refração de a-Si:H e de a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A razão composicional obtida a partir de XPS cresce de 0,5 até em torno de 1,0 quando a razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  ou de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  é aumentada, respectivamente, de 1,4 a 4,3 ou de 1,4 a 7,2 e decresce até 0,85 para ambas as razões da mistura mais altas. Por outro lado, a razão composicional de  $[\text{N}]/[\text{Si}]$  obtida a partir do índice de refração cresce rapidamente quando a razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  é aumentada de 1,4 a 4,3 e para as razões da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  mais altas, essa razão torna-se maior que 1,33. Com o aumento da razão da mistura de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$ , a razão composicional de  $[\text{N}]/[\text{Si}]$  cresce linearmente.

As duas razões determinadas de duas maneiras mostram uma discrepância distinguível na região da razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  de 4,3 a 9,5 ou da  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  de 7,2 a 9,5, por consequência de um fato de que a equação (3.3) utilizada não leva em conta a existência relevante de: moléculas de  $\text{N}_2$  e resultantes vazios e defeitos; as ligações de Si-H, Si-O e N-X, nos filmes produzidos neste trabalho.

### 4. Deconvolução dos espectros de XPS e de FTIR

Os espectros de XPS referentes a Si 2p e a N 1s foram deconvoluídos com três picos associados às ligações de Si-Si e/ou Si-H (99,7 eV), de Si-N (101,9 eV) e de Si-O (103,6 eV) e com dois relacionados com as ligações de Si-N (398,0 eV) e de N-X, X = O, H (399,1 eV), respectivamente. Por outro lado, uma banda distinta localizada em 700-1140  $\text{cm}^{-1}$  (denominada a banda principal) nos espectros de FTIR, devida às ligações de Si-N, foi deconvoluída com três picos em 790, 856 e 970  $\text{cm}^{-1}$ , provavelmente, associados às ligações de SiN<sub>n</sub>, de NSi<sub>3</sub> e de NSi<sub>3</sub> na configuração planar.

A fim de verificar a consistência dos procedimentos dessas deconvoluções, foram construídos os gráficos que mostram as relações entre: a área do pico de Si-N de XPS (Si 2p) e a área do pico de Si-N de XPS (N 1s); a área do pico de Si-Si e/ou Si-H de XPS (Si 2p) e a área do pico em 2153  $\text{cm}^{-1}$  relacionado com as ligações de Si-H de FTIR; a área do

pico de N-X de XPS (N 1s) e a área do pico em  $3344\text{ cm}^{-1}$  de N-H de FTIR; a área do pico de Si-N de XPS (Si 2p) e a área da banda principal. Todos os gráficos construídos mostram certas correlações, indicando a consistência dos procedimentos das deconvoluções.

#### 5. Hidrogênio e oxigênio incorporados nos filmes

A concentração máxima de H pode chegar a 20 at.% e 15 at.%, respectivamente, para os filmes produzidos com a razão da mistura de  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  e para aqueles produzidos com a razão da mistura de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$ . A quantidade de O incorporado no filme cresce com o aumento de ambas as razões da mistura. Quando essa quantidade é ainda relativamente baixa, todos os átomos de O incorporados estão ligados a Si, enquanto que, quando essa quantidade se torna alta, uma parte dos átomos de O não está mais ligada a Si e pode existir como moléculas de  $\text{O}_2$  e/ou espécies associadas de O. De acordo com os resultados das concentrações de H e de O, os melhores parâmetros de deposição são a razão da mistura de  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  de 7,2 e 9,5 e a potência de RF de 50, 75 ou 100 W.

#### 6. Estrutura cristalina

Todos os filmes produzidos neste trabalho apresentam estruturas amorfas e alguns mostram um indício da presença de cristalitos de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  e de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

#### 7. Dureza

Os valores da dureza dos filmes preparados neste trabalho são equivalentes ao valor relatado por Riester aproximadamente igual a 20 GPa.

Espera-se que alguns problemas levantados possam ser resolvidos através de trabalhos futuros. Ao concluir este capítulo, sugere-se a realização dos seguintes trabalhos:

(i) medida dos espectros de XPS ou de ERDA (*Elastic Recoil Detection*), que é disponível no DFN, para todos os filmes. Essa medida servirá para comparar os resultados de XPS e de ERDA e correlacionar a razão composicional de  $[\text{N}]/[\text{Si}]$  com o índice de refração para todos os filmes;

(ii) medida dos filmes com a técnica de TEM (*Transmission Electron Microscopy*).

Espera-se obter informações da estrutura microscópica de cristalitos nos filmes;

(iii) A composição e/ou quantidades de impurezas no filme pode influenciar as características eletrônicas desse filme. Vale correlacionar os resultados obtidos neste trabalho com essas características eletrônicas dos filmes.

# Bibliografia

- [1] M. Ohring; *The Materials Science of Thin Film*; Academic Press, Inc., New York (1992).
- [2] D. L. Smith; *Thin-Film deposition*; McGraw-Hill, Inc., New York (1995).
- [3] J. F. D. Chubaci; *Formação e Caracterização de Filmes Finos de Nitreto de Carbono*; Dissertação (Doutorado) IFSP, (1996).
- [4] S. Wolf, R. N. Tauber; *Silicon Processing for the VLSI Era*; Lattice Press, New York (1986).
- [5] L. Zambom; *Obtenção de Filmes de nitreto de silício por deposição Química Assistida por Plasma Acoplado Indutivamente*; Dissertação (Doutorado) EPUSP, (2000).
- [6] L. S. Zambom, R. D. Mansano, R. Furlan, P. Verdonck; *LPCVD deposition of silicon nitride assisted by high density plasmas*; *Thin Solid Films* **343-344** (1999) 299-301.
- [7] M. Alayo; *Deposição e Caracterização de Filmes de SiO<sub>2</sub> Crescidos pela Técnica de PECVD a Baixa Temperatura*; Dissertação (Mestrado) EPUSP (1996).
- [8] P. P. Nascente; *Caracterização de Materiais por Técnicas de Análise de Superfícies*; Departamento de Engenharia de Materiais - UFSC (1999).
- [9] F. F. Ferreira; *Estrutura e Intercalação de Íons em Filmes de Óxidos Metálicos*; Dissertação (Mestrado) IFUSP (1998).
- [10] R. J. Prado; *Propriedades Químicas e Morfológicas de Filmes Hidrogenados de Carbetto de Silício Amorfo*; Dissertação (Mestrado) IFUSP (1997).
- [11] A. Y. Liu and M. L. Cohen; *Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials:  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and hypothetical  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*; *Phys. Rev. B* **41** (1990) 10727-10734.
- [12] I. Jonak-Auer, R. Miesels, F. Kuchar; *Determination of the hydrogen concentration of silicon nitride layers by Fourier transform infrared spectroscopy*; *Infrared Phys. Technol.* **38** (1997) 223-226.
- [13] W. R. Knolle and J. W. Osenbach; *The structure of plasma-deposited silicon nitride films determined by infrared spectroscopy*; *J. Apply. Phys.* **58** (1985) 1248-1254.
- [14] F. Demichelis, F. Giorgis and C. F. Pirri; *Compositional and structural analysis of hydrogenated amorphous silicon-nitrogen alloys prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition*; *Philos. Mag. B* **74** (1996) 155-168.

- [15] F. Delmotte, M. C. Hugon, and B. Agius; *Low temperature deposition of  $\text{SiN}_x : \text{H}$  using  $\text{SiH}_4 - \text{N}_2$  or  $\text{SiH}_4 - \text{NH}_3$  distributed electron cyclotron resonance microwave plasma*; J. Vac. Sci. Technol. B **15** (1997) 1919-1926.
- [16] G. Dupont, H. Caquineau, B. Despax, R. Berjoan e A. Dollet; *Structural properties of N-rich  $\alpha$ -Si-N:H films with a low electron-trapping rate*; J. Phys. D **30** (1997) 1064-1076.
- [17] S. Sitbon, M. C. Hugon, and B. Agius; *Low temperature deposition of silicon nitride films by distributed electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition*; J. Vac. Sci. Technol. A, **13** (1997) 2900-2907.
- [18] S. Tamir, S. Berger and K. Rabinovich; *Optical properties, microstructure and composition of  $\text{Si}_x\text{N}_{1-x}$  prepared at low temperature by laser induced CVD*; Appl. Surf. Sci., **106** (1996) 38-43.
- [19] K. Lin and S. Lee; *The structure and optical properties of  $\alpha - \text{SiN}_x : \text{H}$  prepared by plasma-enhanced chemical-vapour deposition*; J. Appl. Phys. **72** (1992) 5474-5482.
- [20] A. Morimoto, Y. Tsujimura, M. Kumeda and T. Shimizu; *Properties of Hydrogenated Amorphous Si-N Prepared by Various Methods*; Jpn. J. Appl. Phys. **24** (1985) 1394-1398.
- [21] E. Bustarret, M. Bensouda, M. C. Habrard, and J. C. Bruyere; *Configurational statistics in  $\alpha - \text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$  alloys: A quantitative bonding analysis*; Phys. Rev. B **38** (1988) 8171-8184.
- [22] F. Giorgis, C.F. Pirri, E. Tresso; *Structural properties of  $\alpha - \text{Si}_{1-x}\text{N}_x : \text{H}$  films grown by plasma enhanced chemical vapour deposition by  $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2$  gas mixtures*; Thin Solid Films **307** (1997) 298-305.
- [23] N. Barnerji, J. Serra, P. Gonzáles; *Oxidation processes in hydrogenated amorphous silicon nitride films deposited by ArF laser-induced CVD at low temperatures*; Thin Solid Films **317** (1998) 214-218.
- [24] M. F. Doerner, W. D. Nix; *A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments*; J. of Mater. Res. **1** (1986) 601-609.
- [25] W. C. Oliver and G. M. Pharr; *An improved technique for determination hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*; J. Mater. Res. **7** (1992) 1564-1583.
- [26] Y. C. Liu, K. Furukawa, D. W. Gao, H. Nakashima, K. Uchino, K. Muraoka; *In-situ infrared reflective absorption spectroscopy characterization of SiN films deposited using sputtering-type ECR microwave plasma*; Appl. Surf. Sci. **121/122** (1997) 233-236.
- [27] D. C. Bartle, D. C. Andrews, J. D. Grange, P. G. Harris, A. D. Trigg and D. K. Wickenden; *Plasma enhanced deposition of 'silicon nitride' for use as an encapsulant for silicon ion-implanted gallium arsenide*; Vacuum **34** (1984) 315-320.
- [28] F. Esaka et al.; *Comparison of surface oxidation of titanium nitride and chromium nitride films studied by X-ray absorption and photoelectron spectroscopy*; J. Vac. Sci. Technol. A **15** (1997) 2521-2528.

- [29] Y. C. Liu, K. Furukawa, H. Nakashima, Y. Yashiwazaki, D. W. Gao, K. Uchino, K. Muraoka and H. Tsuzuki; *Compositional and structural studies of amorphous silicon-nitrogen alloys deposited at room temperature using a sputtering-type electron cyclotron resonance microwave plasma*; Philos. Mag. B **79** (1999) 137-148.
- [30] C. Sénémaud, A. Gheorghiu, L. Amoura, R. Etemadi, H. Shirai, C. Godet, M. Fang, S. Gujrathi; *Local order and H-bonding in N-rich amorphous silicon nitride*; J. of Non-Cryst. Solids **164-166** (1993) 1073-1076.
- [31] M. Maeda and H. Nakamura; *Hydrogen bonding configurations in silicon nitride films prepared by plasma-enhanced deposition*; J. Appl. Phys. **58** (1985) 484-489.
- [32] T. Makino; *Composition and Structure Control by Source Gas Ratio in LPCVD SiN<sub>x</sub>*; J. Electrochem. Soc. **130** (1983) 450-455.
- [33] D. V. Tsu, G. Lucovsky, and M. J. Mantini; *Local atomic structure in thin films of silicon nitride and silicon diimide produced by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition*; Phys. Rev. B **33** (1986) 7069-7076.
- [34] B. Stannowski, J. K. Rath, and R. I. Schroop; *Hot-Wire Silicon Nitride for Thin-Film Transistors*; [www.stw.nl/programmas/safe/proc2000/stannowski.pdf](http://www.stw.nl/programmas/safe/proc2000/stannowski.pdf).
- [35] D. Krcho; *FTIR Spectroscopy for thin film Silicon solar cell Characterisation*; [www.pv.unsw.edu.au/2ndworld/krcho.pdf](http://www.pv.unsw.edu.au/2ndworld/krcho.pdf).
- [36] M. G. Cuppari, D. K. Tanaka e A. Sinatora; *Comparação entre Medidas de Dureza Convencional e Ensaios de Indentações Dinâmicas*; Trabalho apresentado no 2º Congresso Internacional de ABM, SP (1997).
- [37] Z. Yin, F.W. Smith; *Optical dielectric function and infrared absorption of hydrogenated amorphous silicon nitride films: Experimental results and effective-medium-approximation analysis*; Phys. Rev. B **42** (1990) 3666-3675.
- [38] C. Senemaud, A. Gheorghui, L. Amoura, R. Etemadi, H. Shirai, C. Godet, M. Fang, S. Gujrathi; *Local order and H-bonding in N-rich amorphous silicon nitride*; J. Non-Cryst. Sol. **164-166** (1993) 1073-1076.
- [39] F.L. Martínez, A. del Prado, I. Mártil, and G. González-Dias; *Molecular models and activation energies for bonding rearrangement in plasma-deposited a-SiN<sub>x</sub>:H dielectric thin films treated by rapid thermal annealing*; Phys. Rev. B **63** (2001) 245320-1-245320-11.
- [40] R. Kärcher, L. Ley, and R.L. Johnson; *Electronic structure of unhydrogenated amorphous SiN<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 1.6): A photoemission study*; Phys. Rev. B **30** (1984) 1896-1910.
- [41] B. Li, T. Fujimoto, N. Fukumoto, K. Honda, I. Kojima; *X-ray photoelectron spectroscopy and grazing incidence X-ray reflectivity study of silicon nitride thin films*; Thin Solid Films **334** (1998) 140-144.
- [42] M.R. Ji, J.X. Wu, M.S. Ma, H.W. Yang, J.S. Zhu; *Interaction between an amorphous SiN<sub>x</sub> layer made by an ion-beam technique and a cerium overlayer*; Appl. Surf. Sci. **174** (2001) 7-12.



- [43] F. Ténégal, A. G. de la Rocque, Dufour, C. Sénémaud, B. Doucey, D. Bahloul-Hourlier, P. Goursat, M. Mayne, M. Cauchetier; *Structural determination of sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  nanocomposite using the XPS differential charge effect*; J. Electron. Spectrosc. **109** (2000) 241-248.
- [44] G.R. Yang, Y.P. Zhao, Y.Z. Hu, T. Paul Chow, R. J. Gutmann; *XPS and AFM study of chemical mechanical polishing of silicon nitride*; Thin Solid Films **333** (1998) 219-223.
- [45] D.Y. Lee, Y.H. Kim, I.K. Kim, H.K. Baik; *The effects of substrates on carbon nitride thin films prepared by direct dual ion beam deposition*; Thin Solid Films **355-356** (1999) 239-245.
- [46] M. Schaepkens, T.E.F.M. Standaert, N.R. Rueger, P.G.M. Sebel, J.M. Cook; *Study of the  $\text{SiO}_2$ -to- $\text{Si}_3\text{N}_4$  etch selectivity mechanism in inductively coupled fluorocarbon plasmas and a comparison with the  $\text{SiO}_2$ -to-Si mechanism*; J. Vac. Sci. Technol. A **17** (1999) 26-37.
- [47] L. Riestler, P. J. Blau, E. Lara-Cuzio, K. Breder; *Nanoindentation with a Knoop indenter*; Thin Solid Films **377-378** (2000) 635-639.