

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

**ANÁLISE POR FEIXES DE ÍONS DE  
FILMES FINOS DIELÉTRICOS  
DEPOSITADOS POR SPUTTERING REATIVO  
E CRESCIDOS TERMICAMENTE \***

*Fernanda Chiarello Stedile*

Tese realizada sob a orientação dos Professores Doutores Wido H. Schreiner e Fernando L. Freire Jr. e apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito final para a obtenção do grau de Doutor em Ciências

Porto Alegre, dezembro de 1993

\* Trabalho parcialmente financiado pelo CNPq, FINEP e FAPERGS

## RESUMO

Esta tese trata de filmes finos de materiais dielétricos depositados por sputtering reativo e crescidos termicamente que são analisados por métodos de feixes de íons.

Como introdução aos nossos trabalhos, são abordados os princípios da deposição por sputtering com corrente contínua, com rádio-freqüências e em atmosferas reativas. Além disso, são apresentados os princípios de crescimento térmico em fornos clássicos e em fornos de tratamento térmico rápido. Também são descritos em detalhe os métodos analíticos de espectroscopia de retroespalhamento Rutherford e reações nucleares ressonantes e não-ressonantes para medir as quantidades totais e os perfis de concentração em função da profundidade dos vários isótopos utilizados, bem como o método de difração de raios-X.

No que concerne à deposição por sputtering reativo de filmes finos de nitreto de silício, nitreto de alumínio e nitreto duplo de titânio e alumínio, são estudados os processos de deposição, são caracterizados os filmes desses materiais e são estabelecidas correlações entre as características dos filmes e os parâmetros de deposição. Quanto ao crescimento térmico em atmosferas reativas de filmes muito finos de óxido, nitreto e oxinitreto de silício, são apresentados modelos para o crescimento dos filmes de óxido de silício, é estudada a influência da limpeza do substrato de silício nos mecanismos de crescimento dos filmes de óxido de silício e são elucidados aspectos dos mecanismos de nitretação térmica do silício e de filmes de óxido de silício.

## ABSTRACT

This thesis concerns thin films of dielectric materials deposited by reactive sputtering and thermally grown that are analyzed by ion beam methods.

As an introduction to our work the principles of deposition by direct current and radio frequency sputtering are presented, as well as the sputtering in a reactive atmosphere. In addition the principles of thermal growth in classical and rapid thermal processing furnaces are presented. Furthermore we describe in detail the analytical methods of Rutherford backscattering spectrometry, of resonant and non-resonant nuclear reaction analyses, which allow us to determine the total amounts and the concentration versus depth profiles of the different used isotopes, and the method of X-ray diffraction.

Concerning the reactive sputtering deposition of silicon nitride, aluminum nitride and titanium-aluminum nitride thin films, we study the deposition processes, these materials are characterized and correlations with the deposition parameters are obtained. About the thermal growth in reactive atmospheres of silicon oxide, silicon nitride and silicon oxinitrides very thin films, we present models for the growth of silicon oxide films, we study the influence of the wafer cleaning procedures on the mechanisms of growth of very thin silicon oxide films and we elucidate aspects of the nitriding mechanisms of silicon and of silicon oxide films.

*ao Israel, pessoa que eu amo*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao longo da realização do meu trabalho tive o privilégio de ser ajudada por muitos professores, técnicos e colegas, tanto em Porto Alegre quanto no Rio de Janeiro e em Paris. A todos, quero expressar aqui a minha sincera gratidão, certa de que sem tal ajuda não teria sido possível preparar esta tese.

# Tabela de Conteúdos

Introdução .....	1
<b>Capítulo 1 Métodos Utilizados na Deposição e Crescimento dos Filmes Finos .....</b>	<b>3</b>
<b>1 Sputtering Reativo por Radio-Freqüências e Corrente Contínua .....</b>	<b>3</b>
1.1 O Processo de Sputtering .....	3
1.2 Sputtering dc e rf .....	4
1.3 Sputtering Reativo .....	7
<b>2 Crescimento Térmico em Atmosfera Reativa .....</b>	<b>25</b>
2.1 Tratamento Térmico Clássico .....	25
2.2 Tratamento Térmico Rápido .....	27
<b>Capítulo 2 Métodos de Análise utilizados na Caracterização dos Filmes Finos .....</b>	<b>34</b>
<b>1 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford .....</b>	<b>36</b>
<b>2 Análise por Reações Nucleares .....</b>	<b>41</b>
2.1 Dosagem do $^{16}\text{O}$ .....	45
2.2 Dosagem e perfil em profundidade do $^{18}\text{O}$ .....	49
2.3 Dosagem e perfil em profundidade do $^{14}\text{N}$ .....	55
2.4 Perfil em profundidade do $^{27}\text{Al}$ .....	60
2.5 Dosagem e perfil em profundidade do $^{15}\text{N}$ .....	62
2.6 Dosagem do D (ou $^2\text{H}$ ) .....	65
2.7 Comparação dos perfis obtidos por NRA e por outras técnicas .....	66
<b>3 Difração de Raios-X .....</b>	<b>70</b>

<b>Capítulo 3 Deposição de Filmes Finos Dielétricos por Sputtering Reativo .....</b>	<b>73</b>
1 Introdução .....	73
2 Nosso Trabalho Sobre Filmes Finos de Nitreto de Silício, Nitreto de Alumínio e Nitreto Duplo de Titânio e Alumínio .....	76
 <b>Capítulo 4 Crescimento Térmico de Filmes Finos Dielétricos</b>	<b>110</b>
1 Filmes Finos de Óxido de Silício .....	111
1.1 Revisão dos Modelos para a Oxidação Térmica do Silício .....	111
1.2 Influência da Limpeza do Substrato nas Propriedades do Óxido e da Interface SiO <sub>2</sub> /Si .....	118
1.3 Nosso trabalho sobre Filmes Muito Finos de Óxido de Silício .....	126
2 Filmes Finos de Nitreto e Oxinitreto de Silício .....	136
2.1 Estudos Anteriores sobre a Nitretação do Silício .....	136
2.2 Estudos Anteriores sobre o Crescimento Térmico de Oxinitreto de Silício .....	139
2.3 Nosso trabalho sobre Filmes Muito Finos de Nitreto e Oxinitreto de Silício .....	143
 Conclusões e Perspectivas .....	156
 Referências Bibliográficas .....	159
 Apêndice A .....	170
Apêndice B .....	171

### Nota da Autora

*Como não há unanimidade entre os pesquisadores quanto à tradução de algumas palavras de origem inglesa, no texto elas aparecerão em inglês dentro de parênteses e com caracteres itálicos ao lado de sua tradução para o português na forma mais aceita, para dirimir qualquer dúvida. A palavra "sputtering", no entanto, será utilizada como tal no texto em português, pois as traduções "pulverização" e "desbaste" na verdade não guardam o senso original da expressão além de ser esta a maneira como ela é utilizada correntemente no meio científico.*

# Introdução

Nesta tese serão apresentados os resultados das nossas pesquisas no campo da análise por feixes de íons de filmes finos de materiais dielétricos obtidos pela deposição por sputtering reativo e por crescimento térmico.

Os materiais de nosso estudo são o nitreto de silício, o nitreto de alumínio, o nitreto duplo de titânio e alumínio, o óxido de silício e o oxinitreto de silício. Todos eles ou já são largamente utilizados nos dispositivos de microeletrônica ou têm propriedades que os fazem fortes candidatos para o serem no futuro próximo. O nitreto duplo de titânio e alumínio, em especial, também tem sido utilizado como revestimento protetor de metais e ligas contra a corrosão, oxidação em altas temperaturas e desgaste.

Os filmes finos aqui estudados foram obtidos por dois processos distintos: sputtering reativo e crescimento térmico em atmosfera reativa. No capítulo 1 são apresentados os métodos de deposição e crescimento desses filmes. Esse capítulo começa com uma definição do processo de sputtering físico, descreve as configurações experimentais e o mecanismo de deposição por sputtering com corrente contínua (dc) e com radio-freqüências (rf) e aborda, com maiores detalhes, o sputtering reativo e alguns modelos propostos para explicá-lo. No que concerne ao crescimento térmico dos filmes, são apresentados esquemas de funcionamento de fornos clássicos e de fornos para tratamento térmico rápido e as suas características são comparadas.

Os filmes foram analisados por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS), por reações nucleares ressonantes e não-ressonantes e por difração de raios-X. No capítulo 2, todas essas técnicas são apresentadas e, nas subseções relacionadas com cada método em particular, são descritas as condições experimentais durante as análises, as características do método e como é feito o tratamento de dados para se obter a informação desejada sobre o material estudado.

No capítulo 3, apresentamos os resultados do nosso estudo sobre a deposição por sputtering reativo rf de filmes finos de nitreto de silício, sobre a deposição por sputtering reativo dc de filmes finos de nitreto de alumínio e sobre a deposição por co-sputtering reativo rf e dc de filmes finos de nitreto duplo de titânio e alumínio,

além da análise por RBS, reações nucleares e difração de raios-X dos filmes desses materiais.

No capítulo 4, apresentamos os resultados do nosso trabalho sobre o crescimento térmico de filmes muito finos de óxido, nitreto e oxinitreto de silício utilizando gases isotopicamente enriquecidos e sua caracterização por meio de feixes de íons. No caso dos filmes de óxido de silício, o nosso interesse é centrado no efeito dos procedimentos de limpeza de lâminas de silício sobre os mecanismos de crescimento desses filmes. Também descrevemos os nossos resultados da nitretação térmica de lâminas de silício e de filmes finos de óxido de silício. São comparadas as cinéticas de crescimento dos filmes de nitreto e de oxinitreto de silício e são elucidados aspectos dos mecanismos de nitretação térmica, com o auxílio da determinação dos perfis em profundidade dos diferentes isótopos nos filmes através de reações nucleares.

# Capítulo 1 Métodos utilizados na Deposição e Crescimento dos Filmes Finos

## 1 Sputtering Reativo por Radio-freqüências e Corrente Contínua

Os filmes finos de nitretos da primeira parte deste trabalho, realizada em Porto Alegre e no Rio de Janeiro, foram depositados por sputtering reativo rf ( nitreto de silício ), sputtering reativo dc ( nitreto de alumínio ) e co-sputtering reativo dc e rf com dois alvos ( nitreto duplo de titânio e alumínio ). Nesta seção, portanto, procuraremos introduzir os conceitos básicos desses métodos de deposição.

### 1.1 O Processo de Sputtering

Quando um sólido é bombardeado por átomos , íons ou moléculas , vários fenômenos podem ocorrer. Qual dentre eles será o predominante depende da energia cinética das partículas incidentes. Se ela é muito baixa (  $< 5\text{eV}$  ), a interação fica essencialmente confinada à superfície mais externa do material, ocorrendo fenômenos como a acomodação, adesão ( *sticking* ) e transferência de momentum linear que podem causar dessorção, reações químicas e outros processos.

Se a energia da partícula incidente é maior que a energia de ligação entre os átomos do material, o processo que tem lugar é o sputtering físico. Neste caso, os átomos da rede são empurrados para novas posições, originando migração superficial dos átomos, danos à superfície e ejeção de alguns átomos para a fase gasosa. São estes últimos que se tornam interessantes para o caso da deposição por sputtering, já que saindo do alvo, vão se depositar em algum lugar dentro da câmara , inclusive sobre os substratos. Para o bombardeamento da superfície, normalmente são usados íons ao invés de átomos neutros. Isto porque os íons podem ser acelerados facilmente até uma dada energia cinética com um campo elétrico, e não por terem algum efeito diferente durante o sputtering. De fato, um íon é geralmente neutralizado por elétrons emitidos por efeito de campo imediatamente antes do impacto. Valores típicos para tensões de aceleração são de 500 a 1000 V. Neste caso, a energia dos átomos, íons, moléculas ou conglomerados ( *clusters* ) ejetados fica entre 20 e 100 eV, sendo que para metais, 99 % dos átomos emitidos são neutros. Medidas da taxa de

sputtering e da velocidade média dos átomos ejetados ( que são muito maiores que a de átomos evaporados ) mostram que em torno de 95 % da energia do íon é transformada em calor no alvo. Vários fatores afetam a taxa de sputtering, dentre eles a energia do íon incidente, seu ângulo de incidência e sua natureza química. Relativo ao último fator, por exemplo, foi observado que dentre os íons pertencentes a um mesmo período ( linha ) na tabela periódica o responsável pela maior taxa de sputtering era o gás nobre correspondente, enquanto que os elementos das colunas centrais tinham o menor rendimento [1].

Caso as energias de incidência das partículas sejam ainda mais altas, acima de alguns keV, os danos no volume ( *bulk* ) do material aumentam e o íon penetra mais fundo. Entra-se, então, no domínio do dano por radiação e implantação iônica.

No seguimento deste capítulo focalizaremos a atenção no intervalo de energias que originam o sputtering de um material e vamos supor um conhecimento prévio do leitor sobre os seus aspectos mais básicos.

A evolução histórica, desde a descoberta do fenômeno de sputtering até suas aplicações mais recentes, assim como uma revisão sobre os modelos teóricos, a estrutura da descarga luminosa ( *glow discharge* ) auto-sustentada e os parâmetros envolvidos no processo foram bem abordados por G. K. Wehner, G. S. Anderson e L. Maissel na referência 1. Portanto, nas seções subseqüentes faremos apenas uma revisão dos aspectos que são mais relevantes na deposição dos filmes de nitretos do presente trabalho. Na subseção 1.2 abordaremos o sputtering induzido por radio-freqüências ( rf ) além de fazer menção sobre o sputtering induzido por corrente contínua ( dc ), enquanto que na subseção 1.3 será tratado o sputtering em atmosfera reativa com maior profundidade.

## 1.2 Sputtering dc e rf

A configuração experimental da deposição por sputtering diodo dc é bastante simples: uma tensão negativa é aplicada ao alvo onde se quer que ocorra o sputtering, enquanto que o porta-substratos é aterrado ( vide fig.1 ). Depois de evacuada a câmara de deposição e introduzido(s) o(s) gás(es), a tensão aplicada entre os eletrodos gera íons e elétrons, formando um plasma. Devido à polarização do alvo os cátions são acelerados na sua direção e, se tiverem energia cinética suficiente, acabam por arrancar átomos ou íons do material, além de elétrons secundários que ajudarão a manter a ionização do plasma. O material ejetado do alvo deposita-se sobre os substratos e paredes da câmara.

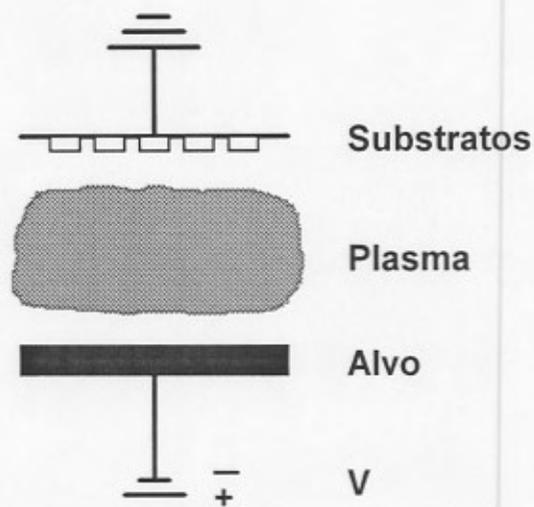
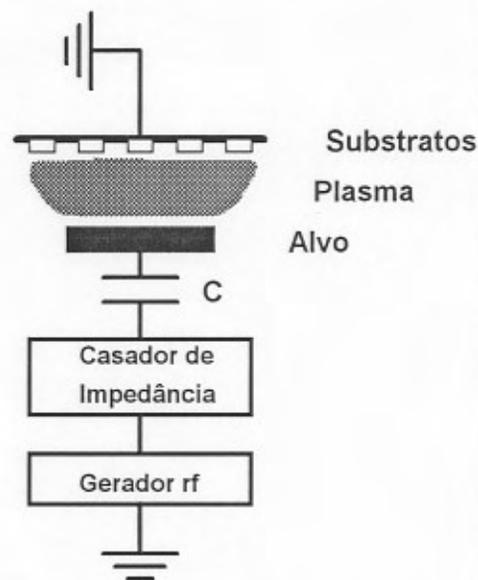


Figura 1 Esquema simplificado de um processo de deposição por sputtering diodo dc.

No caso da deposição por sputtering rf uma tensão alternada com frequência acima de 5 MHz ( normalmente usa-se 13,56 MHz ) é aplicada ao alvo, enquanto o substrato é aterrado ( vide fig.2 ). Como nessas frequências a mobilidade dos elétrons é muito maior que a dos íons, só os primeiros é que, oscilando, conseguem chegar até os eletrodos no decorrer de um ciclo. Devido à diferença de áreas entre os dois eletrodos e à presença do capacitor C, que não deixa escoar a carga negativa dos elétrons que incidem no alvo, aparece um potencial de autopolarização ( *self-bias potential* ) dc negativo no alvo. A partir de então, o alvo passa a atrair cátions ejetados do plasma por colisões e a sofrer sputtering.



**Figura 2** Esquema simplificado de um processo de deposição por sputtering rf.

Dentre os pioneiros a pesquisar a causa do sputtering em descargas luminosas de altas frequências está Levitskii [2]. Ele mediu o potencial dc positivo do plasma em relação aos eletrodos e descreveu o comportamento dos íons e elétrons neste sistema. Os primeiros, com inércia maior, não conseguem oscilar com a alta frequência mas são os responsáveis pelo sputtering do eletrodo alvo quando ejetados da descarga e acelerados pela diferença de potencial elétrico entre o plasma e o eletrodo. Já os elétrons, sendo muito mais móveis, acompanham as oscilações do campo, chegam nos dois eletrodos sem causar sputtering e são os principais responsáveis pela ionização do gás e, portanto, pela manutenção do plasma a mais baixas pressões que no sputtering com corrente contínua (dc), onde são somente os elétrons secundários emitidos no bombardeamento do alvo que desempenham este papel de ionização.

Em 1962, Anderson *et al.* [3] propuseram que essas características da descarga fossem aproveitadas para depositar filmes isolantes com taxas razoáveis sobre áreas relativamente grandes, já que por sputtering dc o que ocorre com esses materiais é um acúmulo de carga positiva na superfície do cátodo, que não é neutralizada, e que impede a abertura do plasma e sua manutenção. Davidse e Maissel [4] estudaram a influência de vários fatores ( campo magnético auxiliar, temperatura , forma e tamanho do eletrodo, material do alvo, ...) no processo de deposição por sputtering rf, enquanto Koenig e Maissel [5] fizeram previsões quantitativas para o efeito da área relativa entre os eletrodos na queda de potencial entre os eletrodos e o plasma, ou seja, na chamada região escura ou faixa (*sheat*) de cátions. Além disso, verificaram que as espécies bombardeantes do alvo eram em sua maioria íons positivos ( 99 % ), mas que também pode haver bombardeamento pelos íons negativos e átomos neutros ( 1 % ).

O uso de rf sputtering para limpeza dos substratos antes da deposição foi abordado por Höfler e Wellerdieck [6]. Nesse caso, por alterações na configuração geométrica ou na mudança do eletrodo ao qual se aplica a rf, o eletrodo que sofre o sputtering é aquele ao qual os substratos estão conectados, os quais têm suas superfícies externas bombardeadas por cátions que removem possíveis contaminações presentes.

Artigos de revisão, com maiores detalhes sobre esses temas, foram escritos por Jackson [7] e Logan [8].

### 1.3 Sputtering reativo

Denomina-se sputtering reativo o processo em que o produto ( filme ) desejado é formado pela reação do material do alvo com um ou mais dos gases. Normalmente dois gases são admitidos dentro da câmara de deposição: o gás de base ( usualmente Ar ) e o gás reativo (  $N_2$  para formação de nitretos,  $O_2$  para a formação de óxidos e  $CH_4$  para formação de carbetos ) . Esse tipo de sputtering, apesar de ser usado já há bastante tempo [4,9], foi sendo compreendido aos poucos. Uma das principais dúvidas era: onde se forma o composto ? No alvo, no substrato ou no gás ? A última alternativa é mais facilmente descartada pela dificuldade de ocorrer uma reação na fase gasosa devido a problemas de conservação de momentum e dissipação do calor de reação. Quem voltou a abordar essa questão foram Maniv e Westwood [10]. Para eles, a reação ocorreria tanto no alvo quanto nos substratos, já que os constituintes para a reação são os mesmos e o composto formado no alvo é ao menos parcialmente dissociado durante o sputtering. Essa visão é a mais aceita hoje em dia.

Historicamente, um dos primeiros modelos que tentou descrever o sputtering reativo foi o proposto por Shinoki e Itoh [11]. Eles utilizaram um espectrômetro de massa para determinar a massa e a energia das espécies iônicas positivas que chegam na superfície do substrato durante o processo de deposição por sputtering rf. Usando um alvo de Zr e misturas gasosas de Ar e  $N_2$ , eles viram que a concentração de  $Zr^+$  decrescia bruscamente a uma dada pressão,  $P^*$ , de  $N_2$ , após a qual as espécies  $ZrN^+$ ,  $N_2^+$  e  $N^+$  também começaram a ser observadas ( vide fig.3 ). Essa queda brusca coincide com outra na taxa de sputtering e ambas foram atribuídas à formação de nitreto na superfície do alvo, o qual tem uma taxa de sputtering bem menor que o metal puro. No modelo matemático por eles proposto aparecem variáveis tais como a taxa de colisão ( *impingement rate* ) do gás reativo e a pressão crítica  $P^*$ , que são difíceis de serem estimadas. Apesar disso, a partir de parâmetros experimentais, eles conseguiram obter um bom ajuste da curva experimental da taxa de sputtering versus pressão parcial de nitrogênio e obtiveram um valor bem aproximado para a pressão crítica.

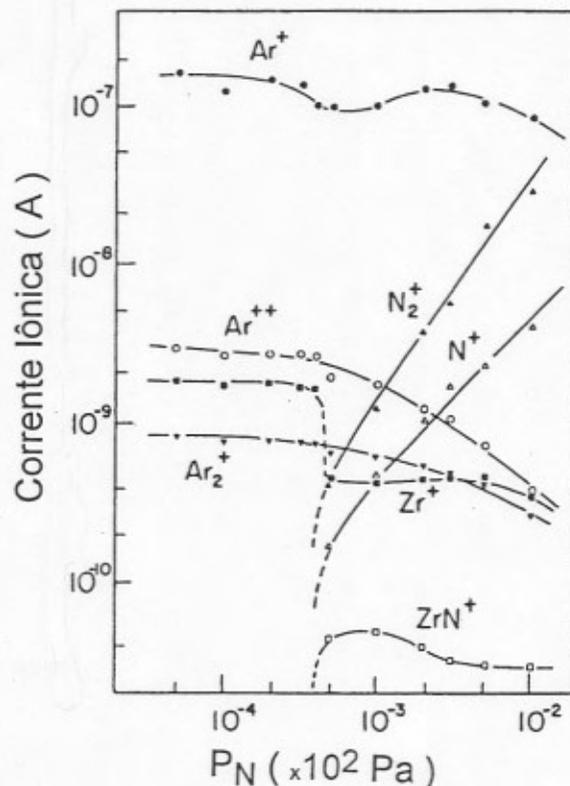


Figura 3 Corrente iônica em função da pressão parcial de nitrogênio na descarga durante o sputtering reativo do nitreto de zircônio. A densidade de potência no alvo é de  $1,27 \text{ W/cm}^2$  e a pressão total é de  $5 \text{ Pa}$  (Obtida a partir da ref.11).

Já Maniv e Westwood [10,12] estudaram o comportamento característico de descargas tanto dc quanto rf durante a deposição por magnetron sputtering de filmes de óxido de alumínio. Nos seus trabalhos eles determinaram o comportamento da pressão total no sistema versus o fluxo (*flow*) do gás reativo, oxigênio no caso. A forma das curvas obtidas por sputtering dc e rf foi a mesma, a diferença entre elas ficando nos valores do fluxo de oxigênio,  $f_O$ , para ascensões e quedas abruptas de pressão (segmentos BC e EF na fig.4) e que no caso do sputtering dc tais variações abruptas refletem-se em variações na voltagem aplicada, enquanto que no sputtering rf elas ocorrem na tensão auto-induzida no alvo. A explicação encontrada foi a seguinte: para uma dada tensão no alvo de Al numa descarga de Ar puro ( $f_O = 0$ ) a pressão  $P$  aumenta linearmente com o fluxo de Ar ( $f_{Ar}$ ), como é de se esperar num processo de sputtering não-reativo. Todavia, se  $f_{Ar}$  for mantido constante e  $f_O$  for aumentado a partir de zero,  $P$  permanece constante com o aumento de  $f_O$  até o ponto B. Nessa região, átomos de Al sofrem sputtering no alvo e depositam-se nas superfícies disponíveis em torno, consumindo oxigênio e não permitindo que sua pressão aumente. O oxigênio injetado pode reagir tanto com os Al recém-depositados quanto com

os Al do alvo, mas não existe oxigênio suficiente para cobrir o alvo com uma camada de óxido. Somente quando  $f_O$  atinge o valor do ponto B é que a quantidade de oxigênio que é pega ( *gettered* ) pelo Al não consegue mais acompanhar o aumento do fluxo  $f_O$ . Então, um filme de óxido de alumínio começa a cobrir a superfície do alvo. Este é um efeito de avalanche, pois a taxa de sputtering do óxido é aproximadamente 5 % da do Al para uma mesma potência. Assim, a formação de  $Al_2O_3$  no alvo reduz a taxa de sputtering de Al e, por consequência, a taxa de consumo de oxigênio, havendo ainda mais oxigênio livre para continuar a oxidação do alvo. Para fluxos menores que o do ponto B, o Al depositado pega ( *getters* ) eficientemente o oxigênio disponível de forma a não haver aumento na P. Entretanto, durante o processo de avalanche um excesso de oxigênio fica disponível e a P aumenta até um novo valor ( ponto C ). A partir daí, como não há tanto consumo de oxigênio, um aumento no  $f_O$  causa aumentos na P ( até o ponto D ). Durante o processo inverso, ou seja, a medida em que o  $f_O$  vai sendo diminuído, observa-se que o ponto C é ultrapassado sem causar modificações no comportamento da curva  $P \times f_O$  e somente no ponto E é que ocorre uma queda brusca na pressão. Esta histerese deve-se ao fato de o alvo no segmento DE estar oxidado. Dessa forma, somente quando o fluxo de oxigênio é bem menor ( ponto E comparado ao C ) é que a taxa de oxidação do alvo torna-se baixa demais em comparação à taxa de sputtering e por isso se consegue romper a camada de óxido formada sobre o alvo. O reaparecimento de Al puro na superfície ocasiona a redução da P até um valor mínimo no ponto F, a partir do qual o abaixamento no fluxo  $f_O$  não causa mais alteração em seu valor ( até o ponto A ).

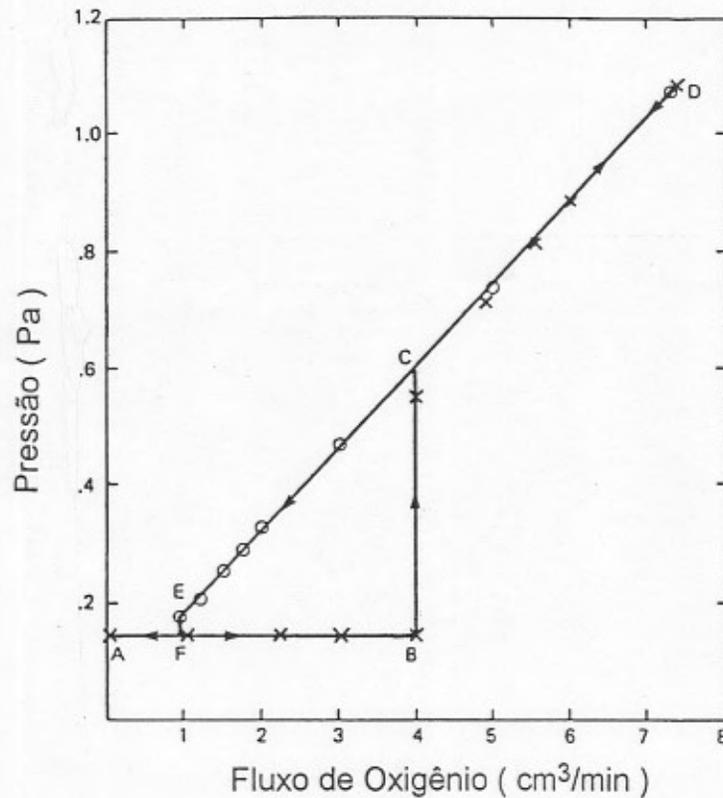


Figura 4 Variação da pressão total com o fluxo de oxigênio para uma potência média rf de 350 W e um fluxo de Ar constante de 0,69 sccm. Os valores são mostrados para fluxos de oxigênio crescentes ( x ) e decrescentes ( o ) ( Obtida a partir da ref.12 ).

A existência dessa histerese foi também observada quando eles mediram as taxas de deposição em função de  $f_O$  ( fig.5 ). No princípio, quando  $f_O$  começa a ser aumentado, a taxa de deposição permanece praticamente constante ( segmento AC ). No ponto C, dá-se o equivalente ao aumento de P na fig.4, que aqui se verifica como uma queda na taxa de deposição até o ponto D, caracterizando a formação do óxido na superfície do alvo. No caminho de volta o óxido só começa a ser removido no ponto E, quando a taxa de deposição cresce novamente até atingir um valor próximo ao obtido no sputtering de Al puro na superfície ( ponto B e segmento BA ). Os autores ressaltam que a constância na taxa de deposição nas regiões AC e ED é acidental, tendo ocorrido devido à similaridade entre as massas do Al e O. No caso do alvo ser de  $In_{0,9}Sn_{0,1}$ , ambos bem mais pesados que o oxigênio, eles observaram um decréscimo na taxa de deposição também nessas regiões, embora menos intenso que em CD e BE.

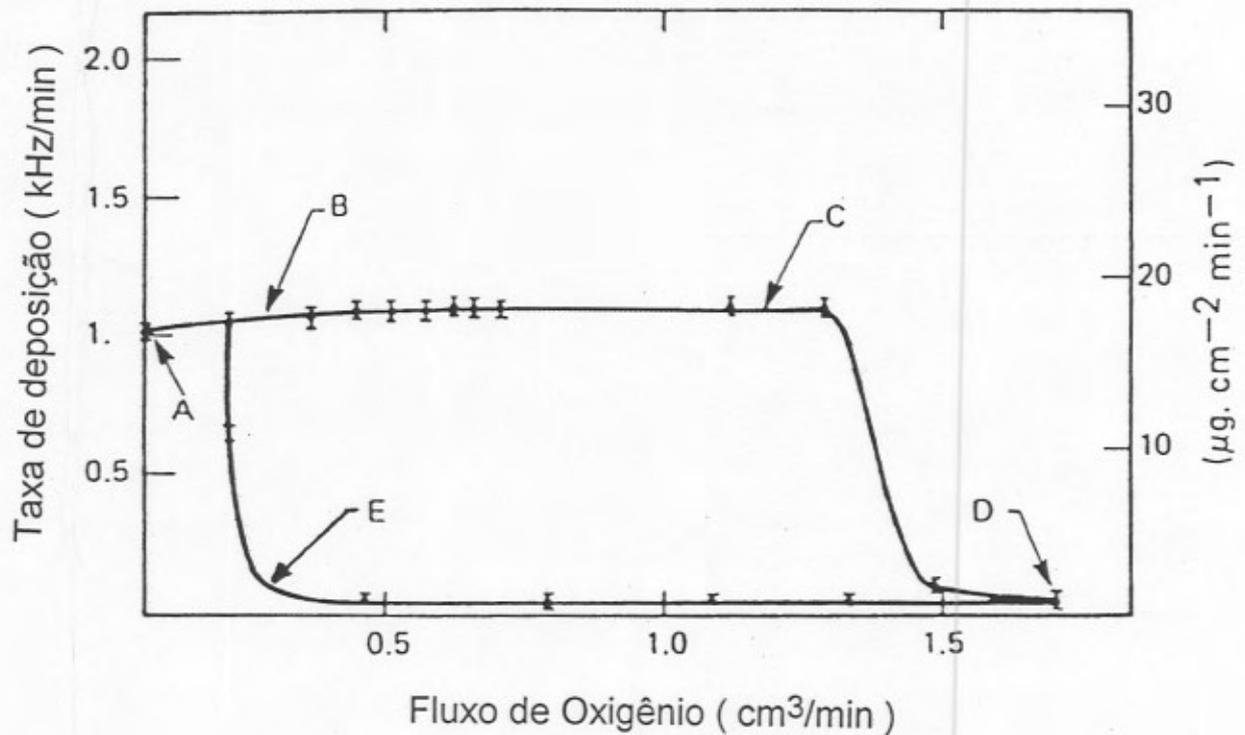


Figura 5 Taxa de deposição em função do fluxo de oxigênio durante sputtering com potência rf de 500 W e fluxo de Ar de 4,0 sccm. A escala em massa foi obtida a partir das medidas de espessura dos filmes e supondo densidade de  $2,7 \text{ g/cm}^3$  (Obtida a partir da ref.10).

Como o alvo vai sendo recoberto aos poucos pelo óxido supôs-se, a princípio, e depois se verificou experimentalmente, que também existia uma variação de composição nos filmes depositados ao longo dessas curvas. Por esse motivo, tentou-se utilizar métodos para eliminar a histerese das curvas a fim de depositar filmes com qualquer estequiometria desejada. Quatro grupos de pesquisadores, até 1989, conseguiram eliminar essa histerese usando métodos distintos: McMahon, Affinito e Parsons [13], Hmiel [14], Berg *et al.* [15] e Kadlec, Musil e Vyskocil [16,17]. Os primeiros trabalharam com magnetron sputtering reativo dc de um alvo de Al em atmosfera de Ar/N<sub>2</sub>, a fim de depositar AlN<sub>x</sub>,  $0 \leq x \leq 1$ . Para obter curvas sem transições bruscas nem histerese, que também ocorrem no caso da deposição de alguns nitretos, eles operaram seu equipamento no modo de fluxos constantes e controlaram a tensão do cátodo, enquanto que Maniv e Westwood [12], citados anteriormente, trabalharam com corrente constante e controlaram o fluxo dos gases. As curvas que McMahon *et al.* obtiveram no modo acima citado estão reproduzidas na fig.6.

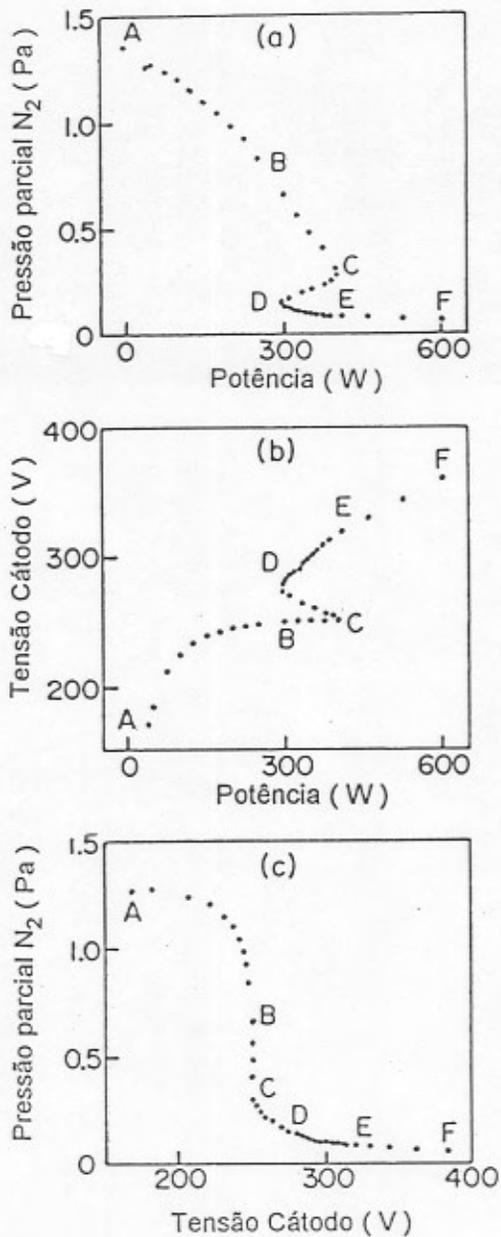


Figura 6 (a) Pressão parcial de nitrogênio e (b) tensão do cátodo em função da potência ; (c) Pressão parcial de nitrogênio em função da tensão no cátodo. O fluxo de nitrogênio é mantido constante a 1,5 sccm, enquanto que a tensão no cátodo é variada. Todos os pontos representam estados em equilíbrio (Extraída da ref.13).

Em outro artigo, Affinito e Parsons [18] mostraram que esse controle da voltagem do cátodo para eliminar as transições bruscas só é válido para sistemas em que não há uma rápida quimissorção do gás reativo sobre a superfície do alvo. Dois comportamentos extremos que eles estudaram e compararam na ref.18 são o sputtering dc do Al em atmosferas de Ar/N<sub>2</sub> e Ar/O<sub>2</sub>. No caso da formação do nitreto, o N<sub>2</sub> não é quimissorvido na superfície do Al. A reação só ocorre devido a presença da descarga que ativa espécies atômicas e iônicas do gás reativo e propicia a formação do AlN<sub>x</sub>. Já no caso da oxidação, o O<sub>2</sub> é prontamente adsorvido na superfície do Al mesmo na ausência de descarga na forma de espécies não carregadas. Vale notar que os modelos mais antigos tratavam as transições

de composição do alvo como se o seu mecanismo de recobrimento fosse sempre devido à quimissorção das espécies do gás reativo, não incluindo o mecanismo de bombardeamento iônico da superfície. O comportamento das curvas  $I \times V$  e  $P_N$  ou  $P_O \times V$  dos dois sistemas mostra claramente que a diferença existente nos mecanismos de formação dos compostos é evidenciada em características da descarga. Baseados nessas informações, os autores concluíram que a operação do sistema em pontos de taxa de recobrimento intermediária ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) do alvo pelos compostos é possível para o sistema Al-Ar/N<sub>2</sub>, mas não o é para o sistema Al-Ar/O<sub>2</sub>. Fazendo modelos para essa taxa de recobrimento do alvo e sua variação devida a flutuações na corrente de sputtering eles atribuíram a maior estabilidade das características da descarga do sistema Al-Ar/N<sub>2</sub> ao menor coeficiente de adesão (*sticking coefficient*) das moléculas neutras do gás reativo, *i.e.*, ao seu menor grau de quimissorção. Para sistemas desse tipo, é então possível depositar filmes com qualquer estequiometria desejada desde que se conheça de antemão a taxa de consumo (*gettering rate*) do gás reativo, as relações entre as características  $I \times V$  da descarga e o fluxo de átomos de metal que sofrem sputtering.

Outro modo de operação estável do processo de dc magnetron sputtering reativo foi demonstrado por Hmiel [14], o qual operou seu equipamento controlando as pressões parciais de Ar e N<sub>2</sub> com um espectrômetro de massas e um microprocessador durante deposições de nitreto de titânio.

Na ref.19, Blom, Berg e Larsson estudaram os processos de deposição de ZrN e TiN e caracterizaram estequiométrica e eletricamente os filmes formados em várias regiões da curva da taxa de deposição versus pressão de nitrogênio, similar à mostrada na fig.5. Das análises, eles concluíram que os filmes de nitretos com menores resistividades e estequiometrias nominais (TiN e ZrN) eram formados numa  $P_N$  um pouco mais elevada que a correspondente à transição brusca do alvo metálico para nitretado. Por isso, em seus primeiros trabalhos, eles se interessaram mais pela determinação dessa região de interesse de deposição do que pela eliminação da histerese das curvas. Uma abordagem diferente do processo de nitretação foi por eles apresentada nas refs.15, 20, 21 e 22. A novidade estava no abandono da idéia da "pressão crítica", que faz parte de um tratamento semi-empírico, e no emprego exclusivo de grandezas físicas bem conhecidas como densidade de corrente iônica, taxa de sputtering, coeficiente de adesão (*sticking coefficient*), ... , na formulação do modelo matemático. A seguir apresentaremos este modelo que eles desenvolveram para o sputtering de Ti numa mistura de Ar e N<sub>2</sub>, já que ele serviu de base ao nosso trabalho. Por questões de simplicidade, o modelo se restringe a baixas concentrações de nitrogênio (2-3 %) na mistura gasosa para que o sputtering causado por íons de nitrogênio possa ser negligenciado nos cálculos frente aos causados pelos íons de Ar.

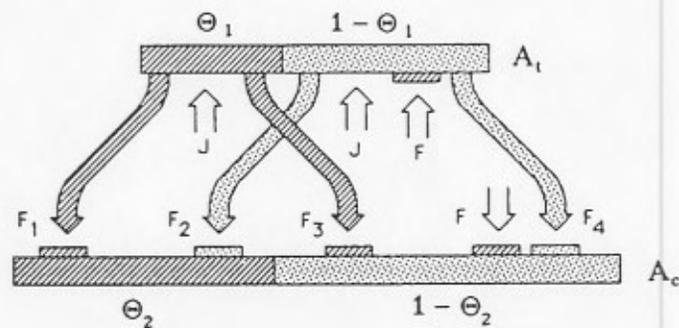
Consideraremos primeiramente a situação na superfície do alvo,  $A_t$  ( vide fig.7 ). Supondo que o sputtering ocorra numa atmosfera de Ar e  $N_2$ , quando o processo atinge um estado estacionário uma determinada fração  $\theta_1$  da superfície do alvo estará coberta pelo nitreto, que vamos supor estequiométrico ( TiN ). Nessa situação, o número de átomos de nitrogênio adsorvidos pela superfície deve ser idêntico ao número de átomos de nitrogênio removidos por sputtering dessa superfície:

$$2\alpha_{tm}F(1-\theta_1) + 2\alpha_{tn}F\theta_1 = (J/e)S_N\theta_1 \quad (1)$$

onde  $\alpha_{tm}$  = probabilidade de adesão ( *sticking probability* ) do nitrogênio à fração  $(1-\theta_1)$  recoberta por Ti da superfície  $A_t$ ,  $\alpha_{tn}$  = probabilidade de adesão do nitrogênio à fração  $\theta_1$  recoberta por TiN da superfície  $A_t$ ,  $(J/e)$  = fluxo de íons de Ar que causam sputtering nessa superfície e  $S_N$  = taxa de sputtering do nitreto por um íon de Ar. O fator 2 nas duas parcelas de consumo de nitrogênio advém do fato que uma molécula de nitrogênio contribui com 2 átomos para a reação. A relação entre a pressão parcial de nitrogênio,  $p_N$ , e o fluxo de moléculas de nitrogênio é

$$F = p_N(2\pi kTM)^{-1/2} \quad (2)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta e  $M$  é a massa molecular da molécula de nitrogênio.



**Figura 7** Esquema dos fluxos de partículas durante o sputtering reativo.  $J$  é a densidade de corrente dos íons de Ar.  $F_1$ - $F_4$  são fluxos de material que sofrem sputtering e vão se depositar na superfície com área  $A_c$ .  $F$  é o fluxo de moléculas neutras de nitrogênio. As regiões pontilhadas representam átomos do alvo puro, enquanto que as tracejadas, os do composto formado ( Obtida a partir da ref.20 ).

Na superfície que recebe os depósitos,  $A_c$ , ocorre um processo similar, sem, no entanto, haver erosão por sputtering. Atingido um estado estacionário, uma certa fração  $\theta_2$  da área  $A_c$  será recoberta com nitreto. A fração  $(1-\theta_2)$ , todavia, continua a ter Ti metálico na superfície. Como por definição de estado estacionário  $\theta_2$  não deve variar com o tempo, a

nitretação e a desnitretação da superfície  $A_c$  devem ser iguais e se cancelar. Fazendo os cálculos passo a passo, temos que o sputtering que o Ar causa na fração  $(1-\theta_1)$  de Ti da superfície  $A_t$  é:

$$T_1 = (J/e)S_M(1-\theta_1)A_t \quad (3)$$

onde  $S_M$  é a taxa de sputtering do metal Ti devida a um íon de Ar. Supondo que todo o material se deposita uniformemente sobre a superfície  $A_c$ , devido à diferença entre as áreas  $A_t$  e  $A_c$  a taxa de deposição em  $A_c$  será

$$T_2 = (J/e)S_M(1-\theta_1)(A_t/A_c) \quad (4)$$

A deposição de Ti sobre a fração metálica  $(1-\theta_2)$  da superfície  $A_c$  ( $F_4$  na fig.7) não modifica o valor da fração  $\theta_2$  que está coberta pelo nitreto. Entretanto, a fração dos Ti que sofre sputtering e que se deposita sobre a fração nitretada  $\theta_2$  da superfície  $A_c$  contribui para alterar o valor de  $\theta_2$ . Nesse caso, Ti metálico é depositado sobre a fração coberta por nitreto da superfície  $A_c$  ( $F_2$  na fig.7). A este processo chamamos **desnitretação** da superfície  $A_c$ . A taxa de desnitretação de  $A_c$  será

$$T_3 = (J/e)S_M(1-\theta_1)(A_t/A_c)\theta_2 \quad (5)$$

Com o mesmo tipo de argumento se calcula a quantidade de nitreto que sofre sputtering e que se deposita sobre a fração  $(1-\theta_2)$  de Ti puro da superfície  $A_c$ . A quantidade de nitreto que sofre sputtering na superfície  $A_t$  é

$$T_4 = (J/e)S_N\theta_1A_t \quad (6)$$

Devido às diferenças de áreas, a taxa de deposição de nitreto na superfície  $A_c$  será

$$T_5 = (J/e)S_N\theta_1(A_t/A_c) \quad (7)$$

O sputtering do TiN pode resultar na ejeção de átomos de Ti e N, além de algumas moléculas de TiN. Em qualquer caso, vamos supor por simplicidade que tudo o que é ejetado do alvo contribuirá para a formação de TiN ou Ti na superfície de deposição  $A_c$ . A deposição de nitreto sobre a fração  $\theta_2$  de  $A_c$ , que já é coberta por nitreto ( $F_1$  na fig.7), não altera o valor de  $\theta_2$ . Entretanto, a deposição de nitreto sobre a fração  $(1-\theta_2)$  de  $A_c$ , coberta por Ti ( $F_3$  na fig.7), contribuirá para o aumento do valor de  $\theta_2$ . A este processo

chamamos nitretação da superfície  $A_c$ . Dessa forma, a taxa de **nitretação** da superfície  $A_c$  devido ao nitreto que sofre sputtering no alvo é

$$T_6 = (J/e)S_N\theta_1(A_t/A_c)(1-\theta_2) \quad (8)$$

Todavia, esse não é o único mecanismo de nitretação. A pressão parcial de nitrogênio ( gás reativo ) na câmara contribuirá com um fluxo  $F$  de moléculas de nitrogênio sobre a superfície  $A_c$ . Algumas dessas moléculas serão adsorvidas nessa superfície. O coeficiente de adsorção será diferente para as frações de área nitretada e metálica. O número de átomos de nitrogênio adsorvidos por unidade de área e tempo sobre a superfície  $A_c$  será

$$T_7 = 2\alpha_{cm}F(1-\theta_2) + 2\alpha_{cn}F\theta_2 \quad (9)$$

onde  $\alpha_{cm}$  e  $\alpha_{cn}$  são os coeficientes de adesão para uma molécula de nitrogênio ao Ti metálico e à parte nitretada da superfície  $A_c$ , respectivamente.

No estado estacionário  $\theta_2$  é constante. A taxa de nitretação da superfície  $A_c$  deve ser igual a sua taxa de desnitratação, o que leva à expressão:

$$2\alpha_{cm}F(1-\theta_2) + 2\alpha_{cn}F\theta_2 + (J/e)S_N\theta_1(A_t/A_c)(1-\theta_2) = (J/e)S_M(1-\theta_1)(A_t/A_c)\theta_2 \quad (10)$$

Na fig.8 é apresentado um esquema do fluxo do gás reativo nitrogênio dentro da câmara de deposição e sistema de bombeamento. O fluxo do gás que entra ( quantidade de gás introduzida na câmara por unidade de tempo ),  $q_0$ , é dividido em outros três. Já sabemos que parte do gás é adsorvido na superfícies  $A_c$  e  $A_t$  durante a nitretação. O fluxo de moléculas de nitrogênio para o alvo que serão pegadas ( *gettered* ) pela superfície  $A_t$  é

$$q_t = k_1[\alpha_{tm}F(1-\theta_1) + \alpha_{tn}F\theta_1]A_t \quad (11)$$

enquanto que o fluxo para a superfície  $A_c$  é

$$q_c = k_1[\alpha_{cm}F(1-\theta_2) + \alpha_{cn}F\theta_2]A_c \quad (12)$$

onde  $k_1$  é uma constante de conversão de unidades.

O bombeamento no sistema de vácuo deverá estar em equilíbrio com o restante do gás reativo. Se a velocidade de bombeamento for  $S$ , então o fluxo que passa através da bomba de vácuo será:

$$q_p = p_N S \quad (13)$$

Como o suprimento de nitrogênio tem que ser igual ao seu consumo, temos que:

$$q_o = q_t + q_c + q_p \quad (14)$$

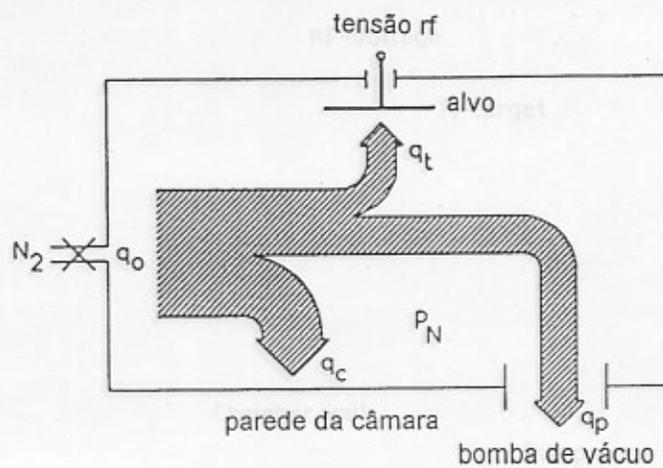


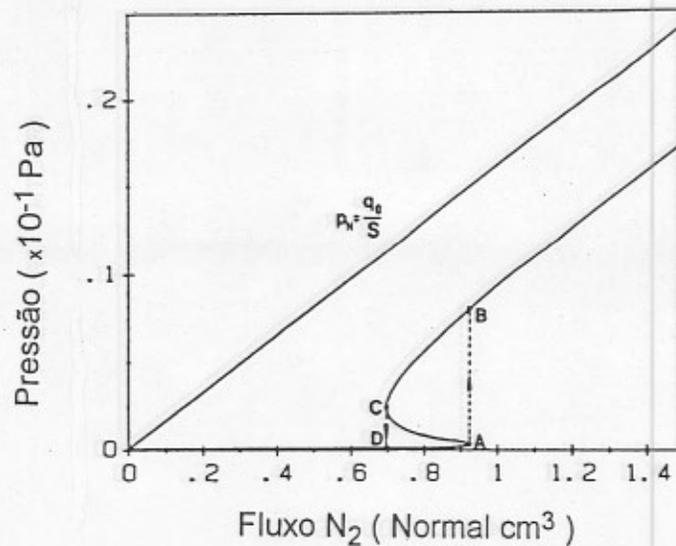
Figura 8 Esquema do fluxo de gás reativo através do sistema de sputtering reativo ( Obtida a partir da ref.20 ).

A taxa total de sputtering do alvo R pode ser escrita como:

$$R = (J/e) [S_N \theta_1 + S_M (1 - \theta_1)] \quad (15)$$

Nesse estágio, é possível combinar as equações 1,2,10-15 e escrever  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ,  $p_N$  e  $R$  em função do fluxo de nitrogênio introduzido  $q_0$ . A curva da fig.9 mostra os resultados desses cálculos para  $p_N$  versus  $q_0$ , onde a densidade de corrente dos íons de Ar é tomada como parâmetro. A histerese encontrada experimentalmente no caso da fig.4 e nas refs.19 e 23 pelos próprios autores está aqui representada pelos pontos A,B,C e D na curva. A largura dessa histerese é visualizada na presente teoria como sendo a largura da curva calculada, onde a declividade é negativa ( região C-A na fig.9 ). A reta nessa figura representa a situação em que não existe plasma, *i.e.*, quando a densidade de corrente dos

íons de Ar é nula. Assim, a diferença entre a reta e a curva representa o consumo de nitrogênio no processo reativo de sputtering.



**Figura 9** Dependência da pressão parcial de nitrogênio com o seu fluxo calculada para uma densidade de corrente dos íons de Ar de 1,4 mA/cm<sup>2</sup>. As linhas tracejadas indicam a histerese observada experimentalmente. A reta representa a situação em que não existe plasma ( densidade de corrente nula dos íons de Ar ) ( Obtida a partir da ref.20 ).

Na fig.10 estão mostrados os resultados dos cálculos para a taxa de sputtering R versus  $q_0$ . Aqui também a largura da histerese, como a mostrada na fig.4 e nas refs.19 e 23, coincide com a largura da curva. Além disso, a forma em S da curva calculada é similar a das curvas sem histerese obtidas experimentalmente, sob condições especiais, por McMahon *et al.* [13] ( fig.6a ), Hmiel [14], que obteve o gráfico da  $p_N \times q_0$ , e também Berg *et al.* [15], que alguns anos depois instalaram um sistema de controle retroalimentado para manter a  $p_N$  constante em seu equipamento.

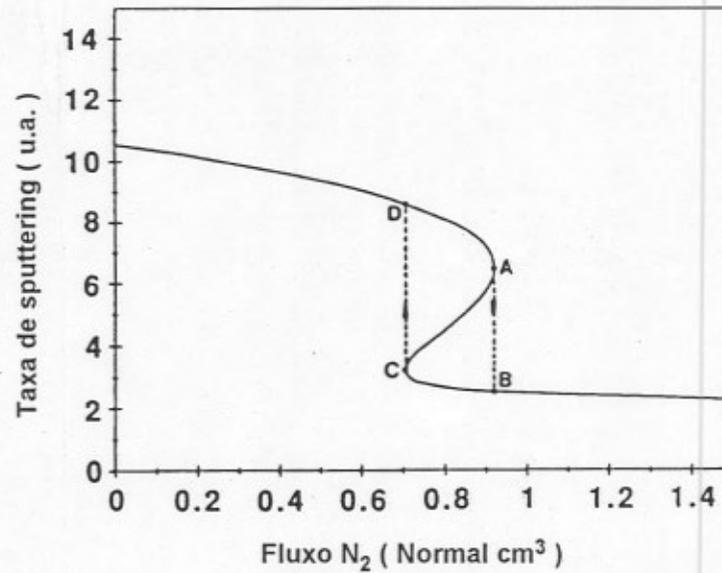


Figura 10 Dependência da taxa de sputtering com o fluxo de nitrogênio calculada para  $J/e = 8,75 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>.s . As linhas tracejadas indicam a histerese observada experimentalmente ( Obtida a partir da ref.21 ).

A partir das curvas mostradas acima, a princípio não se pode extrair nenhuma conclusão sobre a composição do material que sofre sputtering. Entretanto, trabalhando com as expressões pode-se chegar a uma relação simples entre a taxa de sputtering e a composição dos filmes depositados. Isolando (  $J/e$  ) na equação ( 15 ) e substituindo-o na equação ( 1 ) se obtém:

$$\theta_1 = k_1 k_3 \pm \left[ (k_2 k_3)^2 - 2k_3 \alpha_{im} S_M \right]^{1/2} \quad (16)$$

onde

$$k_2 = S_M (\alpha_{im} - \alpha_{in}) + (S_N / 2)(R / F) + \alpha_{im} (S_M - S_N) \quad (17)$$

e

$$k_3 = 1 / [2(\alpha_{im} - \alpha_{in})(S_M - S_N)] \quad (18)$$

A partir dessas expressões pode-se ver que  $\theta_1$  será constante se a razão ( R/F ) for mantida constante. Resolvendo para  $\theta_2$ , isolando ( J/e ) na equação ( 15 ) e substituindo-o na equação ( 10 ) :

$$\theta_2 = \frac{2\alpha_{cm}(F/R) + S_N\theta_1(A_t/A_c) / [S_N\theta_1 + S_M(1-\theta_1)]}{(A_t/A_c) + 2(F/R)(\alpha_{cm} - \alpha_{cn})} \quad (19)$$

vemos que  $\theta_2$  também será constante se a razão ( R/F ) for mantida constante. O valor de  $\theta_2$  expressa o valor médio da fração da superfície  $A_c$  que está recoberta por TiN, enquanto que  $(1-\theta_2)$  representa a fração que está coberta por Ti. A relação entre  $\theta_2$  e a composição do filme depositado por sputtering reativo é simplesmente que o filme depositado tem estequiometria  $TiN_x$ , onde  $x = \theta_2$ . A equação ( 19 ) pode ser rearranjada para isolar R :

$$R = F \frac{2[\alpha_{cm} - \theta_2(\alpha_{cm} - \alpha_{cn})]}{(A_t/A_c)\theta_2 - S_N\theta_1(A_t/A_c) / [S_N\theta_1 + S_M(1-\theta_1)]} \quad (20)$$

Isolando  $p_N$  na equação ( 2 ) e substituindo-o na equação ( 13 ), e então inserindo as equações ( 11 ), ( 12 ) e ( 13 ) na equação ( 14 ) :

$$q_0 = k_4 F \quad (21)$$

onde

$$k_4 = k_1 \left\{ [\alpha_{tm}(1-\theta_1) + \alpha_{tm}\theta_1]A_t + [\alpha_{cm}(1-\theta_2) + \alpha_{cn}\theta_2]A_c \right\} + S(2\pi kTM)^{1/2} \quad (22)$$

Podemos então obter a expressão para a taxa de deposição versus o fluxo de gás reativo que é introduzido :

$$R = q_0 \frac{(2/k_4)[\alpha_{cm} - \theta_2(\alpha_{cm} - \alpha_{cn})]}{(A_t/A_c)\theta_2 - S_N\theta_1(A_t/A_c) / [S_N\theta_1 + S_M(1-\theta_1)]} \quad (23)$$

O resultado importante encontrado nessa relação é que a taxa de sputtering  $R$  é diretamente proporcional ao fluxo  $q_0$  do gás reativo se o que se quer depositar são filmes com composições constantes.

A fig.10 pode ser então modificada para incluir essas informações sobre a composição dos filmes. Tal representação está mostrada na fig.11 para curvas obtidas com várias densidades de corrente de íons de Ar . As retas divergentes a partir da origem representam composições constantes dos filmes depositados por sputtering reativo.

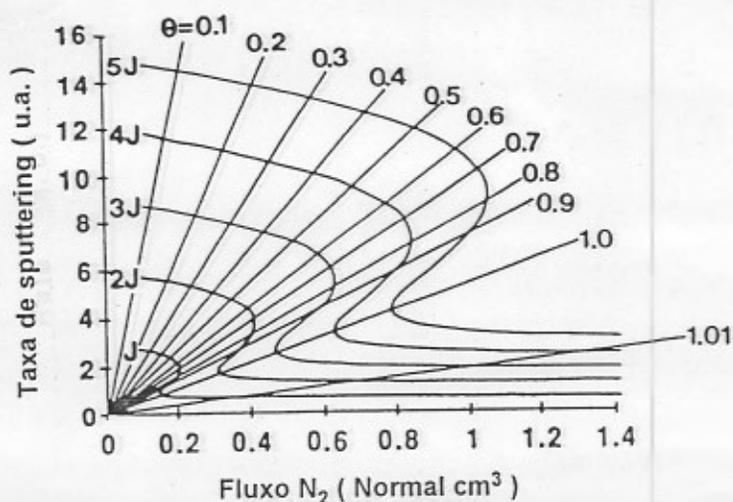


Figura 11 Curvas da dependência da taxa de sputtering com o fluxo de nitrogênio calculadas para vários valores de  $J/e$ . As retas foram adicionadas para informar sobre a estequiometria dos filmes depositados ( Obtida a partir da ref.21 ).

Podemos encontrar uma relação similar à ( 13 ) para a  $p_N$  versus  $q_0$  e para a taxa de sputtering em função da pressão parcial de nitrogênio. Para obtermos essa última, inserimos a equação ( 2 ) na ( 12 ) e então a substituímos na equação ( 13 ):

$$R = p_N \frac{(2/k_4)[\alpha_{cm} - \theta_2(\alpha_{cm} - \alpha_{cn})]}{(2\pi kTM)^{1/2} \left\{ (A_t/A_c)\theta_2 - S_N\theta_1(A_t/A_c) / [S_N\theta_1 + S_M(1-\theta_1)] \right\}} \quad (24)$$

Dividindo a equação ( 14 ) pela ( 13 ), chega-se a uma relação simples:

$$p_N / q_0 = \text{constante} \quad (25)$$

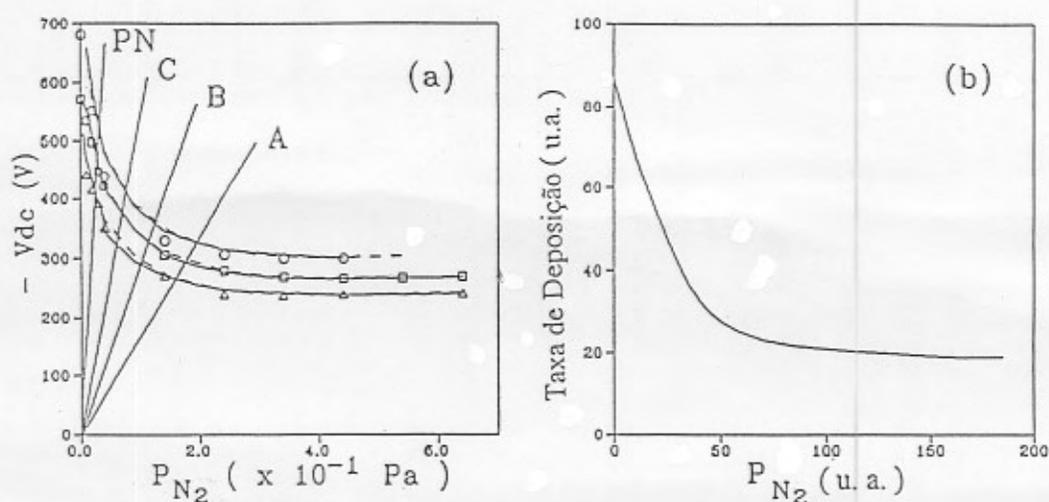
Se esta última condição for satisfeita, **poderemos depositar filmes por sputtering reativo com composição constante apesar de terem sido obtidos sob diferentes taxas de sputtering.** Assim, o problema da predição da composição dos filmes depositados por sputtering reativo reduz-se ao problema de medir a pressão parcial e o fluxo do gás reativo. Nos sistemas de sputtering usuais isso exclui a operação do sistema na parte instável das curvas ( região A-C na fig.10 ).

Kadlec, Musil e Vysocil [16 e 17] demonstraram que o efeito de histerese que ocorre no sputtering reativo pode ser atribuído à instabilidade do sistema em estudo. Em seus trabalhos comprovaram tanto teórica quanto experimentalmente que com uma velocidade de bombeamento suficientemente grande se pode evitar a histerese no magnetron sputtering reativo dc de nitreto de titânio.

Cientes desses resultados, Berg et al. [22] estudaram o comportamento dos 3 fluxos de bombardeamento do gás reativo  $q_t$ ,  $q_c$ , e  $q_s$  em função da  $p_N$  à luz de seu modelo. Analisando as condições de estabilidade das equações, viram que a razão física para o fenômeno de histerese é a forte dependência da formação do nitreto com a área da superfície receptora  $A_c$ , a qual é, na maioria dos sistemas, a "bomba de vácuo" mais eficiente para o gás reativo, desde que esta não seja coberta com o nitreto. Nas equações desse modelo existem três parâmetros cujos valores não são obtidos através de considerações físicas, mas sim dependem da geometria do sistema de sputtering:  $A_t$ ,  $A_c$  e  $S$ . Utilizando-os como parâmetros nas simulações das curvas  $p_N \times q_0$ , concluíram que um aumento na velocidade de bombeamento  $S$  é eficiente para eliminar a histerese e assim, permitir que se depositem filmes com quaisquer estequiometrias desejadas.

No nosso trabalho ( vide capítulo 3 ) tentamos compreender o sputtering reativo de nitretos utilizando os parâmetros e variáveis de controle disponíveis no nosso equipamento ( BAS-450 ). Por exemplo, ao invés de controlar o fluxo de gases, nós controlamos suas pressões parciais. Nós encontramos uma relação entre o fluxo de íons de Ar (  $J/e$  ) e a potência e também entre a tensão de autopolarização do alvo, durante o sputtering rf, e a taxa de deposição dos filmes, que faz com que a curva teórica da taxa de deposição versus  $p_N$  tenha uma forma similar à curva experimental obtida da tensão de autopolarização do alvo,  $V_{dc}$ , versus  $p_N$  ( vide fig.12 ). Para construir esses gráficos da  $V_{dc} \times p_N$  fomos coletando pontos durante o aumento da  $p_N$  e também sua diminuição para testar a existência de histerese, que no nosso caso não foi observada. Dessa forma, acenamos com mais um método de controle do processo que permite a deposição de filmes finos de nitretos de silício em particular, mas em geral de qualquer outro nitreto, sem a presença indesejada da histerese. Vale lembrar que a diferença entre o controle do sputtering no

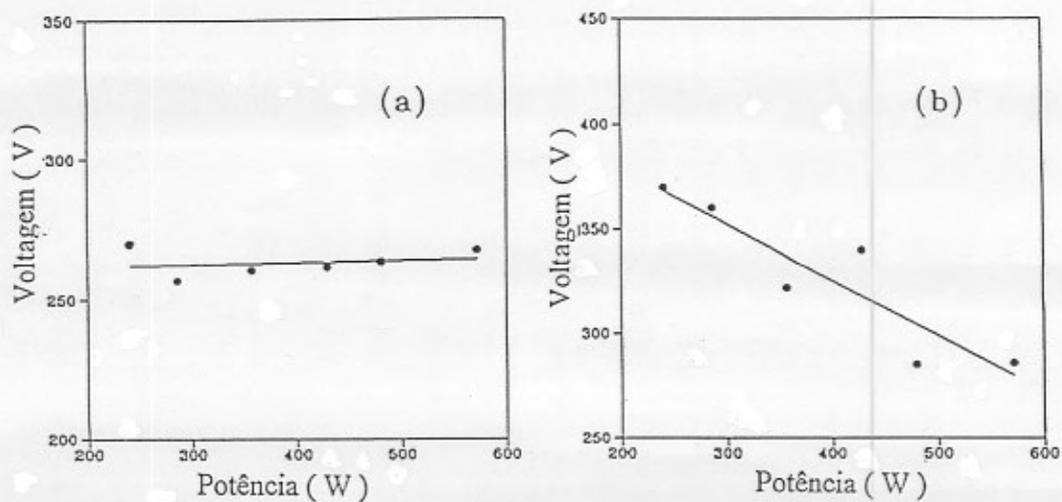
nosso trabalho e no apresentado por Hmiel [14], é que no nosso caso o sistema de retroalimentação mantém a **pressão total** dos gases constante, enquanto que no da ref.14 são as **pressões parciais** de nitrogênio e argônio separadamente que são mantidas constantes. Acreditamos que a similaridade entre os dois sistemas deve-se ao fato de que como o gás que vai sendo progressivamente consumido no processo é o nitrogênio, e o argônio normalmente não é incorporado durante o crescimento dos filmes ( ao menos nos nossos filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_x$  ), a variação na pressão total ao longo do processo reativo deve-se quase que exclusivamente à variação na  $p_N$  que ocorre devido ao seu consumo nas reações. Assim, um controle sobre a pressão total dentro da câmara de deposição assemelha-se ao controle sobre as pressões parciais dos gases.



**Figura 12** (a) Curvas experimentais da tensão de autopolarização em função da pressão parcial de nitrogênio durante a deposição de filmes de nitreto de silício para potências rf incidentes de ( $\Delta$ ) 300 W, ( $\square$ ) 400 W e ( $\circ$ ) 500 W. Para uma dada potência incidente os pontos estão representando o primeiro aumento na pressão parcial de nitrogênio, a linha contínua representa o decréscimo subsequente que se impôs na pressão parcial e o tracejado, o resultado quando a pressão parcial é novamente aumentada. As retas interceptam as curvas em pontos correspondentes a filmes com a mesma composição estequiométrica A, B, C, ou PN. (b) Curva teórica da taxa de sputtering em função da pressão parcial de nitrogênio extraída do modelo de Berg. A taxa de sputtering e a pressão parcial de nitrogênio estão dadas em unidades arbitrárias (a.u.).

A ausência de histerese foi também por nós detectada na deposição de filmes de nitreto de alumínio por sputtering reativo dc ( fig.13 ), quando se fez o gráfico da tensão dc

aplicada ao cátodo versus potência, diferentemente de McMahon *et al.* [13]. No nosso caso mantivemos a pressão constante, enquanto que eles mantiveram constante o fluxo de nitrogênio. Mais curioso ainda foi o fato de em tais gráficos observar-se uma dependência linear entre a tensão no cátodo e a potência, comportamento não verificado em nenhum outro gráfico que envolva esses parâmetros em função de outros parâmetros da descarga.



**Figura 13** Tensão no cátodo em função da potência dc durante a deposição de filmes de nitreto de alumínio. (a) A pressão parcial de nitrogênio é mantida a  $1,7 \times 10^{-1}$  Pa e a de argônio a  $1,3 \times 10^{-1}$  Pa. (b) A pressão parcial de nitrogênio é mantida a  $2,0 \times 10^{-1}$  Pa e a de argônio a  $1,0 \times 10^{-1}$  Pa.

Voltando ao nosso estudo do sputtering reativo rf, aproveitamos a equação (24) do modelo de Berg *et al.*, a qual mostra uma relação de proporcionalidade entre  $R$  e  $p_N$  para uma dada taxa de recobrimento do alvo, e traçamos várias retas passando pela origem nos nossos gráficos de  $V_{dc} \times p_N$  (vide fig. 12). A intersecção dessas retas com as curvas obtidas a várias potências em princípio nos informa sobre as condições de deposição de filmes de  $Si_3N_x$  de mesma estequiometria obtidos com diferentes taxas de sputtering. Depositamos filmes de  $Si_3N_x$  exatamente nessas condições e determinamos sua estequiometria por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford e reações nucleares (vide capítulo 2). O resultado foi exatamente o previsto pelo modelo de Berg *et al.*, provando que o referido modelo prevê também o comportamento de filmes de nitreto de silício depositados sob condição de pressão constante e com concentrações de nitrogênio de até 77 % em volume.

Para concluir nosso estudo sobre o sputtering reativo, passamos a um sistema mais complexo: fizemos co-deposições de filmes de nitreto duplo de titânio e alumínio em

atmosferas de Ar e N<sub>2</sub> conectando um alvo de Ti à fonte dc de potência e um alvo de Al à fonte rf e fazendo os substratos girarem na frente dos dois alvos ( vide capítulo 3 ). Variando a pressão parcial de nitrogênio no plasma, as potências aplicadas aos alvos e o tempo de deposição, filmes com várias estequiometrias e espessuras foram obtidos. Analisando-os com feixes de íons e difração de raios-X, pudemos estabelecer correlações entre as características do filme ( fases cristalinas formadas, estequiometria dos filmes e espessura ) e os parâmetros de deposição ( pressão parcial de nitrogênio, potências rf e dc e tempo de deposição ).

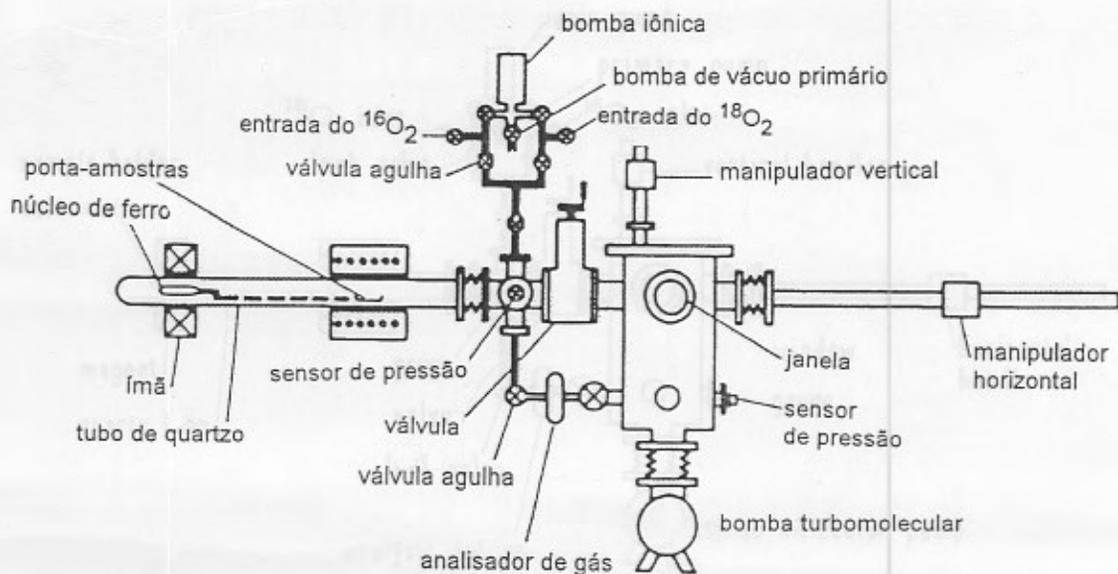
## 2 Crescimento Térmico em Atmosfera Reativa

Os filmes finos da segunda parte deste trabalho, realizada junto ao *Groupe de Physique des Solides* da *Université de Paris*, foram obtidos por crescimento térmico, aquecendo lâminas de Si e filmes de óxido de silício em atmosferas de amônia enriquecida ou não com deutério e <sup>15</sup>N ( crescimento de nitreto de silício e oxinitreto de silício, respectivamente ) e aquecendo lâminas de Si em atmosferas de <sup>16</sup>O<sub>2</sub> e/ou <sup>18</sup>O<sub>2</sub> ( crescimento de óxido de silício ). Como os nitretos e oxinitretos de silício foram obtidos por tratamento térmico clássico e os óxidos de silício por tratamento térmico rápido, a seguir abordaremos esses dois métodos de crescimento de filmes.

### 2.1 Tratamento Térmico Clássico

O método clássico para crescer filmes termicamente consiste em aquecer o substrato numa atmosfera reativa ( amônia, no nosso caso ), fazendo com que a reação química de formação do composto ocorra inicialmente na interface substrato-gás reativo e, nas etapas posteriores, ou na interface substrato-composto formado, no caso da migração do ânion, ou na interface composto formado-gás, no caso da migração do cátion. Tempos de tratamento típicos nesses fornos variam de alguns minutos a horas, devido à relativamente baixa densidade de potência fornecida ( vide subseção seguinte para comparação ) e à grande massa térmica do sistema. Normalmente, o equilíbrio térmico é atingido após 10 a 15 minutos. No forno que utilizamos ( fig.14 ), o controle da temperatura é feito por meio de um termopar colocado dentro de uma cápsula a cerca de 5 mm da lâmina de Si no interior do forno. Durante o tratamento, um sistema de retroalimentação da potência permite a estabilização de  $\pm 1$  °C na região central do forno ( 5 cm centrais ) nas temperaturas utilizadas . Temperaturas típicas utilizadas no crescimento dos filmes finos de nitreto e oxinitreto de silício são de 800 a 1000 °C . Depois de evacuado o sistema (  $P_{base} \leq$

$10^{-4}$  Pa ) e antes do seu aquecimento, é introduzido o gás reativo até que seja atingida a pressão desejada. No nosso caso trabalhamos com sistema fechado e não com fluxo de gases a fim de controlar melhor a pressão do gás, a temperatura e a presença de possíveis contaminantes gasosos, além de, dessa forma, poder recuperar os gases no final do processo. Três gases foram utilizados no crescimento dos filmes de nitreto e oxinitreto de silício : amônia não-enriquecida,  $^{14}\text{NH}_3$  ( isótopo de massa 14 do nitrogênio e de massa 1 do hidrogênio nas suas abundâncias naturais ), amônia deuterada ( 97 % ),  $^{14}\text{ND}_3$  ( isótopo de massa 14 do nitrogênio e de massa 2 do hidrogênio ) e amônia marcada com nitrogênio 15 ( 99 % ),  $^{15}\text{NH}_3$  ( isótopo de massa 15 do nitrogênio e de massa 1 do hidrogênio ). As pressões estáticas dos gases que utilizamos estão entre 0,1 e 1 Pa. No final do tratamento recupera-se o gás não utilizado bombeando-o de volta para sua garrafa pela imersão do reservatório de zeolita, conectado a essa garrafa, em nitrogênio líquido. Nas condições acima citadas de tempo, temperatura e pressão, filmes de nitreto de silício com espessuras em torno de 2 nm e de oxinitreto com espessuras entre 2 e 20 nm foram obtidos.



**Figura 14** Esquema do princípio de funcionamento do sistema de tratamento térmico clássico em atmosfera controlada ( Obtida a partir da ref.24 ).

O objetivo do crescimento desses filmes de nitreto e oxinitreto de silício era estudar a influência dos parâmetros de tratamento térmico ( tempo, temperatura e pressão do gás reativo ) nas cinéticas de crescimento dos filmes, assim como determinar qual(quais) o(s) mecanismo(s) de transporte atômico envolvido(s) nesse crescimento, utilizando, para tanto, técnicas de análise por reações nucleares ( vide capítulo 4 ).

## 2.2 Tratamento Térmico Rápido

O tratamento térmico rápido, RTP ( *Rapid Thermal Processing* ), diferencia-se do método clássico pelas temperaturas mais altas utilizadas ( em geral, entre 1000° e 1200°C ) e tempos mais curtos de tratamento ( alguns segundos ).

Apesar das aplicações do tratamento térmico rápido na culinária indiana [25] já terem mais de 3000 anos, o seu uso na tecnologia atual é bem mais recente. O primeiro trabalho com RTP foi publicado em 1977 [26], onde SurrIDGE *et al.* fizeram o recozimento de lâminas de GaAs que tinham sido implantadas. Nessa época, as fontes de radiação utilizadas eram principalmente lâmpadas de flash ou luz solar concentrada [27,28]. Foi em 1980 que se usou pela primeira vez lâmpadas halógenas como fonte contínua de radiação. Desde 1981 o crescimento do campo dedicado ao tratamento térmico rápido cresceu enormemente, como se pode ver na fig.15 onde aparece o crescimento do número de artigos publicados no assunto de RTP do silício.

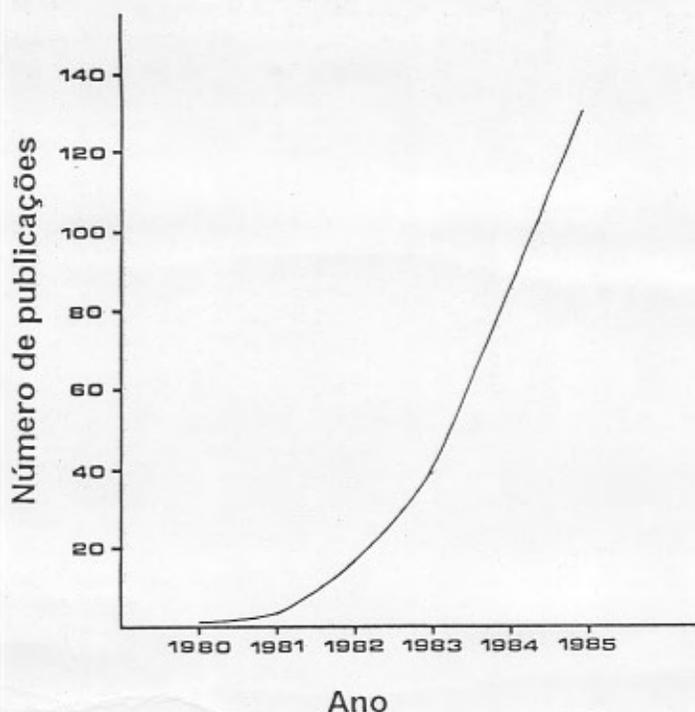


Figura 15 Número de artigos publicados sobre o tratamento térmico rápido do silício em função do ano de sua publicação ( Obtida a partir da ref.29 ).

Atualmente, os usos de RTP na área de semicondutores vão desde o recozimento das lâminas para a ativação dos dopantes e formação de óxidos, nitretos, oxinitretos e silicetos até a metalização e o crescimento epitaxial de dielétricos sobre os semicondutores.

A oxidação térmica rápida do silício começou a ser feita em 1985 por Nulman *et al.* [30]. Desde então, o processo tem sido investigado na maioria dos laboratórios de pesquisa das indústrias do ramo e em várias universidades. A quase totalidade desses fornos para recozimento, no entanto, trabalha com os gases em fluxo contínuo, enquanto que o forno que nós utilizamos permite o trabalho em atmosfera estática ( sistema fechado ), e por isso, melhor controlada, como já foi explicado na seção anterior.

Apesar de todos os esforços feitos até agora, o mecanismo da oxidação térmica a seco do silício nos seus primeiros estágios continua gerando controvérsias, como será abordado no capítulo 4. O certo é que o tratamento térmico rápido é uma grande ferramenta para auxiliar neste estudo, já que é capaz de fornecer dados experimentais numa região de tempo ( tempos muito pequenos de tratamento ) previamente inacessível com os fornos clássicos.

Como os tempos de tratamento no RTP são muito mais curtos, uma medida e controle muito mais precisos da temperatura tornam-se necessários no RTP, incluindo tempos de resposta do sistema de retroalimentação da potência da ordem de 1 segundo. A medida da temperatura durante o tratamento pode ser feita por meio de um pirômetro ótico ou por termopar. Esse último deve ser fino o suficiente, de maneira que a temperatura medida esteja relacionada com a lâmina de Si e não com a capacidade calorífica do próprio termopar. Como as medidas do termopar são mais suscetíveis a mudanças de pressão e ele deve ser soldado a cada amostra para se ter um bom contato térmico, preferiu-se utilizar o pirômetro ótico, devidamente calibrado, no forno em que fizemos os tratamentos. O pirômetro ótico infravermelho é utilizado na medida e controle da temperatura sem nenhum contato com a amostra e, portanto, sem perturbar o campo térmico da região de interesse. O pirômetro mede principalmente a intensidade da radiação emitida pela lâmina, a qual é função da sua temperatura. Graças a seu curto tempo de resposta ( 1 a 10 ms ) e a sua associação a um sistema de regulação eletrônica gerenciado por um microprocessador, o pirômetro permite um controle em tempo real da temperatura durante toda a duração do tratamento. O pirômetro que nós utilizamos opera em comprimentos de onda próximos a 2  $\mu\text{m}$ , o que corresponde a medida de temperaturas superiores a 700 °C ( fig.16 ). Além disso, a sua montagem no sistema impede que a radiação direta proveniente das lâmpadas halógenas ( fontes de calor ) o atinjam ( fig.17 ). Como o fluxo luminoso emitido pelas lâmpadas halógenas corresponde à zona de transparência do quartzo ( fig.18 ), o resultado é o aquecimento quase exclusivo da amostra durante o tratamento térmico. Como as paredes de quartzo do forno e o gás reativo permanecem a temperaturas muito mais baixas que a da amostra, com RTP evita-se tanto a degaseificação dessas paredes, que poderia introduzir gases contaminantes no sistema ( vapor d'água, por exemplo ), quanto a decomposição química do gás reativo, que poderia induzir a resultados diferentes no caso de se ter um gás não-decomposto na taxa de reação para formação do material.

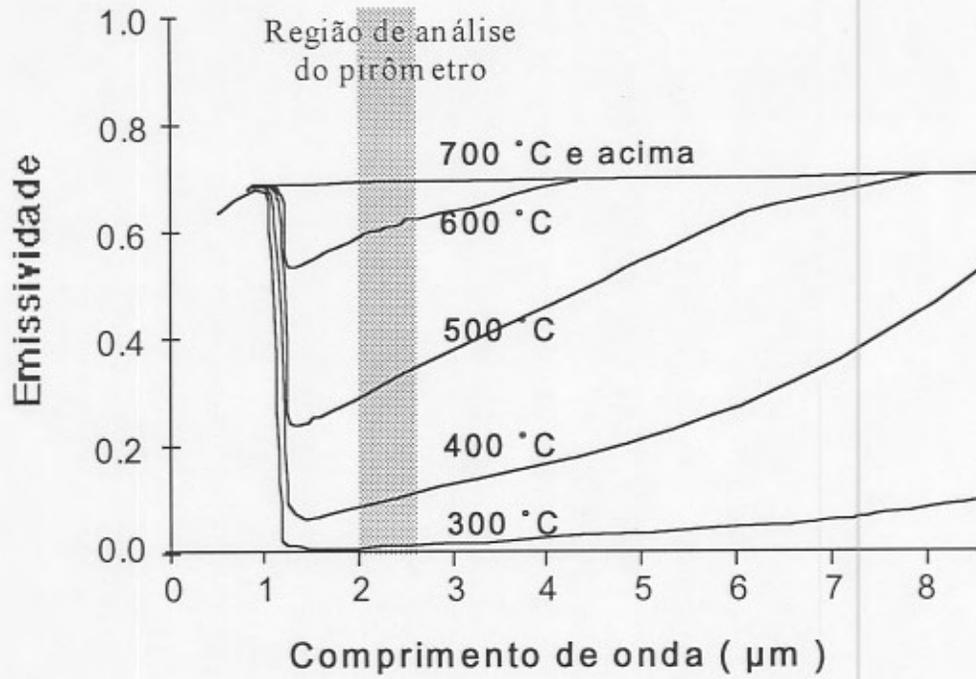


Figura 16 Espectros da emissividade do silício para várias temperaturas de tratamento ( Obtida a partir da ref.31 ).

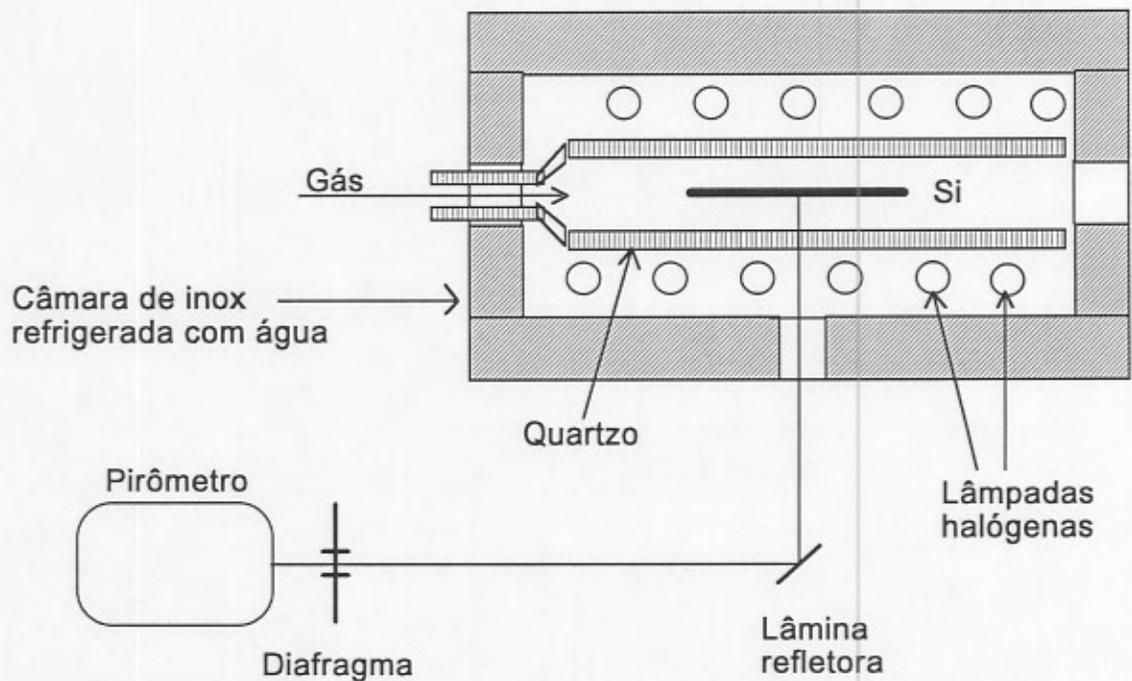


Figura 17 Esquema do forno de tratamento térmico rápido mostrando o sistema de aquecimento, a amostra e o sistema para medir a temperatura ( Obtida a partir da ref.32 ).

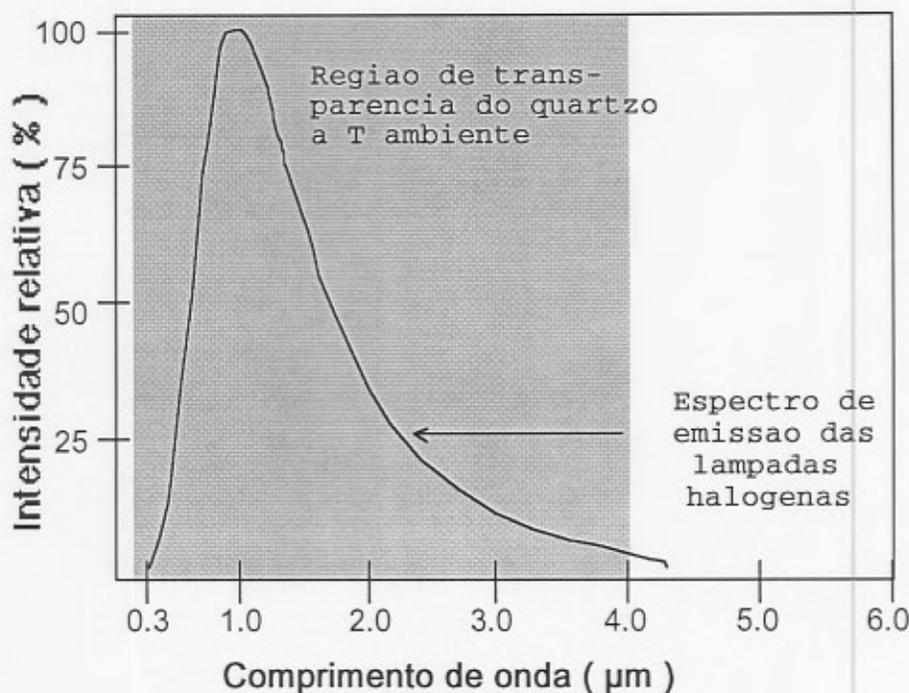
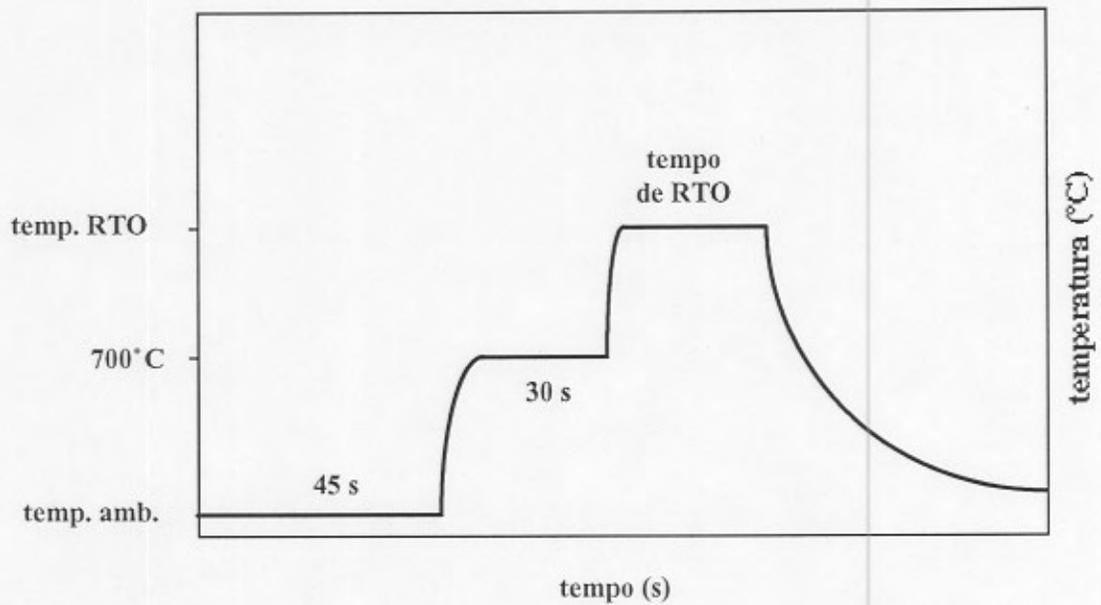


Figura 18 Espectro de emissão de uma lâmpada tungstênio-halógena ( Obtida a partir da ref.31 ).

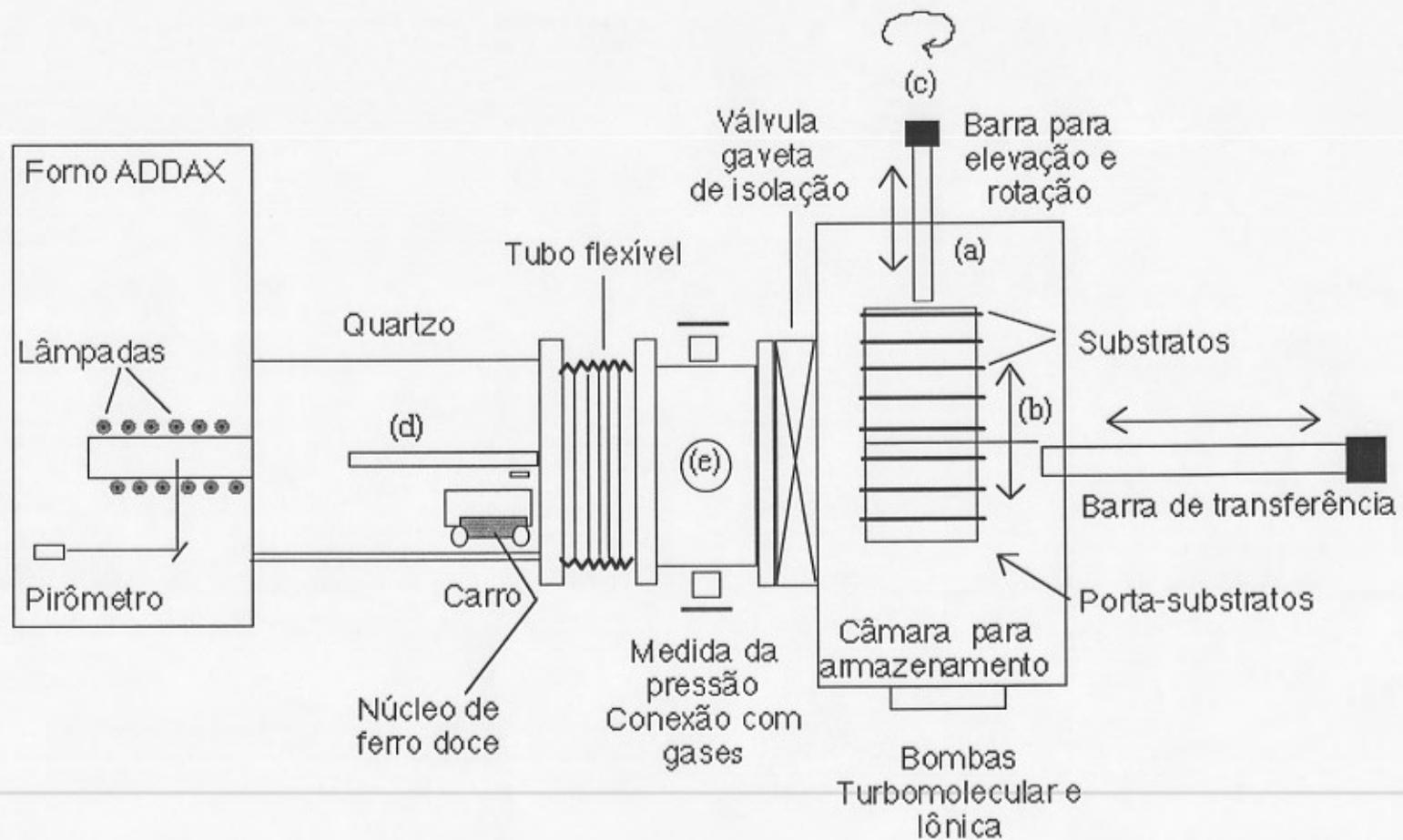
Um estudo feito por Ganem [32] mostrou que no forno que utilizamos, ADDAX R 1000 4", os erros devidos a variações da emissividade de radiação causadas pela presença de filmes finos dielétricos ( óxido de silício de  $\sim 10$  nm, no nosso caso ) crescidos sobre a lâmina de Si e pela rugosidade da lâmina na face voltada para o pirômetro são da ordem de  $\pm 2,5$  °C, comparáveis à precisão de medida fornecida pelo fabricante do forno. Quanto às velocidades de aquecimento e resfriamento, Ganem observou que, para lâminas de Si de 5 cm ( 2 polegadas ) de diâmetro, com o plano da superfície orientado na direção  $\langle 100 \rangle$ , do tipo n, dopadas com fósforo, com resistividade média entre 1 e  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  e  $300 \mu\text{m}$  de espessura, que foram os substratos que nós utilizamos neste trabalho, a velocidade máxima de aquecimento é de  $350 \text{ }^\circ\text{C} / \text{s}$  enquanto que o resfriamento, imediatamente após a extinção das lâmpadas halógenas, ocorre em dois estágios : o primeiro, da temperatura máxima até  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , com velocidade de  $180 \text{ }^\circ\text{C} / \text{s}$ , seguido de outro, com velocidade de  $1,4 \text{ }^\circ\text{C} / \text{s}$ , e que corresponde ao resfriamento do conjunto forno - porta-amostras - lâmina. No nosso trabalho, as lâminas de Si foram aquecidas ou em uma só etapa até a temperatura de tratamento desejada ou em duas etapas: rapidamente até  $700^\circ\text{C}$  e, após 30 s, rapidamente até a temperatura mais alta, a fim de diminuir as tensões entre o filme de óxido formado e o substrato ( fig.19 ).



**Figura 19** Ciclo de tratamento térmico típico em duas etapas para a oxidação do silício ( Obtida a partir da ref.32 ).

No caso da determinação das cinéticas de crescimento dos nossos filmes de óxido de silício crescidos sobre lâminas submetidas previamente a diferentes procedimentos de limpeza ( vide capítulo 4 ), utilizamos como gás reativo o  $^{18}\text{O}_2$ , o qual nos permite excluir das medidas da quantidade de óxido formada termicamente ( vide capítulo 2 ) os possíveis efeitos da sua contaminação quando exposto ao ambiente, rico em  $^{16}\text{O}$ . Por outro lado, no estudo dos mecanismos de transporte de oxigênio através do óxido formado para reagir com o Si da lâmina, o que se fez foram oxidações sucessivas ( sem abrir o sistema para o ambiente ) da lâmina de Si em  $^{16}\text{O}_2$  e  $^{18}\text{O}_2$ . Detalhes sobre esse método também podem ser encontrados no capítulo 4.

Na fig.20 apresentamos um esquema do equipamento de tratamento térmico rápido utilizado. Ele consiste numa câmara para o armazenamento das amostras feita de modo a atingir a região de pressões de alto-vácuo ( $P \leq 10^{-6}$  Pa ) e uma parte para o tratamento térmico, composta por uma seção de quartzo que se encaixa dentro do forno e uma seção ligada ao quartzo ( perpendicular ao plano da página ), que permite a medida da pressão e a introdução e recuperação do(s) gás(es) reativo(s), pelo aquecimento e refrigeração com nitrogênio líquido do(s) reservatórios com zeolita. Vale notar que ao longo de bombeamentos sucessivos com zeolita ocorre um fenômeno de purificação do gás pelo aprisionamento dos traços de vapor d'água presentes inicialmente.

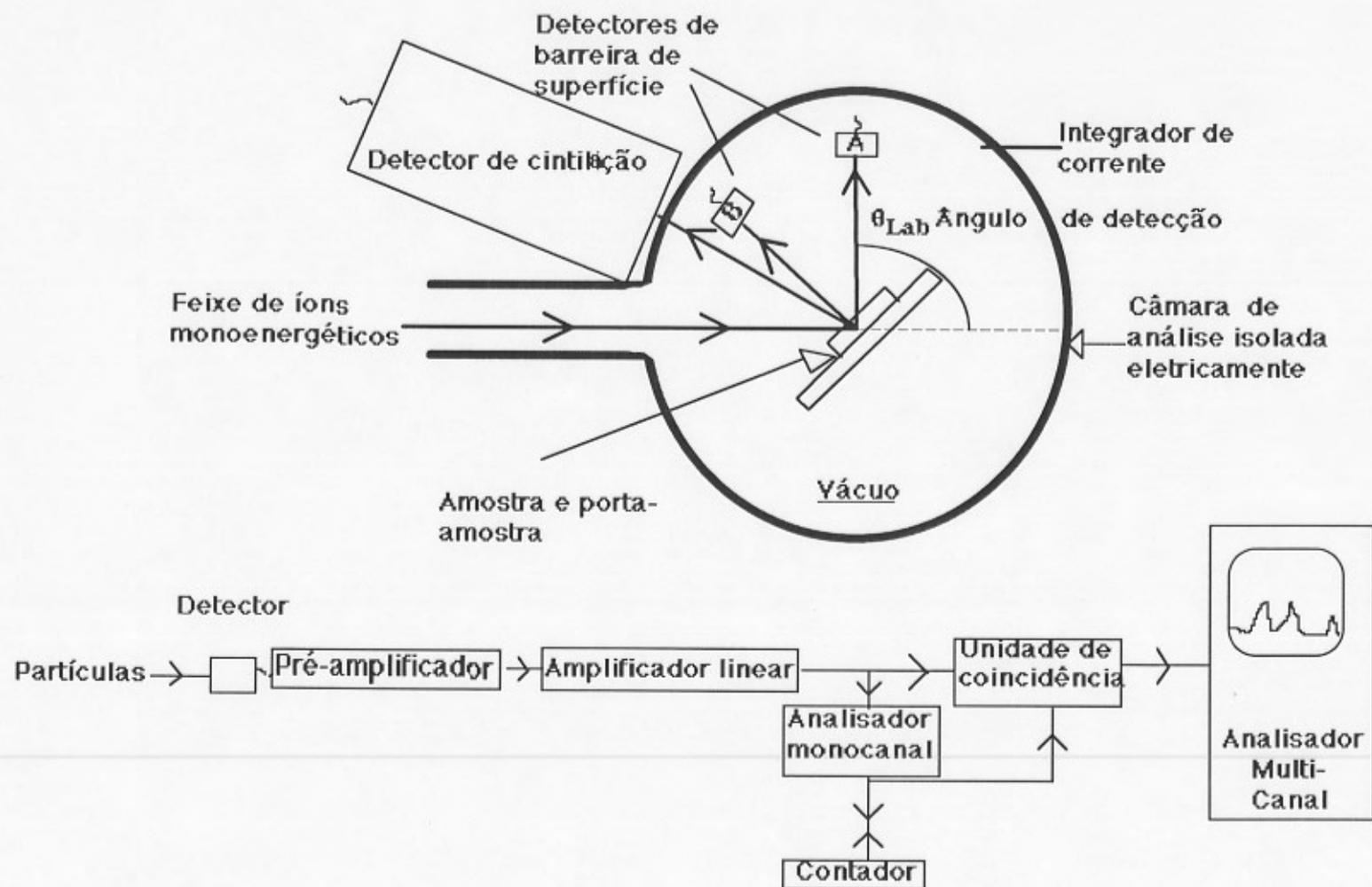


**Figura 20** Esquema do princípio de funcionamento do sistema de tratamento térmico rápido sob atmosfera controlada.

## Capítulo 2 Métodos de Análise utilizados na Caracterização dos Filmes Finos

Os métodos de análise utilizados na caracterização das nossas amostras baseiam-se em feixes de íons ( IBA = *Ion Beam Analysis* ) e foram complementados, em alguns casos, por difração de raios-X. Podemos dividir os métodos baseados em feixes de íons em dois grandes grupos: os que concernem espalhamento elástico no campo coulombiano do núcleo, como a espectroscopia de retroespalhamento Rutherford, RBS ( *Rutherford Backscattering Spectrometry* ), e os que concernem espalhamento devido a interações nucleares, como as análises por reações nucleares, NRA ( *Nuclear Reaction Analysis* ). Começaremos, então, com a descrição dos métodos de análise utilizados na caracterização das nossas amostras pelos RBS feitos com as partículas  $\alpha$  incidentes, canalizadas ou não ( seção 1 ). A seguir, introduziremos os conceitos básicos das reações nucleares ressonantes e não-ressonantes e como se pode obter a quantidade total do elemento e o seu perfil em profundidade ao longo dos filmes por meio dessas técnicas. Todas as reações nucleares por nós utilizadas são abordadas individualmente e detalhes sobre suas seções de choque de espalhamento, escolha da geometria de incidência-deteccção, absorvedor utilizado, resolução em profundidade e sensibilidade do método são dados em cada caso. Numa outra subseção, a obtenção do perfil em profundidade via NRA é comparada a outros métodos ( SIMS e sputter-Auger ). Por fim, descrevemos a utilização do método de difração de raios-X para analisar filmes finos dielétricos deste trabalho e são relatados os resultados a que se chegou através dos difratogramas das nossas amostras.

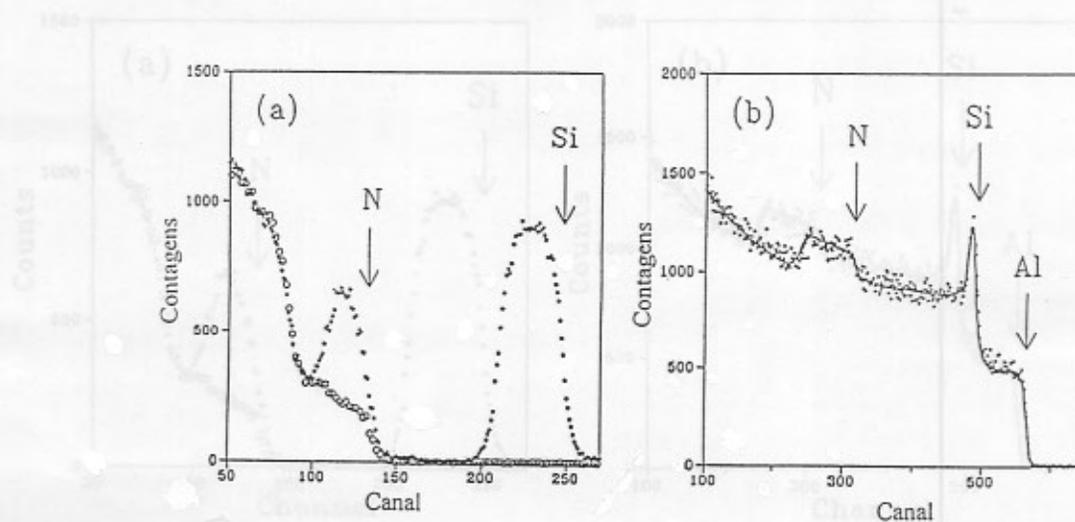
Na fig.1 está esquematizada uma câmara de análise típica que serve tanto para RBS quanto para NRA. O princípio no qual se baseiam esses métodos é bombardear a amostra com um feixe de íons monoenergético e detectar os produtos do espalhamento com detectores semicondutores ou com cintiladores. Nos detectores baseados em diodos semicondutores ( também chamados detectores à barreira de superfície ), cada partícula que chega no detector gera uma carga proporcional à energia com que nele incide. Essas cargas são recolhidas pelo pré-amplificador ( vide fig.1 ) que gera um pulso de tensão proporcional à carga. Esses pulsos são amplificados e, por meio do analisador multicanal, são classificados em ordem crescente de amplitude, ou seja, em ordem crescente de energia das partículas detectadas. Ao gráfico do número de partículas detectadas ( que corresponde ao número de contagens, no eixo Y ) versus energia dessas partículas chamamos espectro. Nos detectores baseados em cristais cintiladores, a incidência de raios- $\gamma$  no cintilador produz luz característica que é coletada pelo fotocátodo de uma fotomultiplicadora, produzindo, assim, elétrons que são multiplicados e desenvolvem um sinal de tensão, na saída, proporcional à energia das partículas incidentes.



**Figura 1** Esquema simplificado de uma câmara para análise por RBS e NRA e dos módulos eletrônicos necessários às experiências ( Extraída da Ref. 1).

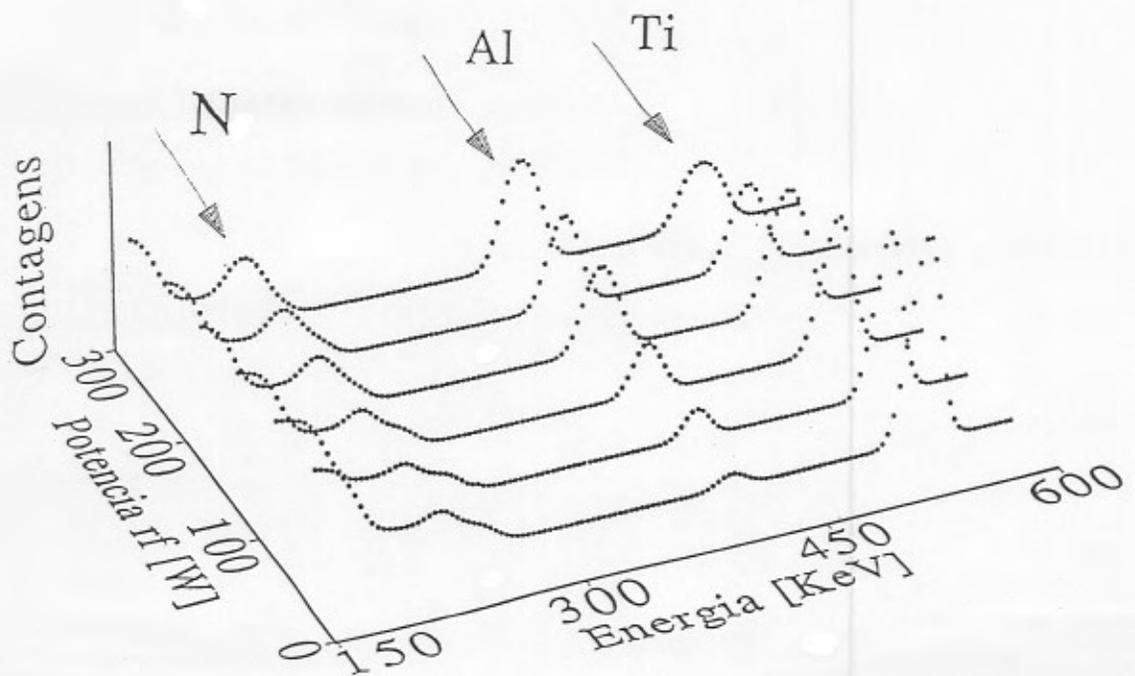
## 1 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford

Nas análises por RBS utilizamos feixes de partículas  $\alpha$  com 760 keV, obtidos no Implantador de Íons do Instituto de Física da UFRGS, em Porto Alegre, ou com 2 MeV, obtidos no Acelerador Van De Graaff do Departamento de Física da PUC, no Rio de Janeiro. Nessas energias, as partículas  $\alpha$  são espalhadas elasticamente no campo coulombiano dos núcleos das amostras e vão chegar no detector com energias distintas, dependendo da massa do átomo pelo qual foi espalhada e da profundidade em que esse átomo se encontra. Esse último aspecto deve-se ao fato que a medida em que a partícula  $\alpha$  atravessa a amostra ela perde energia cinética por interação com os elétrons do meio, antes e depois de ser espalhada no campo coulombiano de um núcleo. A energia cinética perdida é proporcional ao comprimento total da trajetória percorrida pela partícula  $\alpha$  no material. A integração da área sob o sinal correspondente à cada elemento no espectro RBS nos fornece a quantidade por unidade de área de átomos desse elemento na amostra ( vide ref.2 ). Assim, a partir do espectro RBS de um filme nós podemos determinar a sua estequiometria e espessura, desde que sua densidade seja conhecida. No nosso caso, utilizamos o programa RUMP ( ref.3 ) para fazer as simulações dos espectros RBS, pois esse programa incorpora todos os aspectos físicos relevantes do RBS e permite obter as informações desejadas. Como exemplo de espectros RBS obtidos, temos na fig.2a um espectro de um filme de nitreto de silício de 185 nm e razão estequiométrica N/Si=1.7 depositado sobre poliimida, um substrato composto somente por elementos leves:  $(C_{23}H_{10}O_5N_2)_n$ . Usando um substrato leve, pode-se ver que a definição do sinal do nitrogênio é bastante boa. Na fig.2b está um espectro de um filme de nitreto de alumínio de 230 nm e razão estequiométrica N/Al=0.9 depositado sobre silício. A linha contínua nessa última figura representa a simulação que foi feita com o programa RUMP. O pico que aparece na interface nitreto de alumínio/silício corresponde à sobreposição dos sinais do alumínio ( com massa atômica 27 ) e do silício ( com massa atômica 28 ) nessa interface.



**Figura 2** Espectros RBS obtidos com (a) partículas  $\alpha$  incidentes de 760 keV espalhadas por um filme de nitreto de silício depositado sobre poliimida (●) ou espalhado pela poliimida sem filme depositado na sua superfície (○). O espectro de poliimida (○) está deslocado para energias ( ou canais ) mais baixas(os) a fim de superpô-lo ao sinal devido à poliimida substrato; (b) partículas  $\alpha$  incidentes de 2 MeV espalhadas por um filme de nitreto de alumínio depositado sobre uma lâmina de Si. A linha contínua corresponde a curva de simulação obtida utilizando o programa RUMP. O feixe incide perpendicularmente à superfície das amostras e o ângulo de detecção é de  $165^\circ$  com a direção do feixe. As setas indicam a energia ou canal na superfície mais externa dos sinais dos elementos indicados.

Espectros RBS de filmes de nitretos duplos de titânio e alumínio de diferentes estequiometrias depositados sobre poliimida podem ser vistos na fig.3. Nesses filmes, obtidos sob diferentes condições de deposição, observa-se também uma grande variação na razão Al/Ti na medida em que a potência rf aplicada ao alvo de alumínio é variada ( vide interpretação do fenômeno na seção 2 do capítulo 3 ).

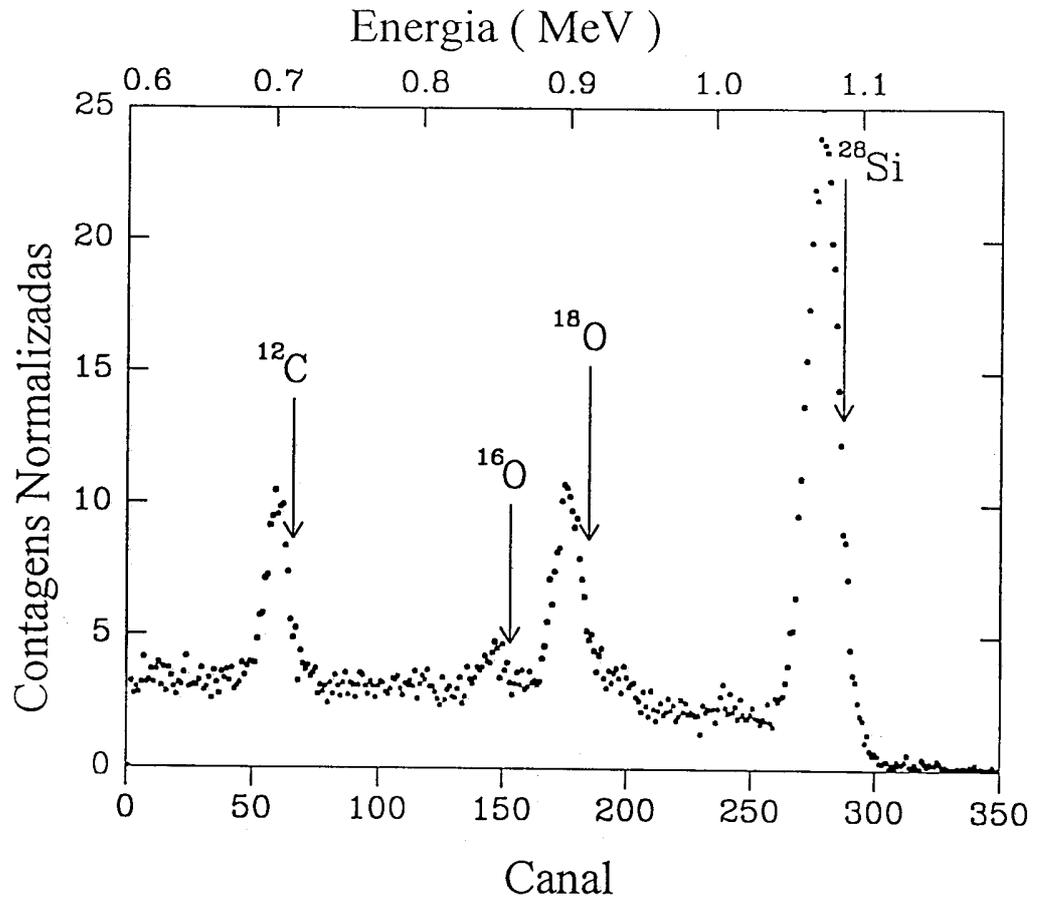


**Figura 3** Espectros RBS obtidos com partículas  $\alpha$  de 760 keV incidentes em filmes de nitrato duplo de titânio e alumínio depositados sobre filmes de poliimida de 25  $\mu\text{m}$  sob diferentes potências rf aplicada ao alvo de Al: 50, 100, 150, 200, 250 e 300 W. Todos os filmes foram depositados sob  $P_{Ar}=3 \times 10^{-1}$  Pa,  $P_N=2 \times 10^{-2}$  Pa e potência dc aplicada ao alvo de Ti= 220 W, tendo espessuras em torno de 40 nm. O feixe incide perpendicularmente à superfície das amostras e o ângulo de detecção é de 165° com a direção do feixe. As setas indicam os sinais do titânio, do alumínio e do nitrogênio nos filmes.

Como pôde ser visto na figura 2b acima, quando lâminas de silício são utilizadas como substrato e elementos mais leves que o silício estão presentes em pequenas quantidades no filme analisado, a definição de seus sinais fica dificultada, e, portanto, também o fica a determinação da quantidade desses elementos na amostra. Isso ocorre porque a contribuição para o espectro devida aos espalhamentos no material pesado do substrato é muito maior que a contribuição devida aos elementos leves na sua superfície. Outro fator que pode dificultar essa determinação é que a seção de choque para os espalhamentos elásticos cresce proporcionalmente ao inverso do quadrado da energia das partículas  $\alpha$  incidentes, não havendo, portanto, um platô a baixas energias sobre o qual destacar-se-iam os picos dos elementos leves (vide curvatura do sinal do Si provindo do substrato a baixas energias na fig.2b) e que permitiria uma subtração do fundo (sinal do Si do substrato) facilitada, permitindo uma determinação mais precisa da área sob os picos

dos elementos leves. Para superar esses inconvenientes nós utilizamos a técnica de canalização (vide ref.4). Se o substrato for um monocristal e o filme sobre ele (normalmente policristalino ou amorfo) for fino o suficiente, é possível, por rotações da amostra com relação ao feixe incidente, fazer com que grande parte das partículas incidentes penetrem muito mais profundamente no material do que no caso do parágrafo anterior (posição aleatória do substrato), percorrendo os "canais" (paralelos aos eixos cristalográficos) do monocristal sem serem retroespalhados pelo campo coulombiano dos núcleos do cristal, não contribuindo para o espectro das partículas retroespalhadas. Dessa forma, o número de contagens correspondente ao substrato de Si decresce no espectro RBS e pode-se determinar com maior exatidão as quantidades de elementos leves no filme. Outra técnica que utilizamos em conjunto com a canalização foi a detecção das partículas  $\alpha$  espalhadas em ângulos rasantes ( $\sim 90^\circ$  com a direção de incidência do feixe). Dessa forma, a distância percorrida pelas partículas  $\alpha$  espalhadas no filme policristalino ou amorfo em seu caminho de saída é mais de 5 vezes maior que a de uma partícula detectada a  $180^\circ$ . Isso faz com que a escala em profundidade se alongue, distribuindo o número total de eventos de espalhamento detectados a partir de uma dada espessura num intervalo de energia maior e, assim, diminuindo ainda mais o número de contagens por canal (ou energia) devidos ao volume (*bulk*) do cristal. Feldman *et al.* [5-7] estudaram em detalhes esta técnica de canalização com detecção a ângulo rasante aplicada a determinação das quantidades de oxigênio e silício no óxido nativo e em filmes finos de óxido de silício crescidos termicamente sobre Si monocristalino. Na fig.4 está um espectro RBS de um filme de óxido de silício crescido termicamente em  $^{18}\text{O}_2$  e depois em  $^{16}\text{O}_2$  obtido com uma canalização de 96 % das partículas  $\alpha$  incidentes e detecção a  $95^\circ$ . Esse tipo de análise foi feita com o acelerador Van De Graaff do *Groupe de Physique des Solides da Université de Paris VII et VI* em Paris. Na figura pode-se ver distintamente os picos do  $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$ , evidenciando que mesmo a determinação da quantidade de dois isótopos é possível com essa técnica. A estequiometria dos filmes de nitreto e oxinitreto de silício crescidos termicamente também foi determinada dessa forma, uma vez que os sinais do  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{15}\text{N}$  e  $^{14}\text{N}$  ficam bem separados para filmes com as espessuras analisadas.

Fig. 4. Espectro RBS de um filme de óxido de silício crescido termicamente em  $^{18}\text{O}_2$  e depois em  $^{16}\text{O}_2$ . A quantidade de átomos de  $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$  no filme de óxido é  $2,39 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , respectivamente, e a de Si, depois de subtraídas as contribuições de 7 canais não-registrados e o pico da superfície (5-7) é de  $1,30 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . O carbono detectado no filme encontra-se na sua superfície externa e provém da contaminação da amostra durante a análise por RBS e por ser liberado durante a et. As setas indicam a energia do canal na superfície para os sinais dos átomos dos elementos indicados.

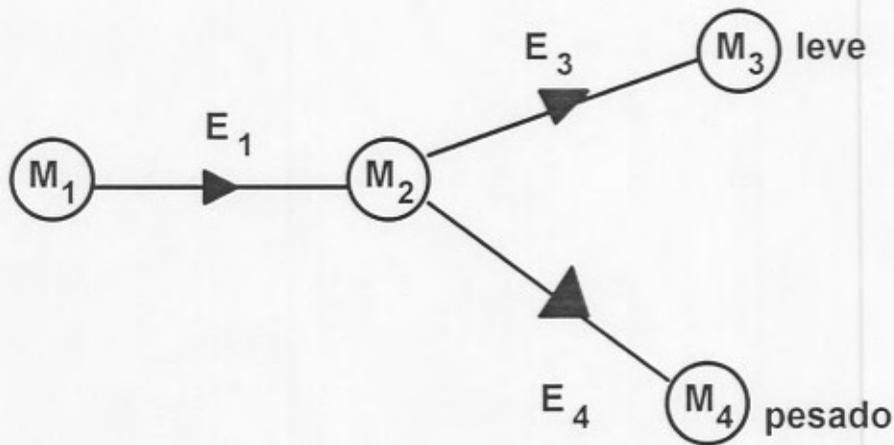


**Figura 4** Espectro RBS de um filme de óxido de silício de 6 nm , depositado sobre Si (100) obtido com canalização no eixo  $\langle 100 \rangle$  de 96 % das partículas  $\alpha$  ( incidência normal à superfície da amostra ) e ângulo de detecção de  $95^\circ$  com a direção de incidência do feixe. As partículas  $\alpha$  incidentes são de 1,5 MeV. O filme de óxido foi obtido pelo crescimento térmico primeiramente em  $^{18}\text{O}_2$  a  $1050^\circ\text{C}$  durante 60 s a uma  $P_{\text{O}}=0,85$  Pa e, em seguida, em  $^{16}\text{O}_2$  a  $800^\circ\text{C}$  durante 20 min a uma  $P_{\text{O}}=0,3$  Pa. A estequiometria calculada para o óxido é  $\text{SiO}_2$ . A quantidade de átomos de  $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$  no filme de óxido é  $2,59 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , enquanto que a de Si, depois de subtraídas as contribuições de 2 camadas não-registradas e o pico de superfície [5-7] é  $1,30 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . O carbono detectado no filme encontra-se na sua superfície externa e provém da contaminação da amostra durante a análise por RBS e por ter ficado exposta ao ar. As setas indicam a energia ou canal na superfície mais externa dos sinais dos elementos indicados.

## 2 Análise por Reações Nucleares

Existem duas grandezas fundamentais relativas às reações nucleares : a energia da reação  $Q$  e a energia limite da reação  $E_T$  (*threshold energy*). A energia da reação  $Q$  faz um balanço entre as energias cinéticas dos reagentes e produtos :

### Reação $A_2(A_1,A_3)A_4$



$$Q = (M_1 + M_2 - M_3 - M_4) c^2$$

Figura 5 Esquema de uma reação nuclear entre o projétil  $A_1$ , com massa de repouso  $M_1$  e energia cinética  $E_1$ , e o alvo  $A_2$ , com massa  $M_2$ , resultando nos produtos  $A_3$  e  $A_4$  com massas e energias cinéticas  $M_3$ ,  $M_4$ ,  $E_3$ , e  $E_4$ , respectivamente. "c" é a velocidade da luz no vácuo.

Se energia for liberada quando ocorrer a reação ( processo exoenergético )  $Q$  será positivo. Por exemplo,  ${}^2\text{H}({}^3\text{He},\text{p}){}^4\text{He}$  ( vide subseção 2.6 ) tem um  $Q = + 18,352$  MeV. Se for necessária uma quantidade adicional de energia (  $|Q|$  ) para que se dê a transformação dos reagentes nos produtos, então  $Q$  será negativo ( processo endoenergético ). Por exemplo,  ${}^{16}\text{O}(\text{p},\alpha){}^{13}\text{N}$  [8]. No caso de os reagentes e os produtos serem os mesmos e não estarem em estados excitados, o balanço de massas anula  $Q$ . Por exemplo,  ${}^{14}\text{N}(\alpha,\alpha){}^{14}\text{N}$  ( vide subseção 2.3 ).

Para que haja conservação de energia, a soma das energias cinéticas dos produtos deve ser igual a soma da energia cinética da partícula incidente com o  $Q$  da reação. Se  $Q$  for positivo, existirá um rendimento finito mesmo a energias de bombardeamento muito baixas, embora o rendimento possa ser fortemente inibido pela repulsão coulombiana. Vê-se também que no caso dessas reações exoenergéticas a energia cinética dos produtos será maior que a do projétil. Por exemplo, para a reação  ${}^2\text{H}({}^3\text{He},\text{p}){}^4\text{He}$  se a energia de incidência do  ${}^3\text{He}$  for 0,7 MeV, a energia do próton emitido será 13,0 MeV. Vale notar que a energia cinética das partículas emitidas depende do ângulo de espalhamento.

No caso em que  $Q < 0$ , para todas as reações existe uma energia bombardeante mínima ( $E_T$ ), abaixo da qual nenhum rendimento é possível. Essa energia de limiar é a energia cinética mínima que a partícula bombardeante deve ter, no referencial do centro de massa, para que ocorra a reação, e está relacionada com o valor de  $Q$  da seguinte forma:

$$E_T = E_1 + Q = E_3 + E_4$$

Assim, para a reação  ${}^{12}\text{C}(\text{d},\text{n}){}^{13}\text{N}$ , que tem  $Q_0 = -0,28$  MeV ( $Q_0$  é a energia da reação em que todas as partículas estão em seus estados fundamentais), a energia de limiar no caso de bombardeamento com dêuterons é de 0,33 MeV, enquanto que se o projétil for o carbono, ela será de 1,96 MeV.

O fato de para a reação  ${}^2\text{H}({}^3\text{He},\text{p}){}^4\text{He}$  o  $Q$  ser positivo e de a seção de choque diferencial ( $d\sigma/d\Omega$ ) ser elevada (em torno de 61 mbarn/sr nas condições em que trabalhamos) faz com que mesmo a baixas correntes e baixas energias de incidência, o número de contagens no detector seja elevado. Essas propriedades, comuns às reações nucleares, permitem que sejam feitos vários tipos de análise em amostras que contenham o núcleo alvo usando aceleradores pequenos para os projéteis e diminuindo o aquecimento local da amostra (se comparado a outras técnicas, como o RBS, etc.).

Com feixes de baixa energia ( $E_p \leq 400$  keV,  $E_d \leq 2$  MeV e  $E_\alpha \leq 4,5$  MeV) as reações nucleares ocorrem apenas com os elementos leves ( $Z \leq 14$ ) presentes nas amostras. Entretanto, como para cada partícula incidente e cada elemento-alvo o  $Q$  da reação é diferente e como a dependência da seção de choque com a energia do feixe incidente é única (para um dado ângulo de detecção numa determinada reação), normalmente é possível determinar a quantidade de um determinado elemento no material sem que a presença de outros núcleos leves, mesmo os seus isótopos, interfiram na análise. Como exemplo citamos a reação  $(\text{p},\alpha)$ , que para o  ${}^{18}\text{O}$  tem um  $Q = 3,980$  MeV (vide subseção 2.2) e para o  ${}^{16}\text{O}$  tem um  $Q$  negativo [8].

Na fig.6 temos a curva da seção de choque da reação  $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}^*$ , i.e., reação entre os dêuterons incidentes e os  $^{16}\text{O}$  da amostra resultando na formação do núcleo  $^{17}\text{O}$  no seu primeiro estado excitado (\*) e emissão de prótons que são detectados a  $165^\circ$  (ângulo entre a direção de incidência do feixe e a posição do detector).

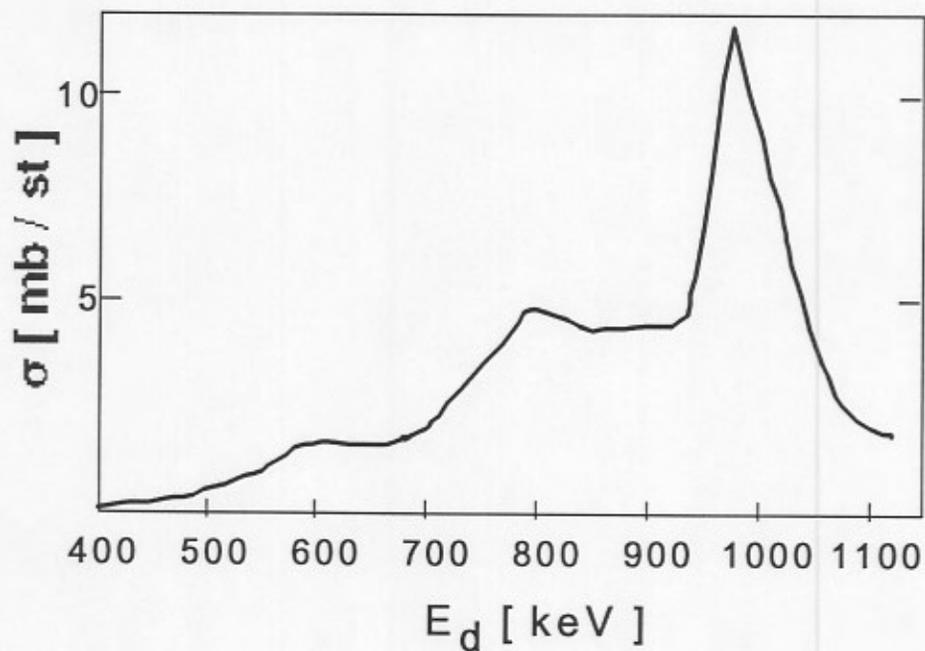
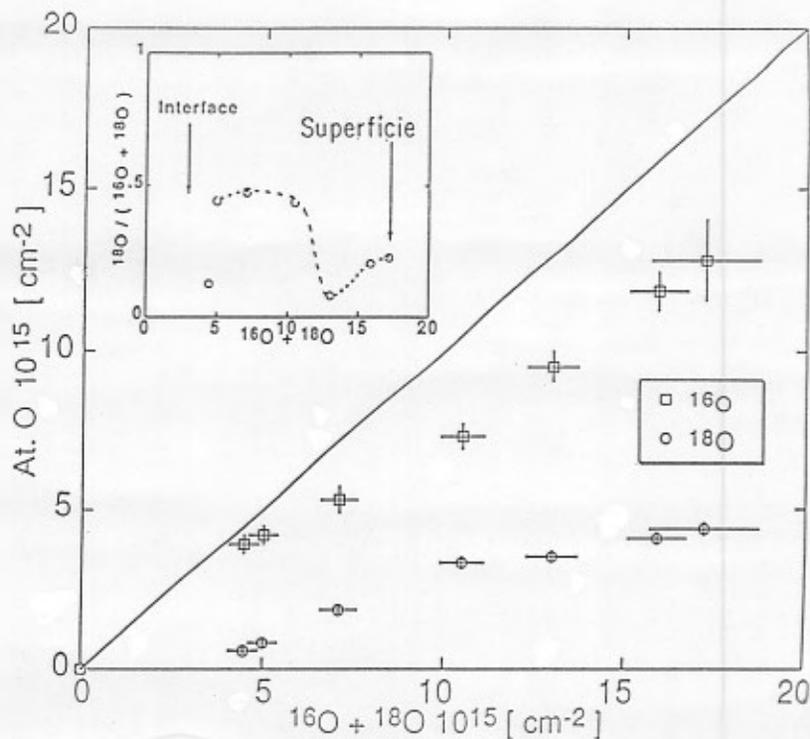


Figura 6 Curva da seção de choque diferencial em função da energia de incidência dos dêuterons da reação  $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}^*$ . O ângulo entre a direção de incidência do feixe e a posição do detector é de  $165^\circ$  ( Obtida a partir da ref.9 ).

Há dois tipos de regiões que são de interesse nas curvas de seção de choque : os platôs e as ressonâncias estreitas. As primeiras o são por permitirem a determinação da quantidade total do núcleo no filme fino analisado, uma vez que a seção de choque é praticamente a mesma para todas as regiões de profundidade do filme fino onde ocorre a reação nuclear e se consegue detectar o(s) seu(s) produto(s) ( vide ref.9 ). Quanto às ressonâncias, elas permitem a determinação da quantidade do núcleo numa fina "fatia" da espessura total da amostra, pois a energias um pouco maiores e menores que a energia da ressonância (  $E_R$  ), a seção de choque decresce muito rapidamente. Assim, se o feixe incidente tiver a energia correspondente a  $E_R$ , pode-se determinar a quantidade do núcleo na camada mais externa da amostra ( a espessura da camada depende , entre outros fatores, da largura da ressonância ) e, se a energia do feixe incidente for aumentada ligeiramente, a região analisada passa a ser uma região um pouco mais profunda. Dessa forma, aumentando passo a passo a energia do feixe pode-se determinar ( vide seção 2.2 e ref.9 ) o perfil de concentração do núcleo versus profundidade na amostra. Uma outra maneira de se obter o perfil em profundidade de um determinado elemento no filme é associando à determinação da quantidade total do núcleo, através das reações com platô na curva da seção de choque, uma dissolução química passo a passo do filme. O método consiste em medir as quantidades totais dos elementos leves no filme (  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  no caso de filmes de óxido de silício,  $^{14}\text{N}$  e  $^{16}\text{O}$  no caso de filmes de oxinitreto de silício,... ), mergulhá-los por alguns segundos numa solução que dissolva uma pequena camada do filme ( solução tampão de HF, nos casos do óxido, nitreto e oxinitreto de silício ), voltar a medir as quantidades totais remanescentes no filme e assim por diante, até a sua remoção completa. Na prática, o que se faz é dividir a lâmina do filme que se deseja analisar em várias pequenas partes, mergulhar cada uma delas durante tempos diferentes na solução ácida, deixando uma sem ser dissolvida, e analisar todas elas com as reações nucleares. A seguir, faz-se um gráfico da quantidade do elemento do qual se quer o perfil (  $^{18}\text{O}$  no caso do óxido de silício, por exemplo ) em função da espessura do filme antes e após cada ataque químico. A espessura dos filmes de óxido é obtida da quantidade total de  $^{16}\text{O}$  mais  $^{18}\text{O}$  determinados por NRA, a espessura dos filmes de oxinitreto de silício, da quantidade total de  $^{14}\text{N}$  mais  $^{16}\text{O}$ , e assim por diante ( vide fig.7 ). A declividade dos segmentos de retas que unem cada dois pontos representa a fração atômica do elemento presente numa determinada profundidade do filme. No canto da fig.7 está mostrado o perfil em profundidade do  $^{18}\text{O}$  obtido dessa forma para um filme de óxido de silício em que se tem misturas de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  e  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$  ao longo da profundidade.



**Figura 7** Resultados da dissolução química associada com NRA numa amostra que foi limpa em HF, enxaguada em etanol e oxidada a 1050°C sob uma pressão  $P_{O_2} = 8,4 \times 10^3$  Pa primeiro em  $^{16}O_2$  durante 10 s e depois em  $^{18}O_2$  durante 20 s. A pequena figura no canto da figura maior corresponde ao perfil de  $^{18}O$  em profundidade calculado.

Nas nossas análises trabalhamos tanto com regiões de platô quanto com ressonâncias nas curvas de seção de choque e obtivemos perfis em profundidade dos elementos pelos dois métodos citados. A seguir, abordaremos em maior detalhe as reações por nós utilizadas.

## 2.1 Dosagem do $^{16}O$

Na determinação da quantidade total de  $^{16}O$  dos filmes foi utilizada a reação  $^{16}O(d,p_0)^{17}O$ . Apesar da seção de choque para a reação  $^{16}O(d,p_1)^{17}O^*$  ser maior, para uma dada energia e ângulo de detecção (vide fig.8), o sinal dos prótons detectados dessa reação ( $^{16}Op_1$  na fig.9) fica numa energia muito próxima dos provenientes das reações  $^{28}Si(d,p)^{29}Si$  e  $^{29}Si(d,\alpha)^{27}Al$ , as quais originam 15 grupos de prótons e 5 grupos de partículas  $\alpha$ , respectivamente [10]. Como os filmes de óxido e oxinitreto de silício deste trabalho são muito finos ( $\leq 20$  nm), o sinal do Si (proveniente do filme e, principalmente, do substrato) por vezes interfere com o sinal  $p_1$  do  $^{16}O$ , impedindo uma determinação

precisa da área sob  $^{16}\text{O}p_1$ , a partir da qual, por comparação com uma amostra padrão, se calcularia o número de átomos de  $^{16}\text{O}$  presentes na amostra. Devido a este fato, então, opta-se por integrar a área sob o sinal proveniente da detecção de prótons  $p_0$  da reação  $^{16}\text{O}(d,p_0)^{17}\text{O}$  e a partir dela calcular a quantidade de  $^{16}\text{O}$  no filme. O fato da seção de choque para essa reação ser relativamente pequena nessa região de energias fez com que se procurasse com mais cuidado qual seria o ângulo de detecção mais favorável, ou seja, a que ângulo ter-se-ia uma seção de choque maior, e portanto uma maior taxa de contagens. A conclusão foi que se deveria fazer as análises com o detector a  $90^\circ$ . Essa geometria está representada na fig. 1, onde a amostra é inclinada de  $45^\circ$  com relação ao feixe e o detector A fica a  $90^\circ$  com relação à direção de incidência. Foi visto também que a seção de choque da reação com o Si diminui à medida que a energia dos dêuterons diminui [1] sem que, no entanto, a seção de choque da reação com o oxigênio seja alterada. Esse fato nos levou a trabalhar a 810 keV ao invés de a 830 keV. Além dessas reações citadas, a reação  $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$  também contribui com um sinal para o espectro das partículas detectadas. Porém, esse sinal fica a energias mais altas ( tem Q da reação maior ), não interferindo com aqueles dos componentes do óxido. O carbono detectado provém da contaminação da superfície externa das amostras principalmente durante o período de análise, devido à pressão dentro da câmara de análise não ser baixa o suficiente (  $P \sim 10^{-4}$  Pa ) para evitá-lo.

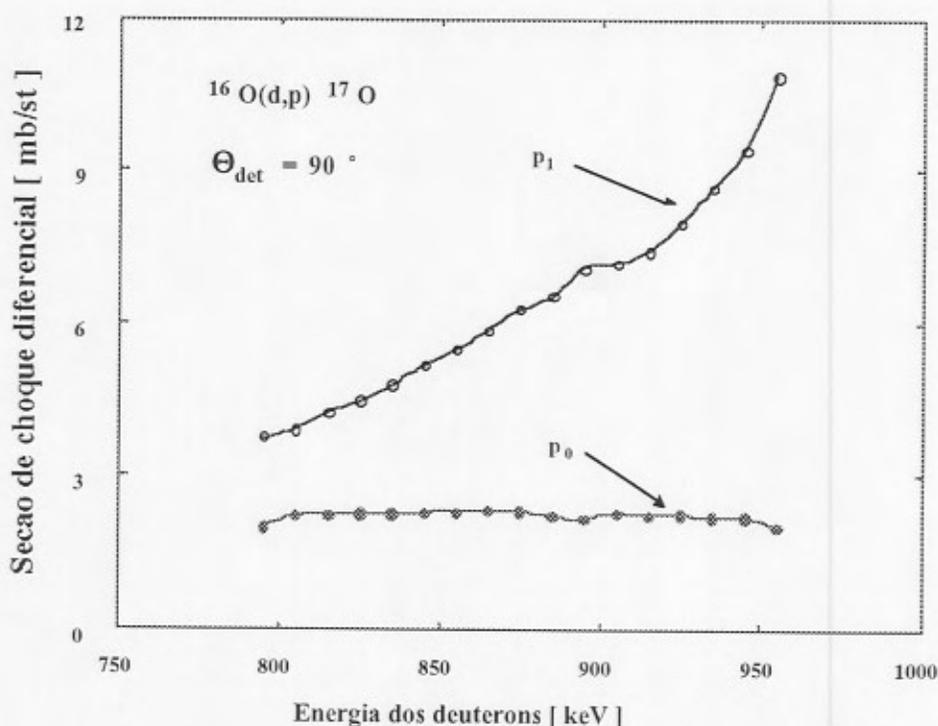
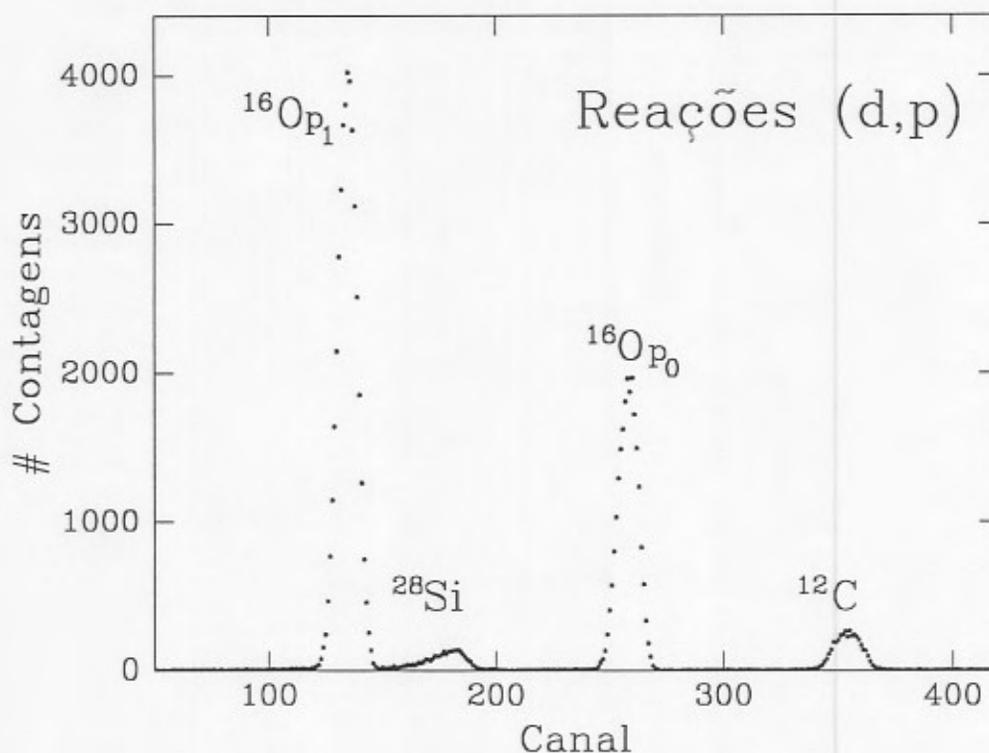


Figura 8 Seções de choque diferenciais das reações  $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}^*$  e  $^{16}\text{O}(d,p_0)^{17}\text{O}$  medidas a um ângulo de detecção de  $90^\circ$  ( Obtida a partir da ref.1 ).



**Figura 9** Espectro dos prótons detectados devido à incidência de dêuterons de 810 keV sobre um filme fino padrão de  $\text{SiO}_2$  com  $5,71 \times 10^{17}$  át. $^{16}\text{O}/\text{cm}^2$ . O ângulo entre o feixe incidente e o detector é de  $90^\circ$ , enquanto que a folha de mylar ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ )<sub>n</sub> em frente ao detector tem 13  $\mu\text{m}$  de espessura, suficiente para parar prótons com energia menor que 0,84 MeV e partículas  $\alpha$  com energia menor que 3,2 MeV. As energias dos prótons emitidos da reação com o  $^{16}\text{O}$  são  $p_0 = 2,47$  MeV e  $p_1 = 1,66$  MeV e o da reação com o  $^{12}\text{C}$  é  $p_0 = 3,15$  MeV, antes de passarem pelo absorvedor.

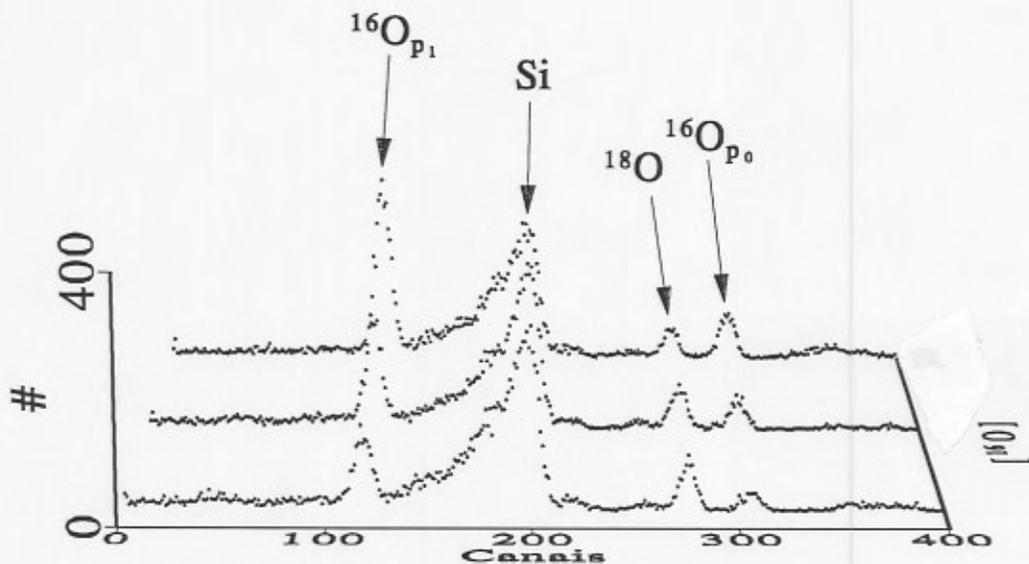
Além disso, no caso de se ter  $^{18}\text{O}$  presente no filme, paralelamente às reações (d,p) citadas, também ocorre a reação  $^{18}\text{O}(d,\alpha_0)^{16}\text{N}$ . As partículas  $\alpha$  emitidas tem uma energia, após passarem pelo absorvedor de mylar de 12  $\mu\text{m}$  colocado em frente ao detector, que coincide com a do sinal  $p_1$  da reação  $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}^*$ . Apesar disso, um absorvedor precisa ser colocado defrente ao detector durante as análises a fim de que sejam paradas as partículas incidentes (dêuterons, no caso) que são retroespalhadas elasticamente pelos núcleos da amostra e que chegariam no detector juntamente com os produtos emitidos da reação (prótons, no caso), interferindo no espectro obtido.

Os dêuterons nessa energia de incidência também induzem à reação  $^{18}\text{O}(d,p)^{19}\text{O}$ , cujo próton emitido no caso da formação do núcleo  $^{19}\text{O}$  no seu estado fundamental tem energia um pouco menor que o proveniente da reação  $^{16}\text{O}(d,p_0)^{17}\text{O}$  (vide fig.10). A fim de evitar a sobreposição desses dois picos, optou-se por colocar um mylar de 13  $\mu\text{m}$  em frente ao detector, já que as flutuações na perda de energia (*straggling*) causadas pela

passagem das partículas através de um polímero mais espesso alargariam ainda mais os picos do espectro.

Em resumo, devido a todos esses fatores, optou-se por trabalhar com um feixe de dêuterons de 810 keV, detecção a 90° e filme de mylar de 13 μm em frente ao detector, o que nos permitiu ter uma sensibilidade de  $10^{14}$  át.cm<sup>-2</sup>, quando o sinal  $^{16}\text{O}_{p_0}$  é considerado.

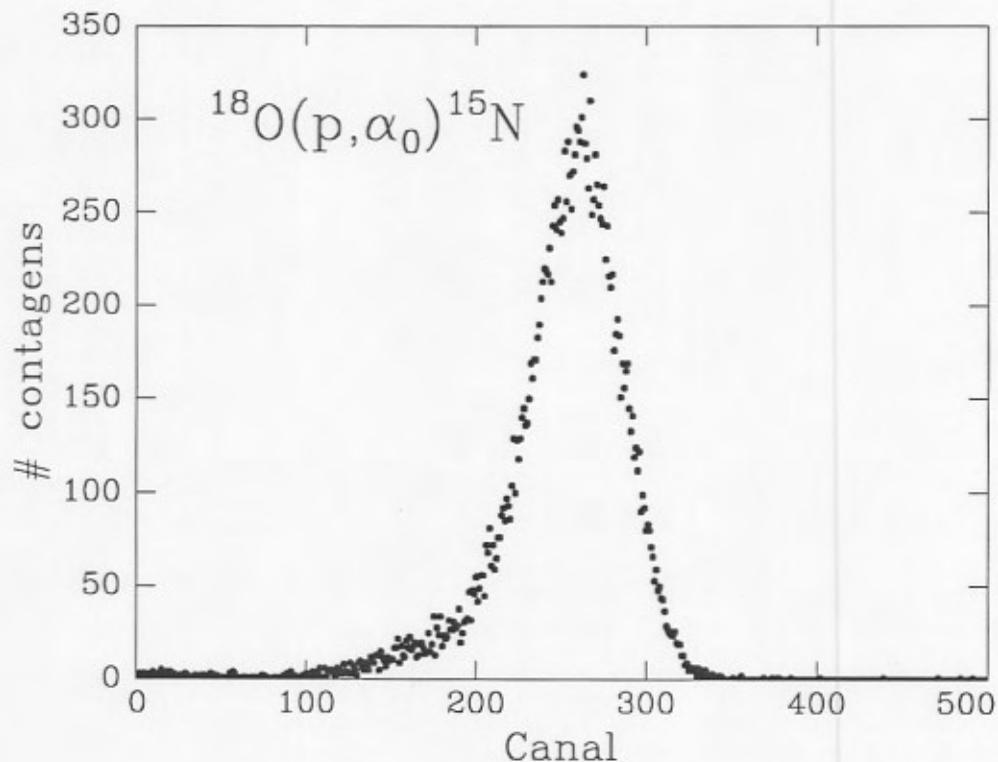
Na fig.10 temos os espectros de filmes de óxido de silício crescidos seqüencialmente em  $^{18}\text{O}_2$  e  $^{16}\text{O}_2$  em diferentes condições tais que a razão  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  na amostra varie, como se pode comprovar pelas diferentes razões entre as áreas dos picos  $p_0$  das reações no  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$ .



**Figura 10** Espectros dos prótons detectados devido à incidência de dêuterons de 810 keV sobre filmes finos de  $\text{SiO}_2$  crescidos termicamente em  $P_{^{18}\text{O}_2} = 0,85$  Pa,  $T = 1050^\circ\text{C}$ ,  $t = 60$  s e após em  $P_{^{16}\text{O}_2} = 0,2$  Pa,  $T = 800^\circ\text{C}$  durante 60, 40 e 20 minutos, respectivamente. Os espectros foram obtidos com a mesma dose (  $50 \mu\text{C}$  ) de dêuterons incidentes. As quantidades de  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  nos filmes são, respectivamente,  $11 \times 10^{15}$  e  $15 \times 10^{15}$  át.O/cm<sup>2</sup>,  $7 \times 10^{15}$  e  $16 \times 10^{15}$  át.O/cm<sup>2</sup> e  $4 \times 10^{15}$  e  $18 \times 10^{15}$  át.O/cm<sup>2</sup>. O ângulo entre o feixe incidente e o detector é de 90° e a espessura do absorvedor de mylar é de 13 μm. A energia dos prótons emitidos pela reação com  $^{18}\text{O}$  é  $p_0 = 2,41$  MeV e os da reação com o  $^{16}\text{O}$  têm energias  $p_0 = 2,47$  MeV e  $p_1 = 1,66$  MeV, antes de passarem pelo absorvedor.

## 2.2 Dosagem e perfil em profundidade do $^{18}\text{O}$

O caso da determinação da quantidade total de  $^{18}\text{O}$  nos filmes finos é bem mais simples que o anterior. A reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha_0)^{15}\text{N}$  induzida por prótons de 730 keV tem a vantagem de ser a única existente, no caso dos elementos presentes em nossos filmes, e ter uma seção de choque bastante elevada no ângulo de detecção de  $150^\circ$ . Na fig.11 vemos o pico das partículas  $\alpha$  detectadas, a partir do qual se calcula a quantidade de  $^{18}\text{O}$  nos filmes pela sua integração e comparação com a medida de um padrão ( $\text{Ta}_2^{18}\text{O}_5$ , no nosso caso). Para se ter uma idéia da espessura dos filmes analisados, supõe-se uma densidade de  $2,21 \text{ g/cm}^3$  para o óxido de silício formado. Assim, pode-se transformar a quantidade de oxigênio ( $^{18}\text{O}$  ou  $^{16}\text{O}$ ) medida por unidade de área em espessura equivalente da camada de óxido:  $10^{15} \text{ at./cm}^2 \Leftrightarrow 0,226 \text{ nm}$  do óxido. A sensibilidade nesse caso é de  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .

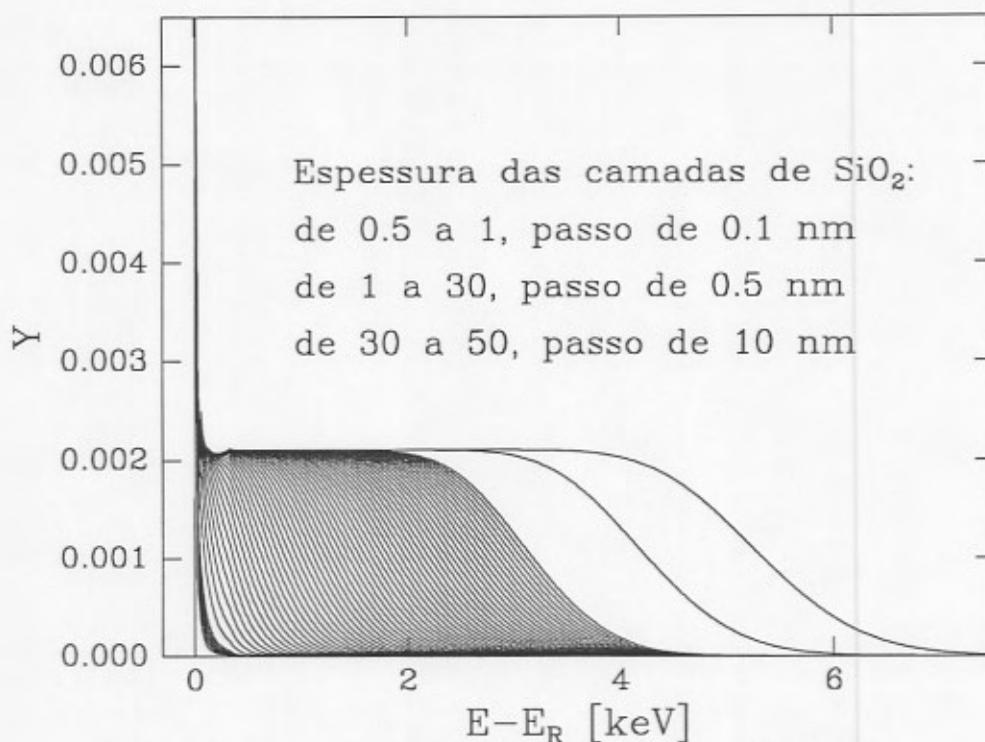


**Figura 11** Espectro das partículas  $\alpha$  detectadas da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha_0)^{15}\text{N}$  devido à incidência de prótons de 730 keV sobre um filme fino padrão de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . A quantidade de átomos de  $^{18}\text{O}$  no filme é de  $2,55 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . O ângulo entre o feixe incidente e o detector é de  $150^\circ$ , a espessura do absorvedor de mylar é de  $13 \mu\text{m}$  e a energia das partículas  $\alpha$  emitidas é de 3,4 MeV, antes de passarem pelo absorvedor.

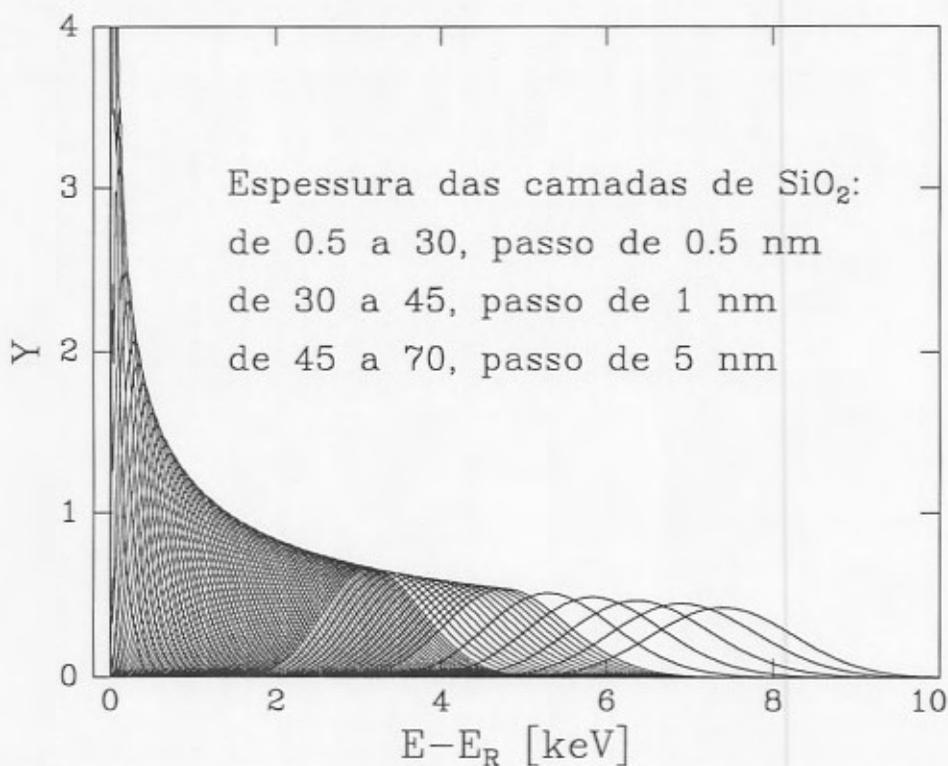
No caso da determinação do perfil da concentração de  $^{18}\text{O}$  em função da profundidade, nós utilizamos a ressonância a 151 keV da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  ( vide refs.11 e 12 ). Apesar de sua seção de choque nessa energia não ser muito elevada ( $\sim 10^2$   $\mu\text{b}/\text{sr}$  ) seu emprego é muito vantajoso pois é a primeira ressonância ( de energia mais baixa ), estando livre de contagens de fundo ( *background* ). Além disso, está isolada ( a próxima  $E_R = 216$  keV ) permitindo análises em profundidades de até 600 nm de  $\text{SiO}_2$  , por exemplo. Análises feitas com essa ressonância têm grande resolução em profundidade , já que a perda de energia por unidade de comprimento (  $dE/dx$  ) para prótons é grande a essas baixas energias de incidência dos íons e a largura em energia da ressonância é da ordem de 100 eV [12], ou seja, é extremamente estreita. Finalmente, a ressonância tem distribuição angular isotrópica, *i.e.* , sua seção de choque não varia com o ângulo de detecção, permitindo que se aumente o ângulo sólido do(s) detector(es) e, assim, a taxa de contagens. Essas análises foram feitas com o Implantador de Íons de 400 kV do *Institut für Kernphysik* da *Universität Münster* na Alemanha, que tem uma dispersão em energia do feixe de apenas 20 eV devido às melhorias a que o equipamento original foi submetido [13]. O implantador de íons de Porto Alegre, para comparação, tem, atualmente, uma dispersão em energia do feixe de aproximadamente 300 eV a 151 keV. Para se fazer a varredura em energia no implantador de Münster, a primeira etapa é ajustar a energia num valor próximo ao de interesse ( 150 keV, no caso ). A varredura ( de até 4 keV ) é então feita em passos de, normalmente, 40 eV, aplicando uma tensão de controle à entrada de controle externa da fonte de alta tensão [14]. Essa tensão de controle é produzida por um conversor digital analógico controlado por um computador. O valor real da alta tensão a cada passo de energia e o número de contagens vindo do detector são convertidos para sinais digitais e gravados. Quando uma varredura de energia é completada, todos os dados são escritos num arquivo no formato ASCII. Para melhorar a estatística, outras varreduras são feitas nas mesmas condições e adicionadas à primeira. O resultado final é uma curva do número de contagens em função da energia como a mostrada na fig.14 abaixo. As análises dos filmes foram feitas numa câmara de alto-vácuo (  $P \leq 10^{-6}$  Pa ), o que diminui consideravelmente a contaminação das amostras com carbono, que permite inclinar as amostras de até  $72^\circ$  com relação à direção de incidência do feixe, o que corresponde a um aumento aparente da espessura dos filmes finos de aproximadamente 3 vezes [ fator de magnificação geométrica =  $1/\cos\Psi$ , daí  $(\cos 72^\circ)^{-1} = 3,2$  ]. Com a inclinação das amostras se ganha considerável aumento na resolução em profundidade quando se determinam os perfis através das ressonâncias nucleares. Entretanto, em alguns casos tornam-se importantes os efeitos deletérios causados pelo deslocamento lateral aleatório induzido pelos processos de espalhamento múltiplo dos íons incidentes nos átomos do meio. Esses deslocamentos laterais levam a flutuações no comprimento das trajetórias percorridas pelos íons que param numa dada profundidade, piorando, dessa forma, a resolução em profundidade. Na ref.15

foram feitos cálculos para averiguar a extensão desses efeitos no caso de filmes mono e biatômicos analisados com essa ressonância estreita da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ . O resultado para filmes de  $\text{SiO}_2$  com espessuras menores que 15 nm é que, mesmo para ângulos de inclinação de  $75,5^\circ$ , que correspondem a um fator de magnificação 4, os efeitos de espalhamento múltiplo são pequenos. Assim, na geometria que nós utilizamos para analisar os filmes muito finos de óxido e oxinitreto de silício ( $72^\circ$  ao invés de  $75,5^\circ$ ), não precisamos considerar os efeitos do espalhamento múltiplo durante as simulações das curvas de excitação (vide abaixo) e só obtivemos efeitos benéficos da inclinação das amostras. A resolução em profundidade ao se inclinar os filmes finos de  $72^\circ$  por nós determinada num perfil de  $^{18}\text{O}$  em filmes de óxido de silício nessa geometria é da ordem de 0,8 nm.

A partir da curva de excitação obtida experimentalmente pode-se extrair o perfil de  $^{18}\text{O}$  no filme de óxido. Para tanto, é necessário simular essa curva de excitação experimental supondo que ela seja deconvoluível em várias componentes: as curvas de excitação teóricas (vide fig.12); as flutuações na perda de energia dos íons que penetram no material (*straggling*) (vide fig.13); a forma da ressonância, que no caso é considerada como sendo uma lorentziana com largura à meia altura (FWHM) de 100 eV; a forma da dispersão em energia do feixe de íons incidente, que no caso é considerada como sendo uma gaussiana com FWHM de 20 eV; e a dispersão em energia relacionada ao efeito Doppler devido à movimentação térmica na temperatura ambiente dos átomos de  $^{18}\text{O}$  do alvo, também considerada como sendo gaussiana com FWHM de 50 eV. As flutuações na perda de energia dos íons que penetram no material (*straggling*) são calculadas utilizando a teoria estocástica de perda de energia, a qual foi implementada no programa SPACES [16]. Esse programa nos permite calcular as curvas de excitação teóricas e as curvas de dispersão em energia em camadas de diferentes espessuras do material desejado. Como ilustração, mostramos para o  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  as curvas de excitação teóricas obtidas para camadas de óxido de diversas espessuras, na fig.12, e as curvas das flutuações na perda de energia (*straggling*) nesse material, na fig.13. A convolução de todas essas curvas acima mencionadas, às quais atribuímos pesos distintos de acordo com a concentração de  $^{18}\text{O}$  que se supõe existir em cada subcamada de  $\text{SiO}_2$ , é feita utilizando o programa GENPLOT [17]. Outra componente que tivemos que convoluir com as outras foi a curva das flutuações na perda de energia dos íons (*straggling*) na camada de hidrocarboneto, com aproximadamente 1,5 nm, presente na superfície externa da amostra como contaminante.

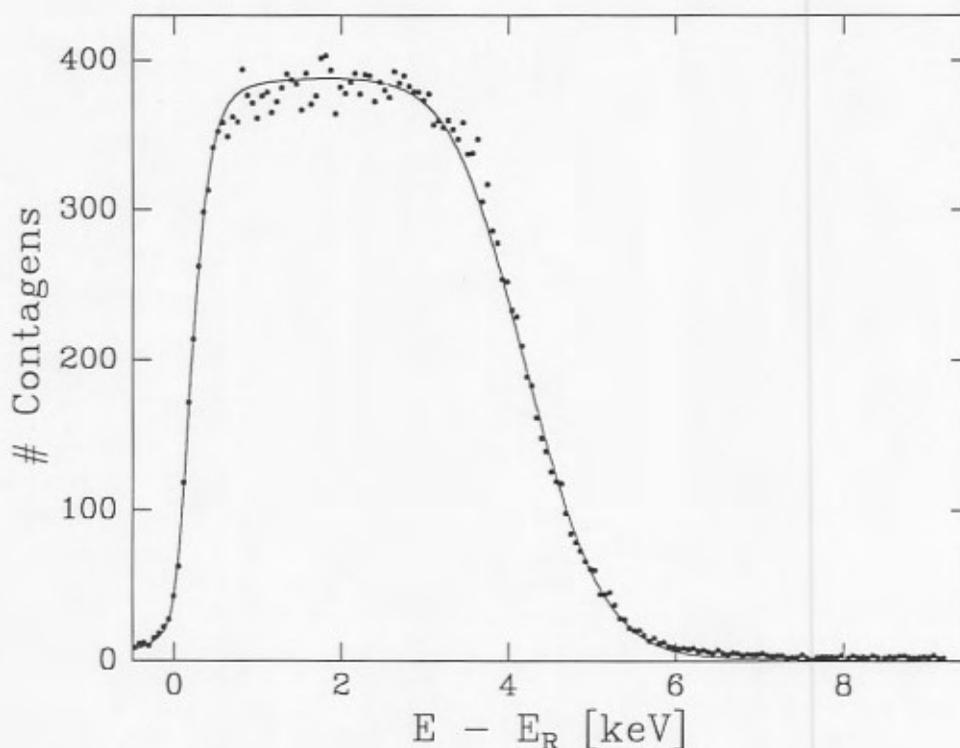


**Figura 12** Curvas de excitação teóricas calculadas com o programa SPACES para camadas de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  com perfil retangular de várias espessuras. A curva mais estreita corresponde a um filme de 0,5 nm e a mais larga, de 50 nm. Os passos de aumento das espessuras estão indicados na figura.

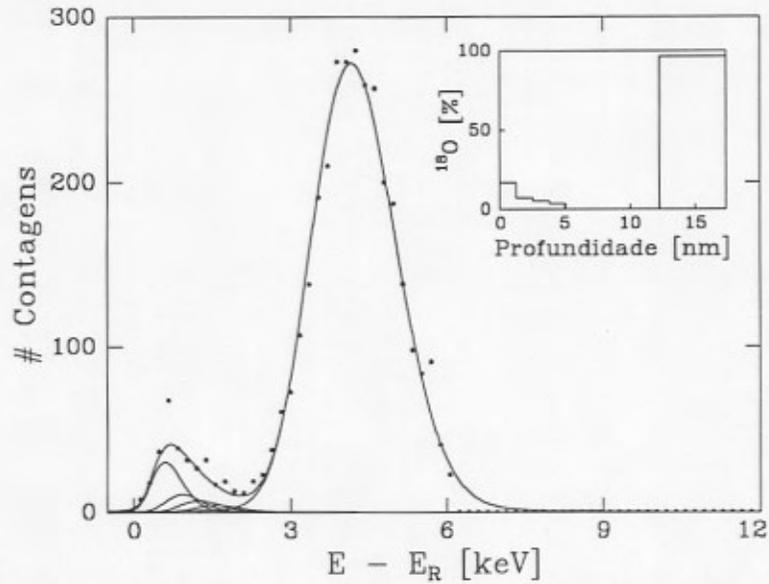


**Figura 13** Curvas das flutuações na perda de energia (*straggling*) calculadas com o programa SPACES para camadas de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  de várias espessuras. A curva mais estreita corresponde a um filme de 0,5 nm e a mais larga, de 70 nm. Os passos de aumento das espessuras estão indicados na figura.

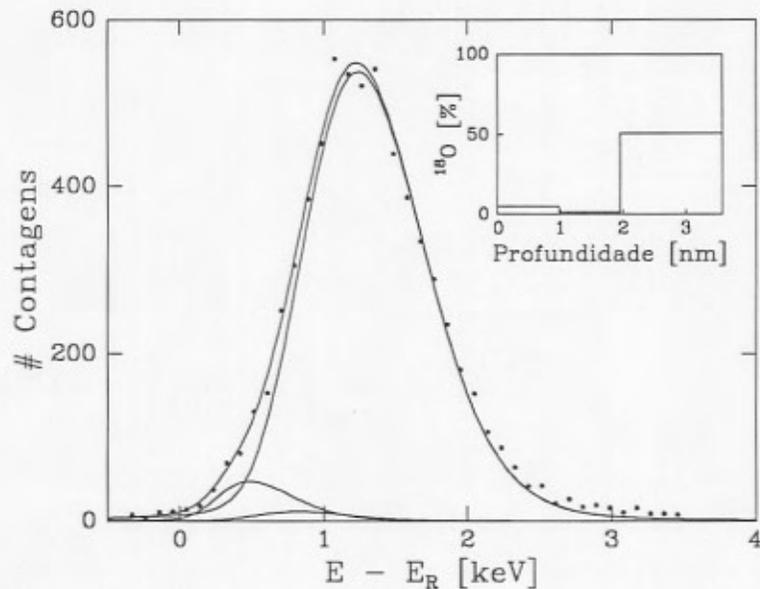
Como exemplos das curvas de excitação obtidas e das simulações que fizemos para filmes de óxido de silício de diferentes espessuras e com perfis de  $^{18}\text{O}$  distintos, temos as figs.14-16. Na fig.14 está a curva de excitação e a correspondente simulação obtidas para um filme de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  relativamente espesso crescido unicamente em  $^{18}\text{O}_2$  (96%). Se após uma primeira oxidação em  $^{16}\text{O}_2$  a amostra for oxidada também em  $^{18}\text{O}_2$  por tempos razoavelmente longos (vide legenda da fig.15), o  $^{18}\text{O}$  é encontrado na interface com a lâmina de Si e na superfície externa do filme, como se pode constatar na fig.15. A explicação para esse fenômeno será dada na subseção 1.3 do capítulo 4. Note-se nesta figura a ausência de  $^{18}\text{O}$  no meio do filme de  $\text{SiO}_2$ . Para filmes crescidos termicamente em  $^{16}\text{O}_2$  e depois em  $^{18}\text{O}_2$  por tempos ainda mais curtos, o perfil de  $^{18}\text{O}$  pode tomar várias outras formas (vide subseção 1.3 do capítulo 4). Na fig.16 mostramos a curva de excitação e o perfil de  $^{18}\text{O}$  correspondente a um filme de óxido de silício muito fino crescido termicamente em  $^{16}\text{O}_2$  e depois em  $^{18}\text{O}_2$  sobre uma lâmina de Si limpa com HF e enxaguada em etanol imediatamente antes da oxidação.



**Figura 14** Curva de excitação obtida a partir da integração da área sob o sinal das partículas  $\alpha$  detectadas da ressonância da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha_0)^{15}\text{N}$  a 151 keV a várias energias de incidência. A energia das partículas  $\alpha$  emitidas é de 3,1 MeV, antes do absorvedor de 1,2  $\mu\text{m}$  de níquel. A incidência do feixe é normal à superfície da amostra. O filme de óxido de silício foi crescido por oxidação térmica em  $^{18}\text{O}_2$  (96%) a 1000°C durante 5 horas sob  $P_{\text{O}} = 2$  Pa. A sua espessura total é de 37 nm. A linha contínua representa a simulação que foi feita utilizando os programas SPACES e GENPLOT.



**Figura 15** Curva de excitação obtida a partir da ressonância da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha_0)^{15}\text{N}$  a 151 keV. A amostra foi inclinada de  $65^\circ$  com relação a direção de incidência do feixe. A lâmina de silício foi limpa em vácuo ( $P < 2 \times 10^{-5}$  Pa,  $T = 1150^\circ\text{C}$  durante 5s) e logo após oxidada a  $1050^\circ\text{C}$  sob  $P_{\text{O}} = 0,84$  Pa primeiro em  $^{16}\text{O}_2$  durante 450 s e depois em  $^{18}\text{O}_2$  durante 150 s. As linhas contínuas representam as curvas de excitação calculadas para as várias componentes, correspondentes às subcamadas de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$ , e a sua soma. No canto superior direito da figura está um esquema da composição do filme de óxido de silício, supondo uma estrutura de blocos das subcamadas de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  e  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$ .



**Figura 16** Curva de excitação obtida a partir da ressonância da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha_0)^{15}\text{N}$  a 151 keV. A amostra foi inclinada de  $72^\circ$  com relação a direção de incidência do feixe. A lâmina de silício foi limpa em HF (4%), enxaguada em etanol e logo após oxidada a  $1050^\circ\text{C}$  sob  $P_{\text{O}} = 0,84$  Pa primeiro em  $^{16}\text{O}_2$  durante 10 s e depois em  $^{18}\text{O}_2$  durante 20 s. As linhas contínuas representam as curvas de excitação calculadas para as várias componentes, correspondentes às subcamadas de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$ , e a sua soma. No canto superior direito da figura está um esquema da composição do filme de óxido de silício, supondo uma estrutura de blocos das subcamadas de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  e  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$ .

Mais exemplos de curvas de excitação e suas simulações estão no capítulo 4 e no artigo 1 do apêndice B. Nesse artigo estão ilustradas a influência do ângulo de incidência do feixe e da forma do perfil de  $^{18}\text{O}$  ( perfil retangular versus perfil tipo função erro complementar ) na obtenção de simulações para as curvas de excitação experimentais.

### 2.3 Dosagem e perfil em profundidade do $^{14}\text{N}$

A medida da quantidade total de  $^{14}\text{N}$  nos filmes finos de nitreto e oxinitreto de silício foi feita utilizando a reação  $^{14}\text{N}(d,\alpha_0)^{12}\text{C}$ . A seção de choque dessa reação apresenta um platô para energias  $\leq 1450$  keV para um ângulo de detecção de  $150^\circ$  [1], sendo portanto adequada a esse propósito. Apesar da seção de choque para a reação que gera  $^{12}\text{C}$  no seu primeiro estado excitado ser maior que a correspondente ao estado fundamental, são as partículas  $\alpha$  emitidas nessa última reação ( $\alpha_0$ ) que são utilizadas na determinação da quantidade de  $^{14}\text{N}$ , pois o pico  $\alpha_1$  se confunde com os picos dos prótons provenientes das reações dos dêuterons com os átomos de Si da amostra. Isso se deve ao fato que as diferentes partículas ( $\alpha$ , prótons,...) possuem diferentes poderes de freamento (*stopping power*) no material do absorvedor. Assim, partículas  $\alpha$  emitidas com energia maior do que prótons, vindos de outra reação, podem ser detectadas com a mesma energia que esses últimos após terem perdido uma quantidade maior de energia durante sua travessia no absorvedor. Esse efeito, que no presente caso é prejudicial, pode em outras situações ser utilizado benéficamente para se detectar um grupo de partículas separadamente (em energia) de outras, bastando levar em consideração a energia e natureza das partículas emitidas e a espessura do absorvedor. Na fig.17 pode-se ver o pico das  $\alpha_0$  bem separado dos demais, que ficam a energias mais baixas. A sensibilidade nesse caso é de  $10^{14}$  át.cm<sup>-2</sup>.

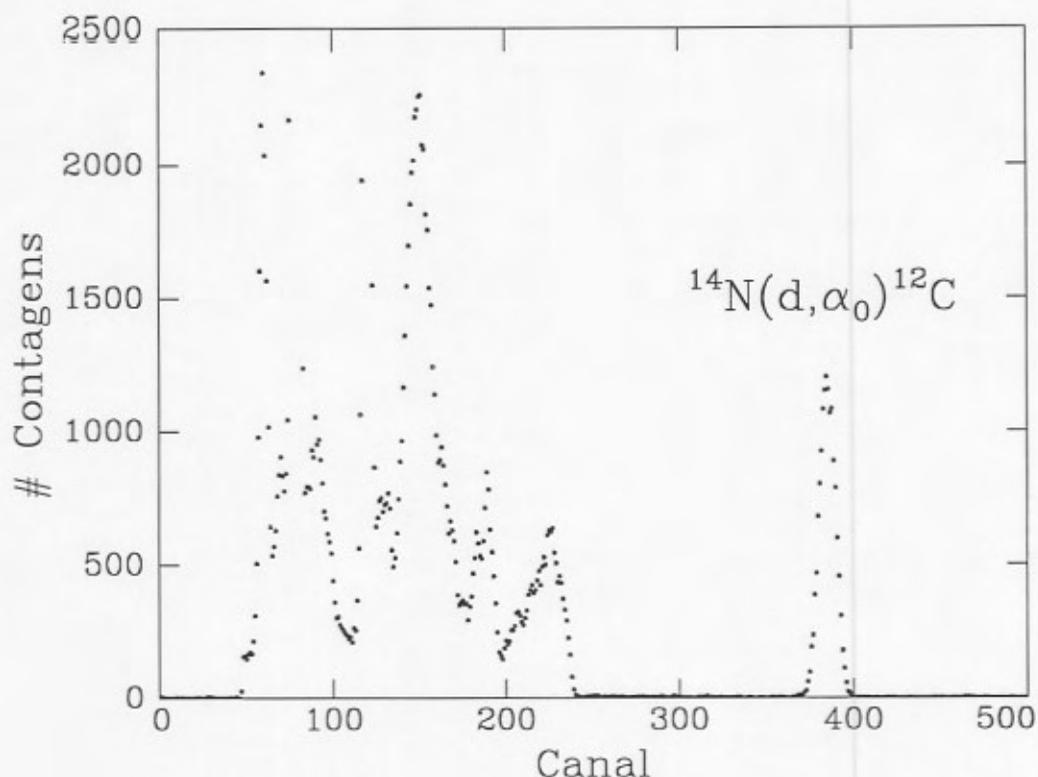
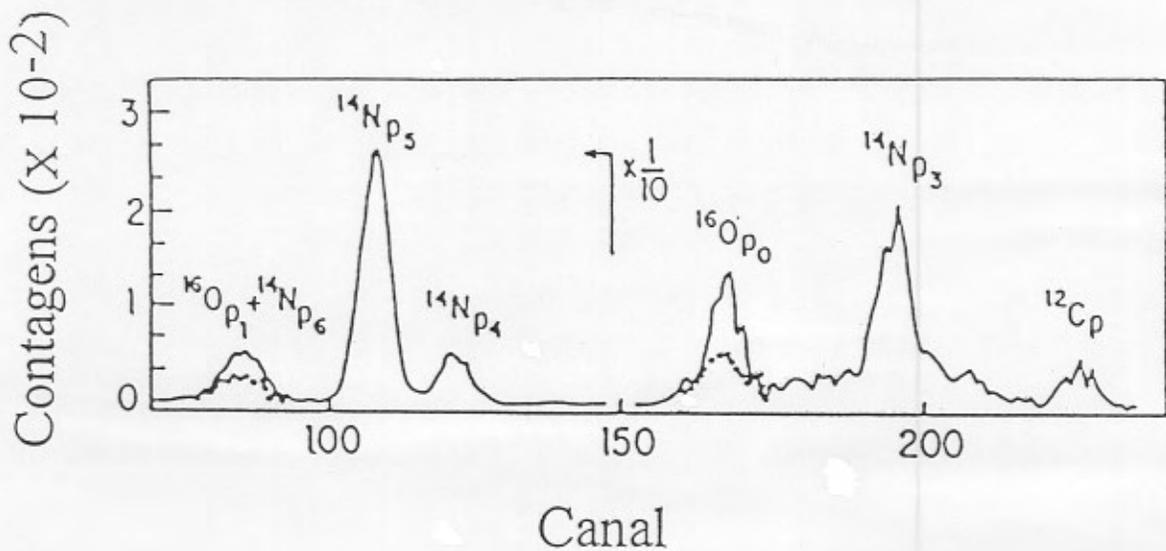


Figura 17 Espectro das partículas detectadas devido à incidência de dêuterons de 1450 keV sobre um filme fino padrão de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . A quantidade de átomos de  $^{14}\text{N}$  no filme é de  $1,74 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ . O ângulo entre o feixe incidente e o detector é de  $150^\circ$ . As partículas  $\alpha$  emitidas na reação  $^{14}\text{N}(d, \alpha_0)^{12}\text{C}$  tem energia de 9,93 MeV, antes de passarem pelo mylar de  $25 \mu\text{m}$ . Essa espessura do absorvedor é suficiente para parar prótons de 1,26 MeV e partículas  $\alpha$  de 4,80 MeV.

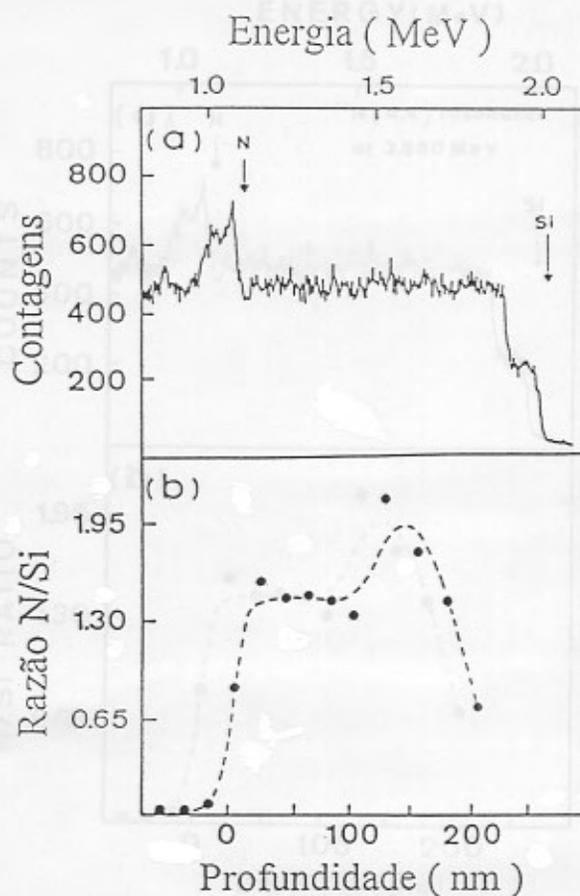
A quantidade total de  $^{14}\text{N}$  nos filmes finos de nitreto de silício, nitreto de alumínio e nitreto duplo de titânio e alumínio depositados por sputtering reativo foi determinada utilizando a reação  $^{14}\text{N}(d, p_3)^{15}\text{N}^*$ . Essa reação apresenta um platô na sua curva da seção de choque a energias  $\leq 610 \text{ keV}$  para um ângulo de detecção de  $150^\circ$ . A vantagem dessa reação é que os dêuterons nessa energia induzem também a reação  $^{16}\text{O}(d, p_0)^{17}\text{O}$ , cujos prótons aparecem separados do sinal  $^{14}\text{N}p_5$ . Assim, pode-se determinar a quantidade total de  $^{14}\text{N}$  e  $^{16}\text{O}$  a partir de um só espectro [18]. Nos nossos filmes de nitretos estas reações serviram para determinar a quantidade de  $^{14}\text{N}$  nos filmes e a sua contaminação com  $^{16}\text{O}$ . Na fig.18 mostramos espectros dos prótons detectados provindos dessas duas reações, além dos provenientes da reação  $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$ , através da qual também pode ser avaliada a contaminação com  $^{12}\text{C}$  das amostras, ainda que de forma não quantitativa. Os dois espectros caracterizam filmes de nitreto de alumínio que foram depositados após diferentes tempos de limpeza por sputtering do alvo de alumínio, comprovando que antes de se começar a deposição de filmes é necessário fazer um sputtering do alvo durante no mínimo 50 min ( $P_{\text{Ar}} = 3 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  e potência dc de 200 W) a fim de remover a camada de óxido de alumínio que se forma na superfície externa do alvo quando ele é exposto ao ar.



**Figura 18** Espectro dos prótons detectados resultantes da incidência de dêuterons de 610 keV sobre filmes de nitreto de alumínio. Os prótons provenientes de diferentes estados de excitação estão indicados na figura. O espectro com uma linha sólida corresponde a um filme depositado após 30 minutos de sputtering do alvo de alumínio em Ar ( $P_{Ar} = 3 \times 10^{-1}$  Pa, potência dc = 200 W), enquanto que o pontilhado corresponde a um filme depositado após 50 minutos de sputtering nas mesmas condições. A razão O/N vale 0,08 para o filme depositado após 30 min e 0,03 para o filme depositado após 50 min. Para ambos os filmes a razão N/Al vale 0,83, ou seja, os filmes têm mesma composição e são hipostequiométricos.

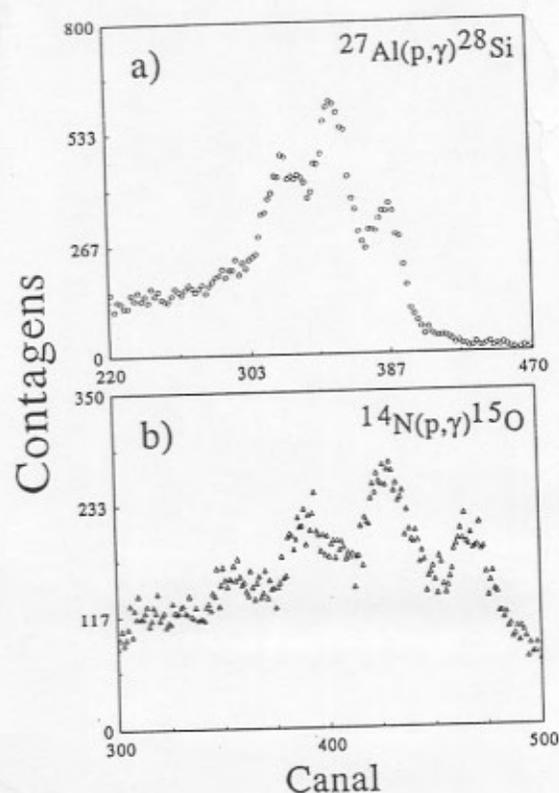
Os perfis da quantidade de  $^{14}\text{N}$  em função da profundidade dos filmes de nitreto depositados por sputtering foram obtidos utilizando a ressonância a 3,576 MeV da reação  $^{14}\text{N}(\alpha, \alpha)^{14}\text{N}$  [19,20]. A sua largura em energia a meia altura (FWHM) é de 6 keV, que corresponde a aproximadamente 20 nm nos nossos filmes. Apesar da largura dessa ressonância ser maior do que a da reação  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$  (100 eV), os filmes com ela analisados também são mais espessos (em torno de 200 nm). Por isso, essa ressonância mais larga e a maior dispersão em energia do feixe continuam adequadas à obtenção dos perfis de nitrogênio nos filmes depositados por sputtering reativo. Essas análises foram feitas no laboratório do acelerador Van De Graaff da PUC-RJ, que tem uma dispersão em energia do feixe em torno de 3 keV a 3,5 MeV. Na fig.19a pode-se ver um dos espectros das partículas  $\alpha$  detectadas, que foi obtido com partículas  $\alpha$  incidentes de 3,580 MeV, ou

seja, com energia um pouco superior a  $E_R$ . No espectro do filme de nitreto de silício podem ser identificadas a contribuição do espalhamento elástico das partículas  $\alpha$  e o sinal correspondente ao espalhamento inelástico. Para o espalhamento elástico contribuem tanto o Si quanto o N. Pode-se ver no espectro setas apontando para as superfícies mais externas do sinal do Si no nitreto de silício e do N no nitreto, superposto ao sinal elástico do Si no substrato. O pico estreito superposto ao sinal elástico do N é o que provém da ressonância nuclear. É a partir da sua área, descontando os sinais de espalhamento elástico, que se obtém a quantidade de N a uma dada profundidade da amostra. Na medida em que a energia do feixe de partículas  $\alpha$  é aumentada, a região que se analisa é mais profunda. Nos espectros das partículas  $\alpha$  detectadas isso corresponde ao deslocamento do pico de espalhamento inelástico sobre o sinal elástico do N para energias das partículas  $\alpha$  detectadas menores ( para a esquerda da figura ). Na fig.19b temos o perfil de  $^{14}\text{N}$ , já transformado em razão estequiométrica por comparação a um padrão, em função da profundidade no filme. Pode-se ver que a estequiometria do filme na região mais externa é aproximadamente constante em torno de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , mas que a maiores profundidades, ou maiores energias de incidência, ela se afasta desse valor. O fenômeno foi atribuído ao fato que nos primeiros minutos da deposição do nitreto por sputtering reativo ( camadas próximas à interface nitreto de silício / silício ) ainda não se atingiu um estado estacionário. Durante esse primeiro período, o consumo do gás nitrogênio é mais elevado, até que se consiga formar uma camada de nitreto de silício sobre o alvo de Si, as paredes da câmara e o substratos de Si. Para contrabalançar esse grande consumo, o mecanismo de retroalimentação do equipamento de sputtering força a entrada de um fluxo maior de  $\text{N}_2$  na câmara, aumentando sua pressão parcial. Quando finalmente o sistema atinge seu estado estacionário, o mecanismo de retroalimentação necessita ainda algum tempo até equilibrar a pressão e mantê-la constante, causando um excesso de  $\text{N}_2$  na câmara e nos filmes durante esse período da deposição. Nos filmes que depositamos posteriormente, evitou-se esse problema fazendo a deposição do nitreto durante os primeiros 5 min sobre o obturador ( *shutter* ) e não sobre os substratos. Assim, a deposição dos filmes sobre as lâminas de Si ou poliimida só começa após ser atingido o equilíbrio da pressão parcial de nitrogênio, resultando em filmes de concentração homogênea em profundidade ( vide fig.21 ).



**Figura 19** (a) Espectro das partículas  $\alpha$  detectadas resultantes da incidência de partículas  $\alpha$  com 3,580 MeV sobre um filme fino de nitreto de silício depositado sobre uma lâmina de silício. O ângulo de detecção é  $165^\circ$ . Note-se que superposto ao sinal de N espalhado elasticamente está o pico correspondente ao espalhamento inelástico das partículas  $\alpha$  no N. (b) Perfil da concentração de  $^{14}\text{N}$  no filme (já convertido em razão estequiométrica) em função da profundidade obtido a partir de vários espectros como o mostrado acima a diferentes energias de incidência das partículas  $\alpha$ . Erros típicos na concentração de N são de 5%.

Outra maneira de se obter o perfil de  $^{14}\text{N}$  nos filmes de nitreto depositados por sputtering é utilizando a ressonância  $^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$  que ocorre com prótons de energia  $\geq 278$  keV. Outra maneira de se obter o perfil de  $^{14}\text{N}$  nos filmes de nitreto depositados por sputtering é utilizando a ressonância  $^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$  que ocorre com prótons de energia  $\geq 278$  keV. A sua largura (FWHM) é de 1115 eV [21]. Para fazermos essas análises utilizamos o Implantador de Íons do Instituto de Física da UFRGS, que nos fornece feixes de prótons com dispersão em energia de aproximadamente 400 eV nessa energia. Na fig.20b temos o espectro dos raios- $\gamma$  detectados dessa reação, na tabela abaixo estão as energias desses fótons e na fig.21 mostramos o perfil de  $^{14}\text{N}$  (além do perfil de  $^{27}\text{Al}$ ) num filme de nitreto de alumínio depositado por sputtering reativo. Pode-se observar que, com os cuidados citados no parágrafo anterior, filmes finos com composição homogênea em profundidade são obtidos.



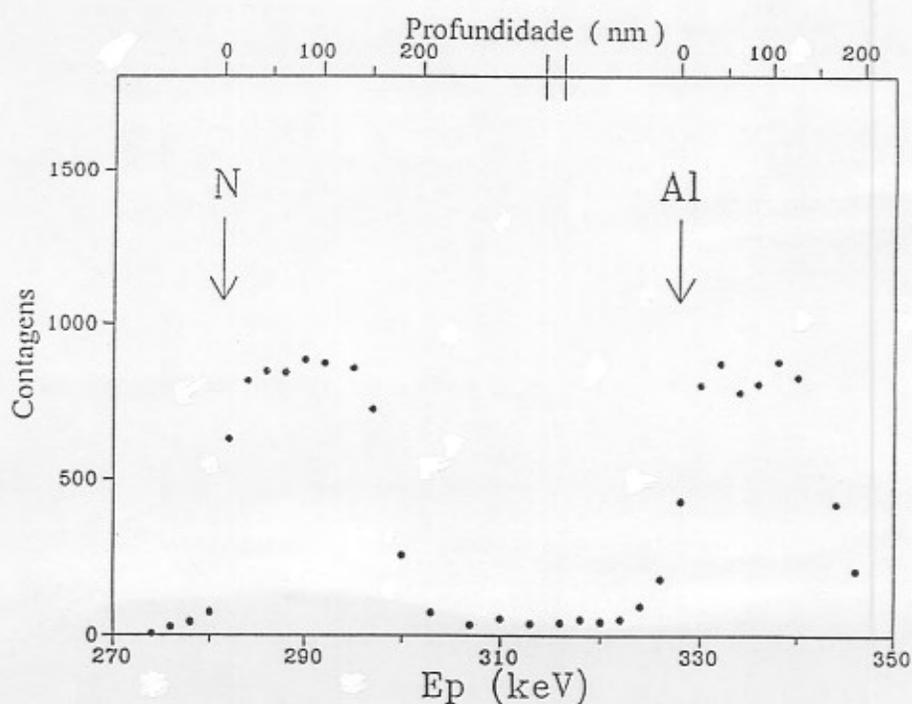
**Figura 20** Janelas de energia no espectro dos raios- $\gamma$  detectados resultantes da incidência de (a) prótons de 326 keV sobre um filme de alumínio padrão e (b) prótons de 278 keV sobre um filme de nitreto de silício padrão.

## 2.4 Perfil em profundidade do $^{27}\text{Al}$

A reação  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  tem uma ressonância a 326 keV com  $\text{FWHM} < 38 \text{ eV}$  [22] que nos permite determinar o perfil de  $^{27}\text{Al}$  em função da profundidade nos filmes finos de nitreto de alumínio e nitreto duplo de titânio e alumínio depositados por sputtering reativo. Como essa ressonância ocorre com prótons de energia um pouco superior a da ressonância com o  $^{14}\text{N}$ , na prática o que se faz é a determinação dos dois perfis ( $^{14}\text{N}$  e  $^{27}\text{Al}$ ) seqüencialmente pelo aumento da energia do feixe de prótons desde 274 até 348 keV. O espectro dos raios- $\gamma$  detectados dessa reação está mostrado na fig.20a, enquanto que na tabela abaixo são dadas as energias desses raios- $\gamma$ . Integrando a área sob esses espectros e fazendo as devidas correções de tempo morto, dose incidente e subtração de fundo obtemos o número de contagens (eixo Y) da fig.21, que é proporcional a quantidade de átomos de  $^{27}\text{Al}$  (a energias mais altas) e  $^{14}\text{N}$  (a energias mais baixas) nos filmes analisados. Por comparação das quantidades determinadas com padrões (nitreto de silício, para a reação com o  $^{14}\text{N}$ , e alumínio puro, para a reação com o  $^{27}\text{Al}$ ), obtivemos para o filme em questão uma estequiometria  $\text{AlN}_{0,9\pm 0,1}$ .

## Dados sobre as reações nucleares (p,γ)

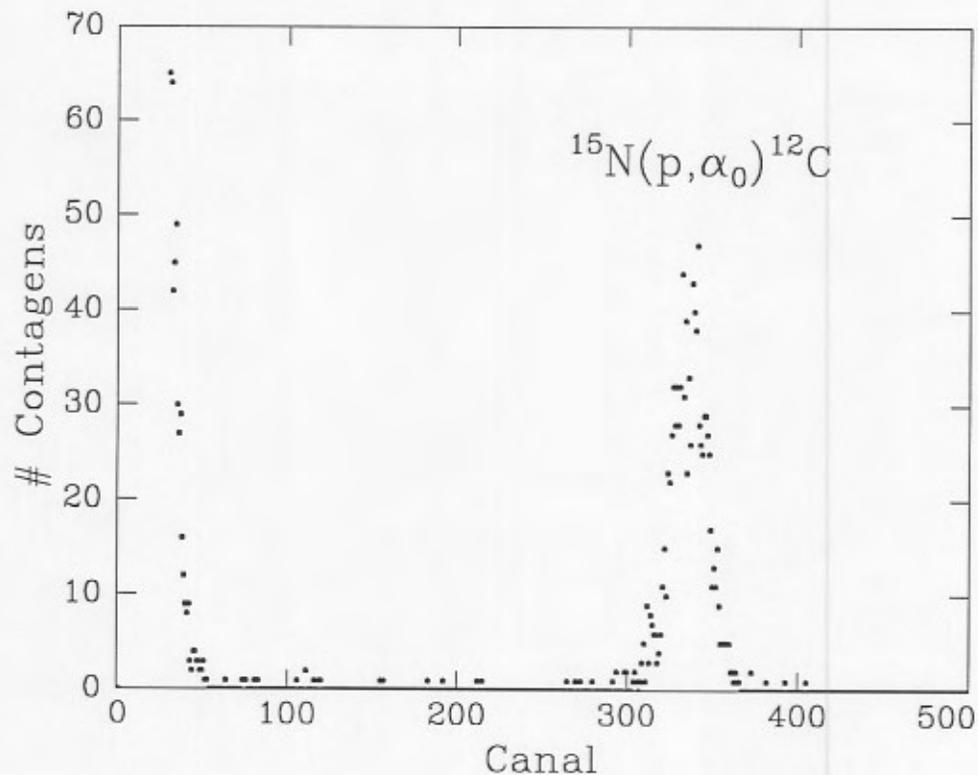
Reação Nuclear	Energia limite do próton [keV]	Energia dos raios-γ [MeV]	Resolução em energia do pico ressonante [eV]
$^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$	326	7,6 7,2 6,2	< 38
$^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$	278	6,82 6,14 1,47	1115



**Figura 21** Perfil de  $^{14}\text{N}$  e de  $^{27}\text{Al}$  em função da profundidade num filme de nitreto de alumínio de 200 nm obtido a partir de vários espectros de raios-γ detectados das ressonâncias das reações  $^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$  a 278 keV e  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  a 326 keV a diferentes energias de incidência dos prótons. As setas indicam as superfícies externas do filme nos perfis de nitrogênio e alumínio. Erros típicos na concentração dos elementos são de 5%. A estequiometria encontrada para o filme, por comparação com padrões é  $\text{AlN}_{0,9\pm 0,1}$ .

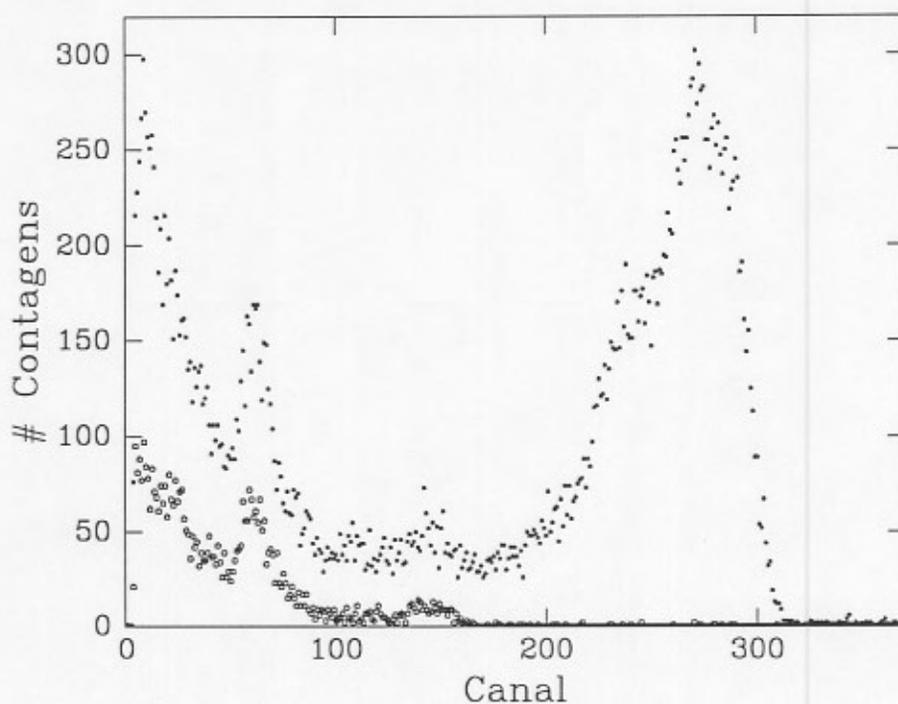
## 2.5 Dosagem e perfil em profundidade do $^{15}\text{N}$

A determinação da quantidade total de  $^{15}\text{N}$  nos filmes finos de nitreto e oxinitreto de silício crescidos termicamente em  $^{15}\text{NH}_3$  foi obtida utilizando a reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ . A curva da seção de choque dessa reação apresenta um pequeno platô a energias  $\leq 1$  MeV para um ângulo de detecção de  $150^\circ$  [23]. Apesar de não se poder analisar filmes com mais de 500 nm de espessura devido às conseqüentes variações da seção de choque ( e portanto rendimento ) com a profundidade, nos nossos filmes, cujas espessuras não ultrapassam 20 nm, o erro devido a essas variações na seção de choque é  $\leq 1\%$ . Assim, para filmes finos essa reação é bastante adequada, já que nas nossas condições de trabalho o valor da seção de choque é elevado ( 35 mb/sr ) e ela está livre da interferência de outras reações paralelas. Com ela, pode-se chegar a uma sensibilidade na medida de  $^{15}\text{N}$  de  $10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>. Na fig.22 mostramos o espectro das partículas  $\alpha$  detectadas produzidas na reação com um filme fino de oxinitreto de silício obtido pela nitretação em  $^{14}\text{ND}_3$  e após em  $^{15}\text{NH}_3$  de um filme de óxido de silício crescido previamente sobre silício.

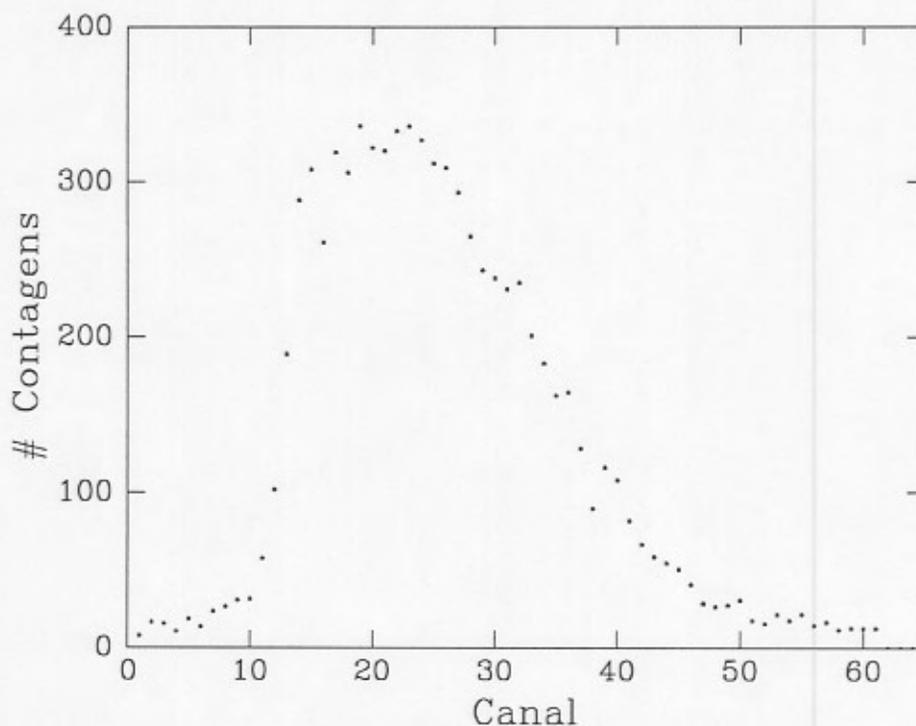


**Figura 22** Espectro das partículas  $\alpha$  detectadas da reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  devido à incidência de prótons de 1 MeV sobre um filme fino de óxido de silício de 14 nm expondo-o a  $1000^\circ\text{C}$  durante 20 min a 0,3 Pa de  $^{14}\text{ND}_3$  e depois, por mais 50 min, a 0,3 Pa de  $^{15}\text{NH}_3$ . A quantidade de átomos de  $^{15}\text{N}$  no filme é de  $2,92 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> por comparação com um padrão de nitreto de silício. O ângulo entre o feixe incidente e o detector é de  $150^\circ$ , a espessura do absorvedor de mylar é de 13  $\mu\text{m}$  e a energia das partículas  $\alpha$  emitidas é de 3,98 MeV, antes de passarem pelo absorvedor.

A obtenção do perfil em profundidade do  $^{15}\text{N}$  foi feita utilizando a ressonância a 429 keV com FWHM = 120 eV [24] da mesma reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  acima. Como no caso do  $^{18}\text{O}$ , essa ressonância é a primeira intensa, também está isolada e as seções de choque nas suas vizinhanças são pequenas, o que a leva a ter uma sensibilidade excelente na detecção de  $^{15}\text{N}$  nos filmes. Para obtermos o perfil de  $^{15}\text{N}$  em função da profundidade utilizamos o sistema de varredura em energia automático e de alta precisão [25] do acelerador Van De Graaff de 2,5 MeV do *Groupe de Physique des Solides*. Esse acelerador tem uma dispersão em energia do feixe em torno de 100 eV nessas energias. O sistema utilizado para fazer a varredura de energia consiste em dois pares de placas paralelas posicionadas em torno do caminho do feixe antes e após sua passagem pelo ímã analisador, às quais se aplicam diferenças de potencial opostas [25]. Tal tensão, em geral menor que 1 kV, deflete eletrostaticamente de um ângulo pequeno  $\alpha$  a trajetória do feixe que tem energia um pouco diferente da energia  $E_0$ , que corresponde ao feixe que passa exatamente entre as placas quando não existe campo elétrico aplicado. Variando-se essa tensão, nas primeiras duas placas, varia-se a energia do feixe que será o defletido de forma a passar pelo ímã analisador, e que chegará até as amostras. O segundo par de placas, localizado na saída do ímã, serve para redirecionar esse feixe de energia diferente de  $E_0$ , permitir que ele passe pelos colimadores e atinja as amostras na câmara de análise. No nosso caso, fomos aumentando com passos de 100 eV a energia do feixe incidente e integrando a área sob o pico dos raios- $\gamma$  detectados cada vez que a carga incidente chegasse a 150  $\mu\text{C}$ . Na fig.23 está o espectro dos raios- $\gamma$  detectados de um filme de nitreto de silício crescido termicamente em  $^{15}\text{N}_2$ , enquanto que na fig.24 está a curva de excitação obtida para um filme de oxinitreto de silício crescido pela nitretação de um óxido de 10 nm primeiramente em  $^{14}\text{ND}_3$  e após em  $^{15}\text{NH}_3$ . O tratamento dos dados, após a detecção dos produtos da reação é similar aos da ressonância a 151 keV da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ . A presente reação foi amplamente utilizada na determinação dos perfis de nitrogênio nos filmes finos de nitreto e oxinitreto de silício crescidos em atmosfera de amônia ( vide capítulo 4 ).



**Figura 23** Espectro de raios- $\gamma$  emitidos quando da incidência de prótons de 432 keV sobre um filme de nitreto de silício (●) que nos serviu de referência e que tem  $9,5 \times 10^{16}$  át.  $^{15}\text{N}/\text{cm}^2$  e sobre quartzo (○). A energia dos raios- $\gamma$  emitidos da reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  é 4,4 MeV, o que corresponde ao sinal à direita da figura na região onde as contagens para o quartzo são nulas.

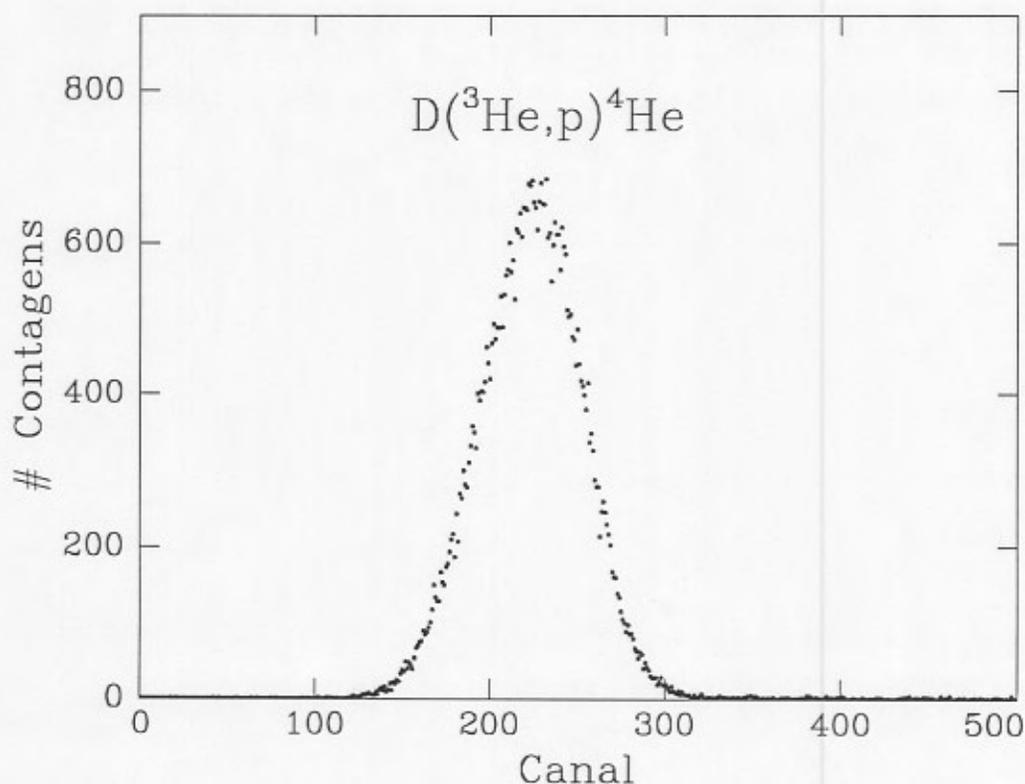


**Figura 24** Curva de excitação obtida a partir da integração da área sob o sinal dos raios- $\gamma$  detectados da ressonância da reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  a 429 keV a várias energias de incidência. A energia do feixe incidente foi sendo aumentada a passos de 100 eV cada vez que a carga incidente chegasse a 150  $\mu\text{C}$ . Os ângulos de inclinação da amostra e de detecção com relação à direção do feixe são,

respectivamente, de 65° e 20°. O filme fino de oxinitreto de silício analisado foi crescido pela nitretação de um óxido de 10 nm primeiramente em  $^{14}\text{ND}_3$  e após em  $^{15}\text{NH}_3$ . Ambas nitretações foram feitas sob  $P=0,3$  Pa durante 1h a 1000°C.

## 2.6 Dosagem de D ( ou $^2\text{H}$ )

A determinação da quantidade total de deutério nos filmes finos de nitreto e oxinitreto de silício crescidos termicamente em  $^{14}\text{ND}_3$  foi feita utilizando a reação  $\text{D}(^3\text{He},\text{p})^4\text{He}$ . Essa reação apresenta um platô na curva de seção de choque para  $E_{^3\text{He}} \leq 700$  keV para um ângulo de detecção de 165° [26]. Na fig.25 temos o espectro dos prótons detectados obtido pela incidência do feixe de  $^3\text{He}$  num filme de nitreto de silício deuterado que nos serviu de padrão. Aqui também, devido à total inexistência de outras reações nucleares, a dosagem de deutério pode ser feita com alta sensibilidade, na faixa de  $10^{12}$   $\text{cm}^{-2}$ .



**Figura 25** Espectro dos prótons detectados da reação  $\text{D}(^3\text{He},\text{p})^4\text{He}$  devido à incidência de  $^3\text{He}$  de 700 keV sobre um filme fino de nitreto de silício deuterado. A quantidade de átomos de D no filme é de  $2,2 \times 10^{17}$   $\text{cm}^{-2}$ . O ângulo entre o feixe incidente e o detector é de 165°, a espessura do absorvedor de mylar é de 13  $\mu\text{m}$  e a energia dos prótons emitidos é de 12,8 MeV, antes de passarem pelo absorvedor.

## 2.7 Comparação dos perfis obtidos por NRA e por outras técnicas

Os perfis da concentração dos elementos em função da profundidade podem ser obtidos utilizando reações nucleares, como já foi visto, e também utilizando outras técnicas como SIMS ( espectrometria de massa de íons secundários ) e espectroscopia de elétrons Auger auxiliada por desbaste iônico ( sputter-Auger ), dentre as mais conhecidas. A escolha do(s) método(s) que se vai empregar depende de vários fatores. Por um lado, ela depende da composição do material a ser analisado ( átomos leves e/ou átomos pesados e sua quantidade ), da espessura do filme que se quer analisar, etc. Por outro lado, também depende das facilidades de que se dispõe, tais como sistema de ultra-alto-vácuo ( no caso de SIMS e Auger ), acelerador de partículas dotado ou não de proteção contra nêutrons, máxima energia que as partículas do feixe podem atingir, estabilidade em energia do feixe ( para fazer as reações ressonantes estreitas ), corrente de feixe que ele pode fornecer ( no caso de a reação ter baixa seção de choque ), etc.

Na ref.27, Sabioni e colaboradores fizeram uma comparação entre NRA ( ressonância da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha_0)^{15}\text{N}$  a 629 keV ) e SIMS quando estudaram a autodifusão do oxigênio em monocristais de  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ . De forma geral, pode-se dizer que o principal problema inerente ao SIMS é o sputtering preferencial na amostra que ocorre durante a análise e que é particularmente importante quando o material analisado tem átomos com grande diferença de massa. O modo de contornar esse problema é usar como padrão um material já conhecido e o mais parecido possível com o material que se quer estudar, o que nem sempre é factível. Já no caso das reações nucleares, os problemas podem advir da falta de informações precisas sobre a seção de choque nuclear e sobre o poder de freamento ( *stopping power* ) eletrônico dos íons do feixe no material ( existência de desvios da lei de Bragg para compostos, por exemplo ). Esses problemas trazem limitações na análise quantitativa do material alvo.

No caso da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha_0)^{15}\text{N}$ , a sua seção de choque foi determinada por Lorenz-Wirzba *et al.* [10] num vasto intervalo de energia, inclusive em torno de 629 keV, possibilitando a obtenção de perfis de concentração absolutos. Já a resolução em profundidade que eles obtiveram com NRA é de apenas 14 nm, pois foi utilizada uma geometria de incidência normal e uma ressonância que tem FWHM de 2,1 keV. Comparando os perfis obtidos com as duas técnicas, foi visto que, de forma geral, havia uma boa concordância entre eles. Entretanto, num dos casos analisados, o perfil de  $^{18}\text{O}$  obtido a maiores profundidades por NRA exibiu um desvio sistemático com relação ao

obtido por SIMS. Tal fato foi atribuído ao desvio do valor real das flutuações na perda de energia (*straggling*) com relação ao valor de Bohr adotado pelos pesquisadores. No que concerne os perfis obtidos por SIMS, as maiores fontes de erro estão na incerteza da medida da profundidade da cratera, medida por meio de um profilômetro (Dektak II) e na inhomogeneidade da amostra (existência de curto-circuitos para a difusão do oxigênio, por exemplo), que é detectada devido ao diâmetro muito pequeno do feixe (algumas dezenas de  $\mu\text{m}$ ). Outro problema por eles levantado no uso dessa ressonância a 629 keV é que para espessuras muito maiores que 150 nm a obtenção da quantidade de  $^{18}\text{O}$  fica complicada devido às contribuições não-ressonantes do espectro das partículas  $\alpha$  detectadas, que também devem ser consideradas.

Em resumo, para o caso da difusão de  $^{18}\text{O}$  no monocristal de  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  por eles estudado, o SIMS é uma técnica mais adequada à determinação do perfil em profundidade, principalmente devido à maior resolução alcançada ( $\sim 8$  nm) quando comparada à obtida com a ressonância a 629 keV da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha_0)^{15}\text{N}$ .

As diferenças básicas entre esse trabalho e o nosso estão nas espessuras envolvidas (filmes com espessuras em torno de 10 nm ao invés de monocristais macroscópicos) e na largura da ressonância da reação nuclear utilizada (0,1 keV na ressonância a 151 keV ao invés de 2,1 keV na ressonância a 629 keV). A exigência das menores espessuras das amostras é que a resolução em profundidade necessária para determinar o perfil em profundidade no material deve ser muito menor. Mesmo otimizando os parâmetros, com SIMS a melhor resolução que se consegue é em torno de 3 nm [28]. Isso nos forneceria apenas três pontos na curva do perfil em profundidade. Já através da NRA, utilizando essa ressonância com FWHM de 100 eV, um feixe com estabilidade de 20 eV e uma geometria em que a normal à amostra é inclinada de  $72^\circ$  com relação à direção de incidência do feixe, chega-se a uma resolução em profundidade em torno de 0,8 nm. Uma resolução ainda melhor, em torno de 0,3 nm, é conseguida utilizando os platôs da curva da seção de choque das reações nucleares e fazendo a dissolução química passo a passo da amostra. A limitação da resolução em profundidade nesse caso advém da capacidade de dissolver controlada, vagarosa e homogênea o filme que se quer analisar. O único senão desta técnica é o problema da reoxidação da amostra dissolvida quimicamente ao ser exposta ao ar (rico em  $^{16}\text{O}$ ). No caso de misturas de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  e  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$ , por exemplo, a quantidade de  $^{18}\text{O}$  encontrada na interface com o substrato é menor que a determinada pela reação ressonante (vide discussão na subseção 1.3 do capítulo 4), a qual está livre dessa interferência. No caso de filmes tão finos como os nossos tem-se outro problema com as análises por SIMS: o fato das medidas não serem quantitativas nos 5 nm mais externos, que são justamente os de nosso interesse. Esse problema, intrínseco à técnica, advém da mistura atômica

provocada pelo bombardeio das amostras com íons pesados (  $\text{Cs}^+$ , por exemplo ), a qual altera a composição dessas primeiras camadas. Voltando à análise por reação nuclear, outra vantagem dessa ressonância a 151 keV é o de estar isolada das demais na curva da seção de choque possibilitando que filmes de óxido de silício de até 600 nm sejam analisados sem interferência da contribuição não-ressonante do espectro. Já no cálculo que nós fizemos da profundidade analisada, ao invés de adotar o valor das flutuações na perda de energia ( *straggling* ) de Bohr, como fizeram Sabioni *et al.*, nós determinamos esse valor através de medidas na curva de excitação do  $^{18}\text{O}$  num filme de óxido de silício espesso crescido sob condições de pressão parcial de oxigênio e temperatura similares às dos nossos filmes finos. O mesmo procedimento foi adotado nas análises dos filmes de oxinitreto de silício com essa mesma ressonância e dos filmes de nitreto e oxinitreto de silício com a ressonância a 429 keV da reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ .

Na determinação do perfil em profundidade por sputter Auger, o mesmo problema de mistura atômica, ocasionado durante a análise por SIMS, é observado. A diferença é que no sputter-Auger o feixe incidente utilizado é usualmente de um gás nobre ( Ar, por exemplo ). No entanto, ele também vai originar o deslocamento de átomos de suas posições originais tornando a determinação quantitativa do perfil em profundidade menos confiável do que por NRA [29] nesses primeiros nanômetros de espessura.

Concluindo, no caso da determinação do perfil em profundidade em filmes tão finos quanto os do presente trabalho, as técnicas de análise mais adequadas são as que utilizam as reações nucleares, devido à maior confiabilidade na determinação da composição e melhor resolução em profundidade conseguida tanto com a utilização das ressonâncias quanto com a dissolução química passo a passo da amostra associada às reações nas regiões de platô nas curvas da seção de choque. Além de precisar analisar filmes de óxido, nitreto e oxinitreto de silício com menos de 10 nm, o que atesta a nossa necessidade da obtenção do perfil através das reações nucleares, também trabalhamos num outro caso em que a análise por NRA é indispensável: a obtenção do perfil de  $^{18}\text{O}$  implantado por recuo devido à implantação de As no silício (  $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , 100 keV ) através de um filme de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$ , já que a espessura de interesse nesse caso é da ordem de 4 nm ( vide fig.26 ).

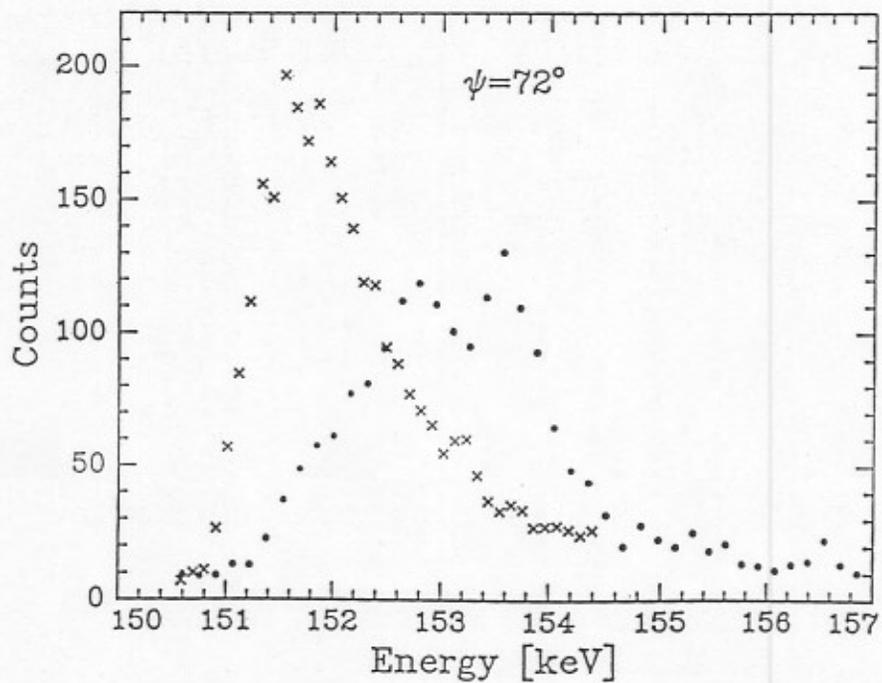


Figura 26 Curvas de excitação do  $^{18}\text{O}$  implantado por recuo devido à implantação de As no silício ( $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , 100 keV) através de um filme de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  de 5 nm (x) após a remoção do filme de óxido e (•) depois do tratamento térmico (800°C, 20 min, em vácuo) feito após a implantação mas antes da remoção do óxido. A carga é de 20  $\mu\text{C}$  por canal.

### 3 Difração de Raios-X

A difração de raios-X foi utilizada para determinar a estrutura cristalina dos filmes de nitreto de silício, nitreto de alumínio e nitreto duplo de titânio e alumínio depositados por sputtering reativo na primeira parte desse trabalho. Os difratogramas foram obtidos utilizando o equipamento Kristalloflex 810 da Siemens do Instituto de Física da UFRGS. Para evitar efeitos de textura dos filmes, as amostras foram giradas em torno de um eixo perpendicular às lâminas de Si ( substratos ) durante as análises. A radiação incidente utilizada foi a Cu-K $\alpha$  que tem um comprimento de onda de 0,1542 nm. Os picos correspondentes aos diferentes planos de difração encontrados foram identificados com base nos cartões ASTM e em publicações recentes. Para maiores detalhes sobre a técnica de difração de raios-X o leitor é reportado à obra de Cullity [30].

No estudo que fizemos de filmes finos de nitreto de silício e nitreto de alumínio com diferentes razões estequiométricas por difração de raios-X pudemos constatar que, em geral, os filmes de nitreto de silício não apresentam estrutura cristalina definida, sendo que somente em algumas das várias amostras pode-se ver os picos correspondentes a difrações nos planos (501) e (302) da fase hexagonal  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, que se sabe ser estável a baixas temperaturas ( cartão ASTM 9-250 ). O nitreto de alumínio, no entanto, é sempre cristalino. Na fig.27 temos os difratogramas de amostras depositadas sob diferentes condições de potência e concentração de nitrogênio no plasma. Pode-se observar que nos difratogramas (a) e (b) o único pico que aparece, com exceção dos provenientes de difrações no substrato de Si, é o correspondente à orientação basal ( planos 0002 e 0004 ) do nitreto de alumínio, que tem uma estrutura hcp ( hexagonal compacta ) como a wurtzita. Essa orientação cristalina foi a única observada em filmes depositados com mais de 10 % de N<sub>2</sub> na câmara de deposição ou razões estequiométricas dos filmes N/Al maiores que 0,56. Abaixo desses valores não se encontrou picos relacionados com o composto nitreto de alumínio, mas tão somente os provenientes de difrações na rede fcc ( cúbica de face centrada ) do Al metálico ( fig.27c ). Essa transição também pode ser comprovada visualmente, já que os filmes ricos em nitrogênio são transparentes, enquanto que os com maior conteúdo de Al são cinza chumbo e opacos. Aita *et al.* [31] fizeram a suposição que o nitrogênio adsorvido pelos filmes de Al se condensaria mais facilmente entre os planos {111}, aumentando o espaçamento entre eles. Essa incorporação de nitrogênio, que aparece como um deslocamento do pico de difração (111) do Al para ângulos 2 $\theta$  menores, também foi observada nos nossos filmes.

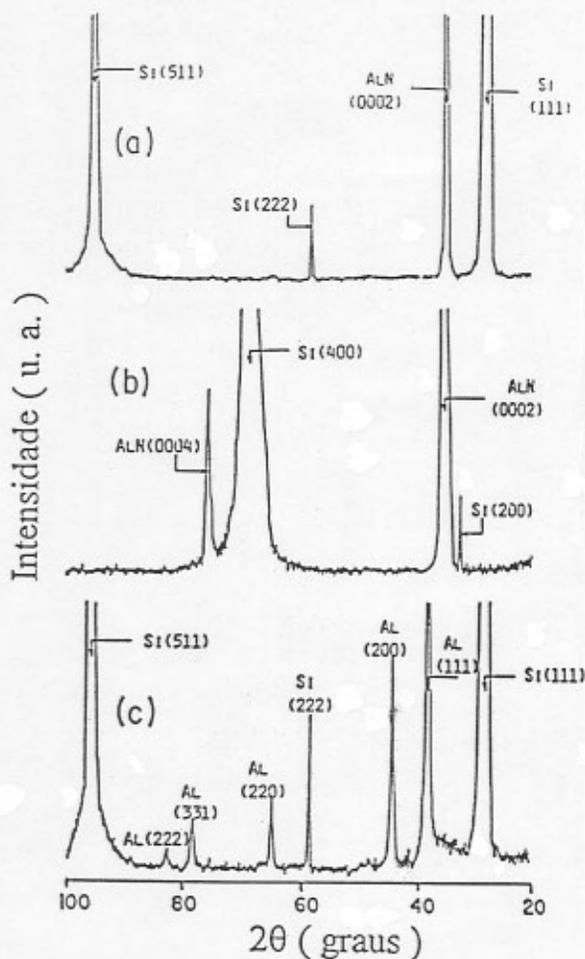
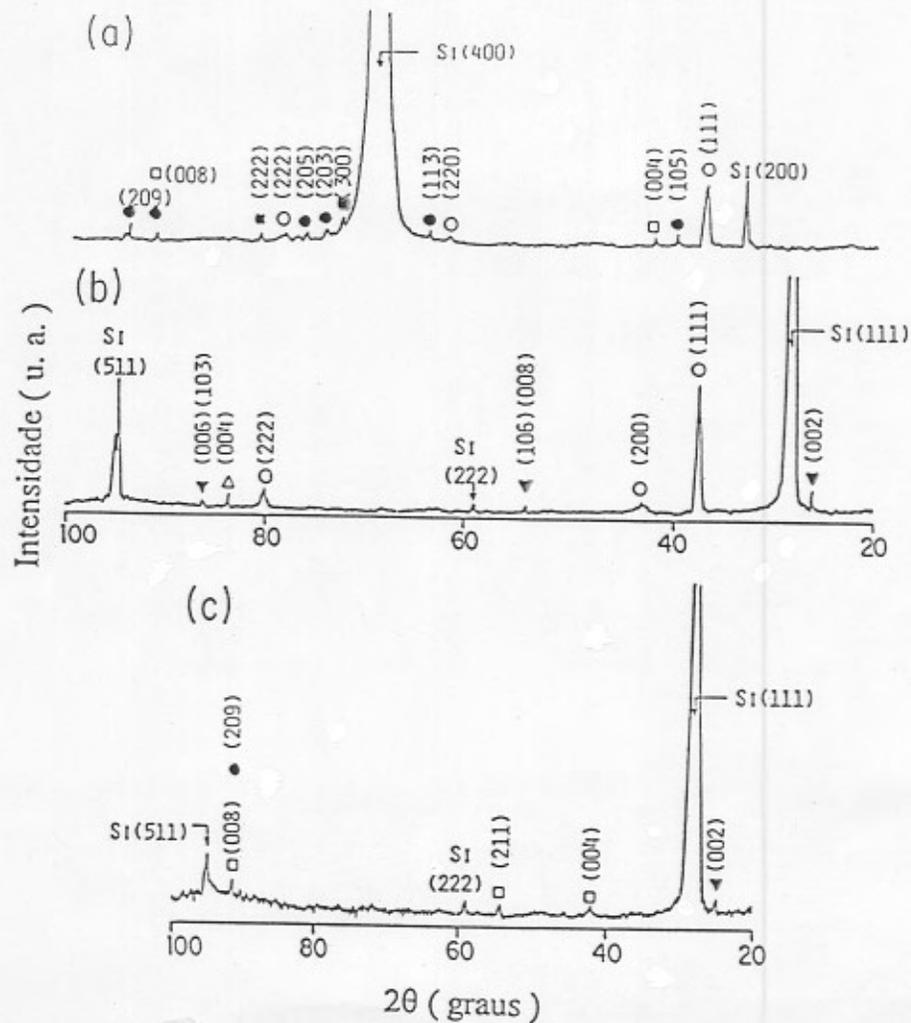


Figura 27 Difratomogramas de raios-X de filmes de nitreto de alumínio depositados sobre lâminas de silício (111) ou (100) sob as seguintes condições:  $P_{tot} = 3 \times 10^{-1}$  Pa; (a) percentagem de  $N_2$  no plasma = 67 % ; potência dc = 570 W; razão N/Al no filme = 0,74; (b) percentagem de  $N_2$  no plasma = 33 % ; potência dc = 240 W; razão N/Al no filme = 0,87; (c) percentagem de  $N_2$  no plasma = 7 % ; potência dc = 570 W; razão N/Al no filme = 0,35. Os picos estão indicados pelo nome do composto e plano de difração a que se referem.

Parte da análise por difração de raios-X que fizemos dos nitretos duplos de titânio e alumínio está apresentada na fig.28 abaixo. Analisando os difratogramas, constatou-se a presença de fases ternárias ( $Ti_3Al_2N_2$ ,  $Ti_3AlN$  e  $Ti_2AlN$ ) nunca antes observadas em filmes finos à temperatura ambiente. As duas primeiras, mesmo em amostras volumosas (*bulky*) só tinham sido observadas a altas temperaturas ( $T=1573$  K e  $T=1273$ , respectivamente). Além dessas fases, foi detectada a presença da solução sólida de Al no nitreto de titânio, que aparece no espectro como um pico próximo à posição do TiN fcc porém deslocado para ângulos  $2\theta$  maiores devido à presença dos átomos de Al, que são menores que os de Ti. Por fim, compostos intermetálicos ( $Ti_3Al$ ,  $Ti_9Al_{23}$  e  $Al_3Ti$ ) também foram observados em alguns dos filmes. A baixa intensidade com que os sinais dessas fases aparecem nos difratogramas, comparadas com as dos sinais do Si do substrato, são atribuídas à reduzida espessura desses filmes (vide legenda da fig.28), *i.e.*, à reduzida quantidade de material nessas amostras.



**Figura 28** Difratogramas de raios-X de filmes de nitreto duplo de titânio e alumínio depositados sobre lâminas de silício (100) ou (111) sob as seguintes condições:  $P_{Ar} = 3 \times 10^{-1}$  Pa, potência dc aplicada ao alvo de Ti = 220 W: (a)  $P_N = 2 \times 10^{-2}$  Pa e potência rf aplicada ao alvo de Al = 100 W. A espessura do filme é de 625 nm; (b)  $P_N = 2 \times 10^{-2}$  Pa e potência rf aplicada ao alvo de Al = 200 W. A espessura do filme é de 1170 nm; (c)  $P_N = 4 \times 10^{-2}$  Pa e potência rf aplicada ao alvo de Al = 100 W. A espessura do filme é de 51 nm. As fases cristalinas presentes nesses filmes são: ○ = solução sólida (Ti,Al)N; ● = Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; ■ = Ti<sub>3</sub>AlN; ▼ = Ti<sub>2</sub>AlN; △ = Ti<sub>3</sub>Al; e □ = Al<sub>3</sub>Ti. Os picos estão indicados pelo símbolo da fase e pelo plano de difração a que se referem.

## Capítulo 3 Deposição de Filmes Finos

### Dielétricos por Sputtering Reativo

#### 1. Introdução

Neste capítulo apresentaremos o trabalho que fizemos no Instituto de Física da UFRGS e no laboratório do Acelerador Van De Graaff da PUC-RJ sobre os mecanismos de deposição de filmes finos por sputtering reativo rf (nitreto de silício), dc (nitreto de alumínio) e co-sputtering reativo rf e dc (nitreto duplo de titânio e alumínio) no intuito de compreender o processo de sputtering reativo e correlacionar os parâmetros de deposição com as características dos filmes depositados, podendo, dessa forma, depositar filmes com características estequiométricas, estruturais e cristalinas pré-determinadas. Lembramos que uma abordagem do processo de sputtering reativo e a apresentação do modelo que utilizamos no nosso trabalho já foram feitas no capítulo 1.

Esses nitretos citados são muito utilizados na microeletrônica, onde atuam como barreira antidifusão [1], camada passivadora e filme dielétrico [2]. Essas aplicações advêm da alta densidade, alta constante dielétrica e alta estabilidade química e estrutural desses compostos.

O nitreto de silício foi originariamente depositado por CVD (deposição a partir do vapor químico), onde uma reação entre os reagentes gasosos ocorre na presença de uma fonte de calor. A seguir, utilizou-se o CVD auxiliado por plasma, onde a reação é induzida por uma descarga luminosa (*glow discharge*). As vantagens dessas duas técnicas quando comparadas ao sputtering reativo são as maiores taxas de deposição e melhor recobrimento dos degraus do substrato conseguidos por se trabalhar com pressões mais elevadas dentro da câmara de deposição. Por outro lado, a desvantagem das técnicas baseadas em CVD é que, como usualmente os gases reativos são hidrogenados, os filmes depositados possuem uma alta concentração de hidrogênio. Essa contaminação com hidrogênio causa problemas como a passivação dos dopantes do silício (substrato) e o deslocamento da tensão de limiar (*threshold voltage*) nos MOSFET (transistores de efeito de campo metal-óxido-semicondutor) devido às armadilhas para elétrons quentes existentes no óxido de porta

quando o MOSFET é encapsulado com nitreto de silício hidrogenado [3]. Já com filmes obtidos com sputtering reativo isso não ocorre, pois o ambiente gasoso em que se processa a deposição é composto principalmente por  $N_2$  e Ar. A utilização de um ímã nesse último sistema ( magnetron sputtering reativo ), por outro lado, proporciona uma maior eficiência na ionização do gás para a formação do plasma, permitindo que a pressão de trabalho seja diminuída e, por isso, seja obtido um ambiente mais limpo, além de diminuir a temperatura do substrato, já que o bombardeamento dos substratos é muito reduzido pelo confinamento dos elétrons em torno das linhas de campo do ímã.

A literatura sobre deposição por sputtering reativo de nitreto de silício é relativamente escassa. A maioria dos artigos sobre nitreto de silício são sobre a sua deposição por CVD e por CVD assistido por plasma e sua inerente contaminação com hidrogênio. Outros artigos focalizam a atenção nas características dos filmes finos depositados por sputtering reativo, tais como sua estrutura eletrônica, propriedades magnéticas, tensão de ruptura e corrente de fuga em dispositivos para a microeletrônica, mas não nas características e propriedades do próprio processo de deposição. O nosso trabalho teve resultados enquadrados nas linhas do modelo de Berg *et al.* ( vide subseção 1.3 do capítulo 1 ) sobre o processo de deposição por sputtering reativo e também resultados comparados com alguns artigos da literatura, como será mostrado na seção seguinte. O nosso principal feito nesse estudo foi o de parametrizar um método alternativo para se obter compostos com mesma estequiometria crescidos com taxas de deposição diferentes, o que é de grande interesse para as aplicações em microeletrônica.

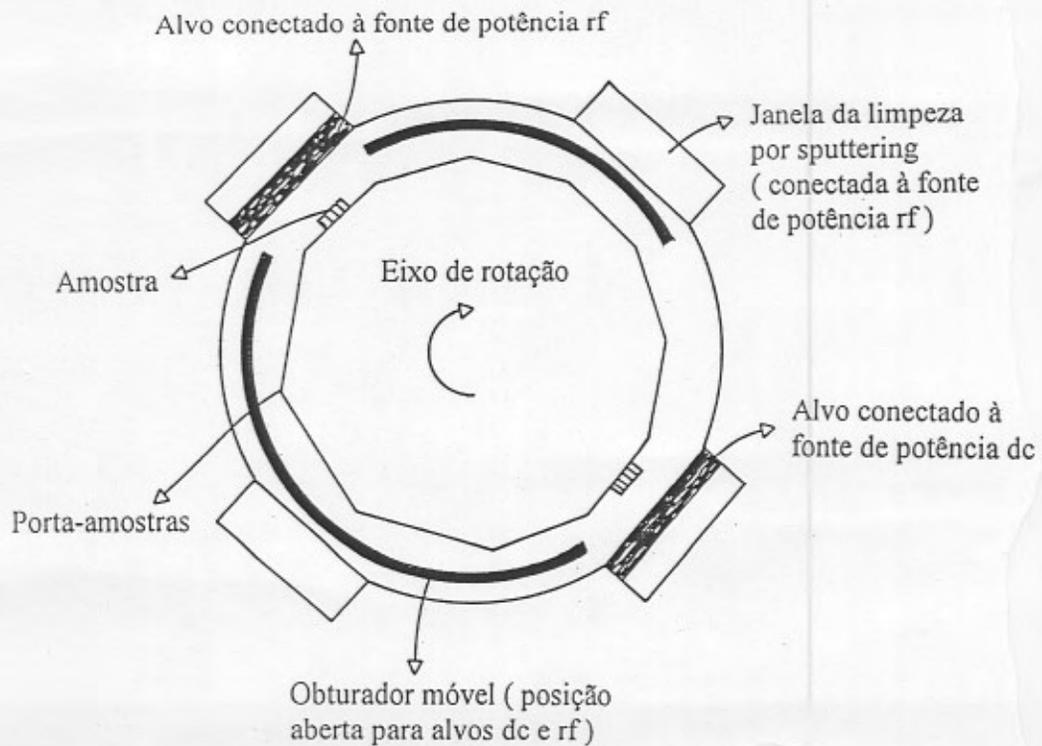
Os filmes de nitreto de alumínio, além das características citadas anteriormente, também têm sido utilizados na geração e detecção de ondas acústicas de superfície [4], devido a sua alta velocidade acústica e elevado fator de acoplamento piezoelétrico, e como encapsulante de lâminas de GaAs durante os tratamentos térmicos a altas temperaturas ( $T > 800^\circ\text{C}$ ) na fabricação de circuitos integrados. Esse recobrimento deve impedir a evaporação de As e a difusão dos dopantes para fora da amostra e também minimizar as tensões na interface nitreto de alumínio/semicondutor. Nesse aspecto, os filmes de nitreto de alumínio têm exibido melhor desempenho do que os filmes de óxido de silício e nitreto de silício [1]. Filmes finos de nitreto de alumínio têm sido depositados pelos mais variados métodos, como CVD, evaporação reativa, implantação iônica, sputtering, etc. No nosso trabalho escolhemos a deposição por magnetron sputtering reativo para evitar a alta temperatura do substrato, a incorporação de hidrogênio durante a deposição e para minimizar o nível de contaminação com outras espécies gasosas, já que podemos monitorar a qualidade da atmosfera na câmara de deposição por meio de um espectrômetro de massa.

As características do plasma durante as deposições foram comparadas com os resultados obtidos por McMahon e colaboradores ( vide subseção 1.3 do capítulo 1 ), sendo que no estudo que fizemos, obtivemos uma reta na resposta da tensão dc em função da potência aplicada sem a histerese característica dos processos reativos. Até então, os gráficos obtidos eram ou de curvas com histerese ou, utilizando-se equipamentos de sputtering altamente sofisticados, munidos de sistemas de retroalimentação da potência monitorados por computador, de curvas sem histerese. Na caracterização da composição dos filmes que depositamos foi utilizada pela primeira vez o método de obtenção do perfil em profundidade seqüencial (em energia) do  $^{14}\text{N}$  e do  $^{27}\text{Al}$  através das reações nucleares  $^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$  e  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  com ressonâncias a 278 e a 326 keV, respectivamente.

Quanto ao nitreto duplo de titânio e alumínio, além das características já citadas, ele também possui ótimas propriedades mecânicas, sendo utilizado como revestimento endurecedor em ferramentas ( brocas, fresas, etc. ) pela sua maior dureza e maior adesão ao substrato de aço conseguidos quando comparados ao nitreto de titânio e materiais correlatos [5,6]. Outra vantagem do nitreto duplo de titânio e alumínio frente ao TiN é o aumento da resistência à corrosão conseguido com esse revestimento [7]. A provável causa de tal melhora é que a introdução do alumínio no material induz à formação de uma camada de óxido de alumínio estável no topo do revestimento de (Ti,Al)N quando exposto a altas temperaturas. Essa camada diminui a difusão de átomos tanto para dentro quanto para fora do revestimento, diminuindo, assim, o desgaste por difusão, um dos mais importantes no mecanismo de corrosão nas ferramentas de corte [8]. Apesar desses bons resultados preliminares, foi visto que todas essas propriedades dependem fortemente da estequiometria do material, da sua estrutura cristalina e da espessura do filme. Esses aspectos, no entanto, receberam muito menos atenção do que os testes mecânicos e físico-químicos do revestimento. O nosso trabalho tentou justamente clarear esses aspectos menos estudados. Os nossos filmes de nitreto duplo de titânio e alumínio foram depositados por co-sputtering dc e rf sob diferentes condições de pressão, potência e tempo. Após sua análise por feixes de íons e difração de raios-X, além de serem encontradas relações entre os parâmetros de deposição e as características dos filmes, foram detectadas fases cristalinas ternárias que não haviam sido previamente observadas em filmes finos à temperatura ambiente.

## 2. Nosso Trabalho sobre Filmes Finos de Nitreto de Silício, Nitreto de Alumínio e Nitreto Duplo de Titânio e Alumínio

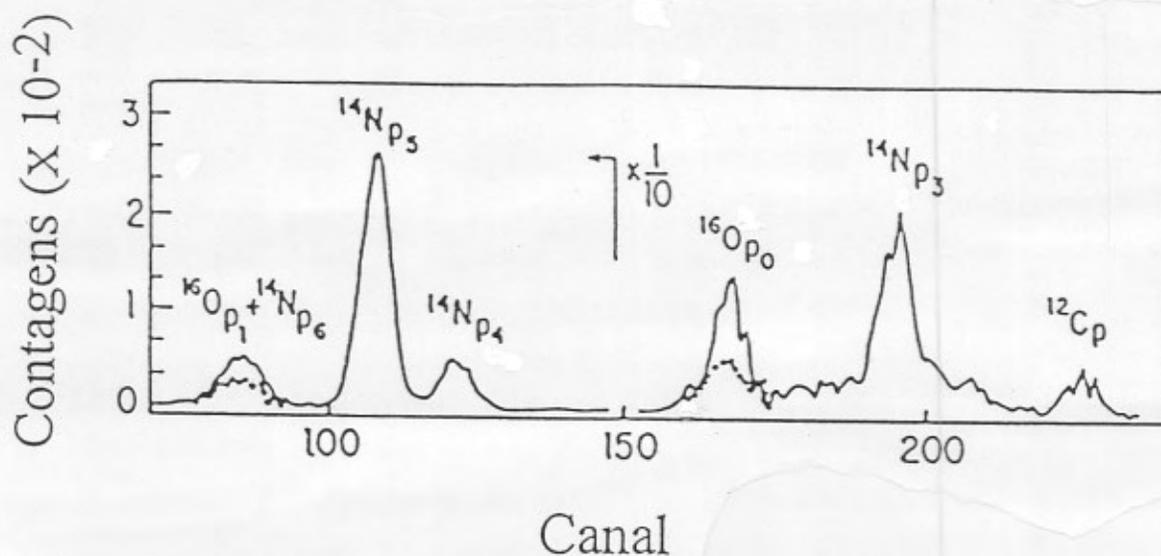
Todos os filmes finos dessa etapa do trabalho feita no Brasil foram depositados por sputtering utilizando o equipamento BAS-450 da Balzers, equipado com um sistema de retroalimentação para manter a pressão dentro da câmara constante. Nos nossos experimentos, utilizamos Ar como gás de base e N<sub>2</sub> como gás reativo em todas as deposições. As pressões dos gases são ajustadas independentemente e monitora-se a pressão total e as pressões parciais por meio de um medidor tipo cátodo quente, baseado na dependência da pressão com a corrente iônica no gás ionizado [9], no intervalo de 10<sup>-4</sup> a 10<sup>2</sup> Pa, e também através de um espectrômetro de massa, onde os íons de diferentes massa ( até 64 u.m.a. ) são analisados por um quadrupolo e detectados por um copo de Faraday [9] no intervalo de 10<sup>-8</sup> a 10<sup>-1</sup> Pa. O equipamento de sputtering tem uma fonte de potência com corrente contínua ( dc ) e outra de corrente alternada na faixa de rádio-freqüências ( rf ) que podem funcionar simultaneamente. No caso das deposições sobre lâminas de silício, o processo de limpeza do substrato inicia-se com uma etapa química, seguindo o método RCA [10], ataque em HF e enxágüe em água deionizada e, após sua introdução na câmara e atingida uma pressão de base menor que 8x10<sup>-5</sup> Pa, outra etapa por sputtering rf ( vide subseção 1.2 do capítulo 1 ). Na limpeza por sputtering ( *sputter etching* ) somente o gás Ar é utilizado quando, durante 7 minutos, aplica-se uma potência de 300 W para desbastar a superfície da lâmina de Si. Os substratos para os filmes foram lâminas de Si(100), Si(111) e filmes de poliimida, (C<sub>23</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, com 25 µm de espessura, os quais são presos no porta-amostras que fica face-a-face com os alvos ( vide fig.1 ). Esses alvos têm pureza de 99,999% e dimensões de 7 cm x 17 cm, estando a 10 cm de distância do porta-substratos. No caso da deposição de filmes finos de nitreto de silício, utilizou-se um alvo de Si acoplado à fonte de potência rf. No caso dos filme de nitreto de alumínio, uma alvo de alumínio foi acoplado à fonte dc. No caso dos filmes de nitreto duplo de titânio e alumínio, um alvo de Ti foi acoplado à fonte dc enquanto que um alvo de Al foi acoplado à fonte rf. Durante as deposições dos filmes de nitreto de silício e de nitreto de alumínio o porta-amostras ficou parado, com os substratos em frente ao alvo correspondente. Na obtenção de filmes de nitreto duplo de titânio e alumínio, fez-se o porta-amostras girar com uma freqüência de 15 rpm defronte os alvos de Ti e Al durante a deposição.



**Figura 1** Esquema da vista superior da câmara de deposição. A fonte de potência rf pode ser conectada tanto à janela de limpeza por sputtering quanto a um alvo. A fonte de potência dc pode ser conectada ao outro alvo. Os substratos são presos ao porta-amostras, o qual pode girar em torno de um eixo perpendicular a esta página. O obturador móvel pode ser posicionado em frente aos alvos, deixando aberta a janela para a limpeza por sputtering (*sputter etching*), ou deixando aberto defronte o(s) alvo(s), durante as deposições por sputtering.

Um cuidado especial teve de ser tomado com os alvos de Al e Ti. Como a sua exposição ao ar causa a formação de uma camada de óxido na superfície externa do alvo, antes de começar a deposição dos nitretos eles foram submetidos à limpeza por sputtering (*sputter etching*) para remover essa camada de óxido, a qual, se não removida, contamina com oxigênio os filmes de nitreto que são depositados dessa forma. Para se ter idéia do tempo necessário para remover esse óxido no caso de alvo de Al, depositamos filmes de nitreto de alumínio após limpezas de 30 min e 50 min por sputtering do alvo em Ar ( $P_{Ar} = 3 \times 10^{-1}$  Pa, potência dc = 200 W). As quantidades totais de oxigênio e nitrogênio encontradas nos filmes através das reações nucleares  $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$  e  $^{14}\text{N}(d,p)^{15}\text{N}$  induzidas por dêuterons de 610 keV (vide subseção 2.3 do capítulo 2) podem ser comparadas na fig.2. Daí conclui-se que ao menos 50 minutos de sputtering em Ar nas condições mencionadas são necessários para remover o óxido de alumínio da superfície do alvo. Também pode-se observar que a contaminação com carbono, apesar de existente, é pequena

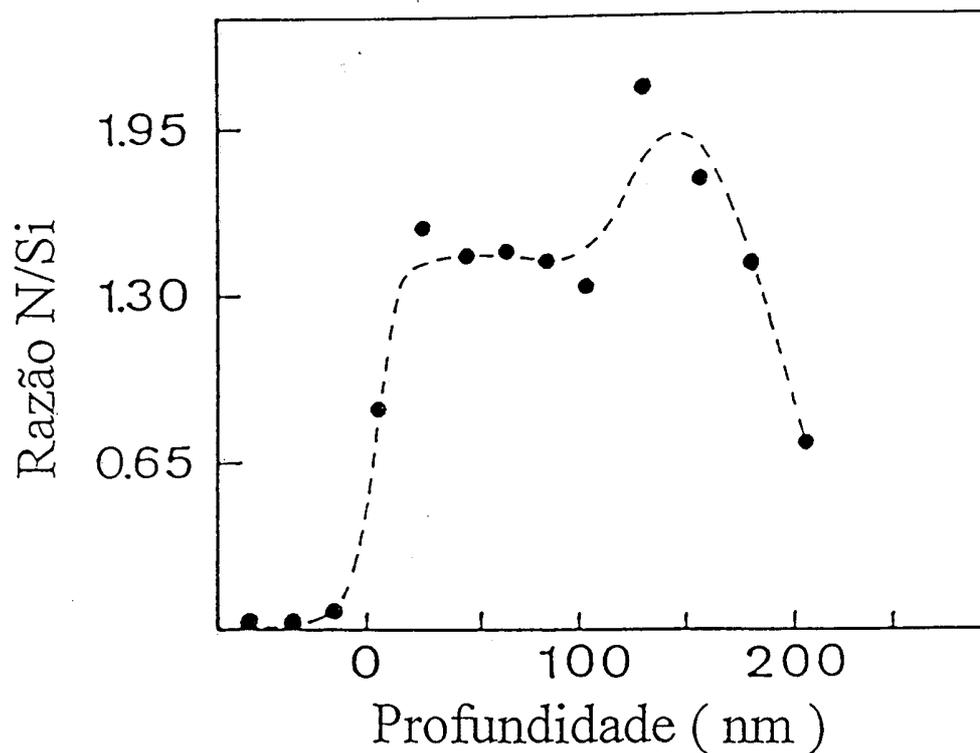
em ambos os casos e independe do tempo de sputtering em Ar. Fazendo um estudo similar para a deposição dos nitretos duplos concluímos que era necessário fazer sputtering nos alvos de Al e Ti em Ar ( $P_{Ar} = 3 \times 10^{-1}$  Pa, potência rf = 300 W e potência dc = 220 W) durante 60 minutos para evitar a contaminação dos filmes com oxigênio.



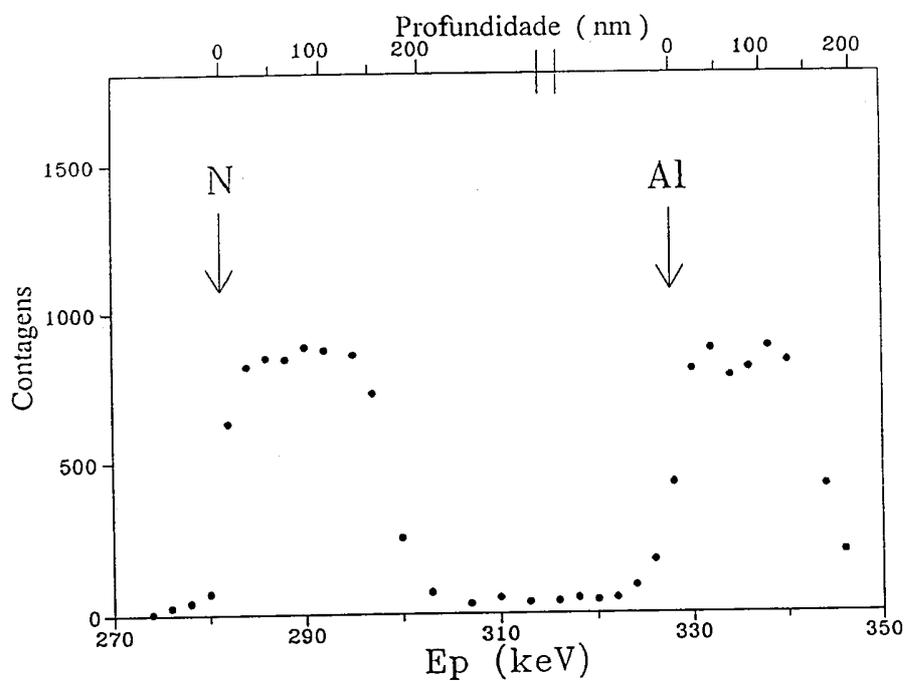
**Figura 2** Espectro dos prótons detectados resultantes da incidência de dêuterons de 610 keV sobre filmes de nitreto de alumínio. Os prótons provenientes de diferentes estados de excitação estão indicados na figura. O espectro com uma linha sólida corresponde a um filme depositado após 30 minutos de sputtering do alvo de alumínio em Ar ( $P_{Ar} = 3 \times 10^{-1}$  Pa, potência dc = 200 W), enquanto que o pontilhado corresponde a um filme depositado após 50 minutos de sputtering nas mesmas condições. A razão O/N vale 0,08 para o filme depositado após 30 min e 0,03 para o filme depositado após 50 min. Para ambos os filmes a razão N/Al vale 0,83, ou seja, os filmes têm mesma composição e são hipoestequiométricos.

Para termos idéia do tempo necessário para ser alcançado um estado estacionário durante o processo de sputtering reativo, logo após a limpeza do substrato de Si iniciamos a deposição de um filme de nitreto de silício sobre uma lâmina de Si e, depois, determinamos o perfil de nitrogênio em função da profundidade nesse filme. Na obtenção do perfil de nitrogênio utilizamos a ressonância da reação  $^{14}\text{N}(\alpha, \alpha)^{14}\text{N}$  a 3,576 MeV (vide subseção 2.3 do capítulo 2). Na fig.3 mostramos a variação da razão estequiométrica N/Si em função da profundidade no filme de nitreto de silício. Pode-se ver que a estequiometria do filme na

região mais externa é aproximadamente constante em torno de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , mas que a maiores profundidades, ou maiores energias de incidência, ela se afasta desse valor. O fenômeno foi atribuído ao fato que nos primeiros minutos da deposição do nitreto por sputtering reativo (camadas próximas à interface nitreto de silício/ silício) ainda não se atingiu um estado estacionário. Durante esse primeiro período, o consumo do gás nitrogênio é mais elevado, até que se consiga formar uma camada de nitreto de silício sobre o alvo de Si, as paredes da câmara e o substratos de Si. Para contrabalançar esse grande consumo, o mecanismo de retroalimentação do equipamento de sputtering força a entrada de um fluxo maior de  $\text{N}_2$  na câmara, aumentando sua pressão parcial. Quando finalmente o sistema atinge seu estado estacionário, o mecanismo de retroalimentação necessita ainda algum tempo até equilibrar a pressão e mantê-la constante, causando um excesso de  $\text{N}_2$  na câmara e nos filmes durante esse período da deposição. Nos filmes que depositamos posteriormente, evitou-se esse problema fazendo a deposição do nitreto durante os primeiros 5 min sobre o obturador (*shutter*) e não sobre os substratos. Assim, a deposição dos filmes sobre as lâminas de Si ou poliimida só começa após ser atingido o equilíbrio da pressão parcial de nitrogênio, resultando em filmes de concentração homogênea em profundidade. Tal homogeneidade pode ser comprovada na fig.4, onde estão os perfis em profundidade de  $^{14}\text{N}$  (a energias menores) e  $^{27}\text{Al}$  (a energias maiores) num filme de nitreto de alumínio que começou a ser depositado somente 5 minutos após o início do processo de sputtering reativo. Esses perfis foram obtidos a partir da ressonância a 278 keV da reação  $^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$  e da ressonância a 326 keV da reação  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ , aumentando passo a passo a energia do feixe de prótons (vide subseção 2.4 do capítulo 2). A obtenção do perfil desses dois elementos seqüencialmente pelo aumento da energia dos prótons foi por nós mostrada pela primeira vez na caracterização dos filmes de nitreto de alumínio. Posteriormente, também utilizamos esse método no estudo de filmes de nitreto duplo de titânio e alumínio e vimos que eles também são homogêneos em profundidade quanto a esses dois elementos (N e Al). Complementamos o trabalho utilizando RBS, observando que o perfil de titânio com a profundidade também é homogêneo.



**Figura 3** Perfil da concentração de  $^{14}\text{N}$ , já convertido em razão estequiométrica, em função da profundidade num filme de nitreto de silício, obtido a partir de vários espectros de partículas  $\alpha$  detectadas da ressonância da reação  $^{14}\text{N}(\alpha,\alpha)^{14}\text{N}$  a 3,576 a MeV a diferentes energias de incidência das partículas  $\alpha$ . Erros típicos na concentração de N são de 5%.



**Figura 4** Perfil de  $^{14}\text{N}$  e de  $^{27}\text{Al}$  em função da profundidade num filme de nitreto de alumínio de 200 nm obtido a partir de vários espectros de raios- $\gamma$  detectados das ressonâncias das reações

$^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$  a 278 keV e  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  a 326 keV a diferentes energias de incidência dos prótons. As setas indicam as superfícies externas do filme nos perfis de nitrogênio e alumínio. Erros típicos na concentração dos elementos são de 5%. A estequiometria encontrada para o filme, por comparação com padrões é  $\text{AlN}_{0,88}$ .

Em resumo, os principais problemas que nós encontramos no processo de obtenção de filmes de nitretos por sputtering de boa qualidade foram na parametrização das condições de limpeza por sputtering da superfície oxidada dos alvos e do tempo necessário para que um estado estacionário fosse atingido no processo de sputtering reativo, permitindo a deposição de filmes com perfis de concentração homogêneos. As análises com feixes de íons, especialmente as reações nucleares ressonantes foram cruciais na resolução desses problemas.

Com relação ao processo de sputtering em si, nós fizemos um estudo da deposição rf de filmes finos de nitreto de silício e da deposição dc de filmes de nitreto de alumínio. A motivação básica para a primeira etapa do trabalho veio dos artigos de Berg *et al.* [11-17] sobre a deposição de nitretos por sputtering reativo, que já foram abordados na subseção 2.3 do capítulo 1 mas que vamos revisar de maneira sucinta a seguir. Na parte experimental de seu trabalho eles, e outros autores [18-20], observaram uma queda na taxa de deposição com o aumento do fluxo de nitrogênio (vide fig.5a). A explicação que Berg e seus colaboradores deram para o fenômeno abandonou a idéia aceita até então de "pressão crítica", que faz parte de um tratamento semi-empírico, e baseou-se no emprego exclusivo de grandezas físicas bem-conhecidas como densidade de corrente iônica, taxa de sputtering, coeficiente de adesão (*sticking*), e outros, na formulação de um modelo matemático. Nos seus artigos, a queda na taxa de deposição é descrita como sendo devida ao consumo (*gettering*) de nitrogênio pelos átomos metálicos que sofrem sputtering do alvo até um dado fluxo de gás reativo, acima do qual, um pequeno aumento na quantidade de nitrogênio leva à formação de nitreto na superfície do alvo metálico. A taxa de sputtering do alvo então decresce, diminuindo o consumo de nitrogênio. Isso vai induzir ainda mais à formação de nitreto no alvo. Desencadeia-se um processo de avalanche que resulta numa transição brusca do alvo metálico para o alvo nitretado na sua superfície. O problema é que é justamente nas proximidades dessa região de pressões que se consegue depositar filmes de nitreto consistindo principalmente no composto estequiométrico, que é o composto normalmente desejado. Do modelo que eles propuseram para descrever o processo, também já discutido em detalhe no capítulo 1, reproduzimos aqui as curvas teóricas obtidas para a dependência da taxa de deposição e pressão parcial de nitrogênio com o fluxo de nitrogênio nas figs.5b e 5c, respectivamente. Vê-se que o processo de avalanche dá origem a uma região de histerese nessas curvas, isto é, o caminho seguido quando o fluxo de nitrogênio é

aumentado é diferente do seguido quando o fluxo de nitrogênio é diminuído ( vide figs.9 e 10 do capítulo 1 para a representação desses caminhos ). Entretanto, em equipamentos de sputtering com sistema de retroalimentação da pressão é possível obter pontos dentro dessa região de instabilidade, como demonstraram posteriormente Berg *et al.* [16] e McMahon *et al.* [21]. Essas últimas curvas experimentais, sem histerese, podem ser perfeitamente ajustadas pelo modelo.

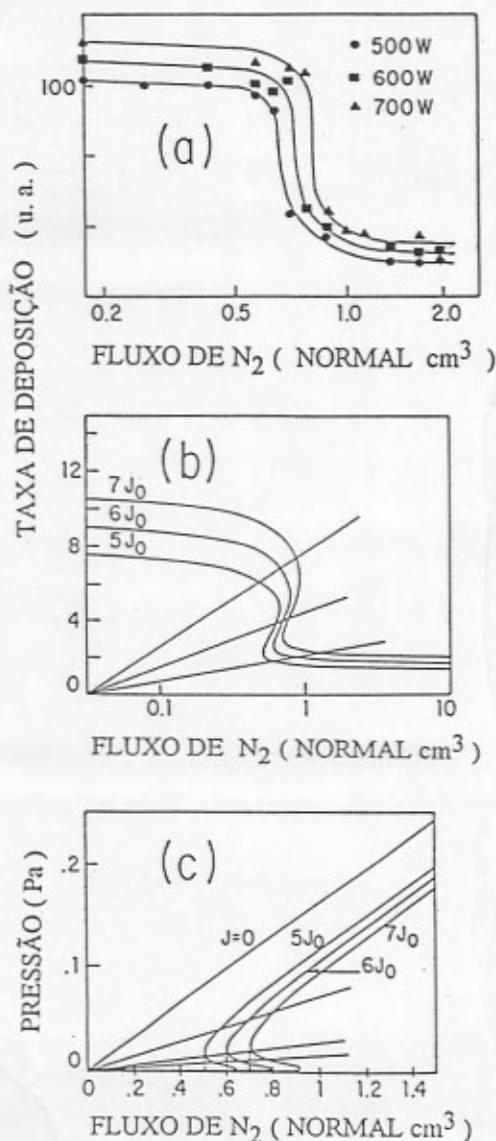


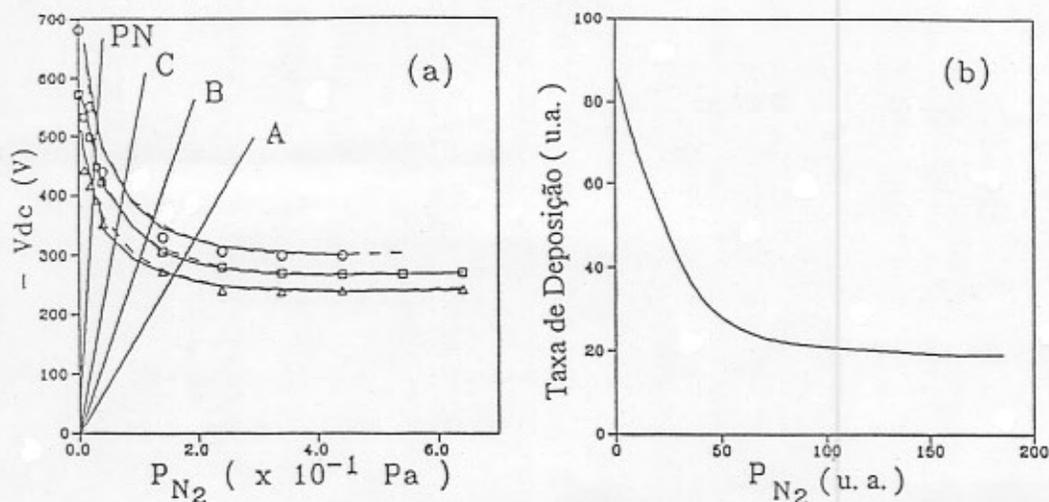
Figura 5 (a) Taxa de sputtering experimental em função do fluxo de nitrogênio para diferentes potências rf aplicadas ao alvo ; (b) Taxa de sputtering calculada em função do fluxo de nitrogênio e (c) Pressão parcial de nitrogênio calculada em função do fluxo de nitrogênio para diferentes densidades de corrente de íons argônio ( $J_0 = 0,2 \text{ mAcm}^{-2}$ ). As retas interceptam as curvas em pontos correspondentes a filmes com mesma estequiometria ( Obtida a partir da ref.12 ).

Um aspecto que vale mencionar é a relação monotônica existente entre a densidade de corrente de íons Ar, utilizada como parâmetro no modelo, e a potência rf incidente, utilizada em cada conjunto de experimentos, que permite a comparação entre as curvas experimentais e as teóricas ( vide figs. 5a e 5b ). Outro aspecto de interesse é que a partir do

modelo extrai-se que as razões pressão parcial de nitrogênio/fluxo de nitrogênio e taxa de sputtering/fluxo de nitrogênio são constantes ( vide equações 11 e 13 do capítulo 1 ). Isso significa que nos gráficos correspondentes ( pressão parcial de nitrogênio versus fluxo de nitrogênio e taxa de sputtering versus fluxo de nitrogênio ) retas que cortam a origem interceptam as curvas de diferentes potências incidentes em pontos correspondentes a filmes com a mesma composição estequiométrica ( isoestequiométrica ), apesar de obtidos com diferentes taxas de sputtering ou pressão parcial de nitrogênio ( vide retas nas figs.5b e 5c ).

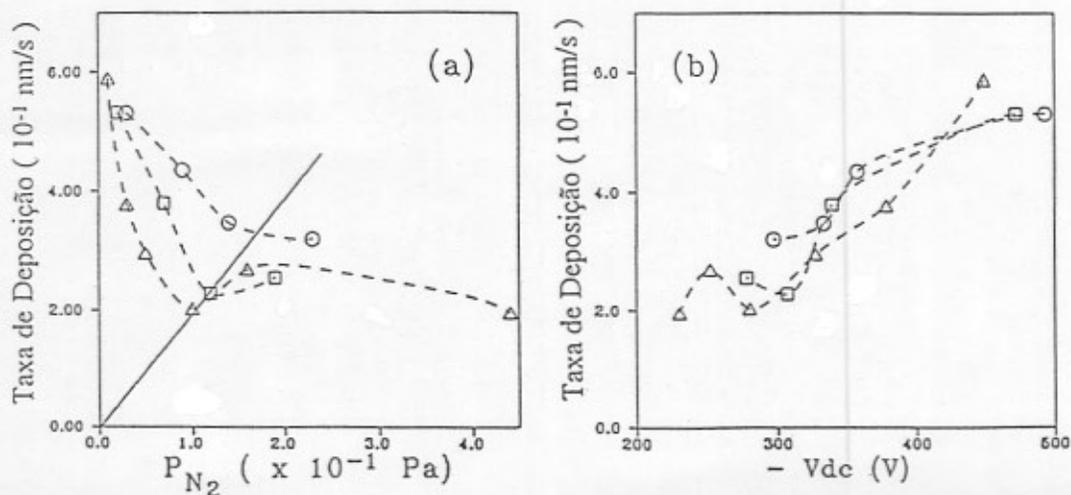
No nosso trabalho depositamos filmes de nitreto de silício em plasmas de Ar e N<sub>2</sub> mantendo sempre a mesma pressão parcial de Ar (  $6 \times 10^{-2}$  Pa ), mas variando a pressão parcial de nitrogênio, a potência rf e o tempo de deposição. Durante as deposições pudemos acompanhar o processo monitorando as pressões parciais, a pressão total e a tensão de autopolarização (  $V_{dc}$  ) induzida no alvo e obtivemos uma boa reprodutibilidade comparando vários lotes de amostras. Como no nosso equipamento controlamos a pressão e não o fluxo, tivemos que fazer adaptações no modelo de Berg *et al.* para poder compará-lo aos nossos resultados.

A dependência da taxa de sputtering e da pressão parcial de nitrogênio com o fluxo de nitrogênio no modelo de Berg *et al.* estão mostradas na fig.5. Para obtermos a curva teórica da taxa de sputtering em função da pressão de nitrogênio, mostrada em 6b, nós coletamos pontos das figs. 5b e 5c com mesmo fluxo de nitrogênio e colocamos na forma de gráfico as correspondentes taxa de sputtering e pressão parcial de nitrogênio. Na fig.6a estão os nossos dados experimentais, obtidos com várias potências incidentes, da variação da tensão de autopolarização (  $V_{dc}$  ) com a pressão parcial de nitrogênio. Pode-se ver que a concordância entre as curvas teórica e experimental é bastante boa. As curvas na fig.6a foram obtidas começando-se com um plasma de Ar (  $6 \times 10^{-2}$  Pa ) ao qual foi sendo adicionado nitrogênio lentamente, enquanto a  $V_{dc}$  era medida até alcançar uma pressão relativamente alta (  $P_N = 6,4 \times 10^{-1}$  Pa para a curva de 300 W ). Essas curvas estão pontilhadas na fig.6a. Depois, diminuimos a pressão parcial de nitrogênio ( linhas contínuas ) e a aumentamos novamente ( linhas tracejadas ). O objetivo desse procedimento era detectar, para o nitreto de silício nas condições deste trabalho, laços de histerese que foram vistos por vários autores [13,21,22] para outros compostos depositados por sputtering reativo sob diferentes condições de controle do processo. No entanto, no presente caso esses laços não foram observados, como também já tinha acontecido na deposição de boreto de titânio sob outras condições [17].



**Figura 6** (a) Tensão experimental de autopolarização do alvo em função da pressão parcial de nitrogênio durante deposições de nitreto de silício a diferentes potências rf: ( $\Delta$ ) 300 W, ( $\square$ ) 400 W e ( $\circ$ ) 500 W. Para uma dada potência incidente, os pontos representam o primeiro aumento na pressão parcial de nitrogênio, a linha contínua representa o subsequente decréscimo na pressão de nitrogênio e a linha tracejada, quando a pressão de nitrogênio é aumentada novamente. As retas interceptam as curvas em pontos que correspondem a filmes com a mesma estequiometria. (b) Taxa de sputtering calculada em função da pressão parcial de nitrogênio extraída a partir do modelo de Berg e colaboradores. A taxa de sputtering e a pressão de nitrogênio são dadas em unidades arbitrárias.

A similaridade entre as curvas 6a e 6b revela a existência de uma relação entre a taxa de sputtering e a  $V_{dc}$ . Baseados na espessura dos filmes de nitreto de silício (determinada por RBS) crescidos durante o mesmo intervalo de tempo, pudemos construir o gráfico da taxa de deposição em função da pressão parcial de nitrogênio. O resultado, para diferentes potências incidentes, está na fig.7a. Uma similaridade com a fig.6b ainda pode ser observada. No entanto, a dependência entre a taxa de deposição e a  $V_{dc}$  não é linear, como demonstramos graficamente na fig.7b.



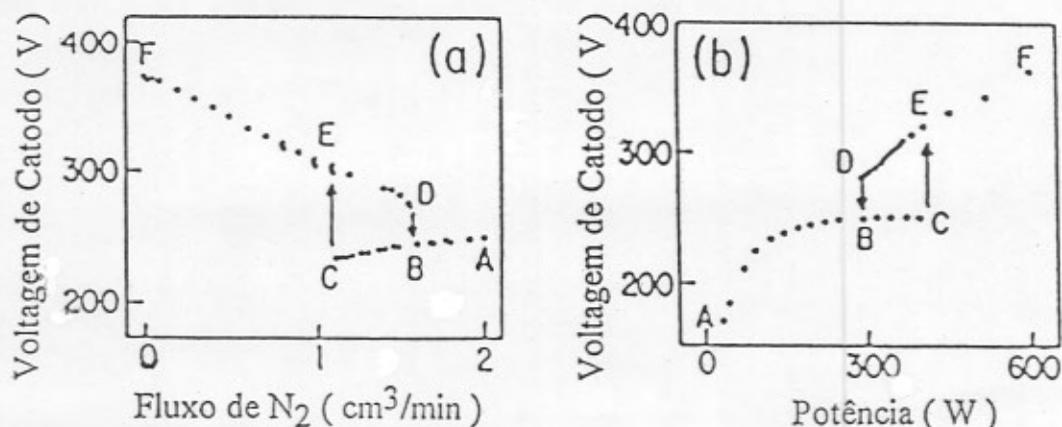
**Figura 7** (a) Taxa de deposição experimental em função da pressão parcial de nitrogênio durante deposições de nitreto de silício a diferentes potências rf: ( $\Delta$ ) 300 W, ( $\square$ ) 400 W e ( $\circ$ ) 500 W. A reta intercepta as curvas em pontos que correspondem a filmes com a mesma estequiometria. (b) Taxa de deposição experimental em função da tensão de autopolarização do alvo para potências incidentes de ( $\Delta$ ) 300 W, ( $\square$ ) 400 W e ( $\circ$ ) 500 W. As linhas tracejadas não são ajustes, elas só servem para guiar os olhos pelos pontos experimentais.

Nas figs.6a e 7a pode-se ver que para uma certa pressão parcial de nitrogênio o módulo de  $V_{dc}$  e a taxa de deposição aumentam com aumento da potência, ou, sob outro ponto de vista, para se obter uma certa taxa de deposição ou  $V_{dc}$ , deve-se aumentar a pressão parcial de nitrogênio quando a potência é aumentada.

Esses foram os principais resultados a que chegamos no nosso estudo do processo de sputtering reativo rf. A seguir, então, abordaremos o estudo que fizemos do sputtering reativo dc.

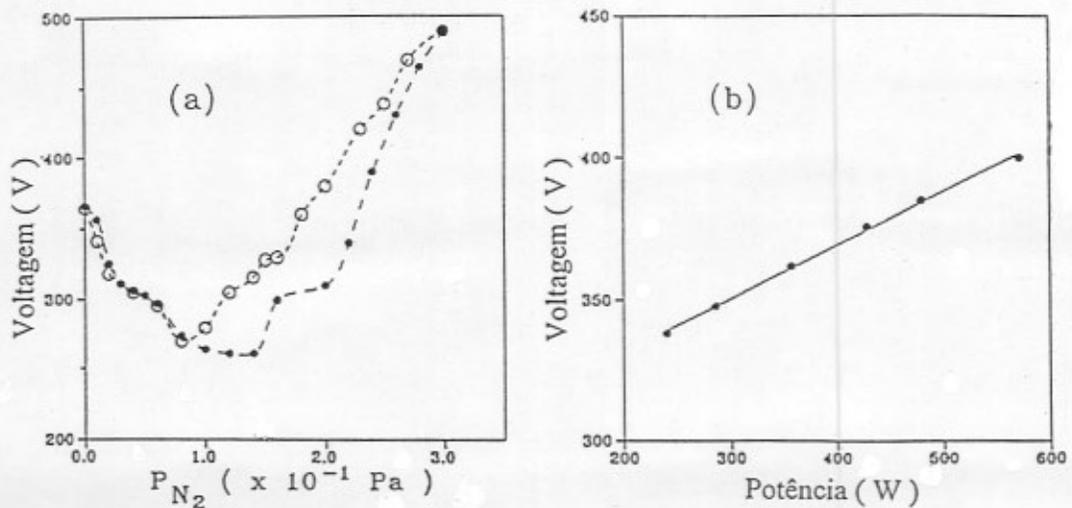
A motivação principal para o estudo do sputtering reativo dc veio da existência de laços de histerese nas curvas que envolvem os parâmetros de posição. Os primeiros que investigaram as causas da histerese no sputtering reativo foram Maniv e Westwood [23,24]. McMahon, Affinito e Parsons [21] e Affinito e Parsons [25], por outro lado, foram os primeiros a explorar os problemas da reprodutibilidade na deposição por sputtering reativo de filmes finos, introduzindo também eles, como Berg *et al.*, um modelo baseado em grandezas físicas bem conhecidas. Na ref.21 eles investigaram vários modos de operação durante a deposição de filmes de nitreto de alumínio por sputtering reativo dc. Transições rápidas entre as situações de alvo metálico e nitretado foram observadas quando eles controlaram o fluxo dos gases mantendo a potência constante e quando eles controlaram a potência, mantendo constantes os fluxos dos gases. No entanto, ao controlar a tensão mantendo constantes os fluxos dos gases eles puderam obter pontos experimentais no interior da região de instabilidade e não observaram nem a histerese nem transições bruscas nessa curva ( vide fig.6 do capítulo 1 ).

No nosso trabalho, também depositamos filmes finos de nitreto de alumínio por sputtering reativo dc. Os vários filmes foram obtidos com diferentes pressões parciais de nitrogênio, pressões totais, potências incidentes e tempos de deposição. Durante a deposição nós pudemos acompanhar o processo monitorando as pressões parciais, a pressão total, a diferença de potencial entre os eletrodos e a potência dc aplicada. Para comparação com os nossos resultados, reproduzimos na fig.8 as curvas da tensão do cátodo em função do fluxo de nitrogênio e em função da potência, do artigo de McMahon *et al.*. Na fig.8a, iniciando-se com um alvo de alumínio puro, pode-se ver que a tensão diminui com o aumento do fluxo de nitrogênio do ponto F até D, onde há uma queda brusca de tensão até B. Nesse ponto a superfície do alvo já está recoberta com nitreto. Decrescendo o fluxo de nitrogênio uma transição contrária é observada de C até E, originando o laço de histerese DBCE. Na fig. 8b começa-se com o alvo recoberto com nitreto no ponto A e, com o aumento da potência, consegue-se removê-lo da superfície do alvo (C-E). Diminuindo a potência, novamente um filme de nitreto forma-se no alvo (D-B) e tem-se a presença da histerese.



**Figura 8** (a) Tensão do cátodo em função do fluxo de nitrogênio durante a deposição de filmes de nitreto de alumínio. A potência dc é mantida em 295 W; (b) Tensão do cátodo em função da potência. O fluxo de nitrogênio é mantido a  $1,50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  ( Obtida a partir da ref.23 ).

No nosso caso fizemos gráficos análogos, porém, substituindo o fluxo de nitrogênio pela pressão parcial de nitrogênio, já que o controle que temos no nosso equipamento é da pressão. Na fig.9a temos a dependência da tensão com a pressão parcial de nitrogênio para uma potência incidente de 240 W, enquanto que na fig.9b temos a dependência da tensão com a potência mantendo constantes as pressões parciais de Ar e  $\text{N}_2$  ( $P_{\text{N}} = 2 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  e  $P_{\text{Ar}} = 2,8 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ ). Comparando 8a com 9a observamos que a forma das curvas é diferente, mas a histerese está presente em ambos os casos. A curva correspondente ao aumento da pressão de nitrogênio e a correspondente à diminuição dessa pressão sobrepõe-se na região de alvo metálico ( não-nitretado ). A partir de  $8 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  de  $\text{N}_2$  na câmara, entretanto, os caminhos seguidos pelas curvas são diferentes. Nessa região de alvo nitretado pode-se ver a formação do laço de histerese. Comparando as figs.8b e 9b, no entanto, vemos modificações muito mais expressivas: a curva com histerese da fig.8b corresponde a uma reta sem histerese no gráfico 9b. Apesar da ausência de histerese já ter sido observada em outras condições [21], esse comportamento linear entre as duas grandezas ainda não havia sido mencionado na literatura.



**Figura 9** (a) Tensão do cátodo em função da pressão parcial de nitrogênio durante a deposição de filmes finos de nitreto de alumínio. A potência dc é mantida em 240 W. (●) representa os pontos experimentais obtidos quando aumentamos a pressão de nitrogênio, enquanto que (○) mostra o caminho seguido quando a pressão parcial de nitrogênio é diminuída; (b) Tensão do cátodo em função da potência. A pressão parcial de nitrogênio é mantida em  $2 \times 10^{-2}$  Pa e a pressão parcial de argônio é mantida em  $2,8 \times 10^{-1}$  Pa. A reta traçada foi obtida por regressão linear.

Na fig.10 está uma curva análoga a de 9a, mas obtida com uma potência dc maior: 480 W. As curvas assemelham-se na forma, inclusive pela existência da histerese, mas pode-se observar que o ponto em que se inicia a formação do nitreto está agora deslocado para pressões parciais de nitrogênio mais elevadas ( $\sim 2 \times 10^{-2}$  Pa). Esse resultado pode ser compreendido ao lembrarmos que a maiores potências incidentes a taxa de sputtering também é maior e a formação do nitreto no alvo necessitará de uma maior concentração de nitrogênio no plasma para ocorrer.

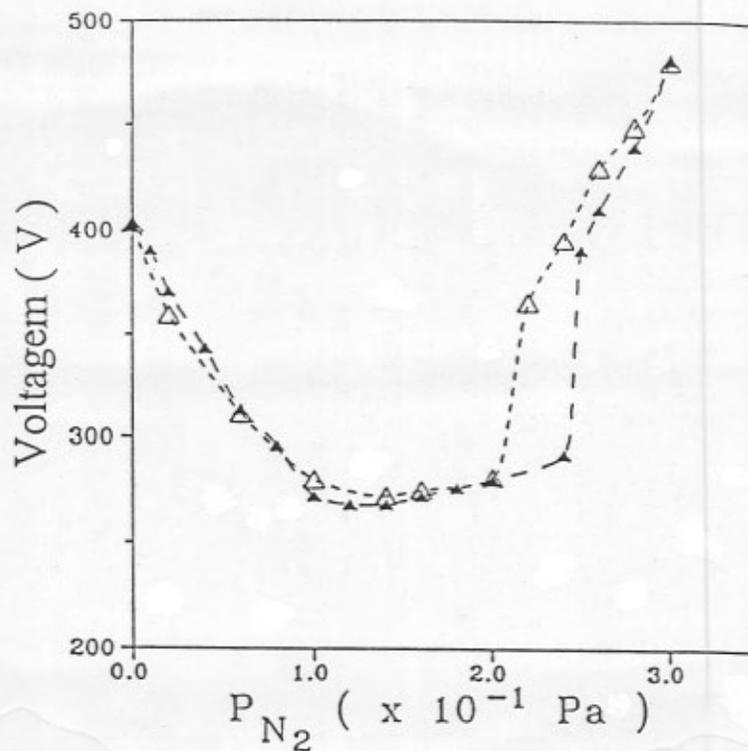
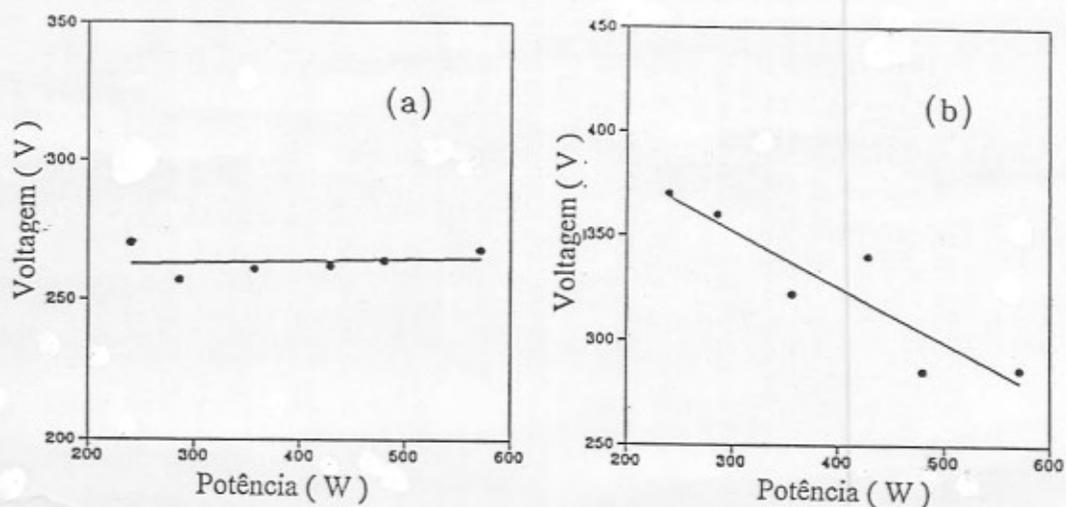


Figura 10 (a) Tensão do cátodo em função da pressão parcial de nitrogênio durante a deposição de filmes finos de nitreto de alumínio. A potência dc é mantida em 480 W. (▲) representa os pontos experimentais obtidos quando aumentamos a pressão de nitrogênio, enquanto que (Δ) mostra o caminho seguido quando a pressão parcial de nitrogênio é diminuída.

Modificações na concentração de nitrogênio no plasma levam a alterações na declividade das retas obtidas nos gráficos da tensão do cátodo em função da potência, como podemos concluir das figs.9b, 11a e 11b. A partir dessas figuras notamos que com o aumento da pressão parcial de nitrogênio na câmara de deposição a declividade decresce, passa por zero e torna-se negativa. A partir da dispersão dos pontos em torno da reta, obtida por regressão linear, notamos que a estabilidade do plasma, refletida pela maior dispersão entre os pontos experimentais em torno da reta, diminui com o aumento da pressão parcial de nitrogênio no plasma, para uma dada pressão total. Pudemos confirmar essa assertiva pela observação visual do plasma pela janela do equipamento. Com o aumento da concentração de nitrogênio algumas faíscas começaram a surgir no meio da massa rósea-azulada de gás ionizado, indicando a sua desestabilização.



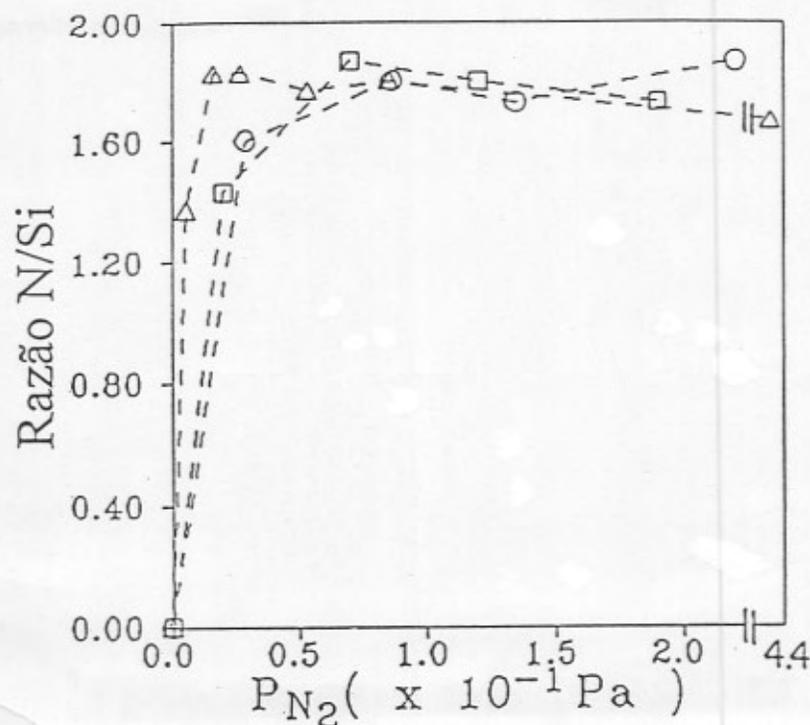
**Figura 11** Tensão do cátodo em função da potência durante a deposição de filmes finos de nitreto de alumínio. (a) A pressão parcial de nitrogênio é mantida em  $1,7 \times 10^{-1}$  Pa e a pressão parcial de argônio é mantida em  $1,3 \times 10^{-1}$  Pa. (b) A pressão parcial de nitrogênio é mantida em  $2,0 \times 10^{-1}$  Pa e a pressão parcial de argônio é mantida em  $1,0 \times 10^{-1}$  Pa. As retas traçadas foram obtidas por regressão linear.

Com esse estudo sobre o processo de sputtering reativo pudemos controlar melhor as deposições e obter filmes de acordo com as especificações de taxa de deposição e estequiometria desejadas. Restava-nos, no entanto, encontrar relações entre os parâmetros de deposição (pressão parcial dos gases, pressão total, potência aplicada, tempo de deposição) e as características dos filmes finos (estequiometria, perfil em profundidade dos elementos, espessura e fases cristalinas presentes) para termos um controle mais completo do processo, ali incluídas as características do filme depositado. Reações nucleares, RBS e difração de raios-X foram as nossas ferramentas de análise para responder a essas questões. Na fig.2 já constatamos a importância da análise por NRA (reações (d,p) no  $^{14}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$  e  $^{12}\text{C}$ , no caso) na determinação da concentração de contaminantes presentes no filme depositado, enquanto que nas figs.3 e 4, os perfis em função da profundidade de N e Al atestam sua valia para detectar inhomogeneidades de concentração nos filmes.

Ajustando os espectros RBS dos filmes de nitreto de silício depositados sobre lâminas de silício e poliimida nós obtivemos a espessura dos filmes depositados e sua

estequiometria, a qual sempre concordou com a obtida via NRA ( reação  $^{14}\text{N}(\text{d,p})^{15}\text{N}$  a 610 keV ) com uma imprecisão de  $\pm 5\%$ . As espessuras dos filmes também foram medidas com um profilômetro ( DEKTAK IIA ), tendo havido concordância com os valores obtidos por RBS dentro da mesma faixa de erro. O ajuste dos espectros RBS foi feito utilizando o programa RUMP [26] e supondo uma densidade de  $3,44\text{ g/cm}^3$  para o material. Como os princípios da análise e vários espectros RBS já foram incluídos na seção 1 do capítulo 2, vamos nos ater aqui a relacionar os dados extraídos dos espectros com os parâmetros de deposição.

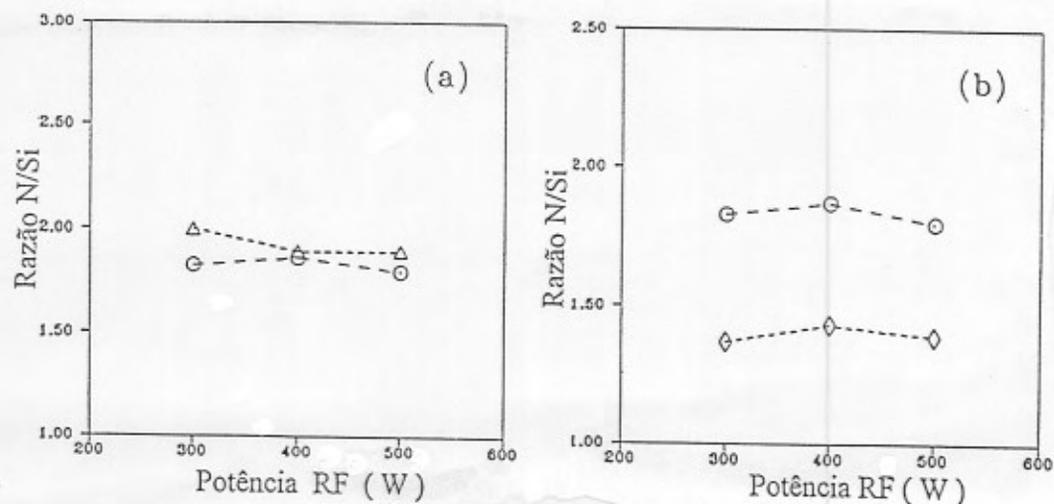
A dependência da razão estequiométrica N/Si com a pressão parcial de nitrogênio durante a deposição dos filmes de nitreto de silício pode ser vista na fig.12. Observamos que, como esperado, à medida que a pressão de nitrogênio na câmara é aumentada, a quantidade de nitrogênio incorporada nos filmes também cresce, para baixas pressões de nitrogênio. A partir de  $5 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ , no entanto, os aumentos na pressão parcial de nitrogênio não conseguem mais fazer aumentar a razão N/Si nos filmes, atingindo-se uma região de saturação em que, independentemente da potência utilizada, a estequiometria dos filmes é  $\text{Si}_3\text{N}_x$  com x maior que 4, *i. e.*, são obtidos filmes hiperestequiométricos.



**Figura 12** Razão estequiométrica N/Si, determinada por RBS de partículas  $\alpha$  de 760 keV espalhadas por diferentes filmes de nitreto de silício, em função da pressão parcial de nitrogênio na câmara de deposição para diferentes potências: ( $\Delta$ ) 300 W, ( $\square$ ) 400 W e ( $\circ$ ) 500 W. As linhas tracejadas não são ajustes, elas só servem para guiar os olhos pelos pontos experimentais.

A análise dos nossos filmes de nitreto de silício por difração de raios-X evidenciou que, em geral, eles não têm uma estrutura cristalina definida. No artigo de revisão escrito por Morosanu [27], ele diz que o nitreto de silício depositado sobre silício à temperatura ambiente é amorfo, corroborando os nossos resultados. Entretanto, em algumas de nossas amostras, dois picos, correspondentes às difrações nos planos (501) e (302) da fase hexagonal do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , foram observadas com intensidades muito baixas.

Já dissemos que o modelo de Berg *et al.* prevê que as retas dos gráficos das figs. 5b e 5c interceptem as curvas obtidas com diferentes potências em pontos cujas coordenadas contém os parâmetros que levam à deposição de filmes isoestequiométricos. Nós verificamos a validade dessa predição para os nossos gráficos, com pressão parcial de nitrogênio ao invés de fluxo de nitrogênio, mostrados nas figs. 6a e 7a. O modelo prevê a constância da razão taxa de sputtering/pressão parcial de nitrogênio (vide equação 24 do capítulo 1), mas nos seus trabalhos, Berg e colaboradores não chegaram a comprová-la experimentalmente. Na fig. 7a os pontos representam filmes depositados nas condições indicadas por suas coordenadas. Analisando a estequiometria dos dois filmes (a 300 e a 400 W), cujos pontos pertencem à reta, e a estequiometria do filme depositado a 500 W cujo ponto está próximo à reta, vimos que, com uma imprecisão de  $\pm 5\%$ , todos eles têm a mesma estequiometria. Na fig. 12, esses pontos podem ser identificados numa mesma região de estequiometrias próximos a  $10^{-1}$  Pa, corroborando a previsão. Na fig. 6a traçamos quatro retas (A, B, C, D e PN), cujas intersecções com as curvas das diferentes potências nos informam sobre as condições de deposição de 12 filmes distintos. Todos eles foram analisados por RBS e viu-se que a razão estequiométrica N/Si realmente era a mesma, dentro de um erro de 10%, para os conjuntos de três filmes de nitreto de silício cujos pontos correspondentes são cortados pela mesma reta e que foram depositados com diferentes potências. Na fig. 13a estão mostradas as razões estequiométricas N/Si para os filmes provenientes da reta C medidas com RBS de partículas  $\alpha$  a 0,76 e a 2,00 MeV, revelando a boa concordância entre as análises e a constância da estequiometria dos filmes. Os resultados da análise de todos os filmes demonstraram que os nitretos obtidos a partir das retas A, B e C têm razões N/Si muito similares, já estando na região de saturação das curvas da fig. 12, enquanto que os provenientes da reta PN incorporaram muito menos nitrogênio que os outros, estando na parte ascendente dessas curvas. Na fig. 13b, além da constância da estequiometria para as duas séries de filmes depositados sob diferentes potências, vê-se a diferença nas razões estequiométricas N/Si entre os filmes obtidos a partir das retas C e PN. Assim, demonstramos que, nas condições de deposição do nosso equipamento, filmes finos de nitreto de silício com uma estequiometria pré-determinada podem ser depositados associando diferentes condições de pressão parcial de nitrogênio,  $V_{dc}$  (ou taxa de deposição) e potência.



**Figura 13** (a) Razões estequiométricas N/Si em função da potência aplicada ao alvo determinadas por ( $\Delta$ ) RBS de partículas  $\alpha$  de 2,00 MeV e ( $\circ$ ) RBS de partículas  $\alpha$  de 0,76 MeV espalhadas por diferentes filmes de nitreto de silício depositados a partir da reta C. (b) Razões estequiométricas N/Si em função da potência aplicada ao alvo determinadas por RBS de partículas  $\alpha$  de 0,76 MeV espalhadas por diferentes filmes de nitreto de silício depositados ( $\circ$ ) a partir da reta C e ( $\diamond$ ) a partir da reta PN. As linhas tracejadas não são ajustes, elas só servem para guiar os olhos pelos pontos experimentais.

Comparando os nossos resultados com os da literatura, vimos que Serikawa e Okamoto [28], que trabalharam com pressões parciais de nitrogênio muito baixas (entre  $3 \times 10^{-2}$  e  $3 \times 10^{-1}$  Pa), obtiveram dependências da taxa de deposição e da razão estequiométrica N/Si com a pressão parcial de nitrogênio muito similares às do presente trabalho. Nós atribuímos as pequenas discrepâncias encontradas ao se fazer a análise quantitativa às diferenças na potência rf, frequência de rotação do porta-amostras, temperatura do substrato, pressões parciais e total, tamanho do alvo e distância entre o alvo e os substratos. Na faixa de pressões de nitrogênio mais elevadas (até  $8 \times 10^{-1}$  Pa), temos o trabalho de Mogab e Lugujo [29], os quais depositaram filmes de nitreto de silício em um plasma de  $N_2$  puro. Os filmes por eles depositados também são sempre hiperestequiométricos ( $N/Si > 1,33$ ), como os do nosso trabalho depositados a pressões de nitrogênio mais elevadas. Apesar disso, eles encontraram uma dependência linear entre o log  $|V_{dc}|$  e o logaritmo da pressão parcial de nitrogênio para uma dada potência rf, enquanto que no nosso trabalho, utilizando pressões totais mais baixas e misturas de  $N_2$  e Ar, tal relação linear não ocorre. Mogab e Lugujo também obtiveram uma dependência linear para

o  $\log |V_{dc}|$  em função do logaritmo da potência rf para uma dada pressão de nitrogênio, em contraste com a relação claramente não-linear que nós encontramos e que está mostrada na fig.14.

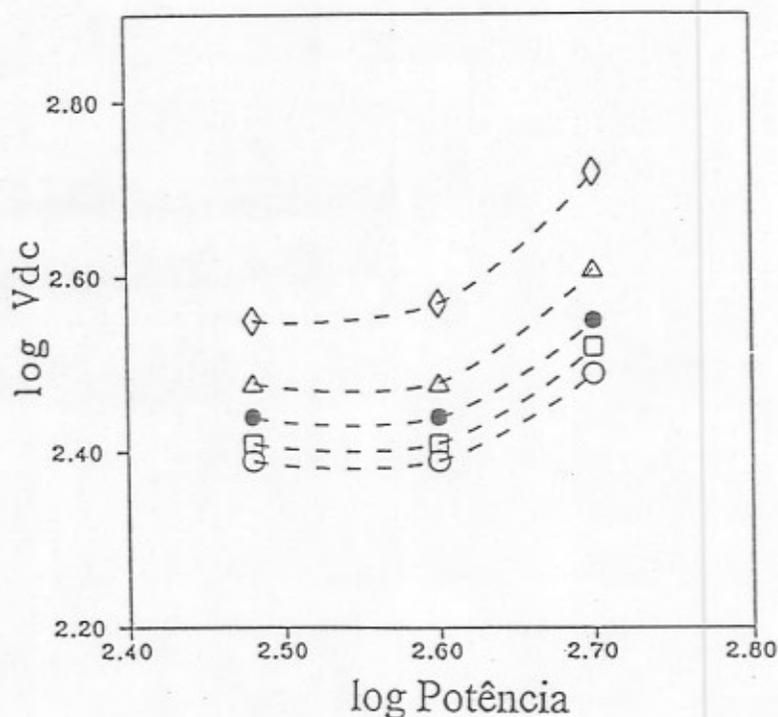


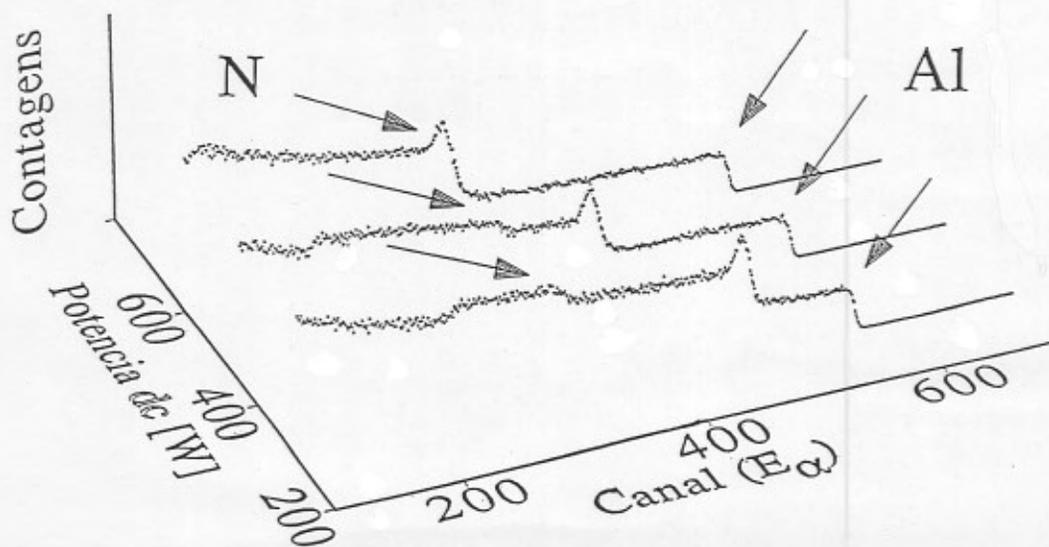
Figura 14 Gráfico log x log da tensão de autopolarização do alvo em função da potência aplicada durante deposições de filmes finos de nitreto de silício sob diferentes pressões totais : (◊)  $0,9 \times 10^{-1}$  Pa , ( $\Delta$ )  $1,4 \times 10^{-1}$  Pa , (●)  $1,9 \times 10^{-1}$  Pa , (◻)  $2,4 \times 10^{-1}$  Pa , (○)  $2,9 \times 10^{-1}$  Pa . As linhas tracejadas não são ajustes, elas só servem para guiar os olhos pelos pontos experimentais.

Com relação ao modelo proposto por Berg *et al.* , os nossos dados experimentais são ajustados de maneira bem satisfatória pela sua teoria, apesar de ela ser estritamente válida somente para situações estacionárias e para baixas concentrações de nitrogênio no plasma, uma vez que ele não considera o sputtering causado pelos íons de nitrogênio e outros efeitos ligados a esse fato [13]. No que tange ao presente trabalho, a condição de baixa concentração de nitrogênio não é assegurada na maioria das condições de deposição adotadas ( a  $P_{Ar}$  é sempre  $6 \times 10^{-2}$  Pa enquanto que a  $P_N$  varia de  $3 \times 10^{-2}$  a  $7 \times 10^{-1}$  Pa ). Além disso, nas condições de deposição dos nossos filmes, o fato que pode não ter havido tempo suficiente de deposição para o sistema atingir um estado estacionário e a presença do mecanismo de retroalimentação para a pressão também podem ser responsáveis pelas

diferenças observadas. Com relação ao trabalho experimental de Berg e colaboradores, pudemos comparar qualitativamente nossos resultados com os seus dados apresentados na ref.11, sobre deposição de filmes de nitreto de zircônio por sputtering reativo. Os seus gráficos da razão estequiométrica N/Zr e da taxa de deposição em função da pressão de nitrogênio têm a mesma forma que os por nós obtidos. Uma comparação quantitativa, no entanto, é difícil de ser feita, devido às diferenças inerentes aos dois materiais, às diferenças nas configurações dos equipamentos de sputtering e às diferentes pressões parciais de nitrogênio utilizadas nos dois trabalhos.

No nosso estudo sobre filmes finos de nitreto de alumínio encontramos o mesmo tipo de relação entre a taxa de deposição dos filmes, sua estequiometria e a quantidade de nitrogênio na câmara de deposição (vide fig.15 abaixo). Como no caso do nitreto de silício, os filmes de nitreto de alumínio foram depositados sobre lâminas de Si e sobre filmes de poliimida e então analisados por RBS, NRA (reação  $^{14}\text{N}(d,p)^{15}\text{N}$  a 610 keV e ressonâncias das reações  $^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$  e  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  a 278 e a 326 keV, respectivamente), profilometria e difração de raios-X. Para se obter a espessura e estequiometria dos filmes no ajuste dos espectros RBS, utilizamos uma densidade de  $3,26 \text{ g/cm}^3$  para o material.

Na fig.15 estão espectros RBS obtidos com partículas  $\alpha$  de 2 MeV incidentes em filmes de nitreto de alumínio depositados sobre lâminas de Si com as mesmas pressão total ( $3 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ ), concentração de  $\text{N}_2$  no plasma (67%) e tempo de deposição. Pode-se observar pela largura do sinal do alumínio que, na medida em que se aumenta a potência aplicada ao alvo, aumenta a espessura dos filmes obtidos. Tal comportamento também pode ser observado para o nitreto de silício na fig.7a e é devido ao maior número de átomos arrancados do alvo por sputtering e, portanto, maior número de átomos que chegam no substrato, quando a potência aplicado ao alvo é aumentada.

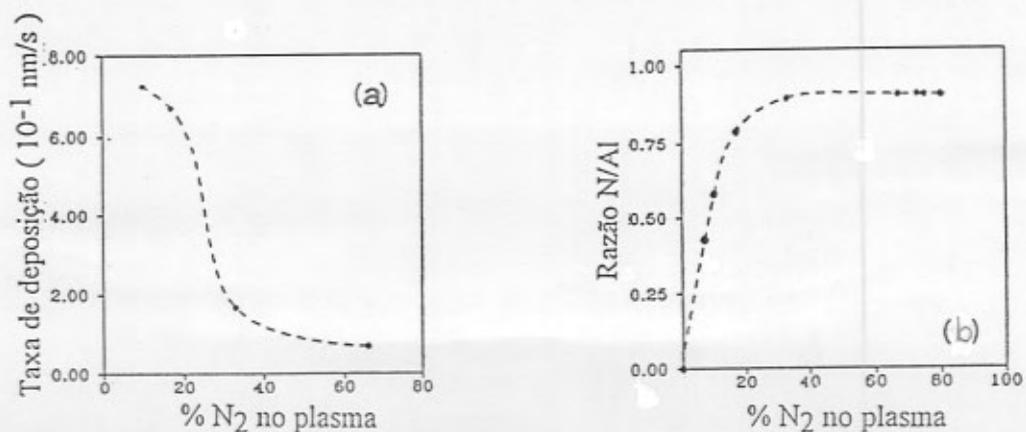


**Figura 15** Espectros RBS obtidos com partículas  $\alpha$  de 2 MeV incidentes em filmes de nitreto de alumínio depositados com as mesmas pressão total ( $3 \times 10^{-1}$  Pa), concentração de  $N_2$  no plasma (67%) e tempo de deposição (1 h), mas sob diferentes potências dc : 290 W, 430 W e 570 W. O feixe incide perpendicularmente à superfície das amostras e o ângulo de detecção é de  $160^\circ$  com a direção do feixe. As setas indicam os limiares de energia nos sinais do alumínio e do nitrogênio na superfície externa. Os picos mais altos provêm da superposição dos sinais do Al e do Si nas interfaces filme/substrato.

Na análise da estequiometria dos filmes por NRA e RBS foi visto que a razão N/Al diminuía nessas condições de mesma concentração de  $N_2$  no plasma e aumento da potência incidente: a razão N/Al passa de 0,88 para 0,74 quando a potência aumenta de 230 para 570 W, para pressão total de  $3 \times 10^{-1}$  Pa e 67% de  $N_2$  no plasma, por exemplo. A explicação vem do fato que, como dito acima, um aumento na potência aumenta a taxa de sputtering no alvo. Se a concentração de  $N_2$  é mantida constante, a consequência é que mais átomos de alumínio são arrancados do alvo, os quais, no entanto, têm que compartilhar a mesma quantidade de átomos de nitrogênio disponíveis para reagir, diminuindo, por isso, a razão N/Al nos filmes depositados.

O efeito de se manter a potência constante e variar a concentração de  $N_2$  no plasma pode ser visto na fig.16. Em 16a está mostrada a dependência da taxa de deposição de nitreto de alumínio, calculada a partir da espessura do filme e do tempo de deposição, com a concentração de  $N_2$  no plasma para uma série de filmes depositados sob mesma potência dc (240W) e pressão total ( $3 \times 10^{-1}$  Pa). Pode-se acompanhar o processo de nitretação do

alvo através da queda brusca na taxa de sputtering e, portanto, da taxa de deposição. Comportamentos similares foram obtidos para outras séries de filmes depositados sob outras condições de potência e pressão total. Esse gráfico 16a pode ser comparado ao da fig.7a, para filmes de nitreto de silício depositados sob uma mesma pressão de Ar ( $6 \times 10^{-2}$  Pa). A dependência da estequiometria do filme de nitreto de alumínio com a concentração de  $N_2$  no plasma para filmes depositados a 240 W está na fig.16b. Como no caso do nitreto de silício (vide fig.12), a quantidade de nitrogênio incorporada nos filmes aumenta rapidamente com baixas concentrações de nitrogênio no plasma e depois atinge a saturação. Uma diferença entre esses dois materiais é que os filmes de nitreto de alumínio depositados são sempre hipoestequiométricos ( $AlN_y$ , com  $y < 1$ ), enquanto que os de nitreto de silício, como já foi dito, são hiperestequiométricos, na região de saturação dessa curva.

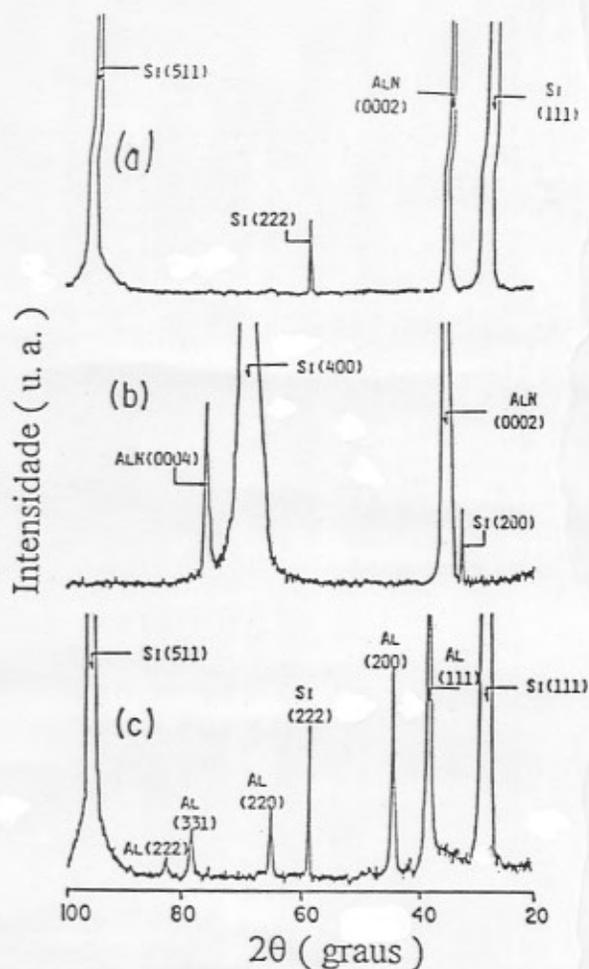


**Figura 16** (a) Taxa de deposição de nitreto de alumínio e (b) razão estequiométrica N/Al nos filmes em função da concentração de  $N_2$  no plasma. Os filmes em (a) foram depositados com uma potência dc de 240 W e uma pressão total de  $3 \times 10^{-1}$  Pa, enquanto que em (b) eles foram depositados com uma potência dc de 240 W e pressão total de  $3 \times 10^{-1}$  Pa ou de  $4 \times 10^{-1}$  Pa. As linhas tracejadas não são ajustes, elas só servem para guiar os olhos pelos pontos experimentais.

Para podermos comparar os nossos resultados com os da literatura, dividimos as potências utilizadas pela área do nosso alvo, obtendo  $2,0 \text{ Wcm}^{-2}$  para 240 W, por exemplo. Aita e Gawlak [30] depositaram filmes de nitreto de alumínio por sputtering rf variando a

densidade de potência de 0,6 a 0,8 Wcm<sup>-2</sup> quando a concentração de N<sub>2</sub> no plasma era aumentada de 0 a 100%. Apesar das diferenças nas condições de deposição, eles também encontraram uma região de transição correspondente à nitretação do alvo em torno de 20% de N<sub>2</sub> no plasma no gráfico da taxa de crescimento do filme em função da concentração de N<sub>2</sub>. Svub e Musil [31] depositaram filmes de AlN<sub>x</sub> por magnetron sputtering reativo dc, como nós, e também encontraram a região de transição acima mencionada em torno de 20% de N<sub>2</sub> no plasma utilizando uma densidade de potência de 11,5 Wcm<sup>-2</sup>.

Voltando a comparar os filmes de nitreto de alumínio com os de nitreto de silício, outra diferença encontrada entre os dois materiais está no seu grau de cristalinidade, analisado por difração de raios-X. Não só os filmes finos de nitreto de alumínio não são amorfos como os de nitreto de silício, como apresentam uma orientação cristalina basal preferencial. Na fig.17 estão difratogramas de amostras representativas depositadas sob condições distintas (vide legenda da fig.17). Em 17a e 17b o único pico do composto AlN que aparece é o correspondente à orientação basal (plano 0002) dessa estrutura com rede hcp (hexagonal compacta) tipo wurtzita. Essa orientação foi a única observada quando a concentração de N<sub>2</sub> no plasma era maior que 10% ou a razão estequiométrica N/Al do filme era maior que 0,56. Abaixo desses limites, não apareceram mais picos do composto AlN, mas sim, os da rede fcc (cúbica de face centrada) do alumínio metálico. A aparência visual desses filmes também caracteriza essa transição: os filmes ricos em nitrogênio são transparentes, enquanto que os ricos em alumínio são cinza escuro e opacos. Siettmann *et al.* [32] encontraram resultados similares quando estudaram a influência de diferentes ambientes gasosos nas características dos seus filmes depositados por sputtering. Aita e colaboradores [30] fizeram a suposição que o nitrogênio adsorvido pelos filmes de alumínio condensariam mais facilmente entre os planos {111}, aumentando o seu espaçamento. Essa incorporação de nitrogênio aparece nos difratogramas como um deslocamento do pico correspondente ao plano (111) do Al para ângulos menores, e foi observada também no caso dos nossos difratogramas.

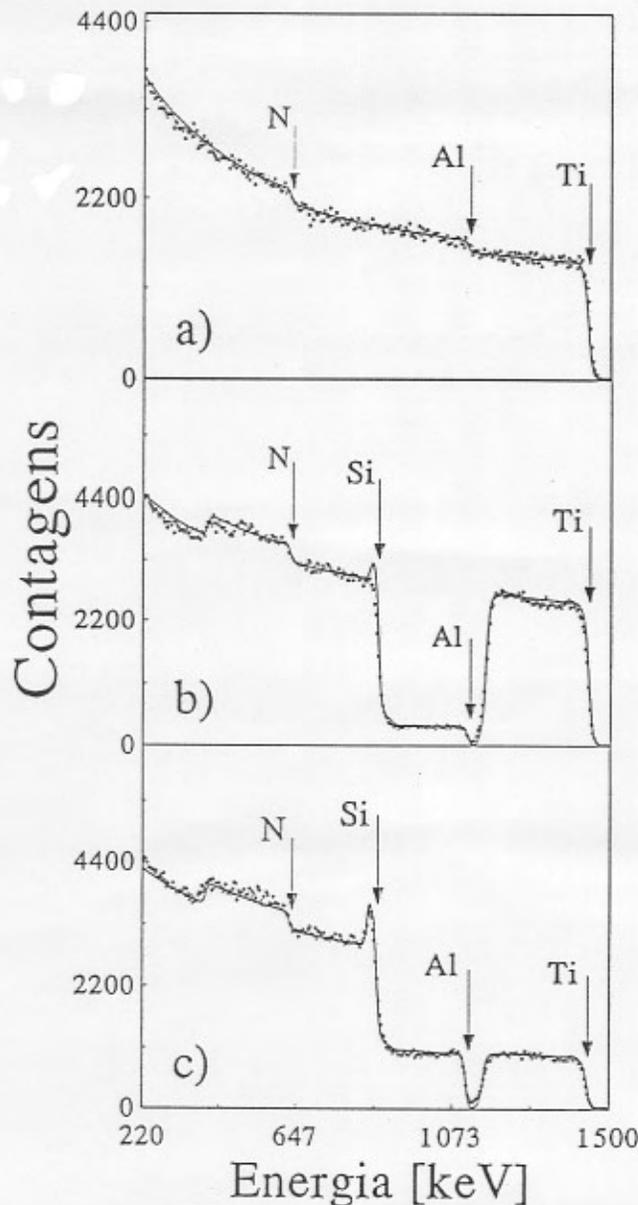


**Figura 17** Difratomogramas de raios-X de filmes de nitreto de alumínio depositados sobre lâminas de silício (111) ou (100) sob as seguintes condições:  $P_{tot} = 3 \times 10^{-1}$  Pa; (a) percentagem de  $N_2$  no plasma = 67 % ; potência dc = 570 W; razão N/Al no filme = 0,74; (b) percentagem de  $N_2$  no plasma = 33 % ; potência dc = 240 W; razão N/Al no filme = 0,87; (c) percentagem de  $N_2$  no plasma = 7 % ; potência dc = 570 W; razão N/Al no filme = 0,35. Os picos estão indicados pelo nome do composto e plano de difração a que se referem.

Na deposição de filmes finos de nitreto duplo de titânio e alumínio foram utilizados dois alvos de sputtering, um de Al conectado à fonte de potência rf e um de Ti conectado à fonte dc, simultaneamente. Como nos casos anteriores, os filmes foram analisados por RBS, NRA (ressonâncias das reações  $^{14}N(p,\gamma)^{15}O$  e  $^{27}Al(p,\gamma)^{28}Si$  a 278 e a 326 keV, respectivamente), e difração de raios-X, de onde se extraíram as características estruturais, composicionais e cristalinas dos filmes.

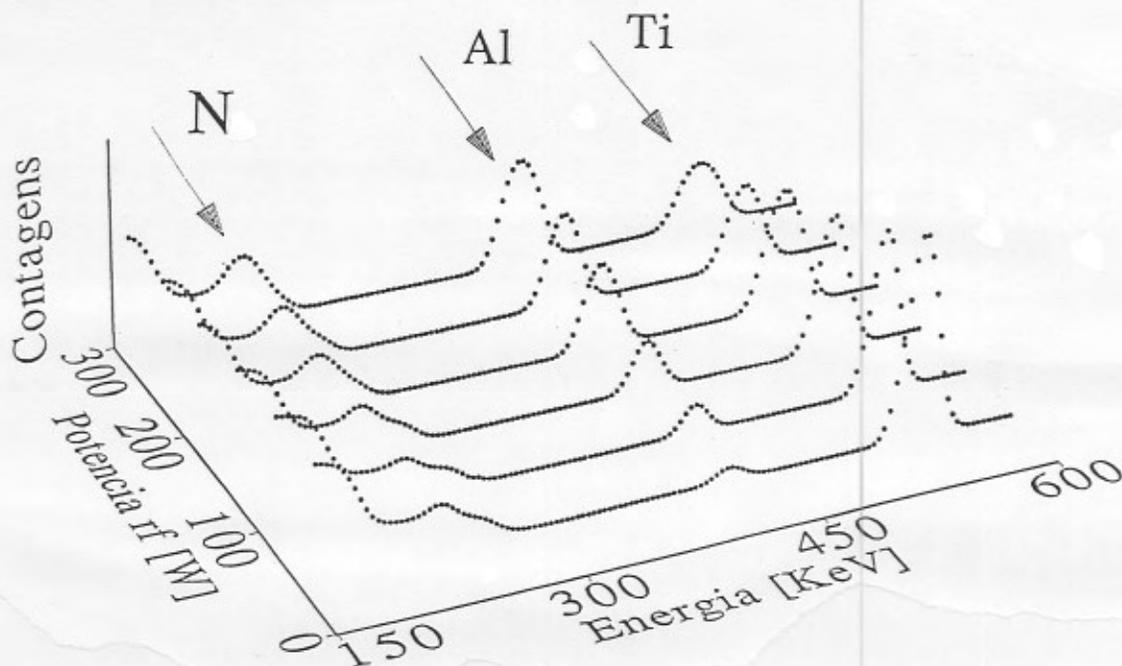
O efeito das alterações da potência na espessura e composição estequiométrica dos filmes depositados pode ser visto nos espectros RBS da fig.18. Em 18a está um filme de  $TiAl_{0,3}N_{1,2}$  com espessura que sabemos ser superior a 3000 nm, pois a largura dos picos no espectro é maior que o intervalo de energia medido com as presentes condições de análise por RBS. Os filmes cujos espectros estão nas figs.18b e 18c foram depositados sobre lâminas de Si sob mesmas pressões parciais de  $N_2$  e Ar e potência do alvo de Ti, mas com

potências incidentes no alvo de Al diferentes ( vide legenda da fig.18 ). Pode-se ver que um aumento na potência do alvo de Al de 100 para 300 W aumenta a razão estequiométrica Al/Ti de 0,4 para 3 ( a altura do sinal de Al aumenta e a do de Ti diminui ), como era de se esperar, já que com o aumento da potência do alvo de Al mais átomos de alumínio são arrancados por sputtering do alvo para uma mesma quantidade de átomos de Ti e vão depositar-se no substrato.



**Figura 18** Espectros RBS obtidos com partículas  $\alpha$  de 2 MeV incidentes em filmes de nitreto duplo de titânio e alumínio depositados sobre lâminas de Si sob as seguintes condições:  $P_{Ar}=3 \times 10^{-1}$  Pa,  $P_N=2 \times 10^{-2}$  Pa e (a) potência dc = 280 W , potência rf = 150 W, tempo de deposição = 320 min. Do ajuste extraiu-se a estequiometria  $TiAl_{0,3}N_{1,2}$  para o filme e uma espessura que sabemos ser superior a 3000 nm, pois a largura dos picos no espectro é maior que o intervalo de energia medido com as presentes condições de análise por RBS.; (b) potência dc = 220 W , potência rf = 100 W, tempo de deposição = 450 min. Do ajuste extraiu-se a estequiometria  $TiAl_{0,4}N_{1,3}$  e uma espessura de 625 nm para esse filme; (c) potência dc = 220 W , potência rf = 300 W, tempo de deposição = 175 min. Do ajuste extraiu-se a estequiometria  $TiAl_3N_3$  e uma espessura de 677 nm para esse filme. O feixe incide perpendicularmente à superfície das amostras e o ângulo de detecção é de  $165^\circ$  com a direção do feixe. As setas indicam os limiares de energia nos sinais do titânio, do alumínio e do nitrogênio na superfície externa, assim como o do silício na interface nitreto/substrato.

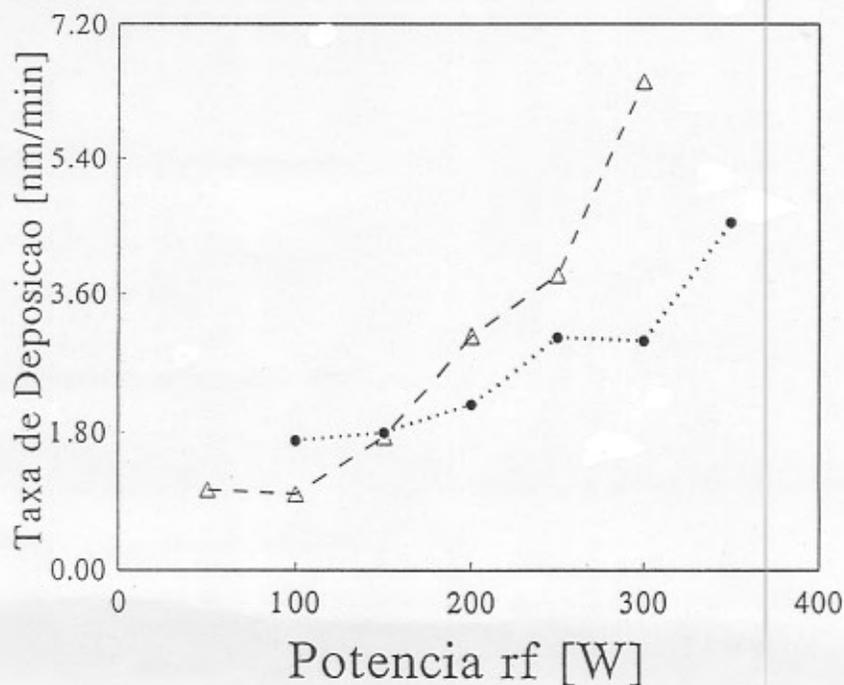
O mesmo comportamento da razão estequiométrica Al/Ti em função da potência aplicada ao alvo de Al é corroborado pelos espectros RBS da fig.19, obtidos de filmes de nitreto duplo de titânio e alumínio depositados sobre poliimida sob pressões parciais e potência do alvo de Ti constantes. Com o aumento da potência rf do alvo de Al vê-se a altura dos picos de Ti decrescer e as dos picos de Al crescer, para uma dada dose de partículas  $\alpha$  incidentes.



**Figura 19** Espectros RBS obtidos com partículas  $\alpha$  de 760 keV incidentes em filmes de nitreto duplo de titânio e alumínio depositados sobre filmes de poliimida sob diferentes potências rf: 50, 100, 150, 200, 250 e 300 W. Todos os filmes foram depositados sob  $P_{Ar}=3 \times 10^{-1}$  Pa,  $P_N=2 \times 10^{-2}$  Pa e potência dc = 220 W, tendo espessuras em torno de 40 nm. O feixe incide perpendicularmente à superfície das amostras e o ângulo de detecção é de  $165^\circ$  com a direção do feixe. As setas indicam os sinais do titânio, do alumínio e do nitrogênio nos filmes.

A influência da potência na taxa de deposição dos filmes de nitreto duplo pode ser novamente vista na fig.20, onde as duas curvas correspondem a pressões parciais de nitrogênio diferentes. Como observação geral, podemos dizer que a taxa de deposição aumenta com o aumento da potência, como já vimos anteriormente (vide fig.7a, correspondente a filmes de nitreto de silício, para comparação). No entanto, a taxa de crescimento das duas curvas é diferente, sendo menor para a pressão de nitrogênio mais elevada. Atribuímos esse resultado à nitretação mais completa da superfície dos alvos quando a pressão parcial de nitrogênio é aumentada na câmara de deposição. Esse

nitrogênio nos alvos diminui a taxa de sputtering, como já sabemos, e vai diminuir também a taxa de deposição obtida.



**Figura 20** Taxa de deposição de filmes de nitreto duplo de titânio e alumínio em função da potência rf aplicada ao alvo de Al para amostras depositadas sob ( $\Delta$ )  $P_N=2 \times 10^{-2}$  Pa e ( $\bullet$ )  $P_N=4 \times 10^{-2}$  Pa, mas sob a mesma potência de aplicada ao alvo de Ti ( 220 W) e pressão parcial de Ar (  $3 \times 10^{-1}$  Pa ). As linhas tracejadas não são ajustes, elas só servem para guiar os olhos pelos pontos experimentais.

O efeito dos parâmetros de deposição nas razões estequiométricas dos filmes de nitreto duplo de titânio e alumínio estão resumidos na fig.21. As quantidades de Ti, Al e N foram obtidas a partir dos espectros RBS, sendo que as quantidades de Al e N puderam ainda ser comparadas com os resultados das reações nucleares, com os quais concordam dentro de uma imprecisão de  $\pm 5\%$ . Os perfis em profundidade de Al e N, obtidos por NRA, confirmaram a boa homogeneidade dos filmes, com uma imprecisão de  $\pm 10\%$ . Na fig.21a é corroborado o comportamento evidenciado nas figs.18 e 19 : a razão Al/Ti aumenta como aumento da potência do alvo de Al para uma dada potência do alvo de Ti. Mais do que isso, podemos observar que a baixas potências incidentes essa razão estequiométrica é praticamente constante, independente da potência do alvo de Ti utilizada durante as deposições. Sob potências do alvo de Al maiores, no entanto, a distância entre as duas curvas aumenta, ficando com menor razão Al/Ti a curva correspondente à maior potência do alvo de Ti. Tal fato deve-se, para uma dada potência do alvo de Al, ao aumento da taxa

de sputtering e da taxa de deposição de átomos de Ti quando a potência aplicada a esse alvo aumenta, para um mesmo número de átomos de Al depositados. O efeito da pressão parcial de nitrogênio dentro da câmara de deposição é mostrado na fig.21b. Para ambas pressões de nitrogênio a razão Al/Ti aumenta com o aumento da potência de Al. Porém, a taxa de aumento é menor para a pressão de nitrogênio mais elevada. A baixas potências, as razões Al/Ti são as mesmas para ambas as pressões parciais de nitrogênio, indicando composições dos alvos nitretados similares nessas condições. Entretanto, ao aumentar a potência do alvo de Al a estequiometria no nitreto na sua superfície é alterada. A influência dos compostos Al-N na estequiometria dos filmes torna-se maior, fazendo com que os filmes depositados sob pressões mais elevadas de nitrogênio possuam menos alumínio devido à formação facilitada do nitreto de alumínio e sua menor taxa de sputtering se comparado ao alvo de Al não-nitretado. Por fim, temos em 21c a dependência da razão  $N/(Al+Ti)$  com a potência do alvo de Al para duas pressões parciais de nitrogênio. Em ambas as curvas, essa razão estequiométrica aumenta com o aumento da potência do alvo de Al, provavelmente devido à formação de compostos mais ávidos por nitrogênio, mas a curva correspondente a pressão de nitrogênio menor fica sob a outra, *i.e.*, os filmes depositados sob menor pressão parcial de nitrogênio incorporam menos nitrogênio na sua estrutura. Outra característica marcante é a tendência ao crescimento não limitado da razão estequiométrica na curva correspondente a amostras depositadas sob  $2 \times 10^{-2}$  Pa de  $N_2$ , enquanto que a curva correspondente a  $4 \times 10^{-2}$  Pa de nitrogênio tem um comportamento saturante sob potências do alvo de Al elevadas. Provavelmente, isso deve-se a uma constância na composição dos filmes que ainda não é atingida a pressões de nitrogênio mais baixas mas que já aparece a  $4 \times 10^{-2}$  Pa de  $N_2$ . Vale ressaltar aqui que a composição desses filmes ternários é muito difícil de ser prevista *a priori*, devido ao grande número de variáveis envolvidas no processo de sputtering, às diferentes taxas de sputtering dos diferentes compostos e às possíveis reações químicas que podem ocorrer entre eles.

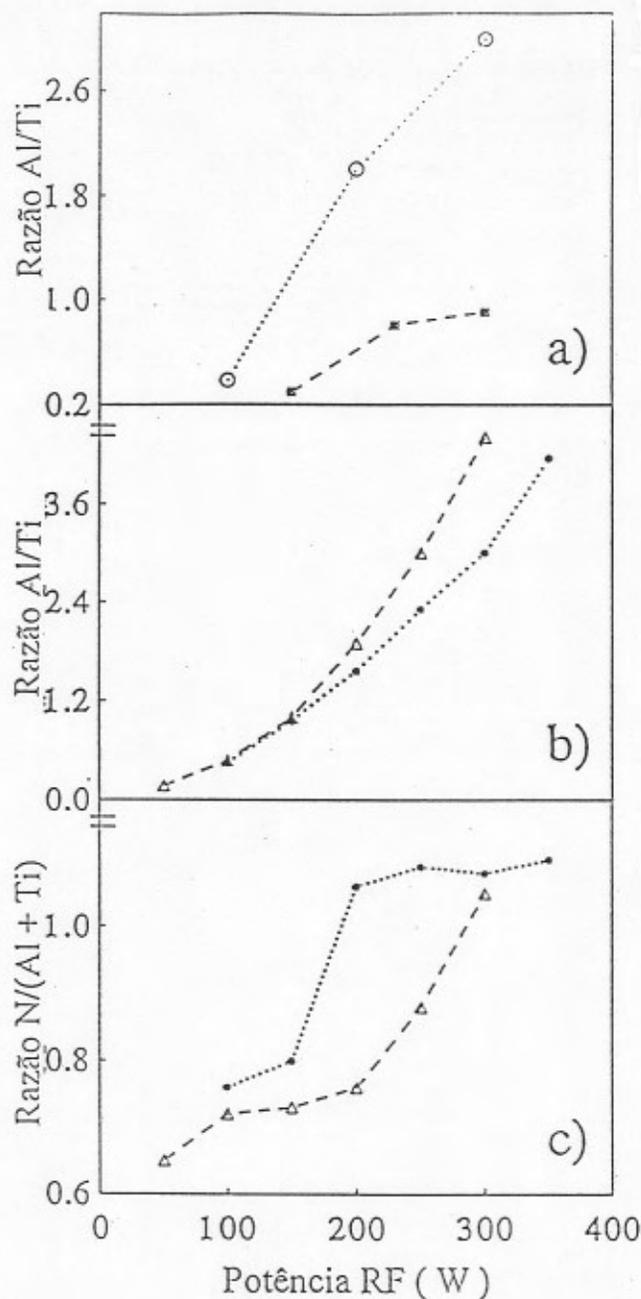
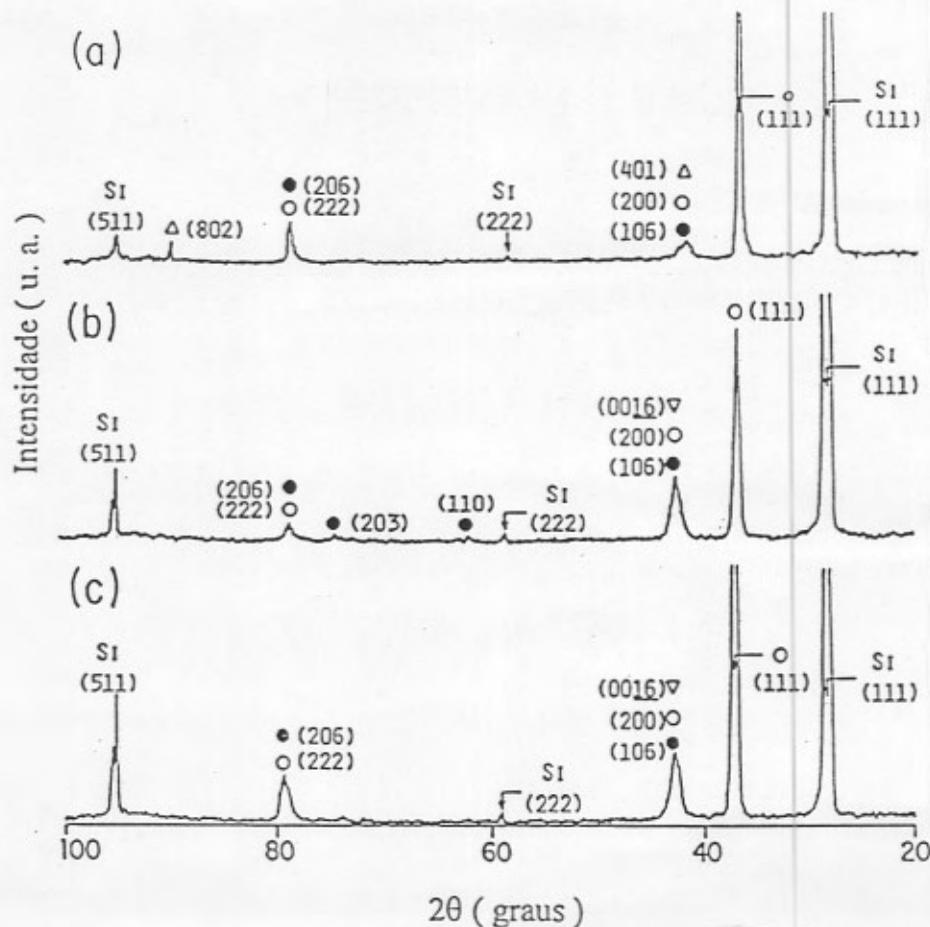


Figura 21 Razão estequiométrica Al/Ti nos filmes de nitreto duplo de titânio e alumínio em função da potência rf aplicada ao alvo de Al para amostras depositadas sob (a) diferentes potências de aplicadas ao alvo de Ti: (○)220 W e (■) 280 W, mas sob as mesmas pressões parciais ( $P_{Ar}=3 \times 10^{-1}$  Pa e  $P_{N}=2 \times 10^{-2}$  Pa); e (b) diferentes pressões parciais de  $N_2$  ( $\Delta$ )  $P_{N}=2 \times 10^{-2}$  Pa e (●)  $P_{N}=4 \times 10^{-2}$  Pa mas sob a mesma pressão parcial de Ar ( $3 \times 10^{-1}$  Pa) e potência dc aplicada ao alvo de Ti (220 W). (c) Razão estequiométrica N/(Al+Ti) nos filmes em função da potência rf aplicada ao alvo de Al para as mesmas amostras citadas em (b). As linhas tracejadas não são ajustes, elas só servem para guiar os olhos pelos pontos experimentais.

A análise por difração de raios-X dos filmes de nitreto duplo de titânio e alumínio mostrou coexistirem diversas fases cristalinas ternárias e binárias, sendo que foi observada uma dependência do número de fases presentes com a espessura dos filmes, como será mostrado abaixo. Na fig.22 estão os difratogramas de filmes com espessuras em torno de 2000 nm. Além dos intensos picos do substrato de Si, observamos picos correspondentes à solução sólida em que átomos de Al substituem os de Ti na rede fcc do TiN [6,8,33], à fase ternária  $Ti_3Al_2N_2$  referida por Schuster e Bauer [34] e aos compostos intermetálicos  $Ti_3Al$  e  $Ti_9Al_{23}$ .

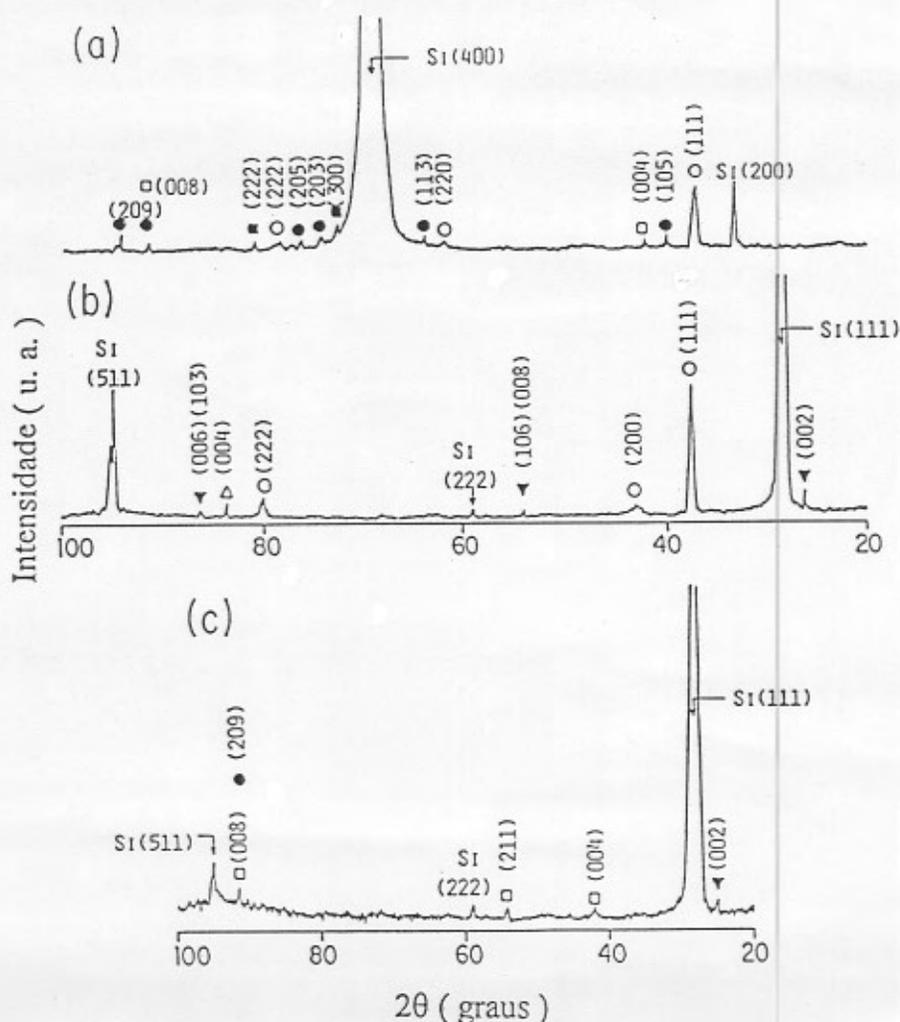
Os picos da solução sólida (Ti,Al)N a  $2\theta \sim 37^\circ$  (plano (111)) e  $2\theta \sim 79^\circ$  (plano (222)), revelam uma orientação cristalina preferencial no crescimento desses filmes. Esses picos são deslocados para ângulos  $2\theta$  maiores quando a potência aplicada ao alvo de Al aumenta. A interpretação desse resultado está no aumento do número de átomos de Al que sofre sputtering do alvo quando a potência a ele aplicada aumenta. Se esses átomos são incorporados na solução sólida (Ti,Al)N em sítios substitucionais do Ti, as distâncias interplanares e o parâmetro de rede decrescerão, pois o raio iônico do Al é menor que o do Ti. No difratograma, ao contrário do caso da solução de nitrogênio em alumínio metálico nos filmes de nitreto de alumínio citado anteriormente, esse efeito aparece como um deslocamento do pico para ângulos  $2\theta$  maiores. A solução sólida foi a única fase observada no sistema Ti-Al-N em filmes depositados por vários outros autores usando diferentes métodos, como sputter ion plating [6], sputtering reativo dc [8,35], co-sputtering reativo rf [33] e triode ion plating [36]. Apesar disso, nos nossos filmes, depositados à temperatura ambiente (*i.e.* com a temperatura do substrato sempre inferior a  $50^\circ\text{C}$ ), nós observamos também alguns picos menos intensos do composto  $\text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$ . Schuster e Bauer [34] observaram a presença dessa fase trigonal (grupo espacial P31c) em ligas volumosas (*bulky*) em equilíbrio térmico somente a 1573 K, sendo que na temperatura de 1473 K ela não foi observada e a temperaturas um pouco superiores a 1573 K ela já se tinha decomposto. Nesse caso, mais uma vez nós corroboramos a idéia que em filmes finos o equilíbrio termodinâmico não é atingido, induzindo o aparecimento de fases que não são observadas em materiais volumosos submetidos ao mesmo tratamento térmico. Com relação às fases intermetálicas, pode-se ver que ao se aumentar a potência aplicada ao alvo de Al, o composto  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , um composto rico em Ti, e que foi observado no difratograma em 22a, desaparece nos outros dois filmes, sendo substituído pelo  $\text{Ti}_9\text{Al}_{23}$ , uma fase rica em Al. tal resultado é facilmente compreendido considerando novamente o aumento na concentração de átomos de Al nos filmes quando a potência desse alvo é aumentada. A fase intermetálica  $\text{Ti}_3\text{Al}$  tinha sido previamente observada por Mabuchi e colaboradores [37] em amostras volumosas.



**Figura 22** Difrátogramas de raios-X de filmes de nitreto duplo de titânio e alumínio depositados sobre lâminas de silício (111) sob as seguintes condições:  $P_{Ar} = 3 \times 10^{-1}$  Pa,  $P_N = 2 \times 10^{-2}$  Pa, potência dc aplicada ao alvo de Ti = 280 W, potência rf aplicada ao alvo de Al: (a) 150 W e espessura do filme maior que 3000 nm; (b) 230 W e espessura do filme de 1850 nm; (c) 300 W e espessura do filme de 2300 nm. As fases cristalinas presentes nesses filmes são : ○ = solução sólida (Ti,Al)N; ● =  $Ti_3Al_2N_2$ ; Δ =  $Ti_3Al$ ; e ▽ =  $Ti_9Al_{23}$ . Os picos estão indiciados pelo símbolo da fase e pelo plano de difração a que se referem.

Diminuindo a espessura dos filmes, foi observado um maior número de fases, a saber:  $Ti_3AlN$  (vide fig.23a),  $Ti_2AlN$  (vide figs.23b e 23c) e  $Al_3Ti$  (vide figs.23a e 23c). Isto pode ser uma indicação de que a composição dos filmes próxima à interface com o substrato é diferente da composição no volume dos filmes. No entanto, o estabelecimento de relações entre as fases presentes no filme e as condições de deposição ou estequiometria global do filme é muito difícil, como já foi dito anteriormente e se conclui observando os difratogramas. Os picos dos compostos ternários apareceram com uma intensidade muito baixa comparada com a dos sinais do Si do substrato, provavelmente devido à reduzida

espessura desses filmes, *i.e.*, à reduzida quantidade de material nesses filmes. Schuster e Bauer detectaram as fases  $Ti_3AlN$  e  $Ti_2AlN$  tanto a 1273 K quanto a 1573 K em amostras volumosas. O  $Ti_3AlN$  tem uma estrutura cúbica [34], enquanto que o  $Ti_2AlN$  pertence ao grupo das fases-H [8], sendo a mais bem conhecida fase do sistema ternário Ti-Al-N [38]. No entanto, nenhuma dessas fases tinha sido observada em filmes finos a baixas temperaturas.



**Figura 23** Difratomogramas de raios-X de filmes de nitreto duplo de titânio e alumínio depositados sobre lâminas de silício (100) ou (111) sob as seguintes condições:  $P_{Ar} = 3 \times 10^{-1}$  Pa, potência dc aplicada ao alvo de Ti = 220 W: (a)  $P_N = 2 \times 10^{-2}$  Pa e potência rf aplicada ao alvo de Al = 100 W. A espessura do filme é de 625 nm; (b)  $P_N = 2 \times 10^{-2}$  Pa e potência rf aplicada ao alvo de Al = 200 W. A espessura do filme é de 1170 nm; (c)  $P_N = 4 \times 10^{-2}$  Pa e potência rf aplicada ao alvo de Al = 100 W. A espessura do filme é de 51 nm. As fases cristalinas presentes nesses filmes são:  $\circ$  = solução sólida (Ti,Al)N;  $\bullet$  =  $Ti_3Al_2N_2$ ;  $\blacksquare$  =  $Ti_3AlN$ ;  $\blacktriangledown$  =  $Ti_2AlN$ ;  $\triangle$  =  $Ti_3Al$ ; e  $\square$  =  $Al_3Ti$ . Os picos estão indicados pelo símbolo da fase e pelo plano de difração a que se referem.

Sintetizando os tópicos mais relevantes dos trabalhos deste capítulo, começamos verificando a importância do controle do processo de limpeza (remoção da camada de óxido) da superfície dos alvos antes de começarmos a deposição dos filmes propriamente dita. Tal remoção é feita por sputtering rf do alvo em atmosfera de Ar puro e o resultado do processo é monitorado utilizando as reações (d,p) no  $^{14}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$  e  $^{12}\text{C}$  induzidas por dêuterons de 610 keV. Também observamos, através do perfil de  $^{14}\text{N}$  em função da profundidade no filme de nitreto, que o processo de sputtering reativo precisa de alguns minutos para atingir um estado estacionário, em que a entrada de  $\text{N}_2$  na câmara e o seu consumo se igualem mantendo constante a pressão parcial de nitrogênio e permitindo a deposição de filmes homogêneos em profundidade. Esse problema foi resolvido monitorando os perfis em profundidade com as ressonâncias das reações  $^{14}\text{N}(\alpha,\alpha)^{14}\text{N}$  a 3,576 MeV,  $^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$  a 278 keV e  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  a 326 keV.

No tocante ao processo de sputtering reativo em si, encontramos uma relação monotônica entre a taxa de deposição e a tensão de autopolarização do alvo acoplado à fonte rf e pudemos enquadrar os nossos resultados no modelo proposto por Berg e colaboradores. Comprovamos, também, uma previsão dessa teoria depositando filmes de nitreto de silício com mesma estequiometria sob diferentes condições de potência rf aplicada e pressão parcial de nitrogênio na câmara. Em nosso estudo sobre o sputtering reativo dc encontramos uma dependência entre a tensão do cátodo e a potência a ele aplicada que não só não apresenta a histerese característica dos processos reativos, como é linear. Tal comportamento ainda não havia sido mencionado na literatura. Mais que isso, vimos que a declividade dessa reta e a estabilidade do plasma dependem da concentração de  $\text{N}_2$  na mistura gasosa na câmara de deposição.

Algumas relações que obtivemos entre os parâmetros de deposição e as características dos filmes mostraram-se válidas para os três nitretos estudados: nitreto de silício, nitreto de alumínio e nitreto duplo de titânio e alumínio. A composição, perfil em profundidade e espessura dos filmes foram obtidas da sua análise por NRA e RBS. Para todos esses materiais, um aumento na potência (seja ela dc ou rf) aplicada ao alvo faz com que aumente a sua taxa de sputtering e, portanto, a taxa de deposição dos filmes. Tal aumento depende, no entanto, da concentração de nitrogênio na mistura gasosa. Para maiores concentrações de  $\text{N}_2$  há uma maior nitretação da superfície do(s) alvo(s), fazendo com que a taxa de sputtering seja menor. Também vimos que quanto maior a pressão parcial de nitrogênio na câmara de deposição maior a quantidade de nitrogênio incorporada nos filmes. Tal crescimento é rápido à baixas concentrações de  $\text{N}_2$  e tem comportamento saturante a altas concentrações de  $\text{N}_2$ . Com base nesses conhecimentos, estamos agora aptos a depositar filmes com estequiometrias e taxas de deposição pré-determinadas.

Além disso, a estrutura cristalina desses filmes foi averiguada por difração de raios-X. Salvo picos de muito baixa intensidade que apareceram em difratogramas de alguns filmes de nitreto de silício, podemos dizer que esses filmes depositados por sputtering reativo nas condições do presente trabalho são amorfos. Já os filmes de nitreto de alumínio não só são cristalinos como apresentam uma orientação cristalina basal preferencial (plano (0002) da fase AlN hexagonal compacta), no caso de filmes ricos em nitrogênio ( $N/Al > 0,56$ ). Nos filmes em que a razão estequiométrica global  $N/Al$  é menor que 0,56, são os picos da fase cúbica de face centrada do Al metálico que aparecem no difratograma. Devido à condensação de átomos de nitrogênio entre os planos {111} do Al, o pico correspondente à difração no plano (111) é observado a ângulos  $2\theta$  menores do que no caso do Al puro. No caso dos filmes de nitreto duplo de titânio e alumínio, os picos mais intensos são os correspondentes à solução sólida de Al na rede do TiN. Tal substituição de átomos de Ti por átomos de Al, com raio iônico menor, leva a um deslocamento dos picos da solução sólida para ângulos  $2\theta$  maiores do que os do nitreto de titânio puro. Além dessa fase ternária, outras três:  $Ti_3Al_2N_2$ ,  $Ti_3AlN$  e  $Ti_2AlN$  foram observadas nos nossos filmes, sendo que nenhuma delas havia sido detectada previamente em filmes finos. A presença das fases intermetálicas  $Ti_3Al$  e  $Ti_9Al_{23}$  foi vista depender da quantidade relativa desses dois metais no filme. Por fim, observamos que o número de fases cristalinas presentes aumenta com a diminuição da espessura do filme depositado.

No apêndice A estão os quatro artigos principais que resultaram desse estudo.

## Capítulo 4 Crescimento Térmico de Filmes

### Finos Dielétricos

O trabalho realizado junto ao *Groupe de Physique des Solides* da *Université de Paris* consistiu no estudo dos mecanismos de crescimento térmico de filmes muito finos de óxido de silício, nitreto de silício e oxinitreto de silício. Todos esses materiais são largamente utilizados em microeletrônica. Como a tendência na área de fabricação de dispositivos é a sua integração cada vez maior, a espessura dos filmes utilizados decresce de maneira rápida e contínua devido às regras de escala. Em breve, filmes com espessuras da ordem de 5 nm devem estar sendo utilizados na produção industrial. Em estudos feitos nos laboratórios, no entanto, constatou-se que as propriedades estruturais de filmes tão finos diferem daquelas dos filmes mais espessos usualmente utilizados. Além disso, também as propriedades elétricas desses materiais são alteradas (diminuição da rigidez dielétrica de filmes de óxido de silício com menos de 3 nm, por exemplo). Em tal contexto, o nosso trabalho procurou elucidar por que ocorrem tais alterações e, conhecendo a sua causa, como controlar os seus efeitos.

Na primeira parte deste capítulo abordamos os mecanismos de crescimento térmico do óxido de silício, que é o material dielétrico mais intensamente utilizado atualmente na microeletrônica. No nosso trabalho, restringimo-nos a abordá-los nos seus primeiros estágios, ou seja, estudar os mecanismos que são dominantes durante o crescimento de filmes muito finos. Para tanto, tentamos compreender qual é a espécie móvel (O e/ou Si) e como ela se move durante a formação do óxido. Neste caso, optamos por fazer o crescimento dos óxidos via RTO (*Rapid Thermal Oxidation*), já que os curtos tempos de tratamento utilizados favorecem a compreensão dessas primeiras etapas do processo a altas temperaturas e pressões elevadas. Uma introdução ao crescimento térmico rápido de filmes finos foi apresentada no capítulo 1, enquanto que nas duas próximas subseções deste capítulo estão as idéias básicas dos modelos que tentam explicar o processo de crescimento térmico do óxido de silício e uma revisão de trabalhos anteriores sobre a influência da limpeza do substrato nas propriedades do óxido e da interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Essas idéias serão necessárias para a compreensão dos trabalhos que nós fizemos. Um primeiro trabalho, sobre o método de obtenção do perfil em profundidade de  $^{18}\text{O}$  nos filmes de óxido de silício utilizando a ressonância da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  já foi discutido no capítulo 2, enquanto que

um outro, sobre os efeitos da limpeza do substrato nos mecanismos de crescimento de filmes muito finos de óxido de silício é apresentado na subseção 1.3 deste capítulo.

Na segunda parte deste capítulo fazemos uma revisão dos trabalhos que já foram feitos sobre a nitretação térmica do silício e do óxido de silício e mostramos os resultados dos estudos que nós fizemos nessa área utilizando diferentes tipos isotópicos de amônia ( $^{15}\text{NH}_3$ ,  $^{14}\text{ND}_3$  e  $^{14}\text{NH}_3$ ). O interesse do nitreto de silício é principalmente como barreira antidifusão, enquanto que o oxinitreto de silício está sendo pensado como a alternativa a filmes muito finos tanto de óxido quanto de nitreto de silício, uma vez que o oxinitreto seria ao mesmo tempo um bom isolante elétrico, ao ter uma região rica em oxigênio próxima à interface com o silício, e uma boa barreira antidifusão, ao ter uma região rica em nitrogênio próxima à superfície externa. Para caracterizar os filmes que crescemos, usamos reações nucleares ressonantes ( $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  a 429 keV e  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  a 151 keV) e reações não-ressonantes (uma para cada isótopo:  $^{15}\text{N}$ ,  $^{14}\text{N}$ , D,  $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$ ), como descrito no capítulo 2, associadas à dissolução química dos filmes passo a passo, de onde foram obtidos os perfis em profundidade e as quantidades totais de todos esses isótopos nos filmes. Tais análises nos permitiram esclarecer várias questões sobre a cinética de crescimento do nitreto e do oxinitreto de silício e sobre a influência das diferentes espécies atômicas nos mecanismos de crescimento desses compostos. Uma descrição desses resultados é o tema da subseção 2.3 deste capítulo.

## 1 Filmes Finos de Óxido de Silício

### 1.1 Revisão dos Modelos para a Oxidação Térmica do Silício

Um dos primeiros modelos a serem propostos e que foi aceito por unanimidade para explicar a oxidação do silício foi o de Deal e Grove [1]. Esse modelo baseia-se no fato de que a formação do óxido ocorre na interface Si-SiO<sub>2</sub> devido à migração intersticial da espécie oxidante da superfície externa até a interface. A forma geral da expressão matemática desse modelo contém uma parte linear, que domina quando a velocidade da oxidação é limitada pela reação na interface (tempos de oxidação curtos), e outra parabólica, que domina quando a velocidade da oxidação é limitada pelo processo de difusão da espécie oxidante através do óxido já formado até a interface (tempos de oxidação longos):

$$\frac{x^2}{k_p} + \frac{x}{k_l} = t + \tau, \quad k_p = \frac{2DN_c}{N_I}; \quad k_l = \frac{k_r N_c}{N_I} \quad \text{e} \quad \tau = \frac{x_o^2 + 2D\left(\frac{1}{k_r} + \frac{1}{h}\right)x_o}{k_p}$$

onde  $x$  é a espessura do filme formado,  $t$  é o tempo de duração do tratamento térmico,  $k_p$  é a constante parabólica,  $k_l$  é a constante linear,  $\tau$  é uma translação no tempo para corrigir a presença de uma camada inicial de óxido com espessura  $x_o$ ,  $D$  é o coeficiente de difusão da espécie oxidante no óxido,  $N_c$  é o limite de solubilidade da espécie oxidante no óxido,  $N_I$  é o número de moléculas da espécie oxidante necessárias para formar um volume unitário do óxido,  $k_r$  é a velocidade da reação da espécie oxidante com o silício na interface e  $h$  é o coeficiente de transferência de massa entre o filme e o gás.

Corroborando o modelo de Deal e Grove, verificou-se que o valor da energia de ativação para a constante linear [2] é comparável ao da energia de ligação Si-Si, enquanto que o valor da energia de ativação para a constante parabólica na oxidação em  $H_2O$  ou  $O_2$  é comparável ao da energia de ativação para a difusão dessas espécies na sílica fundida.

Quando comparado aos resultados experimentais, verificou-se que o modelo se ajusta bem às cinéticas de oxidação entre 700 e 1300 °C do silício, tanto em vapor d'água, em quase toda a gama de espessuras formadas ( $> 1$  nm), quanto em  $O_2$  seco, quando a espessura do óxido é maior que 50 nm. O uso da marcação isotópica  $^{16}O$  -  $^{18}O$  durante o crescimento dos filmes entre 15 e 50 nm de espessura fornece uma outra comprovação importante: se uma oxidação inicial em  $^{16}O_2$  é seguida de uma oxidação em  $^{18}O_2$ , a quase totalidade dos átomos de  $^{18}O$  presentes no óxido serão encontrados próximos à interface (mecanismo de Deal e Grove), nenhum  $^{18}O$  se fixará no volume do filme e apenas uma pequena quantidade ( $< 5\%$ ), devida à troca isotópica, será encontrada próxima à superfície externa do óxido [3]. Por outro lado, um bom método para evidenciar as falhas desse modelo com relação às experiências foi proposto por Hopper *et al.* [4]: estudar o comportamento do inverso da velocidade de crescimento do filme. De fato,  $dt/dx$  varia linearmente com  $x$  no modelo de Deal e Grove:

$$\frac{dt}{dx} = \frac{2x}{k_p} + \frac{1}{k_l}$$

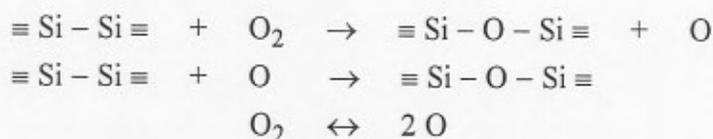
Assim, todo desvio com relação a essa reta indica que há uma discordância com o modelo de Deal e Grove.

Fargeix e colaboradores [5], a partir de experimentos com oxigênio seco a 960°C mostraram que  $dt/dx$  não era uma reta. A velocidade de oxidação inicial é maior que a prevista por Deal e Grove para espessuras inferiores a 50 nm. Por essa razão, o regime inicial, que mostra um desvio com relação ao modelo, foi denominado regime rápido inicial (vide fig.2).

Para explicar este comportamento da oxidação em  $O_2$  seco vários outros modelos foram propostos, especialmente para a região de espessuras entre 3 e 50 nm. Artigos de revisão onde esses modelos foram discutidos e comparados foram escritos por Rigo [2], Deal [6] e Mott *et al.* [7]. A seguir daremos uma idéia dos principais modelos propostos e faremos uma avaliação da sua validade quando aplicados aos dados experimentais.

Deal e Grove [1] sugeriram que o transporte das espécies oxidantes é maior para filmes mais finos devido à presença de um forte campo elétrico. Já Revesz [8] propôs que o oxigênio difunde mais rapidamente ao longo de canais quando os filmes são finos. Esses canais são formados quando o óxido começa a crescer. Porém, a medida que o óxido fica mais espesso, os canais ficam distorcidos e a taxa de oxidação diminui. Esses dois modelos não são satisfatórios. Sabe-se, dos dados experimentais, que depois dos primeiros estágios o crescimento torna-se linear, *i.e.*, limitado pela taxa de reação na interface  $SiO_2/Si$ . Para torná-los satisfatórios, deve-se supor também que a constante linear aumenta quando a espessura diminui, ou seja, que a velocidade da reação é maior para filmes finos (número de sítios disponíveis na interface é maior para filmes finos que para filmes espessos). Todavia, essa última hipótese é autoconsistente e não requer outra hipótese, como as desses modelos, para explicar a diferença nas taxas de crescimento do óxido. Além disso, ambos os modelos predizem um valor mais elevado para a constante parabólica no caso de filmes finos, o que contradiz os resultados experimentais.

Ghez e Van der Meulen [9] fizeram a suposição que ocorrem três reações competitivas na interface  $SiO_2/Si$ :



Os parâmetros da cinética de crescimento estão calculados na ref.9 e mostram que a constante linear tem uma dependência com a pressão parcial de oxigênio do tipo  $P_O^m$  onde  $m$  varia entre 0,5 e 1, dependendo da velocidade das reações acima. Mais recentemente, Blanc [10] simplificou o modelo de Ghez e Van der Meulen, supondo que na interface  $SiO_2/Si$  só ocorrem as duas últimas reações e que a reação da quebra da molécula de oxigênio atinge o equilíbrio. Fazendo os cálculos para a cinética de oxidação, ele encontrou que  $k_1$  é proporcional a  $P_O^m$  com  $m = 0,6, 0,7, 0,8$  ou 1. Como os valores encontrados experimentalmente para  $m$  estão entre 0,6 e 0,7, ambos modelos dão valores realistas para esse parâmetro. Entretanto, os ajustes das curvas de  $dt/dx$  obtidos com esses dois modelos não são satisfatórios.

Fargeix *et al.* [5] e Tiller [11] explicaram as variações de  $dt/dx$  em função da espessura (abaixo de 30 nm a declividade é aproximadamente o dobro que acima dessa espessura) supondo que o filme de óxido contém uma camada bloqueadora de algumas dezenas de nanômetros próximo à interface, através da qual, a difusão é retardada. Eles obtiveram um bom ajuste experimental para espessuras superiores a 3 nm. Fargeix e Ghibaud [12] melhoraram, então, o modelo considerando que essa difusividade efetiva menor é devida às altas tensões compressivas existentes na interface  $SiO_2/Si$  quando da criação do óxido (o volume do óxido é 2,2 vezes maior que o do Si) e fizeram a suposição que elas relaxariam de forma maxwelliana. Apesar desses modelos explicarem as curvas de  $dt/dx$ , o problema com eles é não predizer corretamente a dependência da constante linear com a pressão de oxigênio.

Assim, até então, nenhum dos modelos conseguiu explicar todos os resultados experimentais.

Quanto aos modelos de crescimento de filmes muito finos de óxido de silício (espessura menor que 3 nm), já foi dito acima que dois mecanismos coexistem: além da difusão intersticial do oxigênio, um outro mecanismo, que vai originar a troca isotópica e que provavelmente ocorre pelo movimento passo a passo do oxigênio (átomos de oxigênio do gás entram em posições substitucionais dos átomos de oxigênio da rede [2]), existe e também contribui para o crescimento do óxido. Esse último mecanismo predomina quando a pressão de oxigênio ou a temperatura da oxidação são mantidas baixas ( $P_O < 2 \times 10^4$  Pa ou  $T < 600^\circ C$ ) ou os tempos de oxidação são muito curtos (RTO durante alguns segundos). Para esses filmes ainda muito finos, os elétrons podem tunelar facilmente através do óxido e o crescimento do filmes pela existência de espécies carregadas torna-se

provável. Sobre os estudos feitos, Fehlner [13] obteve um bom ajuste das curvas de cinética de oxidação a temperaturas inferiores a 600 °C supondo válido o mecanismo de Cabrera e Mott [14]. Esse modelo supõe que as espécies móveis são ionizadas e que se movem devido à ação de um campo elétrico, o qual é muito intenso no caso de filmes com espessuras menores que 3 nm. O campo elétrico não precisa ser aplicado externamente ao filme durante o crescimento, uma vez que só o fato de igualar, no equilíbrio, os potenciais químicos do substrato e do oxigênio adsorvido na superfície externa do óxido já origina uma queda de potencial ao longo do filme de óxido suficiente para induzir o movimento das espécies.

Derrien e Commandré [15] ajustaram seus dados experimentais supondo a criação de um campo elétrico constante, enquanto que Raisin *et al.* [16], supondo uma forte variação da função trabalho ( que é similar a eletronegatividade ) com o aumento da espessura do filme durante a oxidação em  $P_O < 1 \text{ Pa}$  , propuseram um modelo baseado no transporte de espécies carregadas devido a um campo elétrico que primeiramente as acelera e depois as freia.

Recentemente, Ganem *et al.* [17,18] propuseram um modelo de crescimento baseado na existência de fragmentos de silício no volume do óxido nos primeiros estágios da oxidação. A presença desses fragmentos aumentaria a velocidade de crescimento do filme de óxido por aumentar a superfície de Si disponível ou o número de sítios em que pode ocorrer a reação  $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$  . Uma forma de evidenciar a existência desses fragmentos é fazer uma primeira oxidação do silício em  $^{16}\text{O}_2$  por um tempo curto e depois uma outra oxidação em  $^{18}\text{O}_2$  ( fig.1 ). Dessa forma, ao se determinar o perfil de  $^{18}\text{O}$ , se ele for encontrado no volume do filme temos uma indicação de que esse  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  era, após a primeira oxidação em  $^{16}\text{O}_2$  ( e antes da oxidação em  $^{18}\text{O}_2$  ), um fragmento de Si no volume do  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$ .

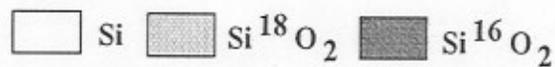
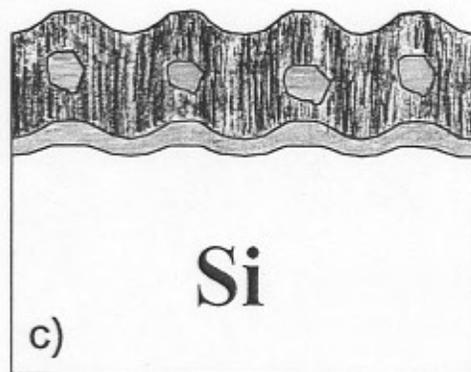
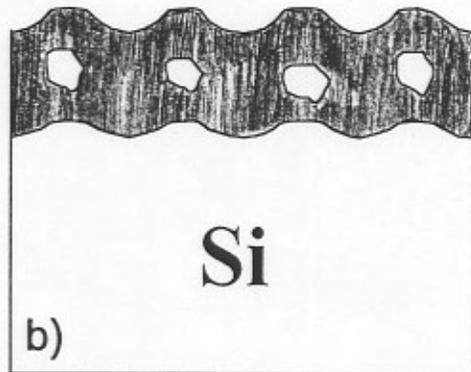


Figura 1 Esquema do modelo de Ganem *et al.* a) superfície da lâmina de Si limpa; b) estado da amostra após uma oxidação curta em <sup>16</sup>O<sub>2</sub> evidenciando o crescimento de Si<sup>16</sup>O<sub>2</sub> e a formação de fragmentos de Si ; c) estado da amostra após a oxidação em <sup>18</sup>O<sub>2</sub> , quando os fragmentos de Si foram transformados em Si<sup>18</sup>O<sub>2</sub> e houve crescimento de Si<sup>18</sup>O<sub>2</sub> na interface com o substrato ( Obtida a partir da ref.21 ).

Esses fragmentos de silício já tinham sido previamente observados por Microscopia Eletrônica de Transmissão ( TEM ) [19] e Difração de Elétrons de Alta Energia por Reflexão ( RHEED ) [20] sob condições experimentais diferentes das do trabalho de Ganem *et al.* . No entanto, Ganem *et al.* foram os primeiros a incluí-los num modelo para explicar a oxidação do Si. A idéia do crescimento do óxido na interface coexistindo com

esses fragmentos foi inicialmente proposta de forma qualitativa, na ref.17, porém, na ref.18 ela foi estruturada matematicamente de forma a se obter estimativas do tamanho dos fragmentos e de sua concentração na camada de óxido. Além disso, nesse último artigo curvas experimentais de cinética de crescimento a várias temperaturas e pressões de oxigênio puderam ser ajustadas com base nesse modelo. À luz do modelo de Ganem e colaboradores, a forma das curvas de cinética de oxidação (fig.2) observadas experimentalmente pode ser explicada como composta de 4 regiões onde dominam mecanismos distintos. A tempos muito curtos, que correspondem ao tempo de aquecimento da amostra da temperatura ambiente até a temperatura desejada (~ 3 segundos no forno de RTP, que vão originar ~1,5 nm equivalentes de óxido ), haveria uma oxidação parcial do silício, o que levaria a formação dos fragmentos de Si no volume do filme de óxido ( região 0 na figura ). Esse regime inicial seria seguido por um regime linear rápido, controlado pela reação das espécies oxidantes na interface SiO<sub>2</sub>-Si e também nas interfaces com os fragmentos de Si, até que esses fossem completamente oxidados ( região 1 na figura ). A tempos mais longos entrar-se-ia no regime clássico de Deal e Grove, primeiro numa região linear controlada pela reação na interface SiO<sub>2</sub>-Si ( região 2 na figura ) e após numa região parabólica, controlada pela difusão das espécies oxidantes através da rede do óxido de silício ( região 3 na figura ).

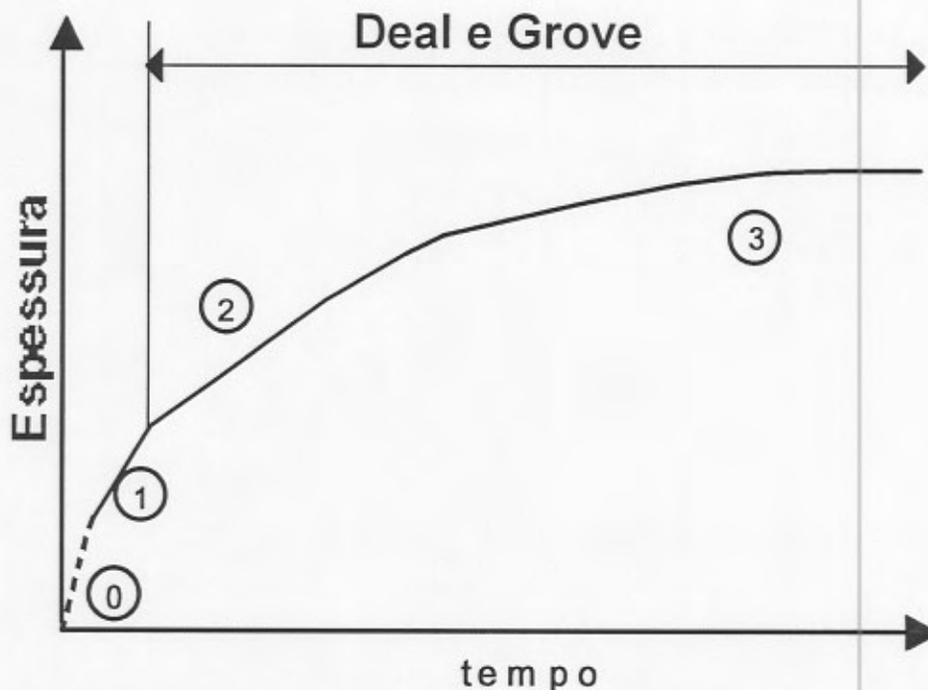


Figura 2 Esquema da cinética de oxidação térmica do silício em O<sub>2</sub> seco. Os números na figura referem-se a explicações dadas no texto. ( Obtida a partir da ref.17 )

A aparição desses fragmentos pode depender do estado inicial da superfície do Si ( rugosidade, contaminação com carbono, contaminação com hidrogênio, ... ) assim como das condições do tratamento térmico ( espécie oxidante, temperatura e pressão ) e deve ter influência nas propriedades estruturais e elétricas desse material. No nosso trabalho, nós nos propusemos a estudar a influência dos métodos de limpeza da lâmina de Si nos primeiros estágios de crescimento do óxido, tentando conhecer melhor a dependência da existência desses fragmentos com esses métodos de limpeza e com os parâmetros de oxidação.

## 1.2 Influência da Limpeza do Substrato nas Propriedades do Óxido e da Interface SiO<sub>2</sub>/Si

Com a progressiva redução da espessura dos filmes de óxido utilizados na microeletrônica, a qualidade dos poucos nanômetros de óxido formado e da camada superficial de silício consumida ( para produzir 10 nm de óxido os primeiros 5 nm de silício são consumidos ) passam a ter grande importância. A habilidade para crescer óxidos para portas de transistores perfeitos requer uma alta pureza química, uma cristalinidade perfeita e a ausência de microdefeitos nessa camada. Além disso, a estrutura física da camada mais externa, em termos de rugosidade da superfície, influencia cada vez mais no desempenho do dispositivo. O estado final da superfície é atingido pelo polimento mecano-químico e, após, pela limpeza, as quais são as etapas de preparação final de superfícies mais sensíveis na manufatura de lâminas [22]. No entanto, ambas etapas do processo são fontes potenciais para produzir camadas de silício danificado na região próxima à superfície e, por isso, devem ser bem compreendidas antes de serem aplicadas. Assim sendo, abordaremos a seguir alguns aspectos da limpeza química das lâminas, como se pode limpá-las por aquecimento em vácuo e qual a influência da morfologia da interface SiO<sub>2</sub>/Si nas propriedades elétricas de estruturas MOS ( metal - óxido - semiconductor ).

Os procedimentos de limpeza saturam as ligações pendentes ( *dangling bonds* ) do silício originando, dessa forma, uma superfície com um estado químico definido. A imersão no ácido fluorídrico origina uma superfície hidrofóbica, enquanto que uma imersão numa mistura de amônia ou ácido clorídrico, peróxido de hidrogênio e água ( limpeza RCA [23] ) gera uma superfície hidrofílica. A propriedade hidrofílica é originada pelos grupos OH que formam pontes de hidrogênio com a água. Por isso, após a estocagem em ar úmido, a superfície estará coberta por uma camada de água ligada por pontes de hidrogênio. Já a estocagem em ar seco gera a condensação de grupos OH nas pontes Si-O-Si e água, a qual, no entanto, não está distribuída de forma homogênea ao longo da superfície da lâmina. É

sabido [22] que esta mudança estrutural do óxido químico úmido durante a estocagem aumenta o espalhamento da luz mas, também, que se for feita uma nova limpeza, o espalhamento da luz volta ao nível obtido com a superfície polida. A oxidação de uma superfície hidrofílica envelhecida leva ao aumento da rugosidade da interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . O espectro de HREELS ( espectroscopia de perda de energia eletrônica de alta resolução ) de uma lâmina de Si hidrofóbica ( imersa em HF ) mostra que a cobertura dominante nesse tipo de superfície é com hidretos [22], enquanto que medidas de ESCA ( espectroscopia eletrônica para análise química ou XPS ) mostra que a cobertura com elementos diferentes do hidrogênio correspondem a menos que 0,1 monocamada [24]. Na estocagem em ar a maioria dos grupos hidreto é mantida, mas grupos OH associados também são observados adicionalmente. Esses grupos desaparecem quando aquecidos em vácuo a  $750^\circ\text{C}$  simultaneamente com o óxido nativo. Resumindo, há outros mecanismos possíveis, além da contaminação, que podem alterar a velocidade local de oxidação. Eles dependem da variação atômica das espécies químicas na superfície. Essas variações estão relacionadas aos diferentes procedimentos de limpeza, estocagem e tratamentos térmicos antes da oxidação, podendo resultar em aumentos na rugosidade da interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  após a oxidação térmica. Através da difração de elétrons, por exemplo, foi visto que baixas velocidades de oxidação ( óxidos espessos, atmosfera seca ) geram pouca rugosidade, enquanto que altas velocidades de oxidação ( óxidos finos, atmosfera úmida ) aumentam a rugosidade. Um tratamento térmico após a oxidação ( velocidade de oxidação nula ) pode suavizar a interface novamente, dependendo de sua temperatura. No caso das limpezas químicas, tratamentos que originam superfícies hidrofóbicas levam a interfaces menos rugosas que tratamentos que levam a superfícies hidrofílicas [25].

Sobre o efeito das diferentes limpezas químicas na velocidade de oxidação de lâminas que foram previamente submetidas aos procedimentos de limpeza, Grunthner e Maserjian [26] viram que o fato de remover com HF o óxido formado devido ao procedimento de limpeza e depois mergulhar a lâmina em água deionizada a  $90^\circ\text{C}$  e não fazer a remoção desse óxido com HF origina cinéticas de crescimento do óxido diferentes para todos os tempos do tratamento térmico ( a  $1000^\circ\text{C}$  em oxigênio seco ). Através dos perfis em função da profundidade obtidos utilizando XPS ( espectroscopia de foto-elétrons induzida por raios-X ou ESCA ) eles observaram que o volume ( *bulk* ) dos óxidos obtidos com ambos métodos de limpeza é essencialmente  $\text{SiO}_2$  até uma camada próxima à interface que tem espessura entre 0,3 e 0,7 nm. No entanto, a espessura efetiva e as propriedades químicas dessa camada próxima à interface são determinadas pelos métodos de limpeza. Eles viram, por exemplo, variações na concentração das espécies Si-OH e Si-H e também dos vários estados de coordenação do silício ( de 0 a +4 ), mas não encontraram correlação

direta entre as espécies químicas presentes na interface e as características elétricas do óxido formado.

Gould e Irene [27], utilizando vários tipos de limpeza com ácidos e bases baseadas no método RCA [23], viram que a taxa de oxidação das lâminas de silício a 980°C com oxigênio seco era a maior de todas na lâmina limpa com uma seqüência básica ( 5:1:1 água deionizada :  $\text{NH}_4\text{OH}$  29% :  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% a 60-70°C com enxágüe em água deionizada ), ácida ( 5:1:1 água deionizada :  $\text{HCl}$  37% :  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% a 60-70°C com enxágüe em água deionizada ) e por fim com  $\text{HF}$  ( 48% com enxágüe em água deionizada ) ou somente com  $\text{HF}$  ( 48% com enxágüe em água deionizada ), enquanto que a menor taxa de oxidação era a de lâminas limpas somente com uma solução básica ( 5:1:1 água deionizada :  $\text{NH}_4\text{OH}$  29% :  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% a 60-70°C com enxágüe em água deionizada ).

O procedimento de envelhecimento natural, que designa a oxidação das lâminas submetidas a diferentes limpezas à temperatura ambiente por sua exposição ao ar, foi estudado por Ganem e colaboradores [28]. Eles utilizaram como procedimento de limpeza várias soluções de  $\text{HF}$  em diferentes meios e concentrações e seus resultados estão mostrados na fig.3. Pode-se observar que a limpeza em  $\text{HF}$  concentrado ( 48% em água ) sem nenhum enxágüe foi a que levou a menores quantidades de oxigênio incorporadas na amostra até 4 horas de exposição ao ar. No entanto, depois de 24 horas essa limpeza levou à incorporação da maior quantidade de oxigênio dentre os tratamentos analisados ( ~ 3 monocamadas de óxido ). Esse resultado evidencia que a superfície do Si limpa dessa forma tem uma reatividade com o oxigênio maior que a das superfícies limpas com outras soluções ( vide legenda da fig.3 ).

Quando a superfície é limpa com  $\text{HF}$  diluído ( 4% em etanol ) e enxaguada em etanol, a taxa de reação é sempre baixa, fornecendo a melhor resistência à oxidação ao longo de todo o período estudado. Após 22 dias, somente 0,9 nm equivalentes de óxido são formados. A diminuição da reatividade dessa superfície é atribuída à presença de hidrogênio provindo das soluções, que será trocado por oxigênio ao longo do processo de oxidação.

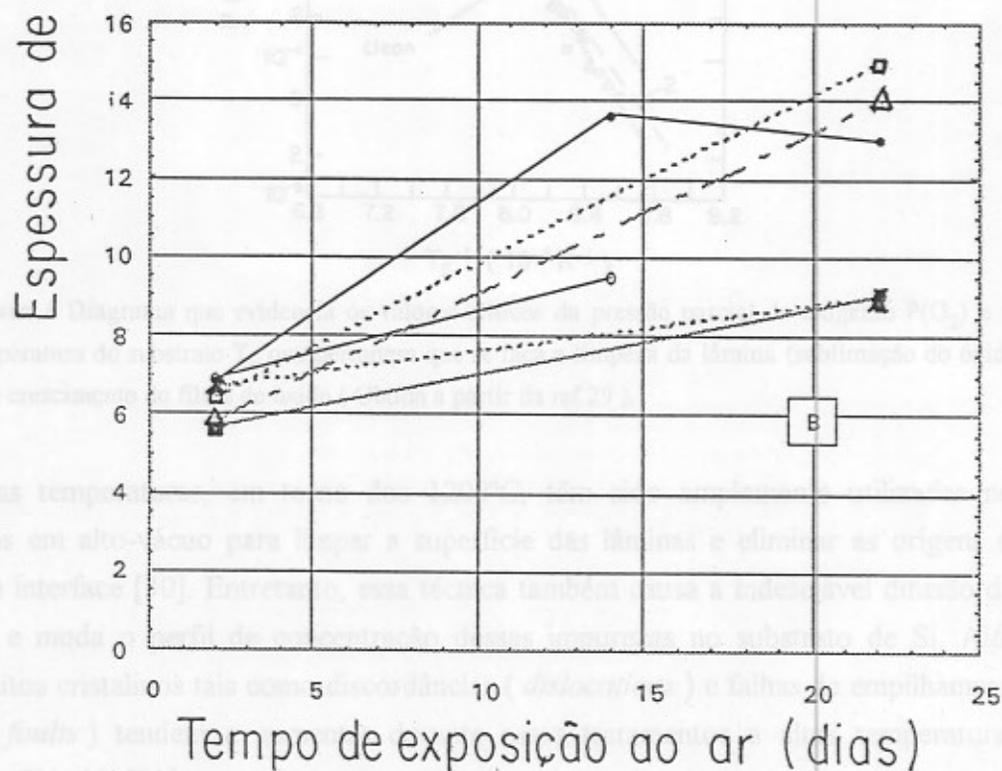
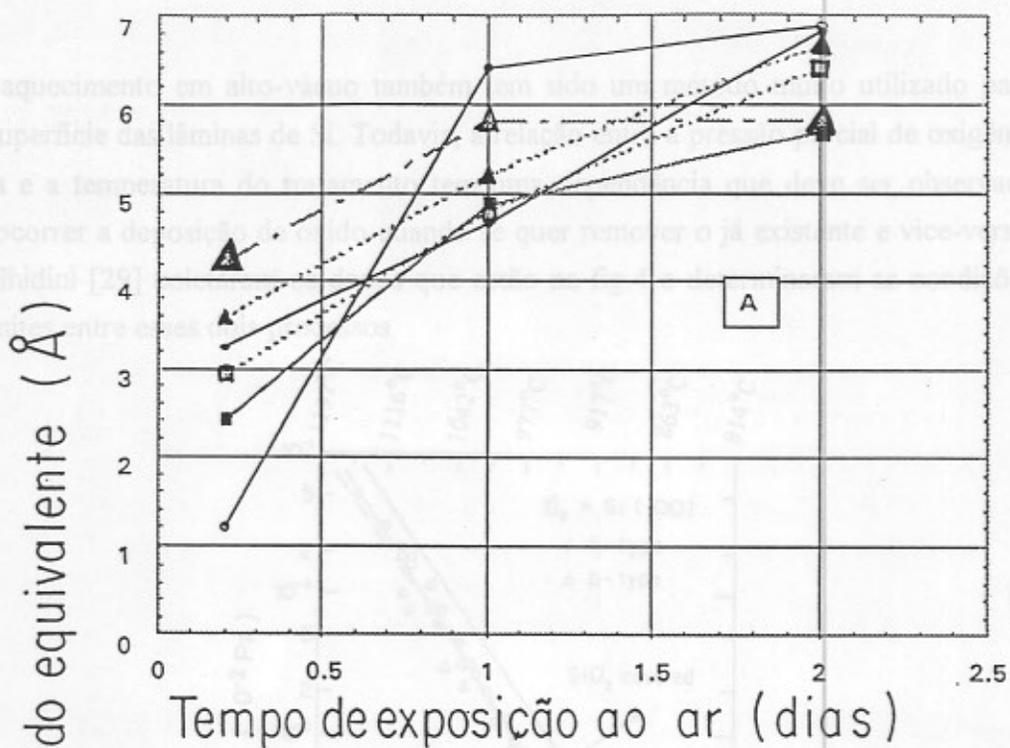
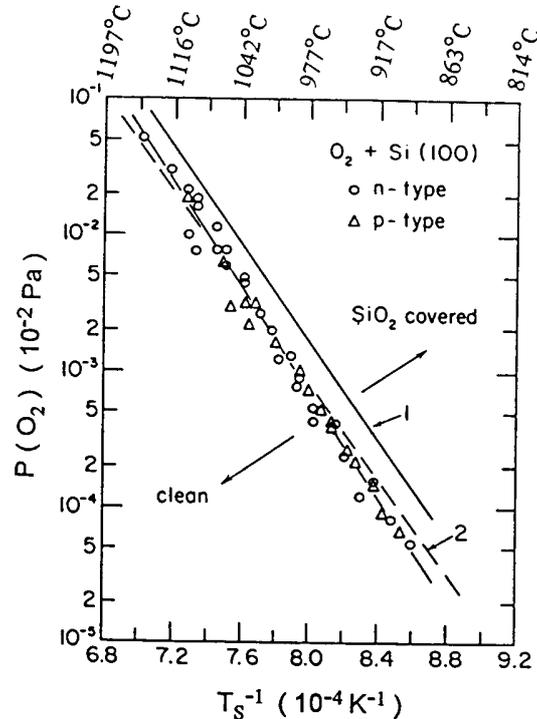


Figura 3 Curvas de cinética de crescimento do óxido de silício à temperatura ambiente quando lâminas de Si foram submetidas aos seguintes tratamentos de limpeza: (○) HF 48%; (□) HF 4%; (▲) HF 1:30; (△) HF 48% e enxágüe em água; (■) HF 4% e enxágüe em etanol; (●) HF 48% e enxágüe em etanol. Em (A) a exposição ao ar varia de 0,2 a 2 dias enquanto que em (B) varia de 2 a 22 dias ( Obtida a partir da ref.15 )

O aquecimento em alto-vácuo também tem sido um método muito utilizado para limpar a superfície das lâminas de Si. Todavia, a relação entre a pressão parcial de oxigênio na câmara e a temperatura do tratamento tem uma dependência que deve ser observada para não ocorrer a deposição de óxido quando se quer remover o já existente e vice-versa. Smith e Ghidini [29] coletaram os dados que estão na fig.4 e determinaram as condições críticas limites entre esses dois processos.



**Figura 4** Diagrama que evidencia os valores críticos da pressão parcial de oxigênio  $P(O_2)$  e da temperatura do substrato  $T_s$  que permitem que se faça a limpeza da lâmina (sublimação do óxido) ou o crescimento do filme de óxido ( Obtida a partir da ref.29 ).

Altas temperaturas, em torno dos 1200°C, têm sido amplamente utilizadas nos tratamentos em alto-vácuo para limpar a superfície das lâminas e eliminar as origens de defeitos na interface [30]. Entretanto, essa técnica também causa a indesejável difusão das impurezas e muda o perfil de concentração dessas impurezas no substrato de Si. Além disso, defeitos cristalinos tais como discordâncias (*dislocations*) e fálhas de empilhamento (*stacking faults*) tendem a aumentar durante esses tratamentos a altas temperaturas. Ishizaka e Shiraki [31] propuseram uma técnica alternativa que não causa danos no material, como o sputtering, e não deixa resíduos de Ga no substrato, como a galiação, que são os outros métodos de limpeza a baixas temperaturas conhecidos. O método por eles proposto consiste num tratamento químico úmido para atacar as camadas da superfície contaminadas e formar um filme de óxido passivador sem contaminação sobre a lâmina de Si, seguido de um aquecimento em ultra-alto-vácuo ( $P < 2 \times 10^{-9} \text{ Pa}$ ) em temperaturas entre 680° e 930 °C por alguns minutos ( 5 a 60 min ) para remover o filme de óxido e obter uma

superfície do Si atômica limpa. Essa técnica, descrita em detalhe na ref.31 permitiu o crescimento de filmes de Si epitaxiais altamente cristalinos sobre os substratos de Si contendo uma densidade de discordâncias menor que  $100 \text{ cm}^{-2}$  e uma mobilidade dos portadores comparável à do volume do cristal.

Num trabalho de revisão sobre a manufatura para a integração em ultra-alta escala ( ULSI ) Ohmi e Shibata [32] acenaram com um método de limpeza que deixa a superfície das lâminas ultra-limpas, *i.e.*, livre de partículas, contaminações orgânicas, contaminações metálicas, óxido nativo, deixa as ligações pendentes completamente terminadas com H e deixa a superfície atômica plana. O primeiro passo que eles sugerem é diminuir a concentração de hidróxido de amônio na solução RCA [23] convencional (  $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1:1:5$  ), já que com essas concentrações a microrrugosidade da superfície das lâminas de silício é elevada. O valor sugerido por eles e que mantém a eficiência na remoção das partículas é 0,05:1:5 . Após esse banho, as lâminas devem ser enxaguadas em água ultrapura [33] fria, pois o enxágue em água ultrapura quente pode não preservar a suavidade das superfícies por permitir um ataque não uniforme do silício pelos agentes limpantes residuais. A próxima etapa é a formação de uma camada passivadora de óxido a  $300^\circ\text{C}$ , chamada pré-óxido, que impede o crescimento indesejável de óxido durante o aquecimento das lâminas até a temperatura de tratamento, já que o controle da espessura e qualidade do óxido seria perdido, e protege as superfícies do silício do contato e reação com eventuais resíduos de oxigênio ou água presentes no gás inerte ou da exposição direta ao ultra-alto-vácuo durante o aquecimento da lâmina até a alta temperatura. Assim, o que se faz é a limpeza das lâminas em HF, seu aquecimento até  $300^\circ\text{C}$  em argônio (  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  ) e sua oxidação a  $300^\circ\text{C}$  em oxigênio ultralimpo durante 30 minutos para formar um pré-óxido de aproximadamente 0,4 nm. Como a superfície limpa com HF fica com as terminações hidrogenadas [34] e essas são estáveis até  $300^\circ\text{C}$ , nenhuma reação indesejável ocorre na superfície antes do crescimento do pré-óxido. Após o crescimento do pré-óxido, as lâminas são aquecidas até a temperatura de oxidação (  $900^\circ\text{C}$  no caso ) em argônio ultralimpo. Não há crescimento do óxido nessa etapa, já que o nível de umidade no forno é menor que 8 ppb, e a microrrugosidade da superfície não aumenta porque a lâmina está protegida com o pré-óxido. Só a partir de então é que se introduz o oxigênio no forno e o óxido começa a crescer na alta temperatura. Com filmes de óxido de silício com a espessura desejada mas com diferentes estados de rugosidade na interface, os autores construíram diodos e transistores MOS e fizeram a sua caracterização elétrica. Foi observado que a carga para a ruptura aumenta rapidamente com o decréscimo da microrrugosidade da superfície do silício. A mobilidade eletrônica no canal dos transistores, obtida a partir das características de corrente-voltagem ( curvas C-V ), também aumenta quando a microrrugosidade diminui. Já a densidade de corrente através do óxido em função de um

campo elétrico médio aplicado, medida com o eletrodo de Si-policristalino polarizado negativamente, para diodos com uma estrutura  $n^+$  - Si policristalino / óxido / Si(100), é menor para os dispositivos com óxidos ultrapuros do que a obtida com óxidos convencionais.

Todos esses resultados altamente positivos, obtidos com um procedimento de limpeza cuidadoso e bem compreendido, nos mostra que o caminho a seguir no estudo dos processos de fabricação de dispositivos e mesmo de suas etapas mais elementares é a análise detalhada e sistemática e a compreensão dos resultados, para que se possa dominar os efeitos indesejáveis e, escolhendo com critério os passos a seguir, se consiga obter materiais e dispositivos com melhores características. Foi essa idéia que norteou o nosso estudo da influência dos procedimentos de limpeza nas características do óxido formado que será apresentada na subseção seguinte. Antes de abordar o nosso trabalho, no entanto, faremos uma revisão da influência da estrutura atômica na interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  sobre as propriedades elétricas dos dispositivos MOS e situaremos os dispositivos construídos com óxidos similares aos que nós estudamos nesse contexto.

É sabido [35] que o espalhamento dos elétrons nas asperidades da interface e nos seus estados de carga devido às impurezas são os fatores dominantes na mobilidade dos elétrons do canal do MOSFET ( transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor ), especialmente a baixas temperaturas.

Hahn e Henzler [36], através da difração de elétrons de baixa energia ( LEED ) puderam determinar quantitativamente, numa escala atômica, a rugosidade da interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Assim, além de determinar experimentalmente a influência dos parâmetros de oxidação na qualidade da interface, puderam construir estruturas MOS com diferentes rugosidades na interface e caracterizá-las. Eles observaram que a 4,2 K em amostras com baixa concentração de portadores, a mobilidade aumentava com o aumento dessa concentração e diminuía com a espessura do filme, devido à maior importância da rugosidade da interface na medida que a espessura diminui. Uma comparação da rugosidade com a mobilidade Hall revelou que o produto dessas duas grandezas é constante. Também foi visto que um tratamento térmico em  $\text{N}_2$  seco ( 1000°C, 4 h ) após a oxidação reduz tanto o espalhamento coulombiano quanto o devido à rugosidade, evidenciando que, nesse caso, os centros espalhadores coulombianos estão relacionados com os degraus atômicos. São as cargas no óxido próximas à interface que são responsáveis pelo espalhamento coulombiano, e é bem sabido que as ligações pendentes ( *dangling bonds* ) dos átomos de silício na interface e as impurezas ionizadas ( como Na, K, Li ) são os centros para as cargas no óxido. Dessa forma, concluiu-se que nesse caso as faces dos degraus fornecem sítios para as ligações pendentes e, por isso, às cargas na interface, determinando a

mobilidade eletrônica. Vale notar que a densidade de degraus ( $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) é muito maior que a de cargas na interface ( $10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ), de forma que somente sítios espalhadores como cantos são responsáveis pela carga na interface.

A rugosidade atômica também influi na densidade de estados na interface e nas cargas fixas. Em medidas anteriores [25] Hahn e Henzler mostraram que um tratamento térmico em nitrogênio a  $750^\circ \text{C}$  durante 5 horas diminui significativamente a rugosidade da interface. Nesse trabalho da ref.36, foi visto que o número de cargas fixas também diminui com esse tratamento. Já um tratamento térmico pós-metalização (PMA) em  $\text{H}_2$  (10%) e  $\text{N}_2$  (90%) a  $400^\circ \text{C}$  durante 20 minutos não altera a rugosidade. A partir das curvas C-V foi observado que o número de cargas fixas também não muda, porém, o número de estados na interface diminui drasticamente. Esse fato pode ser explicado pela saturação das ligações pendentes com hidrogênio. Para óxidos com espessuras superiores a 20 nm a rugosidade é independente da espessura [25]. Essa relação também é válida para as cargas fixas na interface. Em resumo, a melhor interface é obtida pela interface menos rugosa, conseguida com um tratamento térmico a altas temperaturas em  $\text{N}_2$  após a oxidação, e pela saturação das ligações pendentes conseguida com o PMA.

Um estudo sobre as propriedades elétricas de capacitores MOS feitos por tratamento térmico rápido foi apresentado por Slottje e Voiriot [37]. As suas amostras foram preparadas utilizando lâminas de silício similares às que nós utilizamos e as oxidações foram feitas em condições de temperatura e pressão de oxigênio ( $1000-1200^\circ \text{C}$ ,  $2 \times 10^4 \text{ Pa}$ ) análogas às nossas no mesmo forno de RTP, que opera sob pressão estática do gás ou em alto-vácuo. Os procedimentos de limpeza escolhidos por Slottje e Voiriot foram o RTC (*Rapid Thermal Cleaning* = limpeza térmica rápida) a  $1150^\circ \text{C}$  durante 5 s e a limpeza química em HF (4% em etanol) durante 1 minuto seguida de enxágüe em etanol por 1 minuto e secagem sob fluxo de  $\text{N}_2$  seco. Após a oxidação das lâminas foi feita a metalização com alumínio e um tratamento térmico em fluxo de nitrogênio a  $450^\circ \text{C}$  durante 30 minutos. Os óxidos formados têm em torno de 10 nm de espessura. As medidas elétricas revelaram que o lote de amostras limpas por RTC induziu à existência de uma forte inhomogeneidade no número de cargas fixas no óxido entre os vários capacitores, além de fortes correntes de fuga através dos óxidos terem sido observadas. Quando se tentou conectar esses capacitores, nenhum deles conseguiu resistir às tensões mecânicas da solda. Os capacitores submetidos à limpeza química, por outro lado, tem uma corrente de fuga de  $10^{-11} \text{ A}$ , valor considerado como sendo característico de um bom óxido. Quando esses capacitores foram conectados, observou-se que somente uma solda com ouro é adequada, obtendo sucesso em 75% dos casos, enquanto que os soldados por ultra-som com alumínio foram destruídos por serem muito finos (somente 1% de sucesso). Após o encapsulamento, a tensão de ruptura permaneceu da mesma ordem de grandeza (9 V) e a

corrente de fuga aumentou para  $10^{-10}$  A. Das curvas C-V, foi observado que o valor da dopagem está de acordo com os dados do fornecedor. Todavia, a repartição das cargas fixas no óxido não é muito regular. Um tratamento térmico de 10 segundos em  $10^3$  Pa de oxigênio a  $1100^\circ\text{C}$  a que foram submetidas algumas amostras após a formação do óxido aumentou muito pouco a espessura (3%), mas aumentou de 35% as cargas fixas, evidenciando a introdução de desordem no óxido.

Foi com base nesses conhecimentos prévios que elaboramos o nosso trabalho no campo da influência da limpeza das lâminas de silício nas propriedades dos óxidos crescidos por RTO sobre elas. Baseados nos resultados de Ganem e colaboradores [28], mostrados na fig.3, nós escolhemos dois métodos de limpeza química: HF diluído (4% em etanol) seguido de enxágüe em etanol e HF concentrado (48% em água) seguido de enxágüe em  $\text{H}_2\text{O}$ . O primeiro método foi escolhido por levar a uma baixa velocidade de reação à temperatura ambiente e o segundo, por induzir à mais alta taxa de oxidação até 19 horas após a limpeza e a segunda maior taxa após 22 dias. Além disso, relatamos acima que a qualidade do óxido formado após a limpeza com HF diluído em etanol leva a óxidos de boa qualidade elétrica. Também limpamos outro conjunto de amostras por tratamento térmico em vácuo, já que outros experimentos [22] mostraram que a taxa de oxidação nesse caso é bastante elevada e o trabalho de Slotje e Voiriot [37] mostrou que existem problemas com a qualidade elétrica do óxido obtido após esse tratamento.

### 1.3 Nosso Trabalho sobre Filmes Muito Finos de Óxido de Silício

O nosso trabalho envolvendo o crescimento térmico rápido de filmes de óxido de silício teve dois aspectos distintos: um concernente à técnica de obtenção do perfil em profundidade do  $^{18}\text{O}$  nos filmes e outro que focalizou os mecanismos físico-químicos dos estágios iniciais de crescimento do óxido. Como o capítulo 2 é dedicado às técnicas de análise, é lá que está a descrição da obtenção do perfil de  $^{18}\text{O}$  a partir das curvas de excitação da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  e dos efeitos dos diferentes parâmetros experimentais sobre as curvas obtidas. No seguimento, então, abordaremos o efeito da limpeza da lâmina de silício sobre o mecanismo de crescimento de filmes muito finos de óxido de silício.

Os filmes de óxido de silício foram crescidos termicamente em lâminas de silício que foram submetidas a diferentes tipos de tratamentos de limpeza:

- 1) imersão em HF (48%) diluído em água durante 30 s e enxágüe em água durante 30 s;
- 2) imersão em HF (4%) diluído em etanol durante 30 s e enxágüe em etanol durante 30 s;
- 3) aquecimento em vácuo ( $P < 2 \times 10^{-5}$  Pa) a  $1150^{\circ}\text{C}$  durante 5 s, chamado RTC (*Rapid Thermal Cleaning*).

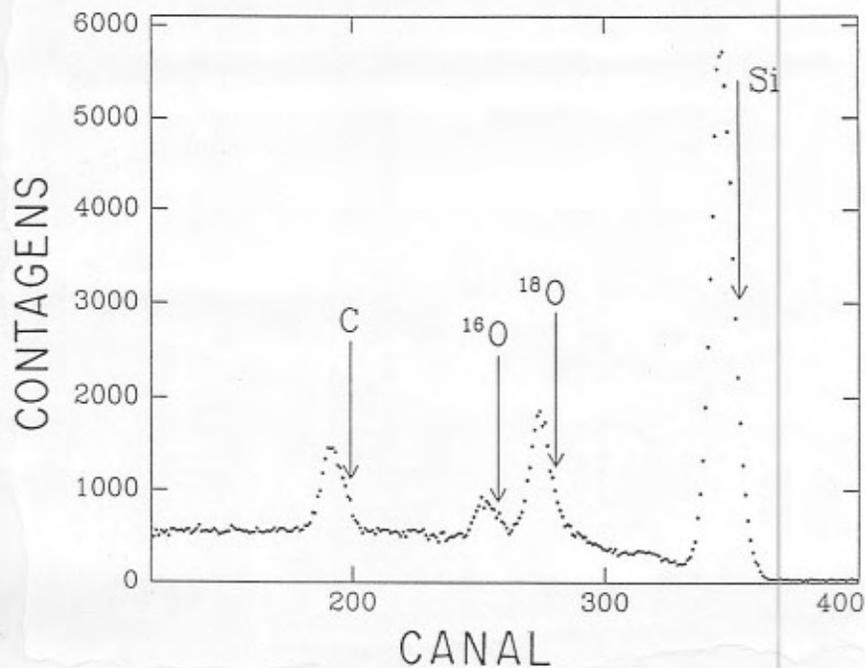
Após os procedimentos 1) e 2), as lâminas foram secas num fluxo de  $\text{N}_2$  e colocadas numa câmara conectada ao forno de processamento térmico rápido (*RTP=Rapid Thermal Processing*). Antes das oxidações todo o sistema foi evacuado até uma pressão de base de  $2 \times 10^{-5}$  Pa. O procedimento 3) foi feito dentro do forno de RTP e as oxidações subsequentes foram feitas sem abri-lo para o ar.

A seguir, cada conjunto de três lâminas submetidas a esses procedimentos de limpeza foi oxidado sob pressão estática de oxigênio ultra-seco (menos de 1 ppm de água) nas seguintes condições:

- a) oxidação térmica rápida (*RTO=Rapid Thermal Oxidation*) em  $^{16}\text{O}_2$  sob uma pressão  $P_{\text{O}} = 1,4 \times 10^4$  Pa durante 2 s a  $1200^{\circ}\text{C}$  seguida de uma oxidação em  $^{18}\text{O}_2$  sob  $P_{\text{O}} = 8,4 \times 10^3$  Pa durante 50 s a  $1050^{\circ}\text{C}$ ;
- b) RTO em  $^{16}\text{O}_2$  sob  $P_{\text{O}} = 8,4 \times 10^3$  Pa durante 10 s a  $1050^{\circ}\text{C}$  seguida por uma oxidação em  $^{18}\text{O}_2$  sob  $P_{\text{O}} = 8,4 \times 10^3$  Pa durante 20 s a  $1050^{\circ}\text{C}$ ;
- c) RTO em  $^{16}\text{O}_2$  sob  $P_{\text{O}} = 8,4 \times 10^3$  Pa durante 60 s a  $1050^{\circ}\text{C}$  seguida por uma oxidação em  $^{18}\text{O}_2$  sob  $P_{\text{O}} = 8,4 \times 10^3$  Pa durante 150 s a  $1050^{\circ}\text{C}$ ;

O gás  $^{16}\text{O}_2$  contém 0,204 % de  $^{18}\text{O}$ , que corresponde à abundância natural desse último isótopo. O gás  $^{18}\text{O}_2$  tem 97 % de  $^{18}\text{O}$ .

A estequiometria dos filmes foi determinada por RBS de partículas  $\alpha$  de 1,8 MeV canalizadas ao longo do eixo  $\langle 100 \rangle$  do substrato de Si com detecção das partículas espalhadas no ângulo rasante de  $95^{\circ}$  com a direção do feixe. A razão estequiométrica O/Si foi obtida somando as contribuições dos sinais do  $^{18}\text{O}$  e do  $^{16}\text{O}$  e dividindo pela quantidade de Si na camada de óxido (para maiores detalhes vide capítulo 2). Na fig.5 está o espectro, obtido nessa geometria, de uma amostra que foi limpa por RTC e então submetida à seqüência de oxidações a) acima. Uma estequiometria  $\text{SiO}_{2 \pm 0,1}$  foi encontrada para esse filme e todos os outros com espessuras maiores que 5 nm, indicando que a quantidade de oxigênio incorporada durante o processo é suficiente para oxidar totalmente a camada de óxido de silício.



**Figura 5** Espectro RBS obtido com partículas  $\alpha$  de 1,8 MeV canalizadas ao longo do eixo  $\langle 100 \rangle$  do substrato de Si com detecção das partículas espalhadas no ângulo rasante de  $95^\circ$  com a direção do feixe. A amostra foi limpa por RTC e submetida a RTO em  $^{16}\text{O}_2$  sob uma pressão  $P_{\text{O}} = 1,4 \times 10^4$  Pa durante 2 s a  $1200^\circ\text{C}$  seguida de uma oxidação em  $^{18}\text{O}_2$  sob  $P_{\text{O}} = 8,4 \times 10^3$  Pa durante 50 s a  $1050^\circ\text{C}$ . Uma estequiometria  $\text{SiO}_{2 \pm 0,1}$  foi encontrada para o óxido. O carbono na superfície do filme é devido à contaminação da amostra durante sua exposição ao ambiente e ao feixe, durante as análises.

Os vários procedimentos de limpeza e condições de oxidação originaram diferentes perfis em profundidade de  $^{18}\text{O}$ . Esses perfis foram determinados de duas formas:

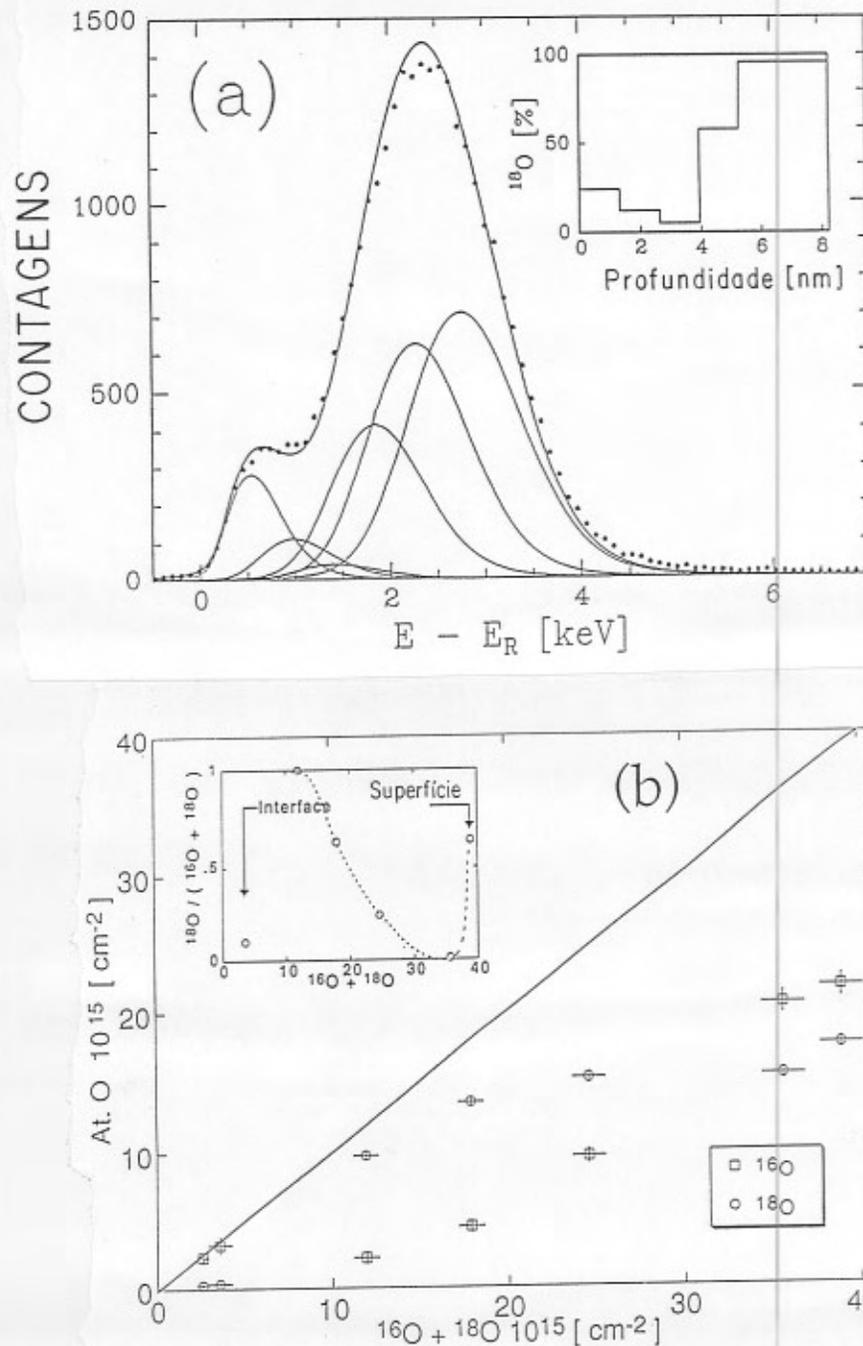
i) utilizando dissolução química passo a passo associada à análise da quantidade total de oxigênio remanescente através das reações  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  a 730 keV e  $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$  a 810 keV (conforme descrito no capítulo 2), que permite uma resolução em profundidade na detecção do perfil da ordem de 0,3 nm;

ii) simulando as curvas de excitação obtidas com a ressonância da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  a 151 keV usando o programa SPACES (também descrito no capítulo 2), que nos dá uma resolução em profundidade da ordem de 0,8 nm.

Os perfis obtidos pelos dois métodos sempre tiveram boa concordância próximo à superfície externa e no volume dos filmes. No entanto, próximo à interface a concentração de  $^{18}\text{O}$  obtida por dissolução química associada à NRA era sempre menor do que a obtida via ressonância do  $^{18}\text{O}$ . Este decréscimo da quantidade de  $^{18}\text{O}$  é atribuído a reoxidação em ar (rico em  $^{16}\text{O}$ ) da amostra submetida à dissolução química e evidencia a melhor sensibilidade da ressonância do  $^{18}\text{O}$  nessa região.

Nas pequenas figuras nos cantos das figs.6-9 estão representados os diferentes perfis de  $^{18}\text{O}$  obtidos de várias amostras, todas com espessuras do filme de óxido menor que 10

nm. Vale notar a boa concordância evidenciada ao se comparar os perfis obtidos através da reação ressonante ( figuras (a) ) e através da dissolução química associada às reações nucleares com platô na curva da seção de choque ( figuras (b) ).



**Figura 6 a)** Curva de excitação de uma amostra que foi limpa em HF, enxaguada em etanol e oxidada a 1050°C sob uma pressão  $P_{\text{O}} = 8,4 \times 10^3$  Pa primeiro em  $^{16}\text{O}_2$  durante 60 s e depois em  $^{18}\text{O}_2$  durante 50 s . A normal à amostra foi inclinada de 72° com relação ao feixe; **b)** Resultados da dissolução química associada com NRA para a mesma amostra de a). Uma escala em profundidade pode ser estimada a partir da quantidade total de  $(^{16}\text{O} + ^{18}\text{O})$ , supondo válida a relação  $1 \times 10^{15}$  at.cm $^{-2} \sim 0,225$  nm de óxido. As pequenas figuras nos cantos das figuras maiores correspondem aos perfis em profundidade calculados em cada caso.

A fim de compreender a influência dos parâmetros do processamento térmico na distribuição do  $^{18}\text{O}$  ao longo do filme de óxido, nós observamos o efeito de alterações na temperatura, tempo e pressão de oxigênio em conjuntos de amostras submetidas ao mesmo procedimento de limpeza. Como características gerais de amostras limpas com 1) HF e enxaguadas em  $\text{H}_2\text{O}$  ou limpas com 2) HF e enxaguadas em etanol, foi visto ( vide figs. 6 e 7 ) que uma camada de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  "puro" ( com concentração do  $^{18}\text{O}$  no filme igual a concentração do  $^{18}\text{O}$  no gás  $^{18}\text{O}_2$  ) é formada na interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  tanto quando a amostra é oxidada por períodos longos a pressões médias ( $8,4 \times 10^3$  Pa) em  $^{16}\text{O}_2$  (60 s) e depois em  $^{18}\text{O}_2$  (150 s) quanto quando o primeiro tratamento (em  $^{16}\text{O}_2$ ) é feito a temperaturas mais elevadas ( $1200^\circ\text{C}$ ). Além disso, todos os perfis de  $^{18}\text{O}$  das amostras limpas quimicamente tem a mesma forma ( vide figs. 6 e 7 ), no sentido de que existe uma camada de óxido com aproximadamente 15% de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  na superfície externa com uma espessura de  $\sim 1$  nm, em regiões mais profundas existe uma camada formada só por  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$  e mais profundamente ainda a concentração de  $^{18}\text{O}$  no óxido vai aumentando até atingir 97 % (  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  "puro" ) na interface . A formação de uma camada de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  na interface é sustentada pelo modelo de Deal e Grove. A presença de  $^{18}\text{O}$  na superfície externa é devida à troca isotópica entre o  $^{16}\text{O}$  da camada de  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$  , constituída durante a primeira oxidação, e o  $^{18}\text{O}$  do ambiente gasoso, incorporado durante a segunda oxidação. A presença de  $^{18}\text{O}$  no volume do filme de óxido, por outro lado, pode ser atribuída a dois fatores distintos: 1) a presença de fragmentos de Si, remanescentes da primeira oxidação, no volume do filme de  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$  e que foram oxidados a  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  durante a segunda oxidação e 2) a presença de defeitos móveis na rede do oxigênio no filme de óxido. Esses defeitos na rede do óxido são responsáveis pela mobilidade do  $^{16}\text{O}$  incorporado durante o primeiro tratamento térmico. Na superfície externa esse efeito leva à acima mencionada troca isotópica. No caso de filmes mais espessos (  $> 20$  nm ) foi visto que o perfil de  $^{18}\text{O}$  correspondente lembra uma função erro complementar, evidenciando um processo difusivo, e que a quantidade de  $^{18}\text{O}$  na superfície externa é um fenômeno independente da taxa de crescimento na interface  $\text{Si}^{16}\text{O}_2/\text{Si}$  [38]. No nosso caso, com óxidos mais finos que 10 nm, nós supomos que a concentração de defeitos ao longo do filme ( em profundidade ) é constante. Esses defeitos também induzem a troca isotópica na superfície externa, porém, como o tempo de oxidação em  $^{18}\text{O}_2$  é muito mais curto, a espessura dessa camada na superfície está abaixo do limite de resolução da técnica (  $\sim 2$  nm aparentes no filme inclinado com relação ao feixe, que correspondem a  $\sim 0,8$  nm reais de filme ). Por isso, a simulação dessa camada foi feita com um retângulo de 2 nm de profundidade e área correspondente à quantidade de  $^{18}\text{O}$  na camada. A influência dos defeitos em profundidades maiores é na sua ação como suavizadores da interface abrupta entre o  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$  e o  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  proposta por Deal e Grove, permitindo que o  $^{18}\text{O}$  penetre na camada de  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$  e vice-versa. Na fig.6 esse raciocínio explica o aumento gradual da concentração de  $^{18}\text{O}$  a partir de 2,5 nm de profundidade até atingir a interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . As

contribuições dos fragmentos depois do primeiro tratamento térmico (1) e dos defeitos da rede de oxigênio (2) podem ser vistos agindo juntos nos perfis das figs. 7 e 9.

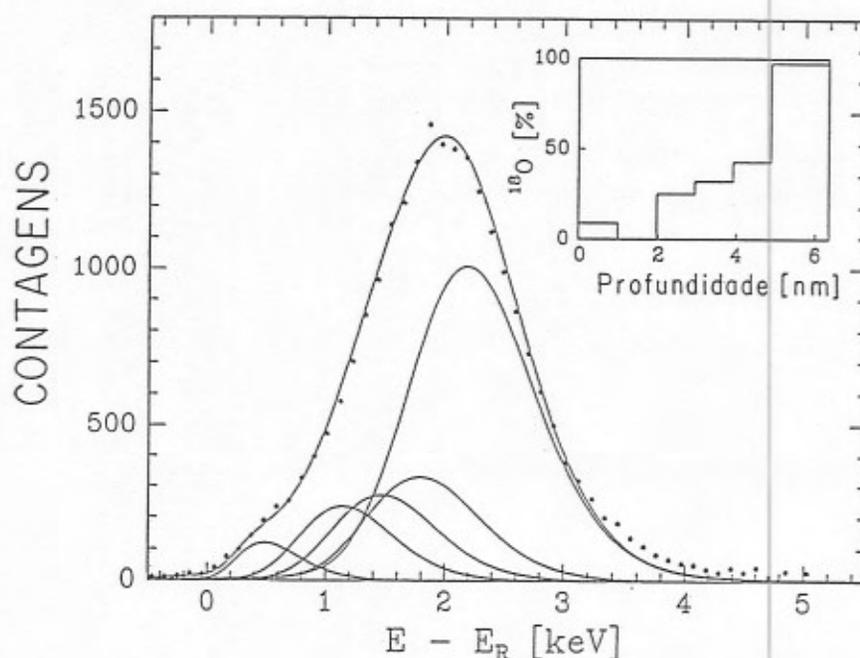


Figura 7 Curva de excitação de uma amostra que foi limpa em HF, enxaguada em água e oxidada em  $^{16}\text{O}_2$  sob uma pressão  $P_{\text{O}} = 1,4 \times 10^4$  Pa durante 2 s a  $1200^\circ\text{C}$  seguida de uma oxidação em  $^{18}\text{O}_2$  sob  $P_{\text{O}} = 8,4 \times 10^3$  Pa durante 50 s a  $1050^\circ\text{C}$ . A normal à amostra foi inclinada de  $72^\circ$  com relação ao feixe. A figura menor, no canto, corresponde ao perfil em profundidade calculado.

Quando a temperatura do tratamento em  $^{18}\text{O}_2$  é diminuída com a relação à do primeiro tratamento ( em  $^{16}\text{O}_2$  ), o tempo necessário para formar a camada de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  na interface é menor do que o necessário para formá-la fazendo os dois tratamentos na temperatura menor. Na verdade, foi observado que os filmes crescidos primeiramente a  $1200^\circ\text{C}$  em  $^{16}\text{O}_2$  ( seja x a quantidade de  $^{16}\text{O}$  incorporado no filme ) e depois a  $1050^\circ\text{C}$  em  $^{18}\text{O}_2$  ( seja y a quantidade de  $^{18}\text{O}$  incorporado no filme ) incorporam uma quantidade maior de  $^{18}\text{O}$  que filmes crescidos para terem a mesma quantidade de  $^{16}\text{O}$  ( igual a x ) a  $1050^\circ\text{C}$  e então oxidados em  $^{18}\text{O}_2$  ( seja z a quantidade de  $^{18}\text{O}$  incorporado no filme ) nessa mesma temperatura, mantendo igual o tempo de tratamento da primeira e da segunda oxidações, ou seja, y é maior que z. Além disso, a quantidade de oxigênio ( $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$ ) também é maior nas amostras para as quais a temperatura da primeira oxidação é mais elevada. O que nós

queremos ressaltar aqui é que as características do filme de  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$  formado no início influencia a taxa de crescimento de uma oxidação posterior. No nosso caso, acreditamos que o óxido formado a  $1200^\circ\text{C}$  cresce de modo a que fragmentos de Si são deixados não-oxidados no interior da camada de óxido e que quando se faz a oxidação em  $^{18}\text{O}_2$  numa temperatura mais baixa, o aumento na taxa de oxidação é devido tanto à oxidação desses fragmentos quanto à oxidação do silício na interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

O efeito dos tempos curtos de processamento foi visto no perfil de  $^{18}\text{O}$  da amostra limpa com HF, enxaguada em etanol (2) e submetida à seqüência de oxidações b) (vide fig.8). Confirmando o perfil de 8a, obtido a partir da reação ressonante, na fig.8b estão os resultados obtidos com dissolução química passo a passo do filme de óxido e sua análise por NRA. Ao contrário dos tempos mais longos de oxidação, esse perfil não tem uma região de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  "puro". Este fato pode ser atribuído a) à existência de uma camada muito fina de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  "puro", mas cuja espessura está aquém do limite de resolução da técnica analítica ou b) à inexistência de tal camada rica em  $^{18}\text{O}$ . Se a primeira hipótese for válida, a amostra pode ser comparada à da fig.6, preparada com o mesmo procedimento de limpeza, temperatura e pressão, mas oxidada por tempos mais longos. Após a primeira oxidação (10s) ainda existirão fragmentos de Si no volume do óxido. Porém, durante a oxidação em  $^{18}\text{O}_2$  (20 s) eles serão oxidados a  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  enquanto que o óxido crescerá na interface com a formação de uma camada de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  "puro" muito fina. Se a segunda hipótese for válida, nós supomos que o perfil de  $^{18}\text{O}$  está correto até a interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , *i.e.*, que não existe uma camada de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  "puro". Isto pode ser explicado se for considerada uma injeção de átomos de silício a partir do substrato de Si na camada de óxido durante os primeiros estágios da oxidação [6]. Se esses átomos injetados estão em excesso comparados às moléculas de  $\text{O}_2$  eles irão tanto reagir para formar  $\text{SiO}_2$  quanto coalescer e formar fragmentos de Si. Nesse caso as moléculas de  $\text{O}_2$  que se difundem reagirão com os átomos de Si (móveis ou fragmentos) e serão consumidas antes de alcançarem a interface  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ . Vale notar que a presença de uma camada reativa (opaca à molécula de  $\text{O}_2$ ) próxima à interface já tinha sido sugerida por Stoneham *et al.* [39].

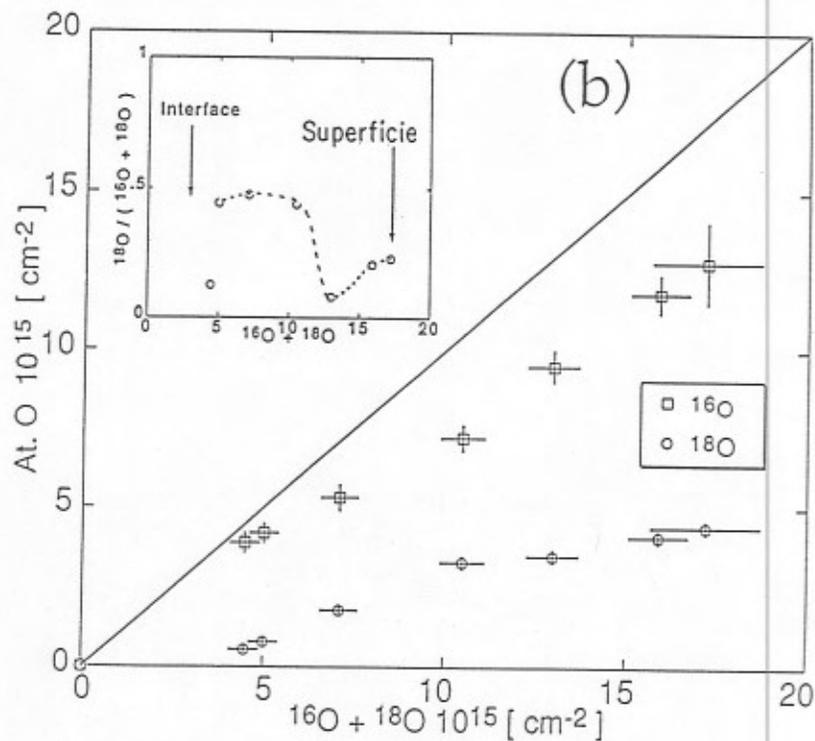
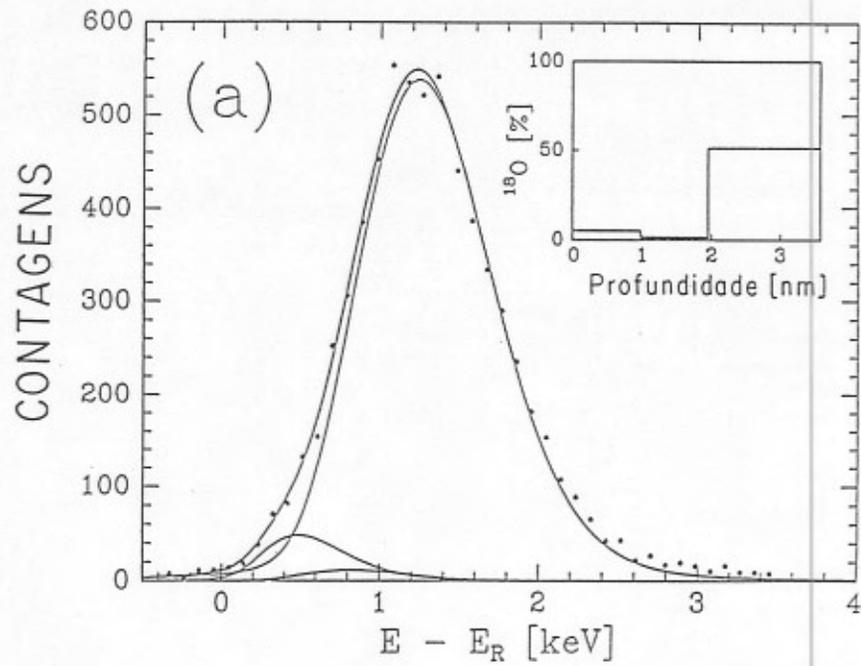
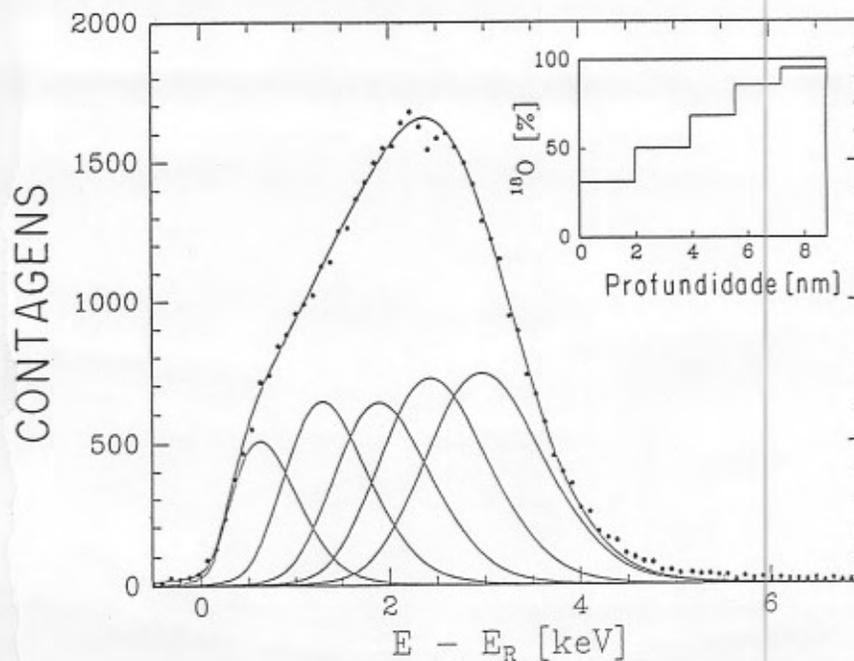


Figura 8 a) Curva de excitação de uma amostra que foi limpa em HF, enxaguada em etanol e oxidada a 1050°C sob uma pressão  $P_{O_2} = 8,4 \times 10^3$  Pa primeiro em  $^{16}O_2$  durante 10 s e depois em  $^{18}O_2$  durante 20 s. A normal à amostra foi inclinada de 72° com relação ao feixe; b) Resultados da dissolução química associada com NRA para a mesma amostra de a). As pequenas figuras nos cantos das figuras maiores correspondem aos perfis em profundidade calculados em cada caso.

Observando as amostras limpas por RTC, verificamos que os parâmetros de processamento térmico não são os únicos a desempenhar papéis no processo de oxidação. Foi verificado que a limpeza da lâmina de Si em vácuo a alta temperatura induz à formação de uma quantidade maior de fragmentos de Si no filmes de  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$  durante a primeira oxidação, quando comparada às amostras limpas quimicamente. Como consequência, na amostra cuja curva de excitação está na fig.9 nós temos dois fatores cooperativos: a limpeza do substrato e a alta temperatura da primeira oxidação, agindo juntos para aumentar a quantidade de fragmentos de Si na camada de  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$ . Por isso, um aumento na taxa de oxidação durante a oxidação em  $^{18}\text{O}_2$  é observado, o qual leva a formação de uma camada com uma maior quantidade de  $^{18}\text{O}$  no volume do filme.



**Figura 9** Curva de excitação de uma amostra que foi limpa por RTC e oxidada em  $^{16}\text{O}_2$  sob uma pressão  $P_{\text{O}} = 1,4 \times 10^4$  Pa durante 2 s a  $1200^\circ\text{C}$  seguida de uma oxidação em  $^{18}\text{O}_2$  sob  $P_{\text{O}} = 8,4 \times 10^3$  Pa durante 50 s a  $1050^\circ\text{C}$ . A normal à amostra foi inclinada de  $72^\circ$  com relação ao feixe. A figura menor, no canto, corresponde ao perfil em profundidade calculado.

Nós observamos que a quantidade de oxigênio incorporada durante os primeiros momentos do crescimento do óxido em amostras que foram submetidas a diferentes procedimentos de limpeza seguidos do mesmo tratamento térmico é a mesma, isto é, a quantidade de  $^{16}\text{O}$  incorporada nos dois filmes é similar. Apesar disso, o efeito desses procedimentos de limpeza torna-se determinante na quantidade de oxigênio incorporado após esse primeiro e curto estágio de oxidação: as amostras limpas por RTC sempre apresentam uma quantidade maior de  $^{18}\text{O}$  quando comparadas às limpas quimicamente,

enquanto que não se pode ver uma diferença representativa na quantidade de  $^{18}\text{O}$  entre amostras submetidas aos dois tipos de limpeza química [40]. Foi visto que esse efeito também depende da temperatura dos primeiros momentos de oxidação: quanto maior for esta temperatura, maior será a quantidade de  $^{18}\text{O}$  no filme, como já dissemos acima.

Sintetizando as conclusões a que se chegou com este trabalho, foi detectada novamente a presença de fragmentos de Si no volume de filmes de óxido de silício, dessa vez utilizando técnicas de espalhamento nuclear. Além disso, foi possível propor um mecanismo de formação desses fragmentos sustentado por resultados experimentais. Tal formação dos fragmentos ocorreria durante os estágios iniciais do crescimento térmico através da injeção de átomos de silício vindos do substrato que atravessariam o filme de óxido recém-formado e coalesceriam.

Com relação aos procedimentos de limpeza das lâminas de Si, foi observado que o RTC leva à formação de uma quantidade maior de fragmentos de Si na camada de  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$  durante a primeira oxidação (o que corresponde a uma quantidade maior de  $^{18}\text{O}$  no volume do óxido após a segunda oxidação em  $^{18}\text{O}_2$ ), quando comparado aos procedimentos químicos de limpeza. Já os dois procedimentos químicos de limpeza deram origem a filmes com características de formação de fragmentos similares. Quanto aos parâmetros de tratamento térmico, foi visto que altas temperaturas ( $1200^\circ\text{C}$ ) são mais eficientes para produzir fragmentos do que oxidações a  $1050^\circ\text{C}$  e também que o papel do tempo de oxidação é permitir a oxidação dos fragmentos no volume do óxido bem como a oxidação da interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

Por canalização de partículas  $\alpha$  com detecção a ângulos rasantes, foi visto que os filmes com espessuras superiores a 5 nm já estão completamente oxidados, exibindo estequiometria  $\text{SiO}_{2\pm 0,1}$ .

Em poucas palavras, nosso trabalho mostra que as características do filme formado no início do processo influenciam a sua taxa de crescimento na oxidação posterior.

No tocante à determinação do perfil em profundidade do oxigênio nos filmes, sabemos que ele também poderia ser obtido utilizando SIMS, sputter-Auger e sputter-XPS. O problema dessas técnicas, no entanto, é que os perfis em profundidade determinados nas proximidades da superfície dos filmes não são quantitativos como o são os obtidos através das técnicas nucleares por nós utilizadas. Dessa forma, para filmes muito finos ( $< 10$  nm) como os que estudamos, onde quase todos os átomos estão nessa região superficial, as técnicas nucleares têm uma importância crucial na determinação do perfil em profundidade, tendo uma sensibilidade e resolução não encontradas em outras técnicas de análise. Por outro lado, comparando o método de obtenção do perfil via reação ressonante com o método de dissolução química associado à NRA, vemos que a resolução em profundidade

desse último (~0,3 nm) é maior que a obtida com a ressonância (~0,8 nm), porém, próximo à interface, o perfil obtido com a ressonância é mais confiável, já que é excluído o efeito da reoxidação em  $^{16}\text{O}_2$ , que afeta os resultados da dissolução química. Apesar disso, nas regiões próximas à superfície externa e no volume do filme, ambos os métodos apresentam uma boa concordância entre si, como foi mostrado em algumas ilustrações.

No apêndice B estão dois artigos que resultaram desse estudo.

## 2 Filmes Finos de Nitreto e Oxinitreto de Silício

### 2.1 Estudos Anteriores sobre a Nitretação do Silício

A possibilidade de crescer filmes de nitreto de silício por aquecimento do silício em atmosfera de nitrogênio foi demonstrada por Evans e Chatterji [41], que estudaram a cinética dessa reação em  $\text{N}_2$  puro e também diluído em Ar a temperaturas de tratamento bastante elevadas, entre 1200° e 1410°C. Ito *et al.* [42] conseguiram crescer termicamente filmes de nitreto de silício amorfo sobre lâminas de silício, ao invés de os obter na forma policristalina como os outros pesquisadores, mantendo a concentração de impurezas no gás nitrogênio abaixo de 1 ppm. Eles chegaram mesmo a construir um diagrama que orienta na obtenção de filmes homogêneos (e amorfos) ou não uniformes (e policristalinos). Em geral, os filmes amorfos são obtidos a temperaturas e velocidades de reação mais baixas. Um aumento na concentração de impurezas, como água e oxigênio, no gás nitretante foi visto diminuir a região do diagrama em que se pode crescer filmes homogêneos. O problema em utilizar  $\text{N}_2$  como gás reativo é que as temperaturas envolvidas no tratamento são superiores a 1200°C. Estes autores [43,44] e também Murarka e colaboradores [45], num trabalho independente, demonstraram que a temperatura de crescimento dos filmes de nitreto de silício poderia ser consideravelmente reduzida substituindo o gás nitretante nitrogênio por amônia ( $\text{NH}_3$ ), ou ainda utilizando um plasma de amônia. Isso se deve à necessidade da existência de radicais de nitrogênio para ocorrer a nitretação e pelo fato desses radicais serem mais facilmente produzidos a partir da molécula de  $\text{NH}_3$ . Assim, temperaturas a partir de 900°C já são suficientes para nitretar o silício utilizando amônia como gás reativo. Com base nesta verificação, praticamente toda a pesquisa posterior da nitretação térmica do silício foi realizada utilizando amônia como gás nitretante, pois o interesse prático era de fazer a nitretação na temperatura o mais baixa possível. Estes últimos autores e também Hayafuji e Kajiwara [46] mediram a cinética de nitretação do silício em atmosfera de amônia a temperaturas entre 900° e 1100°C e intervalos de tempo

entre 30 min e 18 h, estabelecendo que o processo de nitretação do silício é extremamente rápido, de tal modo que mesmo no tempo mais curto de nitretação por eles considerado (30 min) os filmes já têm espessuras de 3,5 a 4 nm, dependendo da temperatura, e o crescimento posterior é muito pequeno até os maiores tempos utilizados (18 h), nunca ultrapassando os 10 nm. Os perfis de concentração em função da profundidade do nitrogênio nos filmes de nitreto de silício determinados por Murarka *et al.* [45], Hayafuji e Kajiwara [46], assim como os medidos por Sun e colaboradores [47], todos utilizando a espectroscopia Auger auxiliada por desbaste iônico, mostraram ou concentrações decrescentes de forma tipo exponencial a partir da superfície (nos filmes mais finos), ou então, no caso de filmes mais espessos, um pequeno patamar de concentração de nitrogênio correspondente ao  $\text{Si}_3\text{N}_4$  próximo a superfície seguido de um perfil decrescente tipo exponencial. Em todos os filmes obtidos pela nitretação do silício, tanto em atmosfera de nitrogênio quanto de amônia, uma pequena quantidade de oxigênio também é detectada, a qual, no entanto, não altera as boas propriedades elétricas do nitreto quando comparadas com as do óxido de silício (vide comparação abaixo). O perfil em profundidade do oxigênio nos filmes exhibe sempre uma maior concentração próxima à superfície externa e uma decréscimo tipo exponencial em direção à interface.

Todos estes estudos foram enriquecidos com medidas elétricas e outras caracterizações que revelaram em conjunto vários aspectos nos quais o nitreto de silício é superior ao óxido de silício como filme dielétrico, especialmente para tecnologia VLSI, onde filmes com espessuras menores do que 10 nm são requeridos. Entre estes aspectos vale citar as vantagens do nitreto frente ao óxido de silício como barreira antidifusão, mesmo contra as impurezas de grande difusividade como o sódio; a maior inércia química deste material, a qual é revelada por uma reatividade com os eletrodos de contato muito menor do nitreto de silício e a uma alta resistência à oxidação e à radiação; a maior densidade do nitreto de silício; e, finalmente, a maior constante dielétrica e maior rigidez dielétrica do nitreto.

As propriedades do nitreto de silício como barreira antidifusão foram consideradas por Moslehi e Saraswat [48] para explicar a limitação observada no crescimento do nitreto de silício após o período inicial, onde este crescimento é muito rápido. Assim, após os instantes iniciais de nitretação, onde o processo é governado pela alta reatividade da superfície do silício com o nitrogênio e pelo transporte ou de nitrogênio (passo a passo) ou de silício através do filme muito fino de nitreto por efeito de campo elétrico, todo o crescimento posterior, que depende da difusão térmica de espécies através do filme, é desacelerado ou mesmo interrompido pela ação do próprio filme de nitreto de silício como barreira antidifusão.

O estudo de Moslehi e Saraswat levantou várias questões sobre os mecanismos de nitretação térmica do silício, as quais foram abordadas posteriormente por outros autores.

A saber : Como é a cinética de nitretação térmica do silício nos seus instantes iniciais ? Qual ou quais são as espécies móveis e como elas se movem ? Qual o papel do hidrogênio na nitretação térmica em atmosfera de amônia ? Em que medida ocorre a troca entre átomos e moléculas do gás nitretante e os componentes do filme de nitreto de silício ? É dentro destas tentativas de responder as questões em aberto que se insere o nosso trabalho.

No seu estudo do mecanismo de nitretação do silício, Hayafuji e Kajiwara [46] haviam observado que a espessura do filme formado a uma dada temperatura e tempo de tratamento é praticamente independente da pressão parcial de amônia na atmosfera reativa. Da mesma forma, a estequiometria do nitreto formado e os perfis em profundidade dos elementos Si, N e O não variam sensivelmente ao se variar a pressão parcial de amônia. Assim, não se pode aplicar o modelo de Deal e Grove, que serve bem às oxidações do silício para filmes de óxido mais espessos que 50 nm ( vide subseção 1.1 ), ao caso da nitretação do silício, já que se esse modelo fosse válido deveria haver uma dependência com essa pressão parcial, o crescimento do nitreto deveria ser mais lento na fase inicial e não deveria saturar tão bruscamente no estágio seguinte. Dos tipos de leis de crescimento por eles testadas ( linear, parabólica, logarítmica, logarítmica inversa e cúbica ), a única que se adaptou aos resultados experimentais foi a logarítmica. Modificando a teoria de Ritchie e Hunt [49], que se adapta a esse tipo de crescimento, eles propuseram que a etapa determinante do processo de nitretação ( etapa mais lenta ) ocorre na interface amônia / nitreto e corresponde à lenta transferência de um elétron do  $N^{-2}$ , formando  $N^{-3}$ , e que a nitretação do silício prossegue pela migração de cátions de silício na direção da superfície sob ação de um campo elétrico.

Maillot e colaboradores [50] foram os primeiros a utilizar métodos de marcadores isotópicos para tentar elucidar o mecanismo da nitretação do silício. Assim, realizando nitretações térmicas sucessivas do silício em amônias marcadas com os isótopos  $^{15}N$  e  $^2H$ , além dos usuais  $^{14}N$  e  $^1H$ , esses autores mostraram que a troca isotópica entre o nitrogênio do gás e o da rede do nitreto é extremamente pequena na superfície do filme e que os filmes de nitreto de silício crescidos termicamente à temperatura de 950°C em atmosfera de amônia não retém hidrogênio ( dentro dos limites de sensibilidade da técnica, que é de  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  ). Por isso, eles supõe que a amônia se dissocia na superfície externa e que as espécies hidrogenadas não reagem apreciavelmente com a rede do nitreto. Além disso, eles estabeleceram que os mecanismos mais prováveis de crescimento dos filmes de nitreto de silício são, inicialmente, o transporte por efeito de campo, seguido por algum processo de difusão ( muito atenuado ) de cátions de silício da interface para a superfície ou de ânions de nitrogênio por migração passo a passo. Num outro artigo, Maillot *et al.* [51], usando XPS e LEED nas análises e fazendo nitretações em amônia e em nitrogênio dissociado, puderam reafirmar a composição muito próxima da estequiometria  $Si_3N_4$  para os filmes de nitreto de silício e o fato do hidrogênio não ter um papel relevante no processo de

nitretação, salvo na velocidade da reação. Um aspecto muito controvertido deste trabalho inicial é o fato de as nitretações terem sido realizadas em atmosferas de amônia a muito baixas pressões ( $10^{-3}$  Pa), tornando perigoso estender as conclusões dos autores para a nitretação do silício realizada em condições de maior interesse prático, usualmente a pressões entre  $10^2$  e  $10^5$  Pa.

Dentre os estudos feitos a pressões mais elevadas, Ganem e colaboradores [52] realizaram nitretações do silício com amônia à pressão atmosférica e temperaturas entre  $950^\circ$  e  $1200^\circ\text{C}$ . Utilizando um forno de processamento térmico rápido, puderam determinar a cinética de nitretação em tempos extremamente curtos (desde 10 s). Os resultados revelaram que mesmo para esses curtos períodos, a nitretação é muito rápida a  $1200^\circ\text{C}$  e satura rapidamente após o crescimento inicial.

Não obstante a apreciável quantidade de resultados reveladores obtidos em todos os trabalhos acima descritos, nosso trabalho foi motivado pela permanência das questões acima mencionadas quanto aos mecanismos de nitretação do silício, em particular sobre o papel do hidrogênio, a natureza das espécies móveis e o seu movimento e a troca atômica na superfície. Quanto a cinética de nitretação, esta parecia estar bem estabelecida no momento em que este trabalho começou.

## **2.2 Estudos Anteriores sobre o Crescimento Térmico do Oxinitreto de Silício**

Apesar das vantagens apresentadas pelo nitreto de silício como material para ser utilizado como dielétrico de porta em estruturas metal-isolante-semicondutor (MIS) acima descritas, existe uma desvantagem causada pelo acúmulo de nitrogênio na interface com o silício: a existência de uma maior densidade de estados eletrônicos na interface isolante-semicondutor do que a que existe na interface óxido de silício-silício [53,54]. Esses estados eletrônicos são altamente prejudiciais para o desempenho do dispositivo semicondutor, especialmente no caso de integração em escala muito alta (VLSI).

Esta desvantagem desencadeou nos últimos dez anos um vasto esforço de pesquisa cujo objetivo é obter um filme fino dielétrico que reúne as vantagens do nitreto de silício acima mencionadas, com a grande vantagem do óxido de silício que é a baixa densidade de estados eletrônicos na interface dielétrico-semicondutor. O oxinitreto de silício foi proposto desde o início como tal material [55,56] e o seu crescimento na forma de filmes finos tem sido obtido por diversos métodos. Os principais são: a nitretação térmica de filmes de óxido de silício em atmosfera de amônia, tratamento térmico de lâminas de silício em atmosfera de  $\text{N}_2\text{O}$  [67] em forno convencional ou de processamento rápido e diferentes processos de CVD [57,58]. Vale a pena mencionar aqui que Raider e colaboradores [59] e Habraken e

colaboradores [56,60] mostraram que o tratamento térmico de filmes finos de óxido de silício em atmosfera de  $N_2$  não leva a nitretação do óxido, ocorrendo apenas a formação de uma camada muito fina de nitreto de silício na interface óxido-silício, de modo que todo o trabalho de nitretação térmica do óxido tem sido feito em atmosfera de  $NH_3$ . A explicação para esse fato é termodinâmica. Ito *et al.* [55] mostraram que a reação de conversão direta do óxido de silício em nitreto  $3SiO_2 + 4NH_3 \rightarrow Si_3N_4 + 6H_2O$  tem uma variação de energia livre padrão um pouco positiva, mas baixa o suficiente (requer 54 kcal/mol a  $1200^\circ C$ , por exemplo) para permitir que a reação ocorra. Já a reação direta do óxido de silício com o nitrogênio tem uma variação da energia livre padrão que requer 400 kcal/mol a  $1200^\circ C$ , tornando improvável a sua ocorrência.

Quanto às vantagens que o nitreto de silício tem sobre o óxido de silício, como a alta constante dielétrica e o fato de ser uma boa barreira antidifusão, o oxinitreto também as possui por também ser mais denso que o óxido. Koba e Tressler [61] chegaram a determinar uma relação linear entre a constante dielétrica e a percentagem atômica de nitrogênio no filme de óxido nitretado. Por exemplo, com 35% de nitrogênio, obtém-se uma constante dielétrica de 5,1, que é 30% maior que a do óxido de silício (= 3,9).

As caracterizações elétricas realizadas por inúmeros autores [61-64] indicam que o oxinitreto de silício crescido por nitretação térmica do óxido em atmosfera de  $NH_3$  é o material mais indicado para ser utilizado como dielétrico de porta para produzir dispositivos MISFET, DRAM, EPROM e outros em tecnologia VLSI, onde filmes dielétricos com espessuras menores do que 10 nm são requeridos.

Os resultados obtidos levaram Koba e Tressler [61] a sugerir uma estrutura ideal do material para ser utilizado como dielétrico de porta em estruturas MIS. Essa estrutura seria composta de um filme de oxinitreto de silício rico em nitrogênio de aproximadamente 5 nm sobre uma camada de óxido de silício de aproximadamente 10 nm. Tal estrutura seria capaz de casar as virtudes do oxinitreto com as do óxido de silício. As camadas externas do oxinitreto estariam em contato com o eletrodo porta. A alta densidade atômica do oxinitreto impediria a entrada de impurezas atômicas e iônicas a partir do eletrodo (barreira antidifusão), enquanto que a sua propriedade de armadilhador de elétrons resolveria o problema de correntes de fuga advindas do fluxo de elétrons do eletrodo com direção ao substrato. Elétrons quentes (*hot electrons*) injetados pelo substrato de silício também seriam armadilhados, mas, como essa região de carga espacial negativa iria se formar a 10 nm da superfície do silício, os deslocamentos da tensão de limiar (*threshold voltage shifts*) seriam pequenos. A camada de oxinitreto também ajudaria a aumentar a constante dielétrica global da estrutura. Já a camada de óxido de silício forneceria as boas propriedades elétricas necessárias na interface com o silício e teria uma baixa densidade de armadilhas para elétrons. Até hoje, não se conseguiu fabricar tal estrutura. No entanto, a sua obtenção de

forma controlada e reprodutível exige o conhecimento do mecanismo de nitretação térmica de filmes muito finos de óxido de silício e o nosso trabalho pretende dar uma contribuição neste sentido. Existem alguns trabalhos anteriores ao nosso cuja menção se impõe, pois eles elucidam alguns aspectos fundamentais do processo de nitretação do óxido de silício.

Os perfis de concentração em função da profundidade para o nitrogênio e para o oxigênio nos oxinitretos produzidos por nitretação térmica de filmes de óxido de silício de diferentes espessuras foram determinados por vários grupos de pesquisa [48,55,56,61], que utilizaram diferentes técnicas de análise como sputter-Auger, SIMS e RBS. Eles observaram dois máximos no perfil da concentração de nitrogênio: um na superfície externa, onde a concentração chega a 40 at.%, e outro próximo à interface com o silício. Na região próxima à superfície há um decréscimo rápido do sinal de nitrogênio com a profundidade que coincide com o aumento do sinal do oxigênio, indicando a substituição do oxigênio da rede do óxido pelo nitrogênio. No volume (*bulk*), a concentração de nitrogênio é de alguns at.%. A posição da interface, determinada a partir dos sinais do oxigênio e do silício, indica que ao menos a maior parte do nitrogênio está nitretando o óxido e não formando uma camada de nitreto de silício sob o filme de óxido. Um aumento no tempo de nitretação resulta num pequeno aumento da quantidade de nitrogênio na superfície e na interface, mas também a um aumento pronunciado no volume do óxido, que todavia, nunca ultrapassa os 4%. Já a nitretação de um filme de óxido de silício mais espesso resulta numa concentração menor de nitrogênio na região próxima à interface, enquanto que a sua quantidade na superfície externa parece ser independente da espessura. Outro dado relevante, fornecido por Hayafuji e Kajiwara [46], é que a pressão parcial de amônia tem forte influência na estequiometria e nos perfis em profundidade dos elementos nos filmes de oxinitreto, contrariamente ao que ocorre com os de nitreto de silício. Um aumento na pressão parcial de amônia aumenta a quantidade de nitrogênio e reduz a de oxigênio. Habraken e colaboradores [65], utilizando a reação nuclear  $^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ , investigaram o papel do hidrogênio na nitretação do óxido de silício. O primeiro resultado destes autores foi que, diferentemente do nitreto de silício crescido termicamente em atmosfera de amônia, a concentração de hidrogênio não é nula nos filmes de oxinitreto, sendo da ordem de 1 a 3% para os filmes por eles estudados. Isto levou estes autores a propor que a espécie móvel na difusão de nitrogênio durante a nitretação do óxido é algum radical do tipo  $\text{NH}_x$ . Porém, como estes trabalhos foram feitos em atmosfera de  $\text{N}^1\text{H}_3$ , a ocorrência de adsorção superficial de hidrogênio quando os filmes são expostos ao ar pode ter alterado os resultados obtidos para a concentração média de hidrogênio incorporado nos filmes.

Um exemplo concreto dos erros que podem ser acarretados por não se levar em conta a adsorção superficial de hidrogênio é a contradição entre o resultado obtido por Habraken e colaboradores para a dependência da concentração média de hidrogênio com a

espessura inicial de óxido ( inversamente proporcional ) e o resultado do presente trabalho, onde as nitreções realizadas em atmosfera de  $\text{ND}_3$  levam a uma dependência direta entre a concentração de hidrogênio e a espessura do filme de óxido ( vide subseção 2.3 ). Esta contradição tem implicações importantes na elucidação do mecanismo de nitreção, como veremos a seguir.

Outra evidência da mobilidade dos átomos de oxigênio foi dada por Serrari e colaboradores [66], os quais, crescendo filmes de óxido de silício de 60 nm com uma estrutura de duas camadas,  $\text{Si}^{18}\text{O}_2 / \text{Si}^{16}\text{O}_2$ , fizeram a nitreção dos óxidos em atmosfera de  $\text{NH}_3$ . As suas análises por SIMS e reações nucleares mostraram que as camadas de  $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$  se misturam, além de haver perda de oxigênio a partir da superfície quando nitrogênio é incorporado e também haver oxidação da interface com o silício.

Todos estes resultados parecem concordar com o modelo proposto por Ito e colaboradores [55], no qual eles supõe que há a dissociação da molécula de amônia na superfície externa, formando  $\text{NH}_x$  ( daí a dependência com a pressão parcial de amônia ) e em seguida a reação dessa espécie com o  $\text{SiO}_2$  formando um oxinitreto hidrogenado que, por desidratação, origina o nitreto. Como essa reação não é espontânea ( como visto acima ), ela só terá possibilidade de ocorrer em regiões onde a água, ou outro produto oxigenado, for capaz de ser removida do meio reacional. Isso ocorre na superfície, onde  $\text{H}_2\text{O}$  pode evaporar para o ambiente, e também na interface, onde essa espécie oxidante pode ser consumida numa reação com o silício do substrato. O fato da incorporação de nitrogênio na interface diminuir com a espessura inicial do óxido indica que a etapa lenta do processo é a difusão da espécie  $\text{NH}_x$  e que o movimento dessa espécie deve ser perturbado pela formação do oxinitreto, conhecida barreira antidifusão.

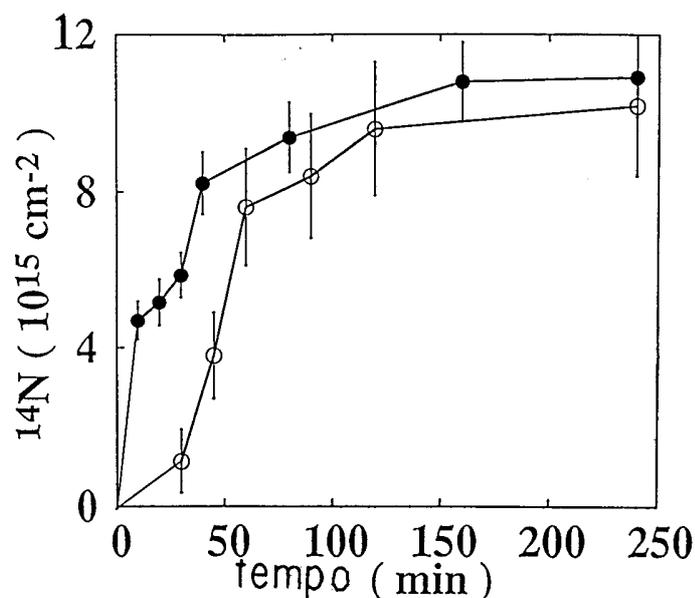
Apesar de todos esses esforços, várias questões ainda continuaram em aberto: Quais são exatamente as espécies móveis durante a nitreção térmica do óxido de silício em atmosfera de amônia ? Qual a relação entre a mobilidade de cada espécie e o mecanismo de nitreção do óxido de silício ? Qual a verdadeira concentração de hidrogênio no oxinitreto e qual o verdadeiro perfil de hidrogênio resultante da nitreção térmica ? Qual o papel do hidrogênio na nitreção térmica do óxido de silício ? Qual a magnitude e qual a importância das trocas atômicas durante a nitreção do óxido ?

O nosso trabalho de nitreção térmica do óxido de silício, que relataremos a seguir, tem como objetivo fornecer evidências experimentais que permitam responder a estas questões.

### 2.3 Nosso trabalho sobre filmes muito finos de nitreto e oxinitreto de silício

A seguir abordaremos o estudo que fizemos sobre os mecanismos de crescimento térmico de filmes de nitreto e oxinitreto de silício.

Comparado ao conhecimento sobre o óxido de silício, sabe-se muito menos sobre os mecanismos de crescimento térmico do nitreto e do oxinitreto de silício. No nosso trabalho, partimos de lâminas de Si e filmes de óxido de silício crescidos termicamente em  $^{16}\text{O}_2$  e  $^{18}\text{O}_2$  sobre lâminas de Si para obtermos, após tratamentos térmicos com diferentes espécies isotópicas de amônia ( $^{14}\text{ND}_3$  -  $^{15}\text{NH}_3$  -  $^{14}\text{NH}_3$ ), filmes de nitreto e oxinitreto de silício com menos de 20 nm. A razão de utilizar-se amônia e não nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) como gás reativo vem do fato do óxido de silício não poder ser nitretado pelo nitrogênio nem mesmo se  $\text{H}_2$  for misturado a  $\text{N}_2$  (vide subseção anterior). Nosso objetivo era tentar elucidar algumas questões básicas do processo de nitretação térmica em atmosfera de amônia: Como é a cinética de crescimento nos primeiros estágios do processo? Quais são as espécies que se movem através do nitreto e do oxinitreto durante o crescimento? Qual é o tipo de mecanismo de transporte atômico que as espécies móveis seguem? Qual é o papel do hidrogênio no crescimento dos filmes e quanto hidrogênio é realmente incorporado durante o crescimento? Qual a extensão da troca isotópica que ocorre durante o crescimento dos filmes? Para tanto, combinamos métodos de marcação isotópica com a análise dos filmes por reações nucleares. Para se obter as quantidades totais dos átomos presentes nos filmes foram utilizadas as reações  $^{14}\text{N}(\text{d},\alpha_0)^{12}\text{C}$  a 1450 keV,  $^{15}\text{N}(\text{p},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  a 1000 keV,  $^2\text{H}(\text{He},\text{p})^4\text{He}$  a 700 keV,  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_0)^{17}\text{O}$  a 810 keV e  $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$  a 730 keV. Combinando a essas reações a dissolução química passo a passo dos filmes também foram obtidos perfis em profundidade desses núcleos. A partir das ressonâncias das reações  $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$  a 151 keV e  $^{15}\text{N}(\text{p},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  a 429 keV a obtenção direta dos perfis em profundidade dessas espécies foi possível. Maiores detalhes sobre a geometria das análises podem ser encontrados no capítulo 2 e no artigo no apêndice B.

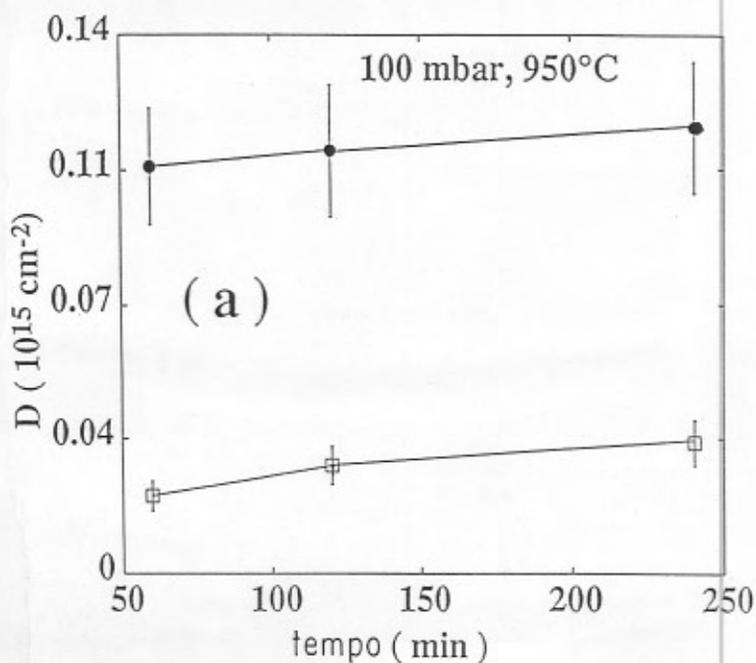


**Figura 10** Curvas da cinética de incorporação térmica do nitrogênio no silício (●) e em filmes de óxido de silício de 15 nm (○). As lâminas de silício foram nitretadas em  $3 \times 10^3$  Pa de  $^{14}\text{NH}_3$  a  $950^\circ\text{C}$ , enquanto que os filmes de óxido foram nitretados na mesma atmosfera a  $1000^\circ\text{C}$ .

No nosso estudo da cinética de incorporação térmica do nitrogênio nas lâminas de Si, os filmes foram crescidos num forno clássico a  $950^\circ\text{C}$  com  $3 \times 10^3$  Pa de  $^{14}\text{NH}_3$ . Os tempos de nitretação variaram de 10 a 160 min. Já os filmes de oxinitreto de silício foram crescidos nitretando filmes de óxido de silício a  $1000^\circ\text{C}$  com  $3 \times 10^3$  Pa de  $^{14}\text{NH}_3$ . Na fig.10 pode-se observar que a taxa de incorporação de átomos de nitrogênio nos estágios iniciais é muito mais rápida no caso do nitreto que do oxinitreto. Este fato é atribuído à reatividade muito maior da superfície da lâmina de Si, que foi previamente limpa com HF (4% em etanol durante 30s) e enxaguada em etanol (30 s), quando comparada com a superfície do óxido (no presente caso, 15 nm de  $\text{SiO}_2$  crescidos em  $^{16}\text{O}_2$ ) que originou o oxinitreto. Para o nitreto de silício, a curva cinética, após esse início rápido, entra num regime bem mais lento e acaba atingindo a saturação após 120 min de tratamento térmico. Já no caso do oxinitreto, vemos que ele cresce mais lentamente que o nitreto, diminui sua taxa de crescimento ao atingir 60 min, mas, mesmo após 240 min, o crescimento parece não ter terminado. Essas diferenças induzem-nos a pensar que diferentes mecanismos são seguidos na nitretação do silício e da sílica.

Para se investigar a incorporação e o efeito do hidrogênio durante o crescimento dos filmes, nitretações do silício e do óxido de silício foram feitas em  $^{14}\text{ND}_3$  (99%). Utilizando deutério ( $^2\text{H}$ ) ao invés de hidrogênio ( $^1\text{H}$ ), pode-se estudar o efeito do hidrogênio na nitretação em amônia eliminando-se os efeitos da adsorção superficial do  $^1\text{H}$  (presente no

ambiente) durante a exposição dos filmes ao ar. As quantidades totais de deutério determinadas nos filmes são da ordem de  $10^{13}$   $\text{cm}^{-2}$  para os nitretos e da ordem de  $10^{14}$   $\text{cm}^{-2}$  para os oxinitretos de silício. No caso dos filmes de nitreto de silício foi feito um ataque de 20 s em HF (15% em água) para remover 30% do filme ( medido através da reação  $^{14}\text{N}(d,\alpha)^{12}\text{C}$  ). Verificou-se que ele resultou na remoção de 70% da quantidade total de deutério ( vide fig.11a ). Isto nos mostra que o deutério incorporado nos filmes concentra-se principalmente na região superficial. Os filmes de oxinitreto de Si foram submetidos à dissolução química passo a passo em HF ( 2,5% em água ) e à determinação da quantidade total remanescente de deutério após cada etapa. Pela derivação dos segmentos da curva da quantidade total de deutério no filme com relação a espessura ( representada pela quantidade total de N+O remanescentes ) extrai-se o perfil em profundidade do deutério ( vide fig.11b ). Pode-se ver que o deutério remanescente no oxinitreto encontra-se principalmente na superfície externa e na interface com o silício.



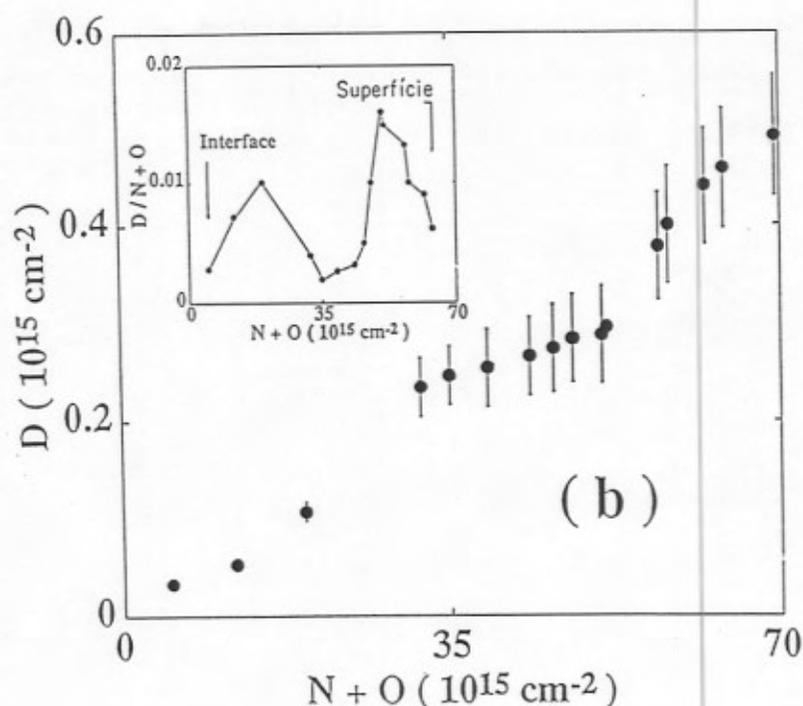


Figura 11 (a) Quantidade total de deutério incorporado em filmes de nitreto de silício em função do tempo de nitretação. As nitretações foram feitas em  $1 \times 10^4$  Pa de  $^{14}\text{ND}_3$  (97%) a  $950^\circ\text{C}$  durante vários tempos de nitretação ( $\bullet$ ). Após 20 s de ataque desses filmes em HF (15% em água) as quantidades totais de deutério são as da curva ( $\square$ ) mais baixa ; (b) Quantidade total de deutério em função da quantidade total de átomos de nitrogênio mais oxigênio antes e após as dissoluções passo a passo em HF (2,5% em água) de um filme de oxinitreto de silício. Este filme foi obtido nitretando um filme de óxido de silício de 15 nm em  $3 \times 10^3$  Pa de  $^{14}\text{ND}_3$  (97%) a  $1000^\circ\text{C}$  durante 60 min. Uma escala em profundidade pode ser estimada a partir da quantidade total de (N+O), supondo válida a relação  $1 \times 10^{15}$  at. $\text{cm}^{-2} \sim 0,225$  nm de oxinitreto. O perfil de concentração de deutério obtido pela derivação dos segmentos desta curva está mostrado no canto superior da figura.

Para os filmes de oxinitreto de silício também foi feito um estudo sobre a dependência da concentração de deutério no filme com a espessura inicial do óxido, mantendo-se constantes todos os parâmetros da nitretação (pressão parcial de amônia, temperatura e tempo de tratamento). Nós observamos que a concentração de deutério nos filmes de oxinitreto, calculada dividindo a quantidade total de deutério pela soma das quantidades totais de oxigênio e nitrogênio no filme, cresce com o aumento da espessura do óxido que foi nitretado até se saturar, para filmes de óxido com espessuras maiores que 15 nm. O resultado por nós encontrado (vide fig.12) contraria o reportado por Habraken e

colaboradores [65]. Nos seus experimentos eles utilizaram hidrogênio ao invés de deutério e observaram que a maior concentração de hidrogênio era encontrada nos filmes crescidos a partir dos óxidos mais finos. Nós atribuímos essa divergência nos resultados ao mascaramento da quantidade de hidrogênio incorporada no filme pela influência da camada de hidrogênio adsorvida na superfície externa do óxido. Como a quantidade de hidrogênio adsorvida independe da espessura do filme, já que esses átomos ficam todos na superfície externa, e, por outro lado, ela é muito maior que a quantidade de hidrogênio incorporada no filme, no caso de se determinar a quantidade de  $^1\text{H}$  é razoável que se encontre uma concentração maior de hidrogênio para os filmes mais finos. O problema é que essa concentração inclui átomos que não fazem parte do filme, estando apenas nele adsorvidos. Quando se faz a nitretação do óxido com  $\text{ND}_3$  e se mede a quantidade de deutério no filme, os valores encontrados referem-se exclusivamente aos átomos incorporados devido ao processo de nitretação e não à exposição do filme ao ambiente, pois este é muito pobre em deutério ( sua abundância natural é de 0,01% ). Por essas razões, acreditamos que é o nosso gráfico que reproduz a verdadeira dependência da concentração de hidrogênio com a espessura do óxido. O fato de haver um aumento da concentração de deutério com a espessura do óxido nitretado para filmes de até 15 nm corrobora a hipótese da difusão de uma espécie nitretante hidrogenada ( $\text{NH}_x$ ) da superfície externa com direção à interface para nitretar o óxido. Quanto mais óxido houver para ser nitretado maior é a incorporação de deutério, até ser atingido um limite de espessura. A partir de 15 nm de espessura do óxido, a concentração de deutério não aumenta mais, permanecendo inferior a 0,8%, e evidenciando que a difusão dessa espécie nitretante hidrogenada é barrada, provavelmente pelo próprio oxinitreto formado.

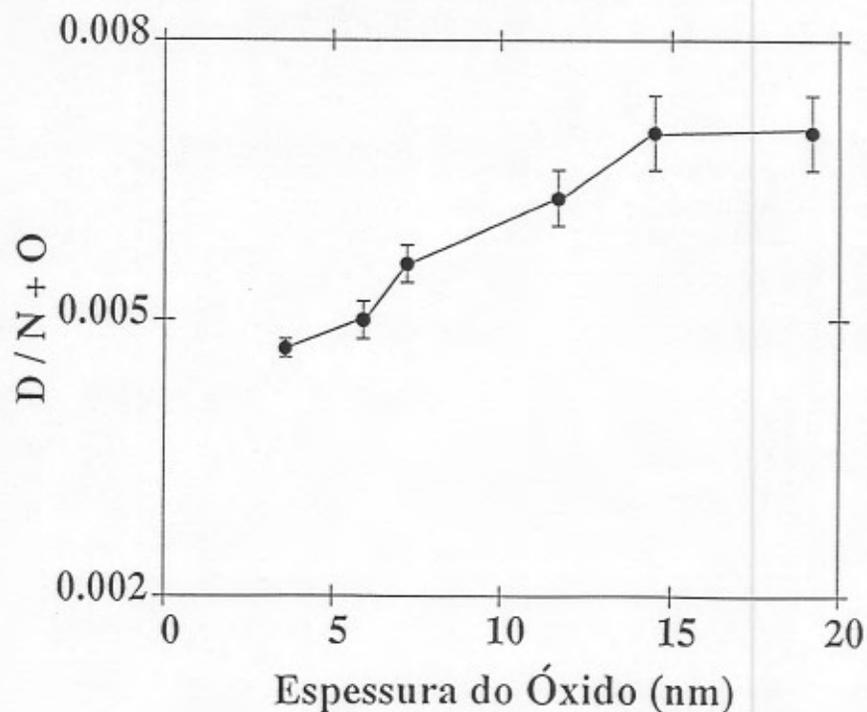
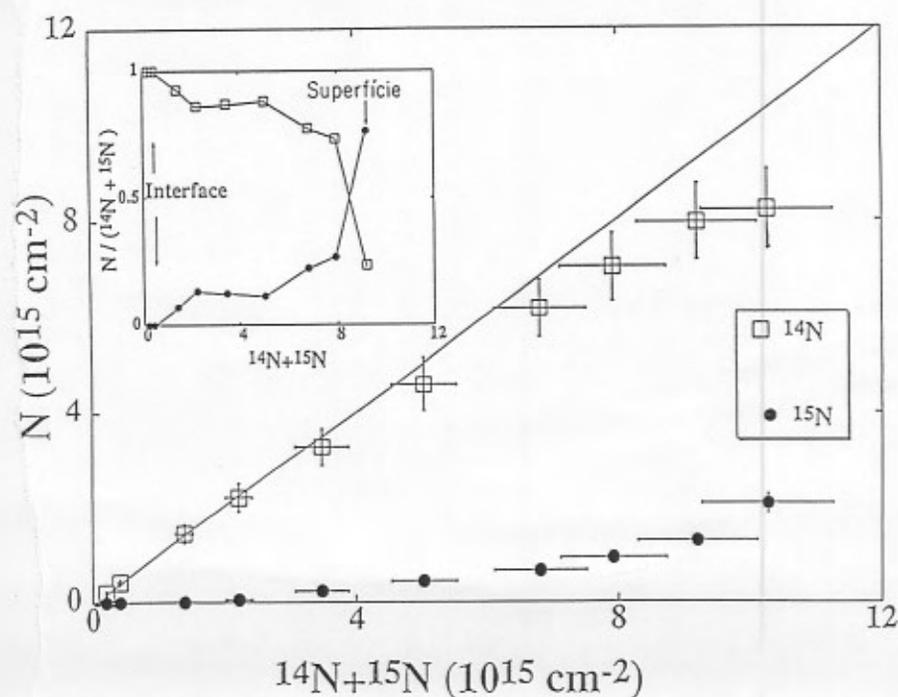


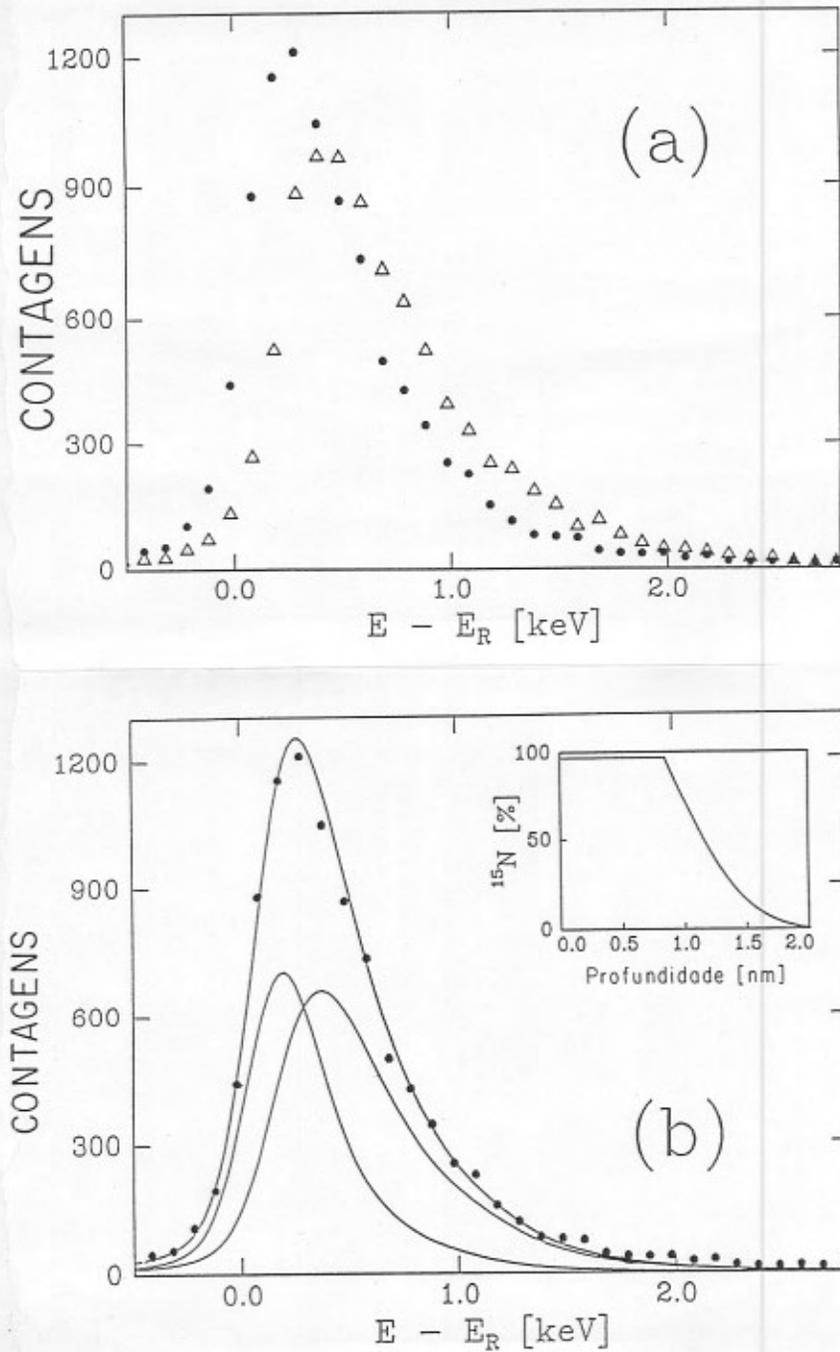
Figura 12 Concentração de deutério em filmes de oxinitreto de silício em função da espessura do óxido que foi nitretado. Todos os pontos experimentais foram obtidos pela nitretação dos filmes de óxido com as espessuras correspondentes em  $3 \times 10^3$  Pa de  $^{14}\text{ND}_3$  (97%) a  $1000^\circ\text{C}$  durante 60 min.

A obtenção dos perfis em profundidade de  $^{14}\text{N}$  e  $^{15}\text{N}$  nos filmes de nitreto de silício obtidos por nitretações sucessivas em  $^{14}\text{NH}_3$  e  $^{15}\text{NH}_3$  auxiliaram na compreensão do mecanismo de nitretação térmica de lâminas de silício. Os filmes contendo os dois isótopos foram dissolvidos passo a passo em HF (15% em água) e tiveram suas quantidades totais de  $^{14}\text{N}$  e  $^{15}\text{N}$  medidas após cada etapa. A partir da derivação dos segmentos das curvas (vide fig.13) com relação à espessura dos filmes extraíram-se os perfis complementares mostrados no canto da figura. Pode-se ver que o  $^{15}\text{N}$  incorporado na segunda etapa de nitretação permaneceu na região superficial, revelando que a difusão através da camada de nitreto (com  $^{14}\text{N}$ ) formada inicialmente é muito pequena. Tal resultado caracteriza um mecanismo completamente diferente do que governa o crescimento térmico do óxido de silício, onde o que ocorre é uma difusão intersticial através do óxido sem reação com a rede até ser formado  $\text{SiO}_2$  na interface com o silício (modelo de Deal e Grove). As curvas de excitação da fig.14a, obtidas a partir da ressonância a 429 keV da reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ , confirmam esse resultado. A curva mais alta provém de uma lâmina de silício que foi nitretada em  $3 \times 10^3$  Pa de  $^{15}\text{NH}_3$  (96%) a  $950^\circ\text{C}$  durante 120 min, enquanto que a mais baixa provém de outra lâmina que, após ter sido tratada nas condições acima foi submetida

a um tratamento posterior em  $^{14}\text{NH}_3$  sob mesma pressão e temperatura durante mais 120 min. Comparando as duas curvas vê-se que o  $^{14}\text{N}$  incorporado durante a segunda nitretação está principalmente próximo à superfície externa e, comparando-se as suas áreas, conclui-se que ao redor de 10% de troca isotópica ocorreu entre o  $^{15}\text{N}$  e o  $^{14}\text{N}$  durante a segunda nitretação. O perfil em profundidade do  $^{15}\text{N}$  na amostra crescida exclusivamente em  $^{15}\text{NH}_3$  pode ser visto na fig. 14b. Observa-se que próximo à superfície externa sua concentração é constante e da ordem da concentração de  $^{15}\text{N}$  no gás (96%), enquanto que a maiores profundidades o perfil tem a forma de uma função erro complementar, que atribuímos à rugosidade da superfície de silício e a uma pequena difusão do  $^{15}\text{N}$  através dos primeiros angstroms do substrato de Si. Esse perfil, determinado usando a ressonância nuclear concorda inteiramente com os obtidos por sputter-Auger por outros pesquisadores [45-47], apesar da técnica que utilizamos ter uma resolução em profundidade (0,8 nm) melhor que a obtida por sputter-Auger e ser quantitativa mesmo na região próxima à superfície.

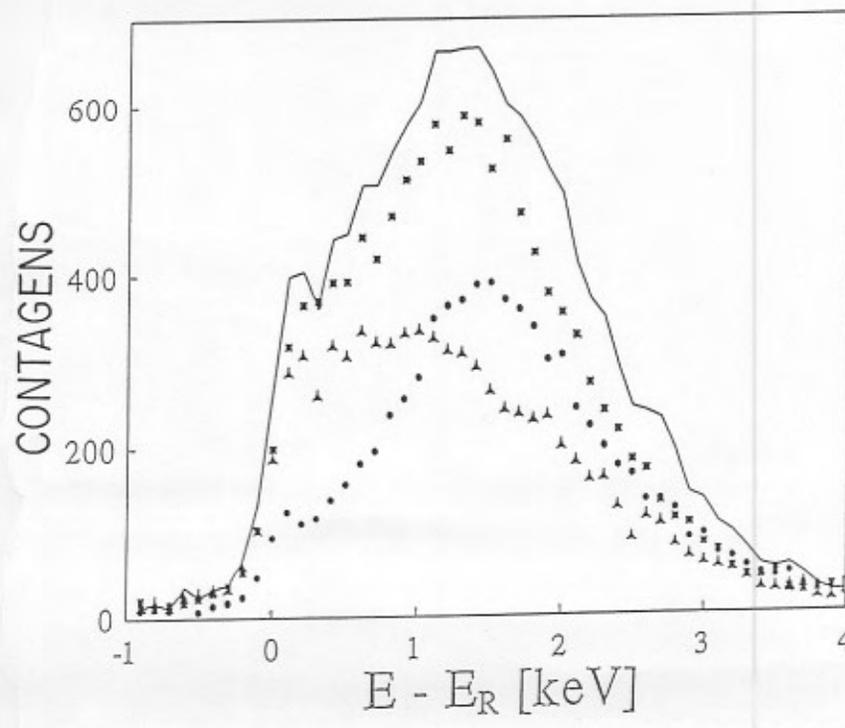


**Figura 13** Quantidades totais de  $^{14}\text{N}$  e de  $^{15}\text{N}$  em função da quantidade total de  $^{14}\text{N}$  mais  $^{15}\text{N}$  antes e após as dissoluções químicas passo a passo de um filme de nitreto de silício. O filme foi obtido pela nitretação de uma lâmina de Si em  $3 \times 10^3$  Pa de  $^{14}\text{NH}_3$  a  $950^\circ\text{C}$  durante 120 min seguida de outra em  $^{15}\text{NH}_3$  (96%) durante 120 min. Uma escala em profundidade pode ser estimada a partir da quantidade total de ( $^{14}\text{N} + ^{15}\text{N}$ ), supondo válida a relação  $1 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2} \sim 0,188 \text{ nm}$  de nitreto. Os perfis de concentração de nitrogênio obtidos pela derivação dos segmentos destas curvas estão mostrados no canto superior da figura.



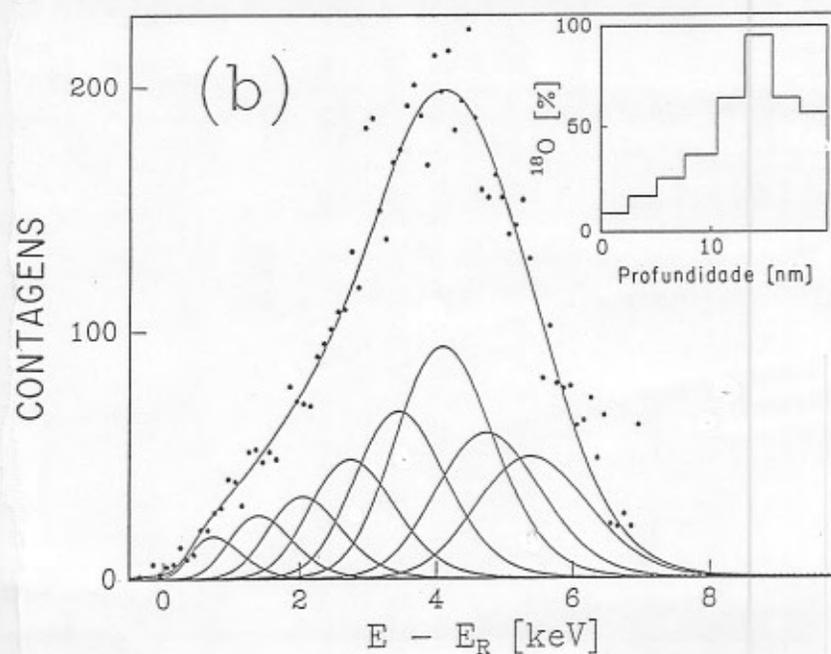
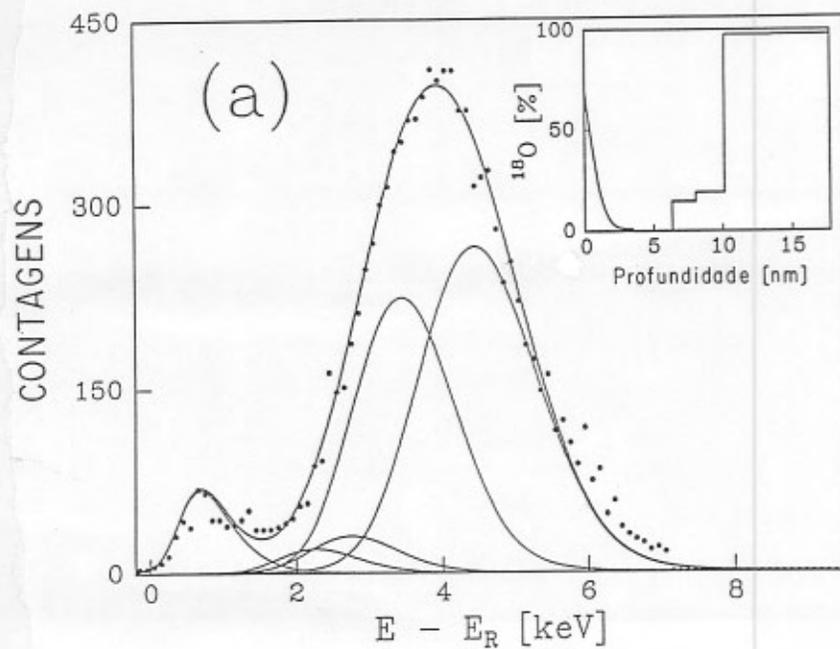
**Figura 14** (a) Curvas de excitação obtidas a partir da ressonância a 429 keV da reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ , medida com passos de energia de 100 eV e com uma carga de prótons de 40  $\mu\text{C}$  por ponto, de (●) uma lâmina de silício nitretada em  $3 \times 10^3$  Pa de  $^{15}\text{NH}_3$  a  $950^\circ\text{C}$  durante 120 min e de (Δ) uma outra lâmina nitretada sob as mesmas condições e que foi posteriormente nitretada na mesma temperatura, pressão e tempo em  $^{14}\text{NH}_3$ . A normal às amostras foi inclinada de  $65^\circ$  com relação ao feixe. (b) Simulação da curva de excitação da amostra nitretada apenas em  $^{15}\text{NH}_3$  usando o programa SPACES. Foi suposta uma contaminação superficial de 1,3 nm com hidrocarbonetos durante a simulação. O perfil em profundidade do  $^{15}\text{N}$  está mostrado no canto da figura.

No estudo do mecanismo de crescimento de filmes de oxinitreto determinamos os perfis em profundidade do nitrogênio e oxigênio. Utilizando a ressonância a 429 keV da reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  foram obtidas as curvas de excitação de três amostras que tinham um filme de óxido de silício de 15 nm e que foram nitretadas sob  $3 \times 10^3$  Pa de amônia a 1000°C durante: 1) 60 min em  $^{14}\text{NH}_3$  seguida de 60 min em  $^{15}\text{NH}_3$ ; 2) 60 min em  $^{15}\text{NH}_3$  seguida de 60 min em  $^{14}\text{NH}_3$  e 3) 120 min em  $^{15}\text{NH}_3$  ( vide fig.15 ). Utilizando as reações nucleares a energias que correspondem a platôs nas curvas de seção de choque notou-se que após cada etapa de nitretação ocorre em torno de 50% de troca isotópica ( $^{14}\text{N} \leftrightarrow ^{15}\text{N}$ ) e que a quantidade de oxigênio perdida corresponde aproximadamente à quantidade de nitrogênio incorporada no oxinitreto. Voltando às curvas de excitação, pode-se ver que a quantidade de  $^{15}\text{N}$  próximo à superfície da amostra 1) é bem maior que a na amostra 2) e um pouco menor que a na amostra 3). Por outro lado, vê-se que a quantidade de  $^{15}\text{N}$  próximo à interface na amostra 2) é maior que a na amostra 1) e menor que na amostra 3). Baseados nesses resultados, pode-se dizer que o nitrogênio difunde através do filme de óxido na direção da lâmina de Si ( provavelmente na forma de  $\text{NH}_x$  ) e é incorporado no oxinitreto próximo à interface com o substrato na primeira etapa de nitretação ( vide perfil da amostra 3 ). Esse  $^{15}\text{N}$  incorporado próximo à interface nas amostras 2) e 3) é relativamente imóvel, enquanto que parte dos átomos de  $^{15}\text{N}$  próximos à superfície externa são trocados por  $^{14}\text{N}$  durante a segunda etapa de nitretação na amostra 2). Pode-se supor que a curva de excitação para o  $^{15}\text{N}$  correspondente a amostra 2) descreva a distribuição em profundidade do  $^{14}\text{N}$  da amostra 1). Conseqüentemente, as duas curvas de excitação obtidas das amostras 1) e 2) podem ser pensadas como correspondendo aos perfis complementares de  $^{15}\text{N}$  e de  $^{14}\text{N}$ , respectivamente, da amostra 1), ambas já incorporando os efeitos de crescimento do filme e das trocas isotópicas. Para verificar esta hipótese, na fig.15 foram somadas ponto-a-ponto as curvas de excitação de 1) e 2) ( linha contínua ) a qual, a menos de uma diferença média de 5%, reproduz a curva de excitação da amostra 3), crescida exclusivamente em  $^{15}\text{N}$ , comprovando nossa suposição.



**Figura 15** Curvas de excitação obtidas a partir da ressonância da reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$  ( medidas sob as mesmas condições que as da fig.14 ) de amostras de oxinitreto de silício obtidas pela nitretação em  $3 \times 10^3$  Pa de amônia a  $1000^\circ\text{C}$  de filmes de óxido de silício de 15 nm nas seguintes condições: 1)  $^{14}\text{NH}_3$  durante 60 min seguida de outra em  $^{15}\text{NH}_3$  durante 60 min (▲) ; 2)  $^{15}\text{NH}_3$  durante 60 min seguida de outra em  $^{14}\text{NH}_3$  durante 60 min (●) ; 3)  $^{15}\text{NH}_3$  durante 120 min (■). A linha contínua representa a soma ponto-a-ponto das curvas de excitação das amostras 1) (▲) e 2) (●).

O movimento e as trocas de oxigênio durante a nitretação dos filmes de óxido foram estudados nitretando em  $3 \times 10^3$  Pa de  $^{14}\text{NH}_3$  a  $1000^\circ\text{C}$  um filme de óxido de silício de 18 nm crescido por RTO em oxigênio seco primeiro em  $^{16}\text{O}_2$  e depois em  $^{18}\text{O}_2$ . Os perfis do  $^{18}\text{O}$  obtidos com a ressonância a 151 keV da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  estão na fig.16. Em 16a, está a curva de excitação e o perfil de  $^{18}\text{O}$  do filme de óxido, enquanto que a fig.16b mostra as transformações ocorridas devido à nitretação do óxido. O pico de  $^{18}\text{O}$  próximo à superfície quase desaparece e o  $^{18}\text{O}$  difunde-se largamente da interface na direção da superfície, ocupando a região que em 16a via-se ser composta de  $^{16}\text{O}$  "puro" antes da nitretação. A redistribuição e perda de  $^{18}\text{O}$  durante a nitretação é aparentemente governada por uma troca de  $^{18}\text{O}$  por nitrogênio ( vide subseção anterior ), incorporado no filme de oxinitreto, e também por uma difusão do oxigênio para fora do filme. Supomos que o oxigênio sai do filme como hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), já que assim também fica explicada a pequena quantidade de hidrogênio detectada nos filmes.



**Figura 16** Curvas de excitação obtidas a partir da ressonância a 151 keV da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ , medida com passos de energia de 100 eV e com uma carga de prótons de 10  $\mu\text{C}$  por ponto. A normal às amostras foi inclinada de  $65^\circ$  com relação ao feixe. (a) curva obtida de um filme de óxido de silício, que serviu de referência, produzido por RTO e que foi oxidado primeiro em  $^{16}\text{O}$  e após em  $^{18}\text{O}$ ; (b) curva da amostra em (a) após a sua nitretação em  $1 \times 10^4$  Pa de  $^{14}\text{NH}_3$  a  $1000^\circ\text{C}$  durante 90 min. As curvas de excitação foram simuladas utilizando o programa SPACES. Os perfis de  $^{18}\text{O}$  em profundidade estão mostrados nos cantos das figuras. Foi suposta uma contaminação superficial de 1,3 nm com hidrocarbonetos durante as simulações.

Sintetizando as conclusões a que se chegou com esse trabalho, foi visto que nos estágios iniciais a cinética de nitretação do silício é muito mais rápida que a do óxido de silício, evidenciando que diferentes mecanismos são seguidos no transporte atômico das espécies na formação do nitreto e do oxinitreto de silício. A existência de mecanismos de nitretação diferentes foi corroborada pelo fato das concentrações de hidrogênio ( deutério ) incorporadas nos filmes de nitreto de silício serem muito menores que as incorporadas nos filmes de oxinitreto durante as nitretações em amônia ( da ordem de  $10^{13}$  cm<sup>-2</sup> para os nitretos e da ordem de  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup> para os oxinitretos ). Essa detecção foi possível por utilizarmos deutério ao invés de hidrogênio nos gases reativos e medirmos as quantidades de deutério no filme com uma sensibilidade de  $10^{12}$  át.cm<sup>-2</sup>. Também foram determinados os perfis de deutério em profundidade nesses filmes sem interferência de efeitos de adsorção superficial do isótopo analisado durante a exposição das amostras ao ar, a qual certamente se verifica quando <sup>1</sup>H e não <sup>2</sup>H é utilizado no gás reativo. Os perfis revelaram que nos filmes de nitreto de silício o deutério foi encontrado próximo à superfície, enquanto que nos filmes de oxinitreto ele se acumula tanto na superfície quanto nas proximidades da interface. Na nitretação de filmes de óxido com diferentes espessuras viu-se que a concentração de deutério aumenta com a espessura dos filmes de óxido, para filmes mais finos, e, a partir de 15 nm, satura em concentrações menores que 0,8%. Uma outra diferença importante é que foi constatada somente uma pequena difusão de nitrogênio durante a nitretação de lâminas de Si em contraste com uma quantidade muito maior de átomos de nitrogênio que se difundiam durante a nitretação de filmes de sílica. Além disso, vimos que o nitrogênio na interface oxinitreto/silício é praticamente fixo, enquanto que uma forte troca ocorre na superfície externa do oxinitreto. Por fim, viu-se que o oxigênio também desempenha um papel na nitretação térmica do óxido de silício, durante a qual ele é trocado por nitrogênio e se difunde para fora do filme.

Quanto ao processo de nitretação do silício, supõe-se que no início o filme cresce rapidamente devido à reação do nitrogênio com o silício na interface com o substrato. Provavelmente o transporte de nitrogênio através do filme em crescimento nesta fase é induzido pela existência de um forte campo elétrico gerado pelos cátions Si e os ânions NH<sub>x</sub>. Com o crescimento do filme de nitreto de silício, o campo elétrico diminui e as espécies móveis são impedidas de migrar, porque o filme de nitreto age como uma barreira antidifusão, estancando o crescimento do filme após ter sido atingida uma espessura limite (~ 2 nm).

No caso do oxinitreto de silício, a quantidade de nitrogênio incorporada no filme aumenta rapidamente no início ( embora não tão rapidamente quanto no nitreto ), porque ocorre ao mesmo tempo a difusão do nitrogênio e sua reação na interface com o silício e a substituição de átomos de oxigênio da rede do óxido por átomos de nitrogênio. À medida que um filme de oxinitreto rico em nitrogênio é formado na interface com o substrato, a

quantidade de átomos que difundem através dela diminui, fazendo com que o aumento na quantidade de nitrogênio no filme passe a ser quase que exclusivamente devido a sua troca com os átomos de oxigênio, diminuindo a taxa de incorporação de átomos de nitrogênio.

O papel do hidrogênio no processo de nitretação do óxido de silício deve ser na formação da espécie móvel nitretante ( $\text{NH}_x$ ) que difunde da superfície na direção da interface com o silício para lá reagir com ele ou substituir átomos de oxigênio no caminho. Uma vez que o nitrogênio é incorporado no filme de oxinitreto, o hidrogênio deve difundir no sentido contrário, provavelmente na forma de  $\text{OH}^-$ , até sair do filme por evaporação a partir da superfície. Essas suposições baseiam-se nos fatos que a nitretação do óxido de silício não ocorre se não houver hidrogênio presente na molécula gasosa e no fato da quantidade de hidrogênio encontrada no filme de oxinitreto ser extremamente baixa, como já foi salientado acima.

Já na nitretação do silício, o hidrogênio deve ser menos importante, uma vez que se consegue nitretar o silício puro em ambientes de  $\text{N}_2$ , sem a presença do hidrogênio e, no caso da nitretação do silício com amônia, o hidrogênio ser encontrado em quantidades uma ordem de grandeza menores que nos filmes de oxinitreto.

Finalmente, comparando os mecanismos de nitretação do silício e da sílica com os da oxidação do silício, vê-se que eles diferem principalmente no fato do crescimento térmico do óxido de silício não envolver a formação de uma camada que impeça tão fortemente a difusão das espécies móveis, não havendo, portanto, limites de espessura no crescimento do óxido [2]. Quanto às semelhanças entre esses mecanismos, o nitreto de silício e o óxido de silício podem ser crescidos termicamente tanto em gases hidrogenados como não-hidrogenados ( $\text{NH}_3$  e  $\text{N}_2$  no caso do nitreto e  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  no caso do óxido [2]). Já na nitretação do óxido é necessária a presença de um gás hidrogenado. Quando o hidrogênio é parte da molécula do gás reativo na nitretação do óxido de silício e na oxidação do silício, a espécie móvel que se difunde através do filme formado para reagir na interface também é hidrogenada ( $\text{NH}_x$  e  $\text{OH}$ , respectivamente).

Em resumo, com base no estudo feito até agora pudemos responder várias das questões propostas no início desta seção, fato que se tornou possível por associarmos técnicas de marcação isotópica, utilizando vários tipos isotópicos de amônia em nitretações seqüenciais, e técnicas de análise nuclear com uma grande sensibilidade ( $\sim 10^{12}$  át.cm<sup>-2</sup>) e resolução em profundidade ( $\sim 0,3$  nm). Tal combinação de técnicas é o meio mais poderoso que se conhece atualmente para determinar perfis em profundidade de espécies atômicas em filmes com espessuras de alguns nanômetros, como é o nosso caso.

No apêndice B está um primeiro artigo que resultou desse estudo.

## Conclusões e Perspectivas

Resumindo as conclusões da presente tese, temos que, no estudo do processo de sputtering reativo, se chegou a um método alternativo para depositar nitretos de mesma estequiometria com diferentes taxas de deposição, ao se adaptar um modelo teórico previamente proposto à deposição de filmes finos de nitreto de silício sob pressão constante. Além disso, após a parametrização da dependência das características dos filmes com os parâmetros de deposição, tornou-se possível depositar filmes de nitreto de silício com estequiometria e espessura previamente escolhidas fazendo-se variar adequadamente a pressão parcial de nitrogênio e a potência rf incidente. No estudo do sputtering reativo de filmes finos de nitreto de alumínio foi observado um comportamento linear, sem histerese, entre a tensão do cátodo e a potência incidente sob pressões parciais de Ar e N<sub>2</sub> constantes e foi determinada a dependência da declividade desta reta com a concentração de N<sub>2</sub> no plasma. Tal comportamento linear não havia sido ainda reportado na literatura. Nos métodos de análise, uma novidade foi a utilização de feixes de prótons com energias entre 278 e 330 keV, que induzem reações nucleares (p,γ) sequenciais no <sup>14</sup>N, a mais baixas energias, e no <sup>27</sup>Al, a energias mais altas, permitindo a determinação do perfil em profundidade dessas duas espécies em filmes finos que as contenham ( filmes finos de nitreto de alumínio e de nitreto duplo de titânio e alumínio, no presente caso ). A parametrização do tempo de pré-sputtering dos alvos, necessário para remover a camada de óxido ali formada durante a sua exposição ao ar, foi realizada através das reações (d,p) no <sup>14</sup>N e no <sup>16</sup>O induzidas por dêuterons de 610 keV, enquanto que a parametrização do tempo de sputtering na atmosfera reativa necessário para se atingir um estado estacionário nos processos de entrada e consumo dos gases na câmara de deposição e, por consequência, na estequiometria dos filmes depositados, foi possível utilizando a ressonância a 3,576 MeV da reação <sup>14</sup>N(α,α)<sup>14</sup>N. Na deposição de filmes finos de nitreto duplo de titânio e alumínio por co-sputtering dc e rf, foi feito um estudo detalhado da dependência da taxa de deposição e das razões estequiométricas Al/Ti e N/(Al+Ti) dos filmes com as potências dc e rf incidentes e com a pressão parcial de nitrogênio na câmara e se conseguiu explicar esses comportamentos com base nas alterações na taxa de recobrimento dos alvos com os respectivos nitretos e na taxa de sputtering ocasionadas pelas modificações nos parâmetros de deposição. Na análise desses filmes por difração de raios-X foram encontradas fases ternárias que ainda não tinham sido observadas à temperatura ambiente e compostos intermetálicos.

Quanto ao trabalho sobre crescimento térmico em atmosfera reativa de filmes muito finos a partir de lâminas de silício, viu-se que, no trabalho sobre os efeitos da limpeza do substrato de silício nos mecanismos de crescimento de filmes muito finos de óxido de silício,

o RTC (limpeza térmica rápida em vácuo) leva à formação de uma maior quantidade de fragmentos de silício no volume do filme de  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$ , após a primeira etapa oxidante, do que as limpezas químicas da lâmina. A eficiência na formação desses fragmentos também é aumentada pela elevação da temperatura da primeira oxidação. Quanto ao processo de formação desses fragmentos, introduziu-se a hipótese de injeção de átomos de silício do substrato no filme de óxido durante os primeiros instantes do crescimento dos filmes. Tal estudo foi possível por se utilizar a ressonância muito estreita, com 100 eV de largura, da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  a 151 keV na obtenção do perfil em profundidade do  $^{18}\text{O}$  nos filmes, devido à sua grande sensibilidade, especialmente na região próxima à superfície, e a sua grande resolução em profundidade. No trabalho sobre a nitretação térmica do silício e do óxido de silício as técnicas nucleares de análise com alta sensibilidade e resolução em profundidade levaram à constatação que os mecanismos de crescimento do nitreto e do oxinitreto de silício são distintos, e diferenciam-se também do mecanismo de crescimento térmico do óxido de silício. O uso de deutério na marcação do gás reativo permitiu a determinação dos perfis desse isótopo nos filmes sem a interferência dos efeitos de adsorção do hidrogênio durante a exposição das amostras ao ar. A determinação dos perfis de  $^{15}\text{N}$  e  $^{14}\text{N}$  mostrou que a difusão de nitrogênio durante a nitretação do óxido de silício é muito maior que a difusão durante a nitretação do silício puro, além de evidenciar a fixação do nitrogênio na interface oxinitreto-silício e a forte troca isotópica nas proximidades da superfície do oxinitreto. A monitoração dos movimentos do  $^{18}\text{O}$  durante a nitretação do óxido de silício mostrou que o oxigênio se difunde na direção da superfície externa, e daí para fora do filme, durante o processo e que átomos de oxigênio do filme de óxido são trocados por átomos de nitrogênio para que se forme o oxinitreto.

Quanto às perspectivas de continuação deste trabalho, pretendemos continuar a caracterização dos filmes finos de nitreto duplo de titânio e alumínio, que já está sendo desenvolvida, também do ponto de vista das propriedades mecânicas (dureza, adesão, ...) e de resistência à corrosão, além de ampliá-la para multicamadas compostas do tipo  $(\text{TiN}/\text{AlN})_n$  e  $(\text{Ti}/\text{TiN})_n$ .

No tocante ao crescimento térmico do óxido de silício tentaremos verificar a hipótese da presença de fragmentos de silício também por canalização de partículas  $\alpha$  com detecção a ângulos rasantes e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), além de estudar o efeito da pressão parcial de oxigênio nos mecanismos de crescimento desses filmes muito finos e monitorar o movimento do  $^{18}\text{O}$  após uma terceira etapa oxidante.

Na nitretação térmica do silício e do óxido de silício estão sendo feitos estudos complementares na determinação das quantidades de isótopos trocadas durante os processos, na obtenção dos perfis em profundidade de  $^{18}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{14}\text{N}$ , D e  $^1\text{H}$  e na

simulação das curvas de excitação. Também está em andamento um estudo paralelo sobre a nitretação térmica rápida desses materiais para comparação com resultados obtidos via nitretação térmica clássica.

# Referências Bibliográficas

## Capítulo 1

- [1] G.K. Wehner e G.S. Anderson, *The Nature of Physical Sputtering*, e L.I. Maissel, *Application of Sputtering to the Deposition of Films*, em *Handbook of Thin Film Technology*, L.I. Maissel e R. Glang (eds.), Mc Graw Hill, Nova Iorque, E.U.A., 1970.
- [2] S.M. Levitskii, *Soviet Phys.-Tech. Phys.* **27** (1957) 913.
- [3] G.S. Anderson, Wm.N. Mayer e G.K. Wehner, *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 2991.
- [4] P.D. Davidse e L.I. Maissel, *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 574.
- [5] H.R. Koenig e L.I. Maissel, *IBM J. Res. Develop.* **14** (1970) 168.
- [6] K. Höfler e K. Wallerdieck, *RF Sputtering for Substrate Cleaning*, BALZERS Technical Report BB 800 015 DE (8310), Liechtenstein.
- [7] G.N. Jackson, *Thin Solid Films* **5** (1970) 209.
- [8] J.S. Logan, *Thin Solid Films* **188** (1990) 307.
- [9] S.M. Hu e L.V. Gregor, *J. Electrochem. Soc.* **114** (1967) 826.
- [10] S. Maniv e W.D. Westwood, *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 718.
- [11] F. Shinoki e A. Itoh, *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 3381.
- [12] S. Maniv e W.D. Westwood, *J. Vac. Sci. Technol.* **17** (1980) 743.
- [13] R. McMahon, J. Affinito e R.R. Parsons, *J. Vac. Sci. Technol.* **20** (1982) 376.
- [14] A.F. Hmiel, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** (1985) 592.

- [15] S. Berg, H.-O. Blom, M. Moradi, C. Nender e T. Larsson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** (1989) 1225.
- [16] S. Kadlec, J. Musil e H. Vyskocil, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **19** (1986) L187.
- [17] S. Kadlec, J. Musil e J. Vyskocil, *Vacuum* **37** (1987) 729.
- [18] J. Affinito e R.R. Parsons, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2** (1984) 1275.
- [19] H.-O. Blom, S. Berg e T. Larsson, *Thin Solid Films* **130** (1985) 307.
- [20] S. Berg, H.-O. Blom, T. Larsson e C. Nender, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5** (1987) 202.
- [21] S. Berg, T. Larsson, C. Nender e H.-O. Blom, *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 887.
- [22] T. Larsson, H.-O. Blom, C. Nender e S. Berg, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (1988) 1832.
- [23] S. Berg, T. Larsson e H.-O. Blom, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (1986) 594.
- [24] F. Rochet, B. Agius e S. Rigo, *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 914.
- [25] C. Russo, Anais da 5<sup>a</sup> *International Conference on Ion Implantation Equipment and Techniques*, Vermont, E.U.A., julho de 1984, *Varian Semiconductor Equipment Group Report No. 69*.
- [26] R.K. Surridge, B.J. Sealy, A.D.E.Cruz e K.G. Stephens, Anais do *International Symposium on GaAs and Related Compounds*, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **33a** (1977) 161.
- [27] H.A. Bombke, H.L. Berkowitz, M. Harmatz, S. Kronenberg e R. Lux, *Appl. Phys. Lett.* **33** (1978) 751.
- [28] S.S. Lau, M. Van Allmen, I. Golicki, M.A. Nicolet, E.F. Kennedy e W.F. Tseng, *Appl. Phys. Lett.* **35** (1979) 327.
- [29] R. Singh, *J. Appl. Phys.* **63** (1988) R59.
- [30] J. Nulman, J.P. Krusius e A. Gat, *IEEE Electron Device Lett.* **EDL-6** (1985) 205.

[31] Y. Caratini, *Tese de Doutorado : Developpement d'un Four de Recuit Rapide Application a la Croissance et a la Nitruration de Couches d'Oxydes sur Silicium*, Institut National Polytechnique de Grenoble, França, 1988.

[32] J.-J. Ganem, *Tese de Doutorado : Mécanismes de Croissance de Diélectriques par Nitruration et par Oxydation Rapide du Silicium*, Université de Paris VII, França, 1992.

## Capítulo 2

[1] J.-J. Ganem, *Tese de Doutorado : Mécanismes de Croissance de Diélectriques par Nitruration et par Oxydation Rapide du Silicium*, Université de Paris VII, França, 1992.

[2] W.K. Chu, J.W. Mayer e M.-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, Nova Iorque, E.U.A., 1978.

[3] L.R. Doolittle, *Nucl. Instr. Meth. B* **9** (1985) 344.

[4] L.C. Feldman, J.W. Mayer e S.T. Picraux, *Materials Analysis by Ion Channeling - Submicron Crystallography*, Academic Press, Nova Iorque, E.U.A., 1982.

[5] L.C. Feldman, P.J. Silverman, J.S. Williams, T.E. Jackman e I. Stensgaard, *Phys. Rev. Lett.* **41** (1978) 1396.

[6] L.C. Feldman, I. Stensgaard, P.J. Silverman e T.E. Jackman, *Anais da International Conference of the Physics of SiO<sub>2</sub> and its Interfaces*, Ed. Pentelides-Pergamon, Nova Iorque, E.U.A., 1978.

[7] N.W. Cheung, L.C. Feldman, P.J. Silverman e I. Stensgaard, *Appl. Phys. Lett.* **35** (1979) 859.

[8] F. Everling, L.A. Koenig, J.H.E. Mattauch e A.H.Wapstra, *Nuclear Data Tables*, National Academy of Sciences, Washington, E.U.A., 1961.

- [9] G. Amsel, J.P. Nadai, E. d'Artemare, D. David, E. Girard e J. Moulin, *Nucl. Instr. Meth.* **92** (1971) 481.
- [10] V. Burjan, J. Cejpek, V. Kroha e J. Kremének, *Czech. J. Phys. B* **24** (1974) 1314. Vide também: E.A. Ivanov, D.Plostinaru, G.Niculescu e A. Ivan, "Simultaneous microanalysis of nitrogen and oxygen on silicon using NRA with a ciclotron", a ser publicada na *Nucl. Instr. Meth. B* (1994) nos anais da *11<sup>th</sup> Ion Beam Analysis Conference*.
- [11] H. Lorenz-Wirzba, P. Schmalbrock, H.P. Trautvetter, M. Wiescher, C. Rolfs e W.S. Rodney, *Nucl. Phys.* **A313** (1979) 346.
- [12] G. Battistig, G. Amsel, E. d'Artemare e I. Vickridge, *Nucl. Instr. Meth. B* **61** (1991) 369.
- [13] S. Wüstenbecker, H. Ebbing, W.H. Schulte, H. Baumeister, H.W. Becker, B. Cleff, C. Rolfs, H.P. Trautvetter, G.E. Mitchell, J.S. Schweitzer e C.A. Peterson, *Nucl. Instr. Meth. A* **279** (1989) 448.
- [14] W.H. Schulte, H. Ebbing, S. Wüstenbecker, H.W. Becker, M. Berheide, M. Buschmann, C. Rolfs, G.E. Mitchell e J.S. Schweitzer, *Nucl. Instr. Meth. B* **71** (1992) 291.
- [15] G. Battistig, G. Amsel, E. d'Artemare e A. L'Hoir, "Multiple scattering induced resolution limits in grazing incidence resonance depth profiling", a ser publicada na *Nucl. Instr. Meth. B* (1994) nos anais da *11<sup>th</sup> Ion Beam Analysis Conference*.
- [16] I. Vickridge e G. Amsel, *Nucl. Instr. Meth. B* **45** (1990) 6.
- [17] Manual do GENPLOT, Computer Graphics Service Ltd., Ithaca, E.U.A., 1991.
- [18] M.Berti e A.V. Drigo, *Nucl. Instr. Meth.* **201** (1982) 473.
- [19] E. Kashy, P.D. Miller e J.R. Risser, *Phys. Rev.* **112** (1958) 547.
- [20] D.F. Herring, R. Chiba, B.R. Gasten e H.T. Richards, *Phys. Rev.* **112** (1958) 1210.
- [21] M. Borowski, *Diplomarbeit*, Göttingen, Alemanha, 1992.

- [22] M. Uhrmacher, K. Pampus, F.J. Bergmeister, D. Purschke e K.P. Lieb, *Nucl. Instr. Meth. B* **9** (1985) 234.
- [23] A. Bosseboeuf, D. Bouchier e S. Rigo, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 810.
- [24] B. Maurel e G. Amsel, *Nucl. Instr. Meth.* **218** (1983) 159.
- [25] G. Amsel, E. d'Artemare e E. Girard, *Nucl. Instr. Meth.* **205** (1983) 5.
- [26] D. Dieumegard, D. Dubreuil e G. Amsel, *Nucl. Instr. Meth.* **166** (1979) 431.
- [27] A.C.S. Sabioni, F.L.Freire Jr., C.V. Barros Leite, B.A. Amami, C. Dolin, C. Monty e F. Millot, *Nucl. Instr. Meth. B* **73** (1993) 85.
- [28] G. Ross, "Analysis of hydrogen isotopes in materials by nuclear microanalysis and secondary ion mass spectroscopy", a ser publicada na *Vacuum* (1994) nos anais da 3<sup>rd</sup> Conference on Analysis by a combination of Ion Beam and Surface Specific Techniques.
- [29] F.H.P.M Habraken, A.E.T. Kuiper, Y. Tamminga e J.B. Theeten, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 6996.
- [30] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, E.U.A., 1967.
- [31] C.R. Aita e C. J. Gawlak, *J.Vac. Sci. Technol. A* **1** (1983) 403.

### Capítulo 3

- [1] S. Okamura, H. Nishi, T. Inada e H. Hashimoto, *Appl. Phys Lett.* **40** (1982) 689.
- [2] A. Fathimulla e A.A. Lakhani, *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 4586.

- [3] R.C. Sun, J.T. Clements e J.T. Nelson, *18<sup>th</sup> Annual Proceedings on Reliability Physics*, ( IEEE, Nova Iorque E.U.A., 1980 ) Las Vegas, E.U.A., 1980, p.244.
- [4] T. Shiosaki, T. Yamamoto, T. Oda e A. Kawabata, *Appl. Phys. Lett.* **36** (1980) 643.
- [5] K.T. Hyum, H.H. Joo e B.H. Hahn, *Surf. Coatings Technol.* **39/40**(1989) 409.
- [6] W.-D. Münz , *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**(1986) 2717.
- [7] J. Aromaa, H. Ronkainen, A. Mahiout e S.-P. Hannula, *Surf. Coatings Technol.* **49** (1991) 353.
- [8] O. Knotek e T. Leyendecker, *J. Solid State Chem.* **70** (1987) 318.
- [9] Encartes B6 800 087 BE e BK 800 100 BE do Manual de Operação da BAS-450, Balzers, Liechtenstein.
- [10] W. Kern e D.A. Puotinen, *RCA Review* **31** (1970) 187.
- [11] H.-O. Blom, S. Berg e T. Larsson, *Thin Solid Films* **130** (1985) 307.
- [12] S. Berg, T. Larsson e H.-O. Blom, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (1986) 594.
- [13] S. Berg, H.-O. Blom, T. Larsson e C. Nender, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5** (1987) 202.
- [14] S. Berg, T. Larsson, C. Nender e H.-O. Blom, *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 887.
- [15] T. Larsson, H.-O. Blom, C. Nender e S. Berg, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (1988) 1832.
- [16] S. Berg, H.-O. Blom, M. Moradi, C. Nender e T. Larsson , *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** (1989) 1225.
- [17] T. Larsson, H.-O. Blom, S. Berg e M. Östling, *Thin Solid Films* **172** (1989) 133.
- [18] F. Shinoki e A. Itoh, *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 3381.
- [19] S. Maniv e W.D. Westwood, *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 718.
- [20] G. Lempérière, *Le Vide Les Couches Minces* **229** (1985) 549.
- [21] R. McMahon, J. Affinito e R.R. Parsons, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** (1982) 376.

- [22] S. Kadlec, J. Musil e H. Vyskocil, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **19** (1986) L187.
- [23] S. Maniv e W.D. Westwood, *J. Vac. Sci. Technol.* **17** (1980) 743.
- [24] S. Maniv, C. Miner e W.D. Westwood, *J. Vac. Sci. Technol.* **18** (1981) 195.
- [25] J. Affinito e R.R. Parsons, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2** (1984) 1275.
- [26] L.R. Doolittle, *Nucl. Instr. Meth. B* **9** (1985) 344.
- [27] C.-E. Morosanu, *Thin Solid Films* **65** (1980) 171.
- [28] T. Serikawa e A. Okamoto, *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 2928.
- [29] C.J. Mogab e E. Lugujo, *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 1302.
- [30] C.R. Aita e C.J. Gawlak, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1** (1983) 403.
- [31] J. Svub e J. Musil, *Czech. J. Phys. B* **35** (1985) 1191.
- [32] J.R. Siettmann e C.R. Aita, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (1988) 1712.
- [33] S. Inamura, K. Nobugai e F. Kanamaru, *J. Solid State Chem.* **68** (1987) 124.
- [34] J.C. Schuster e J. Bauer, *J. Solid State Chem.* **53** (1984) 260.
- [35] H.A. Jehn, S. Hofmann, V.-E. Rückborn e W.-D. Münz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (1986) 2701.
- [36] I. Penttinen, J.M. Molarius, A.S. Korhonen e R. Lappalainen, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (1988) 2158.
- [37] H. Mabuchi, H. Tsuda, Y. Nakayama e E. Sakedai, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 894.
- [38] W. Jeitschko, H. Nowotny e F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.* **94** (1963) 1200.

## Capítulo 4

- [1] B.E. Deal e A.S. Grove, *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 3770.
- [2] S. Rigo, em *Instabilities in Silicon Devices*, Eds. G. Barbottin e A. Vapaille, Elsevier, Amsterdam, Holanda, 1986, vol.1, p.5 .
- [3] I. Trimaille e S. Rigo, *Appl. Surf. Sci.* **39** (1989) 65.
- [4] M.A. Hopper, R.A. Clarke e L. Young, *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 1216.
- [5] A. Fargeix, G. Ghibaudo e G. Kamarinos, *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 2878.
- [6] B.E. Deal, em *The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interface*, Eds. C.R. Helms e B.E. Deal, Plenum, Nova Iorque, E.U.A., 1988, p. 5 .
- [7] N.F. Mott, S. Rigo, F. Rochet e A.M. Stoneham, *Philos. Mag. B* **60** (1989) 189.
- [8] A.G. Revesz, *Phys. Stat. Sol.* **58** (1980) 107.
- [9] R. Ghez e Y.J. Van der Meulen, *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 1200.
- [10] J. Blanc, *Appl. Phys. Lett.* **33** (1978) 424.
- [11] W.A. Tiller, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 501.
- [12] A. Fargeix e G. Ghibaudo, *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 7153.
- [13] F.P. Fehlner, *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 1725.
- [14] N. Cabrera e N.F. Mott, *Rep. Prog. Phys.* **12** (1949) 163.
- [15] J. Derrien e M. Commandré, *Surface Science* **118** (1982) 32.
- [16] C. Raisin, E. Vieujot-Testemale, R. Bonny e L. Lassabatere, "Entretiens de Toulouse sur la Microélectronique", Toulouse, França, dezembro de 1983.
- [17] J.-J. Ganem, G. Battistig, S. Rigo e I. Trimaille, *Appl. Surf. Sci.* **65/66** (1993) 647.

- [18] J.-J. Ganem , S. Rigo e I. Trimaille, "Modelization of the silicon oxidation in the initial stages according to the silicon fragments model" a ser publicado no *J. Microelectr. Eng.*, 1994.
- [19] J.M. Gibson e M.Y. Lanzerotti , *Lett. Nature* , **340** (1989) 128.
- [20] F. Rochet, S. Rigo, M. Froment, C. d'Anterrosches, C. Maillot, H. Roulet e G. Dufour, *Adv. Phys.* **35** (1986) 237.
- [21] J.-J. Ganem, *Tese de Doutorado : Mécanismes de Croissance de Diélectriques par Nitruration et par Oxydation Rapide du Silicium* , Université de Paris VII, França, 1992.
- [22] P.O. Hahn, M. Grundner, A. Schnegg e H. Jacob, *Appl. Surf. Sci.* **39** (1989) 436.
- [23] W. Kern e D.A. Puotinen, *RCA Review* **31** (1970) 187.
- [24] M. Grundner e H. Jacob, *Appl. Phys. A* **39** (1986) 73.
- [25] P.O. Hahn e M. Henzler, *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 4122.
- [26] F.J. Grunthaler e J. Maserjian, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-24** (1977) 2108.
- [27] G. Gould e E.A. Irene, *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987) 1031.
- [28] J.-J. Ganem, S. Rigo, I. Trimaille e G.-N. Lu , *Nucl. Instr. and Meth.* **B 64** (1992) 784.
- [29] F.W. Smith e G. Ghidini, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 1300.
- [30] H. Sugiura e M. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** (1980) 583.
- [31] A. Ishizaka e Y. Shiraki, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 666.
- [32] T. Ohmi e T. Shibata, *The Electrochem. Soc. Interface* ( inverno de 1992 ) 32.
- [33] R.W. Keeley e T.H. Cheyney, Eds. "The Ohmi Papers - Challenges to Ultimate Cleanliness for Semiconductor Processing", Canon Communications, Inc., Santa Monica, E.U.A., 1990.
- [34] S. Watanabe, N. Nakayama e T. Ito, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 1458.
- [35] T. Ando, A.B. Fowler e F. Stern, *Rev. Mod. Phys.* **54** (1982) 437.

- [36] P.O. Hahn e M. Henzler, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2** (1984) 574.
- [37] E. Slottje e V. Voiriot, *Relatório de Estágio do D.E.A. em Microeletrônica : Temues aux radiations de capacités MOS réalisées sous vide par traitement thermique rapide*, Université de Paris VII, França, 1992.
- [38] I. Trimaille, S.I. Raider, J.-J. Ganem, S. Rigo e N.A. Penebre, em *The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interface* vol.2, Eds. C.R. Helms e B.E. Deal, Plenum, Nova Iorque, E.U.A., 1993, p. 7.
- [39] A.M. Stoneham, C.R.M. Grovenor, e A. Cerezo, *Philos. Mag. B* **55** (1987) 201.
- [40] E.A. Irene, em *The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interface*, Eds. C.R. Helms e B.E. Deal, Plenum, Nova Iorque, E.U.A., 1988, p. 61.
- [41] J.W. Evans e S.K. Chatterji, *J. Phys. Chem.* **62** (1958) 1064.
- [42] T. Ito, S. Hijiya, T. Nozaki, H. Arakawa, M. Shinoda e Y. Fukukawa, *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 448.
- [43] T. Ito, T. Nozaki, H. Arakawa e M. Shinoda, *Appl. Phys. Lett.* **32** (1978) 330.
- [44] T. Ito, I. Kato, T. Nozaki, T. Nakamura e H. Ishikawa, *Appl. Phys. Lett.* **38** (1981) 370.
- [45] S.P. Murarka, C.C. Chang e A.C. Adams, *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979) 996.
- [46] Y. Hayafuji e K. Kajiwara, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 2102.
- [47] S.W. Sun, P.J. Tobin, J. Weihmeir e E. Reed, *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987) 1799.
- [48] M.M. Moslehi e K.C. Saraswat, *IEEE Trans. Electron Dev.* **ED-32** (1985) 106.
- [49] I.M. Ritchie e G.L. Hunt, *Surf. Sci.* **15** (1969) 524.
- [50] C. Maillot, H. Roulet, G. Dufour, F. Rochet e S. Rigo, *Appl. Surf. Science* **26** (1986) 326.
- [51] C. Maillot, H. Roulet e G. Dufour, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2** (1984) 316.

- [52] J.-J. Ganem, S. Rigo, I. Trimaille, G.N. Lu e P. Molle, *Nucl. Inst. Meth.* **B64** (1992) 778.
- [53] B.H. Vromen, *Appl. Phys. Lett.* **27** (1975) 152.
- [54] J.K. Howard, R. Flitsch e S.I. Raider, *J. Vac. Sci. Technol.* **14** (1977) 69.
- [55] T. Ito, T. Nozaki e H. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 2053.
- [56] F.H.P.M Habraken, A.E.T. Kuiper, Y. Tamminga e J.B. Theeten, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 6996.
- [57] C.M.M. Denisse, K.Z. Troost, J.B. Oude Elferink, F.H.P.M Habraken, W.F. van der Weg e M. Hendriks, *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 2536.
- [58] A.E.T. Kuiper, S.W. Koo, F.H.P.M Habraken e Y. Tamminga, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1** (1983) 62.
- [59] S.I. Raider, R.A. Gdula e J. R. Petrak, *App. Phys. Lett.* **27** (1975) 150.
- [60] A.E.T. Kuiper, M.F.C. Willemsen, A.M.L. Theunissen, W.M. van de Wijgert, F.H.P.M. Habraken, R.H.G. Tijhaar, W.F. van der Weg e J.T. Chen, *J. Appl. Phys.* **59** (1986) 2765.
- [61] R. Koba e R. E. Tressler, *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 144.
- [62] C.C. Chang, A. Kamgar e D. Kahng, *IEEE Electron Dev. Lett.* **EDL-6** (1985) 476.
- [63] K. Yoneda, Y. Todokoro e M. Inoue, *J. Mat. Res.* **6** (1991) 2362.
- [64] B. Balland, J.C. Bureau, A. Benamar, A. Ronda e A. Glachant, *Appl. Surf. Sci.*, **30** (1987) 216.
- [65] F.H.P.M. Habraken, E.J. Evers e A.E.T. Kuiper, *Appl. Phys. Lett.* **44** (1984) 62.
- [66] A. Serrari, J.L. Chartier, R. Le Bihan, S. Rigo e J. C. Dupuy, *Appl. Surf. Sci.* **51** (1991) 133.

## Apêndice A

# Study on radio frequency reactive sputtering deposition of silicon nitride thin films

F. C. Stedile

*Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91500-Porto Alegre-RS, Brasil*

I. J. R. Baumvol and W. H. Schreiner

*Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91500-Porto Alegre-RS, Brasil*

F. L. Freire Jr.

*Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 22452-Rio de Janeiro-RJ, Brasil*

(Received 9 May 1991; accepted 4 January 1992)

A rf magnetron sputtering apparatus operating at constant gas pressure was used to deposit silicon nitride thin films in an Ar-N<sub>2</sub> plasma. The nitrogen partial pressure, incident rf power, and the deposition time were varied to obtain various sets of films. In analyzing the stoichiometry and thickness of the silicon nitride films by Rutherford backscattering spectroscopy, several correlations among deposition parameters and film characteristics could be found. The results can be discussed by adapting a reactive sputtering theoretical model to the present conditions. An alternative method to grow films with the same stoichiometry but under different deposition rates was tested.

## I. INTRODUCTION

Silicon nitride films have been playing an important role in the fabrication of semiconductor devices. Their applications range from diffusion barriers and interlevel insulation to final passivation.

The former standard method used to deposit silicon nitride films was chemical vapor deposition (CVD), where a reaction between gaseous reactants takes place in the presence of a thermal source. The CVD method was followed by the plasma-enhanced CVD technique, where the gaseous reactants are induced to react by a glow discharge. The advantages of these techniques, when compared to reactive sputtering, are the sometimes higher deposition rates achieved together with a better step coverage due to the higher pressures inside the chamber. On the other hand, the disadvantage of CVD and reactive plasma techniques is that usually the source gases are hydrogenated, causing a high hydrogen concentration in the films. This contamination with hydrogen induces some problems, such as the electrical passivation of the dopants of silicon and the shifting of the threshold voltage of a metal-oxide-semiconductor field-effect transistor (MOSFET) due to hot-electron trappings in the gate oxide when the MOSFET is encapsulated with hydrogenated silicon nitride.<sup>1</sup> This is not the case with reactive sputtered films, since one will mostly have N<sub>2</sub> and Ar in the chamber. The advantage of a magnetron in this last system is that it provides a more efficient ionization of the plasma gas, allowing one to lower the working pressure and obtaining, in most cases, a cleaner ambient, and also to lower the substrate temperature, since the electron bombardment of the substrates is very much reduced.

The literature on reactive sputter deposition of silicon nitride is rather sparse. The majority of the papers on silicon nitride deal with CVD and plasma-assisted CVD deposition methods and their inherent contamination with hy-

drogen. There are papers that focus on the materials characteristics of silicon nitride thin films deposited by reactive sputtering, like electronic structure, magnetic properties, breakdown voltage, and leakage current of micro-electronic devices, but not on the characteristics and properties of the deposition process itself. In spite of this, some comparisons could be made between the present findings and some articles of the literature as discussed below.

The present work was mainly motivated by the articles on reactive sputtering of nitride films of Berg *et al.*<sup>2-8</sup> In the experimental part of their work they noticed, as other authors did before,<sup>9-11</sup> a drop in deposition rate when the nitrogen partial flow is increased, as is shown in Fig. 1(a). The explanation they gave concerning this transition region abandoned the commonly accepted idea of a "critical pressure" and, instead, worked only with well-known physical properties like flow, ion current density, sputtering yield, sticking coefficients, and others. A different approach, which also used such physical properties, was earlier presented by Affinito and Parsons<sup>12</sup> in their study on the mechanisms of sputtering of Al in reactive atmospheres (Ar/N<sub>2</sub> and Ar/O<sub>2</sub>). In Berg's articles the drop in the deposition rate is described in a simple way where nitrogen is gettering by sputtered metallic atoms up to a certain flow, above which an incremental increase in nitrogen supply causes some nitride formation on the metal target surface. The erosion rate of the target then decreases, causing a further decrease in the gettering of nitrogen. This will increase even more the formation of nitride at the target. A runaway situation develops, resulting in a sharp transition from metallic target to a metallic-nitrided target surface. It is near this pressure region that it is possible to deposit nitride films consisting mainly of a stoichiometric compound.

Furthermore, these authors proposed a mathematical model which described the process of reactive sputtering of

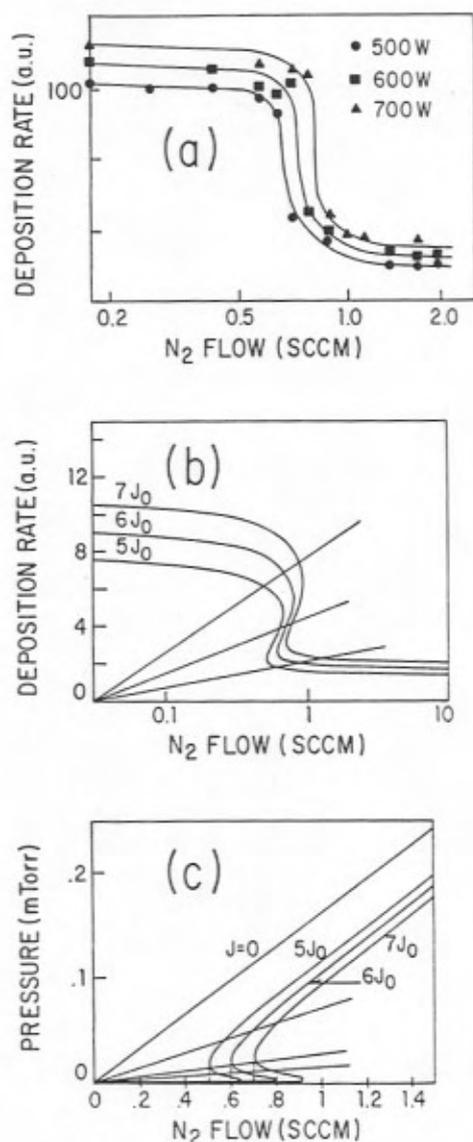


FIG. 1. From Ref. 3: (a) Experimental sputtering rate vs nitrogen mass flow for different rf powers. (b) Calculated sputtering rate vs nitrogen mass flow and (c) calculated nitrogen partial pressure vs incoming nitrogen mass flow for different argon-ion current densities ( $J_0 = 0.2 \text{ mA/cm}^2$ ). The straight lines intercept the curves at points corresponding to films with the same stoichiometric composition.

Ti in a gas mixture of argon and nitrogen. They used the model equations to make graphs of the nitrogen mass flow versus sputtering rate and of the nitrogen flow versus nitrogen pressure for a given argon-ion current density and argon flow. These graphs are reproduced in Figs. 1(b) and 1(c). The runaway situation gives rise to a hysteresis region [not shown in Fig. 1(a)], namely the path in which the nitrogen flow is increased is different from that when nitrogen flow is decreased. However, in a sputtering apparatus with feedback control of pressure it is possible to obtain points inside the instability region.<sup>7,13</sup> These experimental curves, now without hysteresis, can be fitted by the theoretical model. An aspect worth mentioning is the monotonic correlation found between the argon-ion current densities, used as parameters in the model, and the

incident rf powers, used in each set of experiments, which allowed the comparison between the experimental curves and the calculated ones. Another feature extracted from the model is that the ratios *nitrogen pressure to nitrogen flow* and *sputtering rate to nitrogen flow* are constants. This means that in the corresponding graphs (nitrogen pressure versus nitrogen flow and sputtering rate versus nitrogen flow) straight lines from the origin intercept the curves of different incident powers at points corresponding to films with the same stoichiometric composition, although obtained at different sputtering rates or pressures [Figs. 1(b) and 1(c)].

In the present work thin films of silicon nitride were deposited by rf magnetron sputtering. The plasma consisted in a mixture of Ar and  $N_2$ , where the Ar partial pressure was kept constant. The nitrogen partial pressure as well as the incident rf power were varied independently during the preparation of the samples in order to estimate the role of each parameter in the deposition process. Adapting the model of reactive sputtering discussed above to this specific case, where the total pressure was kept constant, it was possible to compare the theoretical predictions to some experimental results. Based on such comparisons a correlation between deposition rate and self-bias voltage ( $V_{dc}$ ) was found. Another relevant point is that the ratio of *sputtering rate to nitrogen pressure* is also constant, indicating an alternative way to deposit iso-stoichiometric films with different sputtering rates.

## II. EXPERIMENTAL DETAILS

The silicon nitride films were deposited in a Balzers BAS-450 magnetron sputtering system using the rf power supply. The equipment has a feedback mechanism to maintain the pressures of the gases (Ar and  $N_2$  in our case) at a constant level. The partial pressures of Ar and  $N_2$  can be monitored by a residual gas analyzer based on a mass spectrometer. The distance between the pure Si 99.999% target (7 cm  $\times$  17 cm) and the substrate is 10 cm. The vacuum chamber is pumped by a turbomolecular pump of 1500  $\ell/s$  to a base pressure lower than  $5 \times 10^{-4}$  Pa and then throttled to start the gas admission. In every deposition set the chamber was pressurized with  $6 \times 10^{-2}$  Pa of Ar, which was the minimum Ar pressure that could maintain the plasma, and then  $N_2$  was admitted to reach the desired pressure. The incident powers used were 300, 400, and 500 W with reflected powers nearly zero. The substrates were Si(100) and polyimide films 25  $\mu\text{m}$  thick. After a chemical cleaning of the substrates, we submitted the Si ones to a rf plasma etching (inside the vacuum chamber) during 7 min at an Ar pressure of  $3 \times 10^{-1}$  Pa prior to deposition. To deposit the films, the variable parameters were the nitrogen partial pressure ( $P_{N_2}$ ), the incident power, and the deposition time. During deposition we could follow the process observing the partial and total pressures and self-bias voltage ( $V_{dc}$ ) developed at the target, and a very good degree of reproducibility run to run was found.

Thickness and composition of the silicon nitride films were analyzed by means of Rutherford backscattering

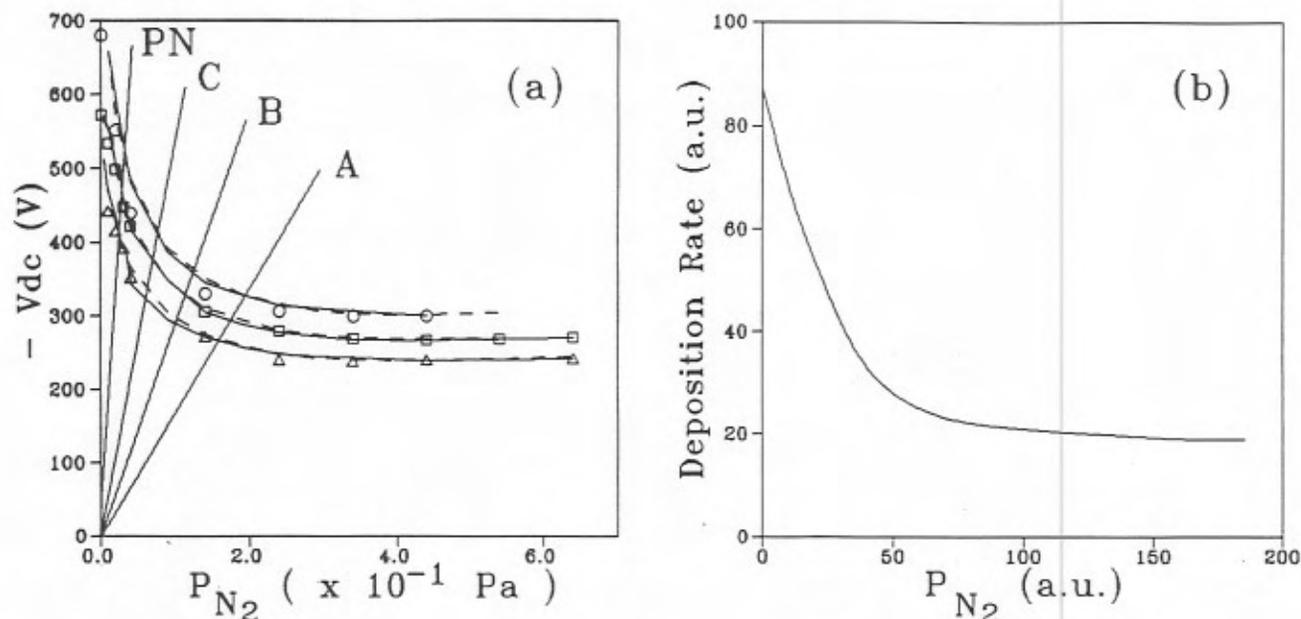


FIG. 2. (a) Experimental target self-bias voltage vs nitrogen partial pressure curves for incident powers of ( $\Delta$ ) 300 W, ( $\square$ ) 400 W, and ( $\circ$ ) 500 W. For a given incident power, the points represent the first increase in nitrogen partial pressure, the solid line represents the subsequent decrease in nitrogen pressure, and the dashed one when the nitrogen pressure is increased again. The straight lines intercept the curves at points corresponding to films with the same stoichiometric composition. (b) Calculated sputtering rate vs nitrogen partial pressure extracted from Berg's model. The sputtering rate and the nitrogen partial pressure are given in arbitrary units (a.u.).

spectrometry (RBS) at 0.760 and 2.000 MeV for polyimide and Si(100) substrates, respectively. Details on the technique and on data treatment are presented in Ref. 14.

### III. RESULTS

Berg *et al.*, in their work on TiN reactive sputtering deposition,<sup>2-6</sup> controlled the nitrogen flux ( $F_{N_2}$ ) into the

chamber. The dependence of the sputtering rate (S.R.) and nitrogen partial pressure ( $P_{N_2}$ ) on this flux are shown in Fig. 1. In the present work we kept constant the pressures and obtained, for various incident powers, the curves of the variation of the target self-bias voltage ( $V_{dc}$ ) with the reactive gas (nitrogen) partial pressure shown in Fig. 2(a). The dependence found here for the silicon nitride deposi-

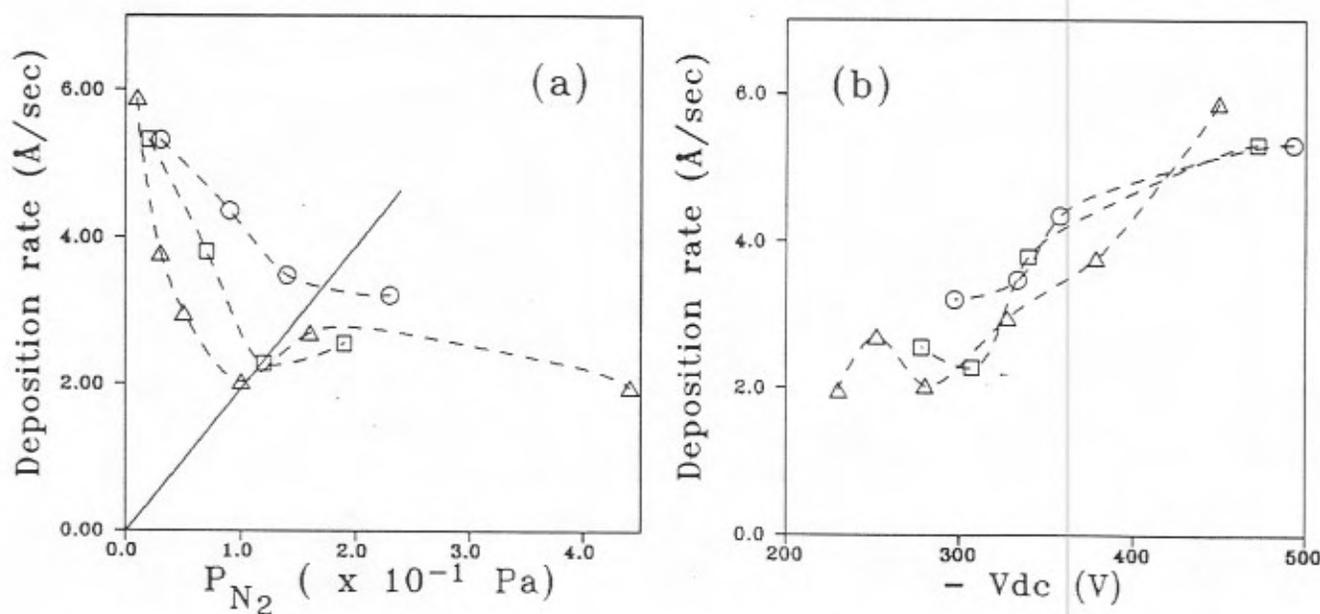


FIG. 3. (a) Experimental deposition rate vs nitrogen partial pressure for incident powers of ( $\Delta$ ) 300 W, ( $\square$ ) 400 W, and ( $\circ$ ) 500 W. The straight line intercepts the curves at points corresponding to films with the same stoichiometric composition. (b) Experimental relationship between deposition rate and target self-bias voltage for incident powers of ( $\Delta$ ) 300 W, ( $\square$ ) 400 W, and ( $\circ$ ) 500 W. The dashed lines are not fittings; they are used just to guide the eyes through the experimental points.

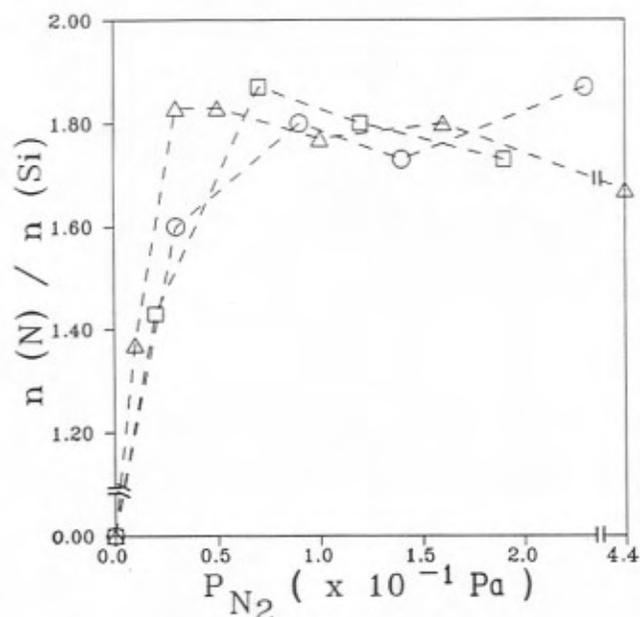


FIG. 4. Stoichiometric fraction as determined by 0.760 MeV  $\alpha$ -particle Rutherford backscattering spectroscopy as a function of the nitrogen partial pressure for incident powers of ( $\Delta$ ) 300 W, ( $\square$ ) 400 W, and ( $\circ$ ) 500 W. The dashed lines are not fittings; they are used just to guide the eyes through the experimental points.

tion is similar to the one extracted from Berg's model, shown in Fig. 2(b). To draw this last curve we used points with the same flux in the plots of  $P_{N_2} \times F_{N_2}$  and  $S.R. \times F_{N_2}$  given in Figs. 1(b) and 1(c) and plotted  $P_{N_2}$  versus the corresponding sputtering rate. As we can see

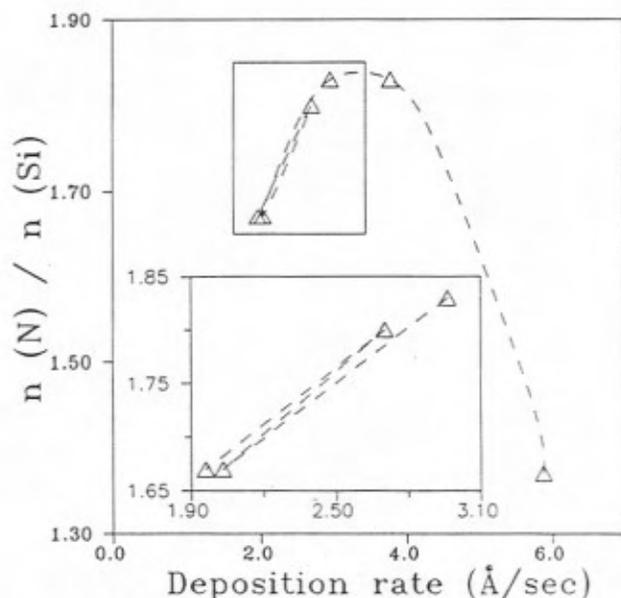


FIG. 5. Experimental relationship between stoichiometric fraction obtained from 0.760 MeV RBS and the deposition rate for an incident power of 300 W. The detail evidences the superposition of the points. The dashed line is not a fitting; it is used just to guide the eyes through the experimental points.

from Figs. 2(a) and 2(b) the agreement between the theoretical and experimental curves is very good.

The curves in Fig. 2(a) were obtained starting with a plasma made basically of Ar ( $6 \times 10^{-2}$  Pa), letting  $N_2$  to flow slowly into the chamber and measuring  $V_{dc}$  at certain working pressures, until reaching a rather high pressure ( $P_{N_2} = 6.4 \times 10^{-1}$  Pa for the 300 W curve). This is shown by dotted curves in the figure. After that, we diminished the  $P_{N_2}$  (solid lines) and again increased the nitrogen partial pressure (dashed lines). The aim was to detect (for silicon nitride and in the conditions of this work) the hysteresis loops, which have been seen by several authors<sup>4,13,15</sup> for other compounds deposited by reactive sputtering under different process control conditions. However, in the present case they could not be seen, as also happened for TiB (Ref. 8) under other specific deposition conditions.

The similarity between Figs. 2(a) and 2(b) reveals a relationship between the sputtering rate and  $V_{dc}$ . Based on the thickness of silicon nitride films grown during the same deposition times, we could plot the deposition rate versus  $P_{N_2}$ . The results, for different incident powers, can be seen in Fig. 3(a). The resemblance with Fig. 2(b) can again be noticed. In Fig. 3(b) the relationship between the deposition rate and  $V_{dc}$  is shown. It is clear that the dependence is not linear.

In Figs. 2(a) and 3(a) we see that for a certain  $P_{N_2}$  the  $|V_{dc}|$  and the deposition rate increase as the incident power is increased, or from another point of view, to obtain a certain deposition rate or  $V_{dc}$  one should increase the  $P_{N_2}$  when the power is increased.

In Fig. 4 we have the dependence of the stoichiometric fraction  $n(N)/n(Si)$  on  $P_{N_2}$  and we can see that from 0.5 to  $2.3 \times 10^{-1}$  Pa the nitride stoichiometry was nearly constant, within an error of  $\pm 10\%$ , for all tested incident powers. On the other hand, at low pressures, the increase of the nitrogen content in the film with  $P_{N_2}$  is very fast.

Another interesting feature is the correlation between deposition rate and stoichiometry. In Fig. 5 we obtained this relationship for films deposited under 300 W, where each point represents a film deposited under a certain  $P_{N_2}$ . We can see that films grown under different  $P_{N_2}$  but resulting with the same stoichiometry were obtained with the same deposition rate, as is evidenced in the zoom of the figure.

Berg's model predicts that straight lines passing through the origin in  $S.R. \times F_{N_2}$  and  $P_{N_2} \times F_{N_2}$  plots [Figs. 1(b) and 1(c)] will intercept the curves obtained at different incident powers in points whose coordinates contain the parameters that will lead to iso-stoichiometric films.<sup>5</sup> We tried to verify if this prediction would also describe our  $V_{dc} \times P_{N_2}$  and  $D.R. \times P_{N_2}$  plots of Fig. 2(a) and 3(a). In Fig. 3(a) a straight line could be drawn passing through the origin. By analyzing the stoichiometry of such films we confirmed the expectation: they do have the same stoichiometry (admitting an error of 5%) as one can extract from Fig. 4. In Fig. 2(a) four straight lines (A,B,C,PN) were drawn and each line originated the deposition conditions of

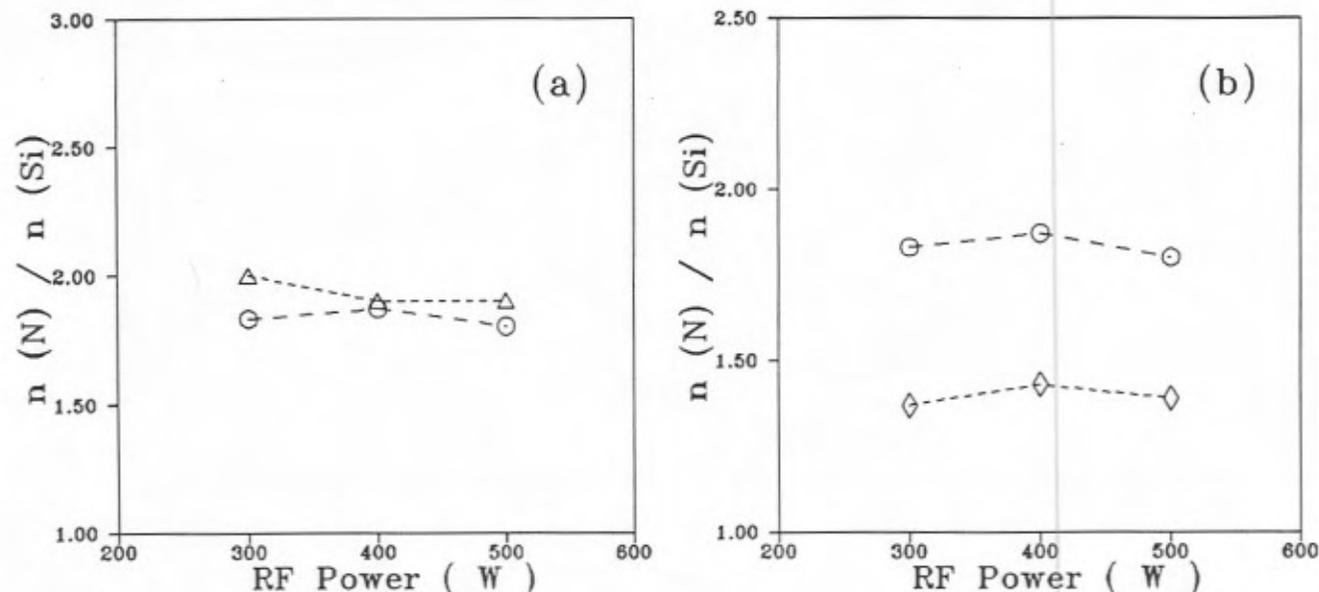


FIG. 6. (a) Stoichiometric fractions obtained: ( $\Delta$ ) from Rutherford backscattering spectroscopy with 2.000 MeV incident  $\alpha$ -particles and ( $\circ$ ) 0.760 MeV incident  $\alpha$ -particles as a function of the incident rf power for stoichiometry "C" films. (b) Stoichiometric fractions obtained from 0.760 MeV  $\alpha$ -particle Rutherford backscattering spectroscopy vs the incident rf power: ( $\circ$ ) refers to stoichiometry "C" and ( $\diamond$ ) to stoichiometry "PN." The dashed lines are not fittings; they are used just to guide the eyes through the experimental points.

three films (with incident powers of 300, 400, and 500 W). In verifying the stoichiometry of these films, we concluded that the  $n(N)/n(Si)$  ratios do remain constant, within an error of 10%, for silicon nitride films deposited at different powers. In Fig. 6(a) are shown the  $n(N)/n(Si)$  ratios for stoichiometry "C" as measured by RBS at 0.760 MeV and RBS at 2.000 MeV incident energies, revealing the good agreement attained by the techniques. The results obtained

by RBS analysis at an incidence energy of 0.760 MeV for all the tested stoichiometries demonstrate that the films with expected stoichiometries A, B, and C have very similar  $n(N)/n(Si)$  ratios, while the ones of PN stoichiometry have a nitrogen content much lower than the others. In Fig. 6(b) is shown the difference in nitrogen content of the films with stoichiometries "C" and "PN."

#### IV. DISCUSSION

Serikawa and Okamoto<sup>16</sup> discussed the deposition of silicon nitride films in an Ar-N<sub>2</sub> plasma, working in the very low nitrogen partial pressures side ( $3 \times 10^{-2}$  Pa  $< P_{N_2} < 3 \times 10^{-1}$  Pa). The results they obtained for the deposition rate versus nitrogen partial pressure and film composition  $n(N)/n(Si)$  versus nitrogen partial pressure resemble the present results with some discrepancies when analyzed in a quantitative way. The discrepancies between these two experiments are due to differences in the rf power, rotation of the substrate holder, substrate temperature, total and partial pressures, target size, and target-to-substrate distance.

In the high nitrogen partial pressures side (up to  $P_{N_2} = 8 \times 10^{-1}$  Pa) one finds the work by Mogab and Lugujo<sup>17</sup> that deposited silicon nitride films performing the sputtering depositions in a pure N<sub>2</sub> plasma. The films they grew were always hyperstoichiometric [ $n(N)/n(Si) > 1.33$ ] similar to those of the present work. Nevertheless, they found a linear dependence between the  $\log |V_{dc}|$  and  $\log P_{N_2}$  keeping the rf power constant, while here, using smaller total pressures as well as mixtures of N<sub>2</sub> and Ar, we found a nonlinear dependence. Mogab and Lugujo also obtained a linear dependence between  $\log |V_{dc}|$  and  $\log$  rf power when the partial pressure of nitrogen is kept con-

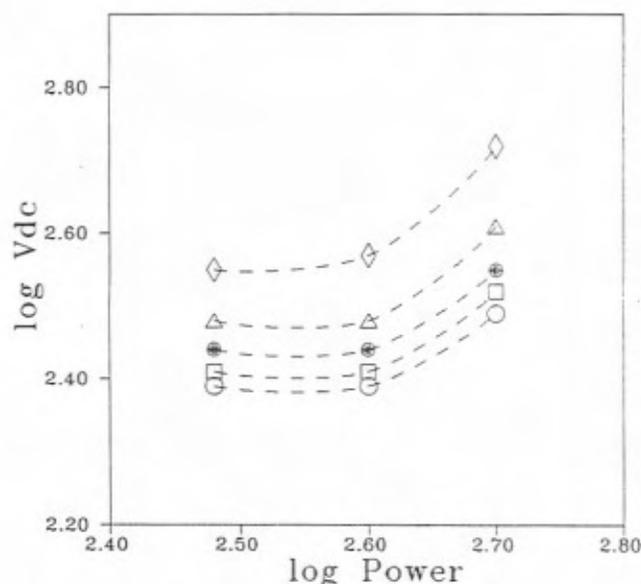


FIG. 7.  $\log \times \log$  plot of the target self-bias voltage vs rf power for different total pressures: ( $\diamond$ )  $0.9 \times 10^{-1}$  Pa, ( $\Delta$ )  $1.4 \times 10^{-1}$  Pa, ( $\bullet$ )  $1.9 \times 10^{-1}$  Pa, ( $\square$ )  $2.4 \times 10^{-1}$  Pa, ( $\circ$ )  $2.9 \times 10^{-1}$  Pa. The dashed lines are not fittings; they are used just to guide the eyes through the experimental points.

stant, in contrast with the results of the present work shown in Fig. 7, where a clearly nonlinear dependence is observed.

The basic guidelines and findings of the model on reactive sputtering developed by Berg and collaborators were already presented in a previous section. A rather good agreement between that theory and our experimental data was verified. Furthermore, the present results can also be compared with the experimental data by Berg *et al.* as, for example, those reported in Ref. 2 where the deposition of ZrN by reactive sputtering was studied experimentally. Once again there is a very good qualitative resemblance between the plots in Ref. 2 of the stoichiometric fraction  $n(N)/n(Zr)$  versus nitrogen partial pressure and of the deposition rate versus nitrogen partial pressure and the plots of this work displayed in the previous section. A more quantitative comparison, however, is difficult to be made due to the differences in configuration of the sputtering equipments used in the two works, the different inherent chemical and physical characteristics of silicon nitride and zirconium nitride, and also because of the different nitrogen pressures used in the two works.

Some final remarks have still to be made concerning the discussion of the results in the light of Berg's model. The latter is strictly valid only for a steady-state situation and for the low nitrogen pressures range, since it does not take into account the sputtering caused by nitrogen ions and other related effects.<sup>4</sup> Concerning the present work, the condition of low nitrogen partial pressure is not assured in many of the deposition conditions used (the  $P_{Ar}$  was always  $0.6 \times 10^{-1}$  Pa while the  $P_{N_2}$  ranged from 0.3 to  $7 \times 10^{-1}$  Pa). Moreover, in the deposition conditions that originated the present films the fact that there might not have been enough time to allow the system to reach a steady-state situation, as well as the presence of the feedback mechanism for  $P_{N_2}$ , may be responsible for some differences observed when comparing the results.

#### IV. CONCLUSIONS

Thin films of silicon nitride were deposited by rf reactive sputtering in Ar-N<sub>2</sub> plasmas at various nitrogen partial pressures. During each deposition set the pressure was kept constant as well as the incident power. The influence of the nitrogen partial pressure on the target self-bias voltage, on the deposition rate, and on the film stoichiometry was described. Another observed aspect was the univocal depen-

dence between the stoichiometric fraction  $n(N)/n(Si)$  and the deposition rate of the films.

The stoichiometry of films deposited under constant gas pressure was determined experimentally by Rutherford backscattering spectroscopy. Berg's theoretical model on reactive sputtering states that isostoichiometric silicon nitride films can be deposited under different nitrogen partial pressure and rf power conditions. Both analytical techniques confirmed the expected constancy of the stoichiometric fractions  $n(N)/n(Si)$  within the experimental errors.

As a final remark, it must be emphasized that with the present equipment conditions silicon nitride films of a specific stoichiometry can be deposited under different chosen conditions of nitrogen partial pressure or incident power. The extension of this approach to deposit other compound films by reactive sputtering is in progress.

#### ACKNOWLEDGMENT

This work was supported in part by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Brasil).

<sup>1</sup>R. C. Sun, J. T. Clements, and J. T. Nelson, *18th Annual Proceedings on Reliability Physics*, Las Vegas, 1980 (IEEE, New York, 1980), p. 244.

<sup>2</sup>H.-O. Blom, S. Berg, and T. Larsson, *Thin Solid Films* **130**, 307 (1985).

<sup>3</sup>S. Berg, T. Larsson, and H.-O. Blom, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 594 (1986).

<sup>4</sup>S. Berg, H.-O. Blom, T. Larsson, and C. Nender, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 202 (1987).

<sup>5</sup>S. Berg, T. Larsson, C. Nender, and H.-O. Blom, *J. Appl. Phys.* **63**, 887 (1988).

<sup>6</sup>T. Larsson, H.-O. Blom, C. Nender, and S. Berg, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 1832 (1988).

<sup>7</sup>S. Berg, H.-O. Blom, M. Moradi, C. Nender, and T. Larsson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 1225 (1989).

<sup>8</sup>T. Larsson, H.-O. Blom, S. Berg, and M. Östling, *Thin Solid Films* **172**, 133 (1989).

<sup>9</sup>F. Shinoki and A. Itoh, *J. Appl. Phys.* **46**, 3381 (1975).

<sup>10</sup>S. Maniv and W. D. Westwood, *J. Appl. Phys.* **51**, 718 (1980).

<sup>11</sup>G. Lempérière, *Le Vide Les Couches Minces* **229**, 549 (1985).

<sup>12</sup>J. Affinito and R. R. Parsons, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2**, 1275 (1984).

<sup>13</sup>R. McMahon, J. Affinito, and R. R. Parsons, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 376 (1982).

<sup>14</sup>F. C. Stedile, C. V. Barros Leite, W. H. Schreiner, and I. J. R. Baumvol, *Thin Solid Films* **190**, 139 (1990). See also F. C. Stedile, F. L. Freire, Jr., I. J. R. Baumvol, and W. H. Schreiner, *Nucl. Instrum. Methods B* (to be published).

<sup>15</sup>S. Kadlec, J. Musil, and H. Vyskočil, *J. Phys. D* **19**, L187 (1986).

<sup>16</sup>T. Serikawa and A. Okamoto, *J. Electrochem. Soc.* **131**, 2928 (1984).

<sup>17</sup>C. J. Mogab and E. Lugujo, *J. Appl. Phys.* **47**, 1302 (1976).

# Study on direct current reactive sputtering deposition of aluminum nitride thin films

F. C. Stedile

*Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91500, Porto Alegre, RS, Brazil*

I. J. R. Baumvol and W. H. Schreiner

*Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91500, Porto Alegre, RS, Brazil*

F. L. Freire, Jr.

*Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 22452, Rio de Janeiro, RJ, Brazil*

(Received 31 December 1991; accepted 30 May 1992)

Aluminum nitride thin films were deposited by dc magnetron reactive sputtering. The deposition parameters (cathode voltage, incident power, total pressure, and  $N_2$  partial pressure) were correlated and their influences on the compositional properties of the films were determined. The analytical tools used to characterize the aluminum nitride thin films were Rutherford backscattering spectrometry and the  $(d,p)$  and  $(p,\gamma)$  nuclear reactions. From these techniques the thickness and stoichiometric ratio N/Al of the films, the N and Al depth profiles, and the contamination levels of O and C were obtained.

## I. INTRODUCTION

Aluminum nitride thin films have found widespread applications in recent years due to their properties such as high hardness, low electrical conductivity, good chemical stability, and so on. Owing to the high acoustic velocity and large piezoelectric coupling factor of the wurtzite-structured AlN films, they have been used for the generation and detection of surface acoustic waves.<sup>1</sup> In particular, aluminum nitride has very interesting applications in microelectronic devices. AlN is a III-V compound with a large energy band gap, good thermal conductivity, stability up to very high temperatures, and chemical inertness. One of its uses is as an insulator in some metal-insulator-semiconductor (MIS) structures (Al-AlN-Si for example).<sup>2</sup> Another application in semiconductor technology is the use of AlN films as cap layers for GaAs. The presence of a cap is required when the GaAs wafer is submitted to high-temperature annealings ( $T > 800^\circ\text{C}$ ) during the fabrication of integrated circuits. This cap should prevent As evaporation and dopant outdiffusion and also minimize the stress in the cap-semiconductor interface. Aluminum nitride films have exhibited superior performance in all these aspects when compared to  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .<sup>3</sup>

Aluminum nitride films have been deposited by various methods such as chemical-vapor deposition,<sup>4</sup> reactive evaporation,<sup>5</sup> reactive molecular-beam epitaxy,<sup>6</sup> ion plating,<sup>7</sup> ion implantation,<sup>8</sup> ion-beam-assisted deposition,<sup>9</sup> dual ion-beam deposition,<sup>10</sup> and reactive sputtering.<sup>1,3,11</sup> Each method leads to films with different compositional, structural, and mechanical characteristics. The choice of one particular deposition method depends on the features required for the specific application that one has in mind. If it is desirable to avoid high temperatures of the substrate and the hydrogen incorporation during deposition and to minimize the contamination level with other gaseous species the deposition of aluminum nitride films by magnetron

reactive sputtering is a good choice, since the secondary electrons are confined by the magnet and cannot heat the substrate and we can obtain a clean (basically Ar and  $N_2$ ) and controlled (monitoring with a quadrupole mass spectrometer) atmosphere in the deposition chamber.

The reactive sputtering method itself was studied by various authors, among them Berg *et al.*<sup>12</sup> During depositions of titanium nitride films, Berg *et al.* noticed the presence of hysteresis loops when they made graphs of the sputtering rate and nitrogen partial pressure versus the nitrogen flow and related them to situations of rapid transitions occurring during the nitridation and denitridation of the target. In Ref. 12 these authors proposed a mathematical model to describe the process. The explanation they gave abandoned the commonly accepted idea of a "critical pressure" and, instead, worked only with well-known physical properties such as flow, ion current density, sputtering yield, sticking coefficients, and others. Previous to the work of Berg *et al.*, Maniv and Westwood<sup>13,14</sup> were the first to investigate the reasons for hysteresis in reactive sputtering. McMahon, Affinito, and Parsons<sup>15</sup> and Affinito and Parsons,<sup>16</sup> on the other hand, were the first to explore the problems of reproducibility in reactive sputtering deposition of thin films, introducing an earlier model also based on physical properties. In Ref. 15 various operating modes in the deposition of  $\text{AlN}_x$  thin films by dc reactive sputtering were investigated. Rapid transitions between the metallic and nitrided target situations were observed when they controlled the gas flow rates at constant power and when they controlled the power at constant flow rates. However, by means of controlling the voltage at constant flow rates they could obtain experimental points inside the instability region and neither hysteresis nor sharp transitions were observed.

In the present work we deposited  $\text{AlN}_x$  thin films by dc magnetron reactive sputtering under different conditions of  $N_2$  partial pressure, total pressure, and incident power. We

studied the correlations among the deposition parameters and we could relate them to the compositional characteristics of the films. The thicknesses and stoichiometries of the films were determined by nuclear reaction analyses and by Rutherford backscattering spectrometry.

## II. EXPERIMENTAL DETAILS

The aluminum nitride thin films were deposited in a Balzers BAS-450 magnetron sputtering system equipped with a feedback mechanism to maintain the pressure at a constant level. The gas inlet was automatically regulated by a valve control unit that maintained a constant predetermined pressure inside the chamber with the pumps operating. One of the instruments used to monitor the process was an ionization vacuum gauge that measured the total pressure in the range of  $10^2$ – $10^{-4}$  Pa. Since each gas flow could be switched on and off independently we could measure the pressure of Ar and N<sub>2</sub> separately and then let both gases flow together. The pressure-dependent ion current of a hot-cathode gauge head was used for the measurements. The measured ion current was converted into a corresponding voltage by an electrometer amplifier and displayed on the indicating instrument. The emission current was held constant by a control circuit. The ion current was then proportional to the pressure within the measuring gauge. Another apparatus we used to control the total and partial pressures of the gases was a quadrupole mass spectrometer for the mass range 0.5–64 amu. Its lowest- and upper-pressure limits of operation were  $1 \times 10^{-8}$  and  $1 \times 10^{-1}$  Pa, respectively. In the system, the ion mass was analyzed by a quadrupole and detected by a Faraday collector.

The films were deposited on silicon (100) wafers. Before deposition the wafers were chemically cleaned and submitted to rf sputter etching in Ar ( $P_{Ar} = 3 \times 10^{-1}$  Pa, power = 300 W) for 7 min. The base pressure inside the chamber was always below  $8 \times 10^{-5}$  Pa, achieved with a turbomolecular pump of 1500 l/s pumping speed. The Al 99.999% target ( $7 \times 17$  cm<sup>2</sup>) was submitted to presputtering in an Ar ambient ( $P_{Ar} = 3 \times 10^{-1}$  Pa, dc power = 200 W) for 50 min to remove the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer prior to aluminum nitride deposition. The dc power supply was used to deposit the AlN<sub>x</sub> films. During the process the incident power was kept constant. Dividing the incident power by the target area we obtain the power density, which is the usual parameter for comparing results obtained in different sputtering apparatuses. The plasma composition varied from one deposition set to the other but it was always composed by Ar–N<sub>2</sub> mixtures (see Table I). To obtain films with homogeneous concentrations we kept the shutter closed in the first 5 min of deposition and only afterwards we started the deposition on the substrates, which lasted 1 h in most cases. To obtain the deposition rates of Table I we divided the thickness of the films by their corresponding deposition times. During deposition we could follow the process monitoring the partial and total pressures, the voltage, current, and power.

The aluminum nitride films were analyzed by nuclear reaction analyses (NRA) and Rutherford backscattering

TABLE I. Aluminum nitride deposition parameters by dc magnetron reactive sputtering and thin-film stoichiometries.

Sample no.	$P_{tot}$ ( $\times 10^{-1}$ Pa)	N <sub>2</sub> concentration in plasma (%)	dc power (W)	Deposition rate (Å/s)	N/Al in film
1	3	67	290	1.08	0.88
2	3	67	430	1.83	0.86
3	3	67	570	2.55	0.74
4	3	57	290	1.44	0.86
5	3	57	430	2.02	0.77
6	3	57	570	2.67	0.73
7	3	7	290	> 12 <sup>a</sup>	0.39
8	3	7	430	> 12 <sup>a</sup>	0.36
9	3	7	570	> 12 <sup>a</sup>	0.35
10	4	80	400	1.58	0.83
11	4	75	230	0.56	0.88
12	3	73	280	0.98	0.88
13	3	67	230	0.65	0.88
14	3	33	240	1.67	0.87
15	3	17	240	6.67	0.77
16	3	10	240	7.22	0.56

<sup>a</sup>The aluminum peak width in the RBS spectrum is greater than the total interval of energy measured in the present experimental setup, indicating that the film has a thickness greater than 14 400 Å, corresponding to a deposition time of 20 min in this specific case.

spectrometry (RBS). Some of the reactions used were the <sup>14</sup>N(*d,p*) <sup>15</sup>N and the <sup>16</sup>O(*d,p*) <sup>17</sup>O with incident deuterons of 610 keV.<sup>17</sup> These reactions have a plateau in the excitation curve allowing us to extract the total amount of <sup>14</sup>N in the thin films and to determine the contamination level of <sup>16</sup>O. In the spectrum of the detected protons the areas under the peaks were compared to the ones obtained from convenient standards with known concentrations of <sup>14</sup>N and <sup>16</sup>O and transformed to stoichiometric ratios. The other reactions we used were the <sup>14</sup>N(*p,γ*) <sup>15</sup>O and the <sup>27</sup>Al(*p,γ*) <sup>28</sup>Si, occurring, respectively, at 278 and 326 keV,<sup>18</sup> both having narrow (width ~1 keV) resonant peaks in the excitation curve allowing us to profile the depth concentration of these elements in the film. The γ-ray yield at each incident proton energy could be converted to the concentration of <sup>27</sup>Al or <sup>14</sup>N atoms in a thin slab at a certain depth in the film. This conversion was made using the γ-ray yields of convenient standards (pure Al and AlN), estimating the densities of the films and the stopping power of protons in these films. The <sup>12</sup>C contamination could be checked out by the <sup>12</sup>C(*d,p*) <sup>13</sup>C reaction at 610 keV.

The RBS (Ref. 19) was accomplished with incident α-particles of 2 MeV. The experimental spectra were fitted using the RUMP code,<sup>20</sup> where we assumed a density of 3.26 g/cm<sup>3</sup> for the films during the calculations. The stoichiometric ratios N/Al thus obtained were compared to the ones obtained from NRA. The thicknesses of the films extracted from the RBS fittings were compared to the ones obtained via profilometer measurements. All data agreed within an error of 5%.

## III. RESULTS AND DISCUSSION

### A. Sputtering deposition parameters

In an attempt to compare the present results with the ones from the literature we took the graphs of the cathode

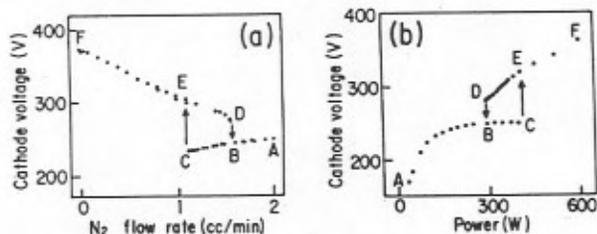


FIG. 1. (a) Cathode voltage vs nitrogen flow rate. The power is held at 295 W. (b) Cathode voltage vs power. The nitrogen flow rate is held at 1.50 cm<sup>3</sup>/min. Reproduced from Ref. 13 with permission.

voltage versus nitrogen flow rate at constant power and of the cathode voltage versus power at constant nitrogen flow from the article by McMahon and co-workers<sup>15</sup> (Fig. 1). In Fig. 1(a), starting with a pure Al target, we can see the linear decrease of voltage with the increase of N<sub>2</sub> flow rate from F to D and then a sudden voltage drop to B. At this point we already have the formation of nitride on the target surface. By decreasing the N<sub>2</sub> flow an opposite transition is observed from C to E leading to a hysteresis loop DBCE. The reverse situation, starting with a target covered by aluminum nitride, is seen in Fig. 1(b), which also presents a hysteresis. In our case we controlled the N<sub>2</sub> partial pressure and made a graph of the voltage versus  $P_{N_2}$  at constant power [240 W, Fig. 2(a)] and, controlling the incident power, made a graph of the voltage versus power at constant N<sub>2</sub> and Ar partial pressures [Fig. 2(b)]. Comparing Figs. 1(a) and 2(a) we can see that the shapes of the curves are different but the hysteresis is present in both cases. However, the comparison between Figs. 1(b) and 2(b) evidences much greater modifications: The curve with a hysteresis obtained at constant N<sub>2</sub> flow [Fig. 1(b)] be-

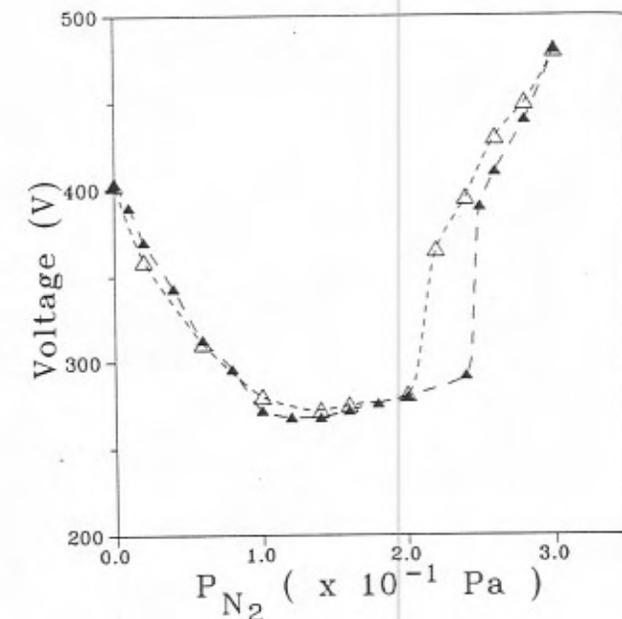
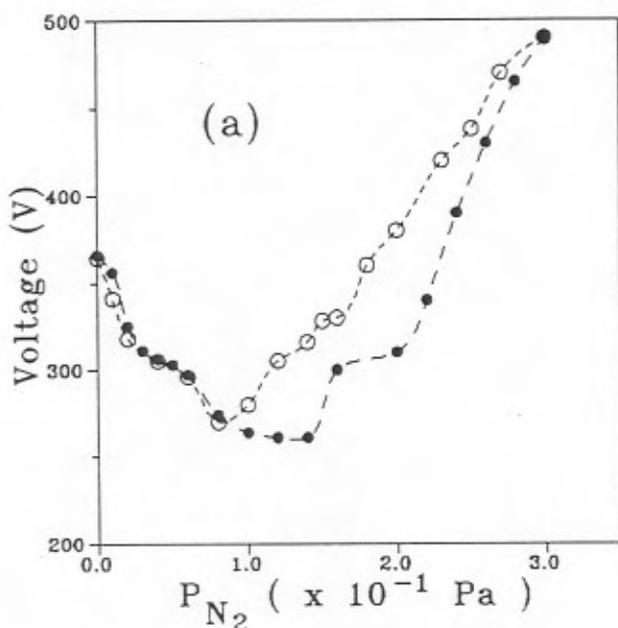


FIG. 3. Cathode voltage vs nitrogen partial pressure. The power is held at 480 W. (▲) represent experimental points obtained when we increase the nitrogen partial pressure while (△) show the path followed when the nitrogen partial pressure is decreased.

comes a straight line with no hysteresis at all, in the graph of the cathode voltage versus the dc power at constant N<sub>2</sub> partial pressure [Fig. 2(b)]. Although the absence of hysteresis had already been observed,<sup>15</sup> from our knowledge this linear behavior had not yet been reported.

In Fig. 3 we can see the analog of Fig. 2(a) but now at a greater dc power (480 W). The curves resemble each

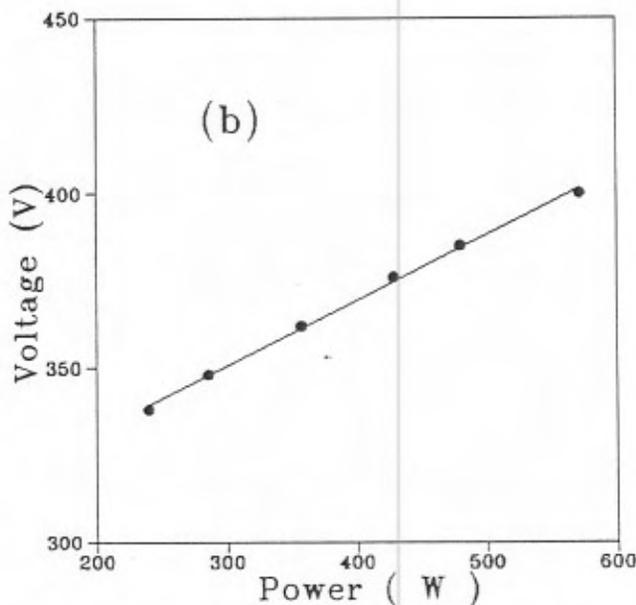


FIG. 2. (a) Cathode voltage vs nitrogen partial pressure. The power is held at 240 W. (●) represent experimental points obtained when we increase the nitrogen partial pressure, while (○) show the path followed when the nitrogen partial pressure is decreased. (b) Cathode voltage vs power. The nitrogen partial pressure is held at  $0.2 \times 10^{-1}$  Pa and the argon partial pressure at  $2.8 \times 10^{-1}$  Pa.

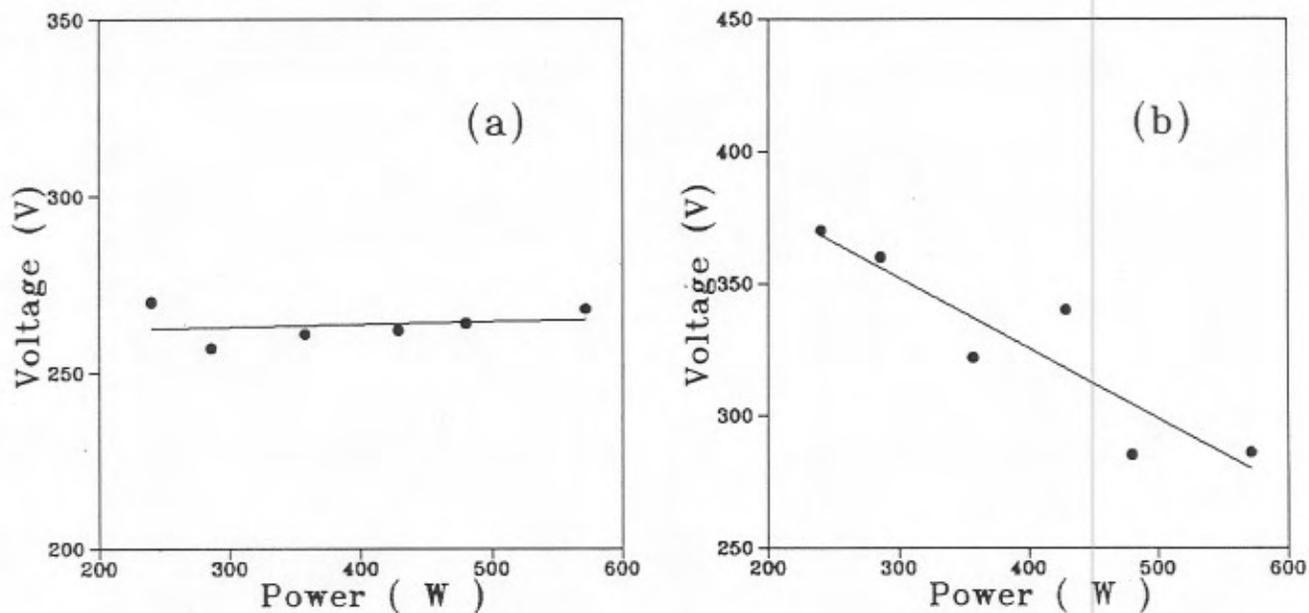


FIG. 4. Cathode voltage vs power. (a) The nitrogen partial pressure is held at  $1.7 \times 10^{-1}$  Pa and the argon partial pressure at  $1.3 \times 10^{-1}$  Pa. (b) The nitrogen partial pressure is held at  $2.0 \times 10^{-1}$  Pa and the argon partial pressure at  $1.0 \times 10^{-1}$  Pa.

other in shape, including the presence of the hysteresis loop, but we can see that the point at which the nitride formation starts is now shifted to higher  $N_2$  partial pressures. This result can be understood if we remember that at greater incident powers the sputtering rate is also greater and the formation of the nitride on the target will demand greater nitrogen concentrations in the plasma.

Modifications in the  $N_2$  concentration in the plasma lead to changes in the slope of the straight lines obtained in the graphs of the cathode voltage versus power as shown in Figs. 2(b), 4(a), and 4(b). From these figures we can notice that as we increase the  $N_2$  partial pressure in the chamber the slope of the straight line decreases, passes through zero, and becomes negative.

## B. NRA and RBS analysis

Based on the study of the sputtering parameters we deposited aluminum nitride thin films under the different conditions displayed in Table I. These films were analyzed by RBS and NRA. In Fig. 5 we can see typical RBS spectra of aluminum nitride films deposited on Si(100) wafers. This set of films (samples 1–3 in Table I) was obtained at the same  $N_2$  and Ar partial pressures and deposition times, but at different incident dc powers. One of the results is that the thickness of the aluminum nitride films is increased as the dc power is increased. In the graph such behavior can be observed by the shift to lower energies of the peak corresponding to the position of the interface between the aluminum nitride film and the silicon substrate. In fact, these peaks correspond to the superposition of the aluminum signal and the silicon one at this interface.

In Fig. 6 are shown the deexcitation peaks obtained by the incidence of 610 keV deuterons. The area under the  $^{14}N_{p_5}$  signal was the one used to evaluate the amount of

nitrogen in the film. The  $^{16}O_{p_1} + ^{14}N_{p_6}$  and  $^{16}O_{p_0}$  peaks exhibit the effect of the presputtering time of the target with respect to the oxygen content of the films. The solid curve was obtained from an aluminum nitride film deposited after a presputtering of the Al target for 30 min ( $P_{Ar} = 3 \times 10^{-1}$  Pa, power = 200 W), while the dotted curve was obtained from a film deposited after 50 min of presputtering. The analysis of the above-mentioned  $^{14}N$  and  $^{16}O$  peaks in Fig. 6 led to an O/N ratio of 0.03 for the aluminum nitride film that was deposited after 50 min of presputtering (sample 10 in Table I), whereas for the aluminum nitride sample that was deposited after 30 min of presputtering the O/N ratio extracted from the figure was 0.08. It is noteworthy that these two samples had the same N/Al ratio, namely 0.83. We can conclude from these re-

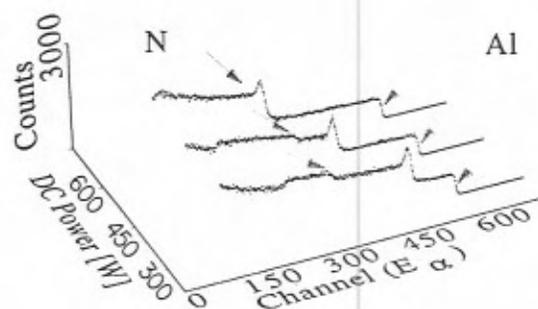


FIG. 5. RBS spectra obtained with 2.0 MeV incident  $\alpha$ -particles backscattered by aluminum nitride thin films deposited on Si(100) at three different dc powers, namely 290, 430, and 570 W. The incident and detection angles were  $0^\circ$  and  $160^\circ$  to the substrate normal, respectively. The arrows indicate the energy edges of the aluminum and nitrogen signals at the outermost surface. The highest peaks come from the superposition of the aluminum and the silicon signals at the film-substrate interfaces.

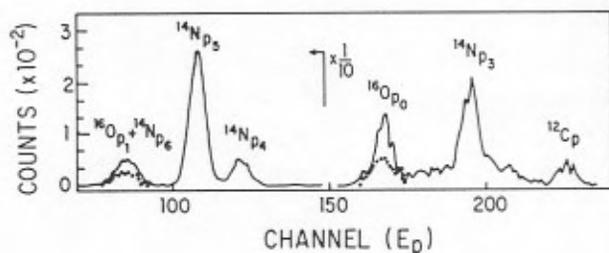


FIG. 6. Spectra of the detected protons resulting from the incidence of 610 keV deuterons on an aluminium nitride thin film. The protons coming from different excited states are indexed in the figure. The solid line spectrum came from a film deposited after 30 min of presputtering of the aluminium target. The dotted curves came from a film deposited after 50 min of presputtering of the target.

sults that a presputtering of at least 50 min (200 W) is necessary to remove all aluminum oxide formed in the Al target surface. Furthermore, the carbon contamination is seen, from Fig. 6, to be very small in both samples, independently of the presputtering time.

The  $(p,\gamma)$  resonances in  $^{14}\text{N}$  and  $^{27}\text{Al}$  were made sequentially, since the first one occurs with protons of 278 keV and the second one with protons of 326 keV. With these resonances it was possible to obtain the  $^{14}\text{N}$  and  $^{27}\text{Al}$  depth profiles of the aluminium nitride thin films. The linewidths of the  $(p,\gamma)$  resonances are 1.6 and  $<1$  keV respectively, so they are both rather close to the resolution in energy of the proton beam (about 1 keV). Using the calculated stopping powers for protons in AlN at the threshold energies of the corresponding  $(p,\gamma)$  reactions we obtained depth resolutions of about 200 Å in the profiles. Observing Fig. 7 we see that, as the incident energy of protons is increased, the normalized area under the  $\gamma$  peaks ("Counts," in the graph) is proportional to the concentration of N (at lower energies) and Al (at higher energies)

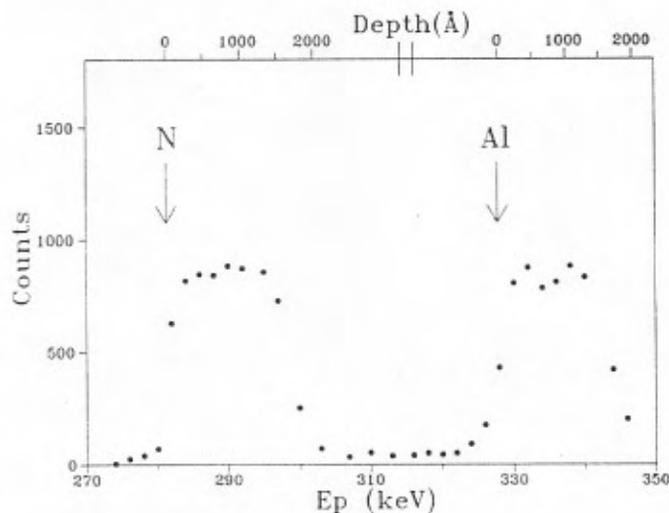


FIG. 7. Nitrogen and aluminium depth profiles obtained, respectively, from the  $^{14}\text{N}(p,\gamma)$  and  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)$  resonances of an aluminium nitride thin film. The arrows indicate the outermost edges of the film in the nitrogen and aluminium depth profiles.

in layers at increasing depths in the film. This figure shows the profiles of the sample 11 in Table I: an  $\text{AlN}_{0.88}$  film of 2000 Å.

### C. Relationships between deposition parameters and films characteristics

Samples 1–9 in Table I were deposited in order to clarify the behavior displayed in Figs. 2(b), 4(a), and 4(b). Argon and nitrogen partial pressure sets were chosen ( $P_{\text{N}_2} = 0.2 \times 10^{-1}$  and  $P_{\text{Ar}} = 2.8 \times 10^{-1}$  Pa;  $P_{\text{N}_2} = 1.7 \times 10^{-1}$  and  $P_{\text{Ar}} = 1.3 \times 10^{-1}$  Pa;  $P_{\text{N}_2} = 2.0 \times 10^{-1}$  and  $P_{\text{Ar}} = 1.0 \times 10^{-1}$  Pa) and the films were deposited at three different powers, namely 290, 430, and 570 W. The stoichiometric ratios of such films show that as the power was increased, at constant nitrogen concentration in the plasma, the stoichiometric ratio N/Al showed a slight decrease. This is due to the linear increase, under the same conditions, of the deposition rate or, in other words, of the sputtering rate. When the power is increased a greater sputtering rate takes place at the target. If the concentration of  $\text{N}_2$  is kept constant the consequence is that more Al atoms are sputtered from the target due to the increase on the power, but these Al atoms will share the same amount of nitrogen atoms available to react, leading to a decrease in the N/Al stoichiometric ratio of the aluminium nitride film. Concerning the general content of nitrogen in these films, we can see that the films deposited at  $P_{\text{N}_2} = 2.0 \times 10^{-1}$  Pa or 67% of  $\text{N}_2$  in plasma and at  $P_{\text{N}_2} = 1.7 \times 10^{-1}$  Pa or 57% of  $\text{N}_2$  in plasma present stoichiometric ratios lying in the region between N/Al = 0.73 and N/Al = 0.88, this last value being already in the saturation region. The films deposited at  $P_{\text{N}_2} = 0.2 \times 10^{-1}$  Pa or 7% of  $\text{N}_2$  in plasma, however, exhibit a nitrogen content much lower than the above-mentioned ones.

The smaller the percentage of  $\text{N}_2$  in the plasma the more stable is this plasma. This statement is confirmed by the spread of the experimental points around the straight lines in Figs. 2(b), 4(a), and 4(b) and by visual observation of the plasma which starts presenting some sparks when the  $\text{N}_2$  partial pressure is increased.

As general observations from Table I we can see that at a constant power, an increase in the  $\text{N}_2$  content in the plasma produces aluminium nitride films richer in nitrogen (see, for example, samples 14, 15, and 16). This behavior can be observed until a saturation point is reached (about 40% of  $\text{N}_2$  in the plasma, for a power of 240 W), when films slightly hypostoichiometric (N/Al = 0.88 and not N/Al = 1) are obtained. On the other hand, if we maintain the  $\text{N}_2$  concentration fixed in the plasma and increase the incident power, the nitrogen content in the films decreases as we can observe in samples 4–6, for example. The dependence of the deposition rates on the nitrogen partial pressure indicates a situation, at lower nitrogen partial pressures, with a high deposition rate (samples 7–9, for example) characteristic of a metallic target and another one, at greater nitrogen partial pressures, with a lower deposition rate (samples 11–13, for example) characteristic of a partially or totally nitrated target. In between there is a rapid transition that occurs at about 20% of  $\text{N}_2$  in the

plasma for a power of 240 W or a power density of  $2.0 \text{ W cm}^{-2}$ . This behavior was already observed by other authors. Aita and Gawlak<sup>21</sup> deposited aluminum nitride films by rf reactive sputtering varying the power density from 0.6 to  $0.8 \text{ W cm}^{-2}$  when the  $\text{N}_2$  content was increased from 0% to 100%. Nevertheless, they also found the transition region at about 20% of nitrogen in plasma in the graph of the growth rate versus the percentage of  $\text{N}_2$ . Švub and Musil<sup>22</sup> deposited  $\text{AlN}_x$  films by dc magnetron reactive sputtering, as in the present work, and also found the above-mentioned transition region at about 20% nitrogen in plasma using a power density of  $11.5 \text{ W cm}^{-2}$ .

#### IV. SUMMARY AND CONCLUSIONS

In the study of the dc magnetron reactive sputtering we established correlations among the deposition parameters cathode voltage,  $\text{N}_2$  and Ar partial pressures, and incident power and compared them to the ones reported in the literature. As new aspects we should mention the linear behavior, without hysteresis, that we found between the cathode voltage and the power at constant  $\text{N}_2$  and Ar partial pressures and the dependence of the slope of the straight line on the percentage of  $\text{N}_2$  in the plasma.

Concerning the analytical tools we used, we should emphasize the usefulness of the ( $d,p$ ) reactions, since at once we obtain the total  $^{14}\text{N}$  content in the film and determine its contamination level with  $^{16}\text{O}$  and  $^{12}\text{C}$ . On the other hand, the ( $p,\gamma$ ) reactions provide sequential depth profiles of the elements  $^{14}\text{N}$  and  $^{27}\text{Al}$ , besides of an absolute measurement of the stoichiometric ratio, when we use a pure Al sample as a standard for the last reaction.

We noticed that two main factors compete in modifying the sputtering rate, the deposition rate, and the stoichiometric ratio N/Al of the films: These factors are the incident power during deposition and the percentage of  $\text{N}_2$  in the plasma. The greater the incident power, at constant  $\text{N}_2$  and Ar partial pressures, the greater are the sputtering and the deposition rates and the smaller is the N/Al ratio in the film. On the other hand, the greater the percentage of  $\text{N}_2$  in the plasma, at constant power, the smaller are the sputtering and the deposition rates and the greater is the N/Al

ratio in the film. However, these dependencies are not linear; they exhibit a saturation behavior at higher percentages of  $\text{N}_2$  in the plasma. Aware of these correlations, it is now possible to deposit  $\text{AlN}_x$  films with predetermined stoichiometries.

#### ACKNOWLEDGMENTS

We would like to express our gratitude to Professor Dr. Ruth S. Schneider for the fruitful discussions we had and for her helpful hints. This work was supported in part by CNPq, Brazil.

<sup>1</sup>T. Shiosaki, T. Yamamoto, T. Oda, and A. Kawabata, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 643 (1980).

<sup>2</sup>A. Fathimula and A. A. Lakhani, *J. Appl. Phys.* **54**, 4586 (1983).

<sup>3</sup>S. Okamura, H. Nishi, T. Inada, and H. Hashimoto, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 689 (1982).

<sup>4</sup>R. G. Gordon, D. M. Hoffman, and U. Riaz, *J. Mater. Res.* **6**, 5 (1991).

<sup>5</sup>G. A. Nyberg and R. A. Buhrman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2**, 301 (1984).

<sup>6</sup>S. Yoshida, S. Misawa, Y. Fujii, S. Takada, H. Hayakawa, S. Gonda, and A. Itoh, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 990 (1979).

<sup>7</sup>Y. Murayama and K. Kashiwagi, *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 796 (1980).

<sup>8</sup>I. Kanno, K. Nomoto, S. Nishijima, T. Nishiura, T. Okada, K. Katagiri, H. Mori, and K. Iwamoto, *Nucl. Instrum. and Methods B* **59/60**, 920 (1991).

<sup>9</sup>K. Ogata, Y. Andoh, and E. Kamijo, *Nucl. Instrum. Methods B* **39**, 178 (1989).

<sup>10</sup>J. M. E. Harper, J. J. Cuomo, and H. T. G. Hentzell, *J. Appl. Phys.* **58**, 550 (1985).

<sup>11</sup>J. J. Hantzpergue, Y. Pauleau, J. C. Remy, D. Roptin, and M. Cailler, *Thin Solid Films* **75**, 167 (1981).

<sup>12</sup>S. Berg, H.-O. Blom, T. Larsson, and C. Nender, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 202 (1987).

<sup>13</sup>S. Maniv and W. D. Westwood, *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 743 (1980).

<sup>14</sup>S. Maniv and W. D. Westwood, *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, 195 (1981).

<sup>15</sup>R. McMahon, J. Affinito, and R. R. Parsons, *J. Vac. Sci. Technol.* **20**, 376 (1982).

<sup>16</sup>J. Affinito and R. R. Parsons, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2**, 1275 (1984).

<sup>17</sup>M. Berti and A. V. Drigo, *Nucl. Instrum. Methods* **201**, 473 (1982).

<sup>18</sup>F. C. Stedile, R. Hübler, I. J. R. Baumvol, W. H. Schreiner, and F. L. Freire, Jr., *Nucl. Instrum. and Methods B* **64**, 756 (1992).

<sup>19</sup>W. K. Chu, J. M. Mayer and M.-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry* (Academic, New York, 1978).

<sup>20</sup>L. R. Doolittle, *Nucl. Instrum. Methods B* **9**, 344 (1985).

<sup>21</sup>C. J. Aita and C. J. Gawlak, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1**, 403 (1983).

<sup>22</sup>J. Švub and J. Musil, *Czech. J. Phys. B* **35**, 1191 (1985).

## Analysis of dielectric nitride thin films by NRA, RBS and X-ray diffraction \*

F.C. Stedile <sup>a</sup>, I.J.R. Baumvol <sup>b</sup>, W.H. Schreiner <sup>b</sup> and F.L. Freire Jr. <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Química and <sup>b</sup> Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91500 - Porto Alegre, RS, Brazil

<sup>c</sup> Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 22452 - Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Silicon nitride and aluminum nitride thin films were deposited by rf and dc magnetron reactive sputtering, respectively. By varying the deposition parameters we obtained films with different characteristics. The analyses of the films were performed using Rutherford backscattering spectrometry, nuclear reaction analysis (mainly the (d, p) and (p,  $\gamma$ ) nuclear reactions) and X-ray diffraction. From these analytical techniques we obtained the thickness, the stoichiometric ratios N/Si and N/Al of the films, the N and Al depth profiles, the contamination levels of O and C as well as an idea of the crystalline structure of the films. Several correlations among deposition parameters and film characteristics were found.

### 1. Introduction

Silicon nitride and aluminum nitride thin films have been deposited by various methods such as dc and rf reactive sputtering, chemical vapour deposition, ion plating, etc., and have been formed by ion implantation. Both materials play important roles in the processing of semiconductor devices. While silicon nitride is used as a diffusion barrier, in interlevel insulation and final passivation, aluminum nitride finds broad application mainly in GaAs technology, acting as insulating or passivating layer or even as a cap during high temperature annealings ( $T > 800^\circ\text{C}$ ), preventing Al sublimation, dopant out-diffusion and minimizing the stress at the cap-semiconductor interface.

In the present work we deposited the silicon nitride thin films by rf and the aluminum nitride ones by dc magnetron reactive sputtering under different conditions of  $\text{N}_2$  partial pressure, total pressure, incident power and deposition time. By controlling and varying the deposition parameters we established some relationships among them and with the films characteristics [1,2]. The thicknesses and stoichiometries of the films were determined by Rutherford backscattering spectrometry (RBS) and by nuclear reaction analyses (NRA). In addition to these ion beam techniques we used X-ray diffraction to characterize film structure.

\* Supported in part by CNPq, Brazil.

### 2. Experimental details

The silicon nitride and aluminum nitride thin films were deposited in a BAS-450 Balzers magnetron sputtering system, which contains a rf source either to deposit films or to clean the substrates (sputter-etching) and a dc power source. The equipment allows the control of the partial pressure of the gases (Ar and  $\text{N}_2$  in this case) using a feedback mechanism that maintains the pressures at a constant level. The partial pressures of Ar and  $\text{N}_2$  can be monitored by a residual gas analyser based on a mass spectrometer. The substrates used were Si(100), Si(111) wafers and 25  $\mu\text{m}$  thick polyimide films ( $\text{C}_{23}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$ )<sub>n</sub>. The variable parameters in the film depositions were the nitrogen and argon partial pressures ( $P_{\text{N}_2}$ ,  $P_{\text{Ar}}$ ), the incident power and the deposition time. During deposition we could follow the processes by observing the partial and total pressures and self-bias voltage developed at the Si target during the rf depositions, or the target voltage applied to the Al target during the dc depositions. A very good degree of reproducibility from run to run was found. More details on the equipment and film deposition conditions can be found in refs. [1,2].

The films were analysed by means of RBS, NRA and X-ray diffraction. The used nuclear reactions were the  $^{14}\text{N}(p, \gamma)^{15}\text{O}$  and the  $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$  whose resonances occur respectively at 278 and 326 keV. These resonances allowed the extraction of the depth profiles of the elements (nitrogen in silicon nitride and alu-

minum nitride and aluminum in aluminum nitride) in the thin film. The  $^{14}\text{N}(\text{d}, \text{p})^{15}\text{N}$  and the  $^{16}\text{O}(\text{d}, \text{p})^{17}\text{O}$  reactions exhibit a plateau in the excitation curve nearby 610 keV and provided the total concentration of nitrogen and oxygen in the thin films. With deuterons of 610 keV we could produce the  $^{12}\text{C}(\text{d}, \text{p})^{13}\text{C}$  reaction, which gave an idea of the contamination level of carbon in the sample. Details on the dependence of the reaction cross sections to energy, experimental configuration and data treatment of these nuclear reactions can be found in refs. [3,4]. The RBS analyses were performed at two different energies: 760 keV and 2 MeV with suitable substrates: polyimide and silicon wafers, respectively. The experimental curves were fitted using the RUMP code [5], from where the stoichiometry and thickness of the films were extracted, assuming densities of  $3.44 \text{ g/cm}^3$  for the silicon nitride and  $3.26 \text{ g/cm}^3$  for aluminum nitride. The stoichiometric ratios N/Si and N/Al obtained from RBS and NRA as well as the thicknesses of the films obtained from RBS and measured by a profilometer were compared. All data agreed within an error of 5%. The X-ray diffractograms were obtained using a Kristalloflex 810 Siemens equipment. The samples were rotated in turn around an axis perpendicular to the wafers surface during the analyses to prevent texture effects. The incident radiation we used was the  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ ). The peaks corresponding to the different reflection

planes were identified using the ASTM data cards and recent publications.

### 3. Results and discussion

In fig. 1 are shown typical RBS spectra obtained from silicon nitride and aluminum nitride films deposited by reactive sputtering. The spectra in fig. 1a were obtained with 760 keV  $\alpha$ -particles backscattered by a silicon nitride film deposited on a polyimide substrate and backscattered directly by polyimide. As the Si and N signals are well resolved, they permit a good fit using a thickness of 185 nm for the silicon nitride film and a N/Si stoichiometric ratio of 1.7. The spectrum in fig. 1b was obtained with 2 MeV  $\alpha$ -particles backscattered by an aluminum nitride film deposited on a silicon wafer. From the fit, represented by the solid line, we extracted the film thickness: 230 nm and stoichiometry:  $\text{AlN}_{0.9}$ . In the figure, the arrows indicate the backscattered  $\alpha$ -particles energy (or channel) edges at the outermost surfaces of the N and Si (fig. 1a) and N and Al (fig. 1b) signals. In fig. 1b the Si arrow indicates the position of the aluminum nitride-silicon interface.

With the  $^{14}\text{N}(\text{p}, \gamma)^{15}\text{O}$  reaction we profiled the N content as a function of the depth in the silicon nitride and aluminum nitride films, confirming their depth

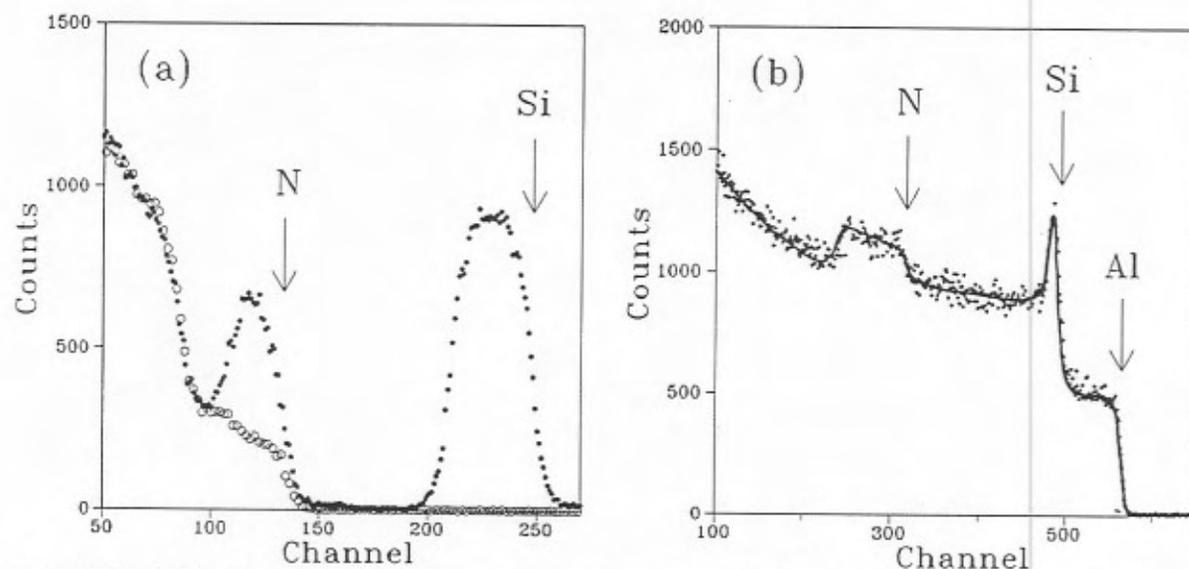


Fig. 1. (a) 760 keV incident  $\alpha$ -particles backscattered either by a silicon nitride thin film deposited on polyimide (●) or backscattered directly by polyimide (○). The polyimide spectrum (○) is shifted to lower energies in order to superimpose it to the signal due to the polyimide-substrate. (b) 2.0 MeV incident  $\alpha$ -particles backscattered by an aluminum nitride thin film deposited on a Si wafer. The solid line corresponds to the fitting curve. The incident and detection angles were  $0^\circ$  and  $160^\circ$  to the substrate normal, respectively.

homogeneity (within 5% of the stoichiometric ratio). A similar profile was obtained for aluminum using the  $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$  reaction for the aluminum nitride films. With the  $^{14}\text{N}(d, p)^{15}\text{N}$  reaction we corroborated the stoichiometric ratios obtained using the  $^{14}\text{N}(p, \gamma)^{15}\text{O}$  reaction and RBS. From the  $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}$  and  $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$  reactions we extracted the contamination level of the nitride films for oxygen and carbon to be below 5 at.%. From the deposition time and the thickness of the films we calculated the deposition rate (d.r.) for each sample. As a general trend we observed that the d.r. increased as the incident power was increased. The understanding of this fact comes from the increase in the sputtering rate followed by an increase in the deposition rate that occurs when the target power is raised.

In general, the silicon nitride films did not have a crystalline structure when analysed by X-ray diffraction. However, in some samples two peaks corresponding to the reflection of the X-rays in the (501) and (302) planes of the crystalline  $\text{Si}_3\text{N}_4$  were observed with very small intensities. In the review paper of Morosanu [6], he refers to amorphous silicon nitride deposited at room temperature onto silicon. The aluminum nitride films, however, showed a good degree of crystallinity. In fig. 2 we have diffractograms from representative samples deposited under different conditions (see figure caption). We notice that in both diffractograms 2a and 2b the only peak from the aluminum nitride compound is the one corresponding to a basal orientation (0002 plane) of this hcp wurtzite lattice structure. This orientation was the only one observed in films deposited with more than 10% of  $\text{N}_2$  inside the deposition chamber or  $\text{N}/\text{Al}$  ratios  $> 0.56$ . Below these limits we do not find peaks corresponding to the aluminum nitride compound, but we do have peaks from the Al fcc lattice. The visual appearance of these films also characterize this transition: the nitrogen rich films are transparent while the last ones are opaque dark gray. Siettmann et al. [7] found similar results when they studied the influence of different sputtering gas ambients on films characteristics. Aita et al. [8] assume that the nitrogen adsorbed by the Al films will condensate more easily between the {111} planes, thereby increasing their spacing. Nitrogen incorporation, that appears as a shift of the Al (111) diffraction peak to lower angles, also occurred in our work.

After the characterization of the films we could relate their characteristics to the deposition parameters. In fig. 3 we show the dependence of the deposition rates, calculated using the measured thicknesses and deposition times, and stoichiometric ratios on the amount of nitrogen gas inside the deposition chamber. Figs. 3a and 3b correspond to silicon nitride films while Figs. 3c and 3d to aluminum nitride films. As a general

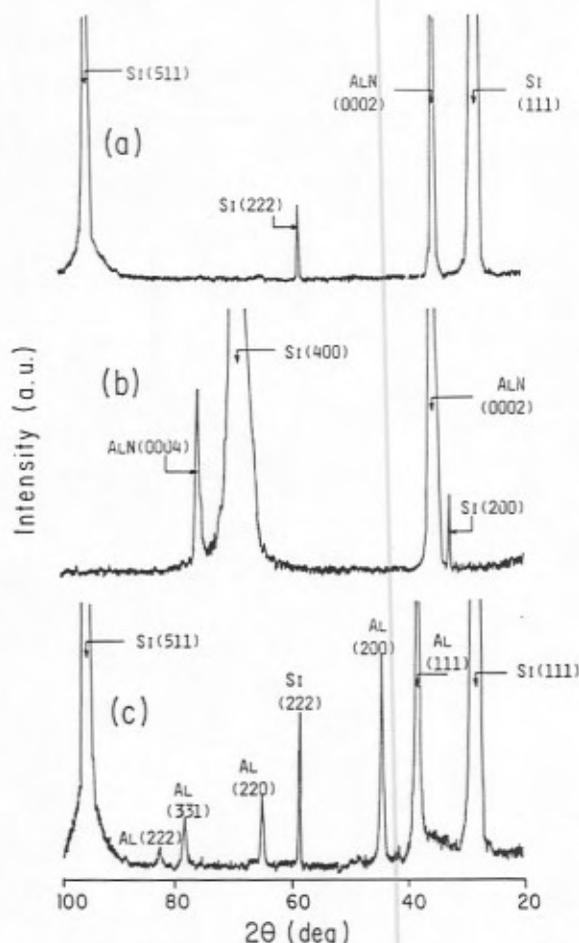


Fig. 2. X-ray diffractograms of aluminum nitride thin films deposited onto Si(111) or Si(100) wafers under the following deposition conditions:  $P_{\text{tot}} = 3 \times 10^{-1}$  Pa; (a)  $\text{N}_2$  in plasma = 67%; dc power = 570 W;  $\text{N}/\text{Al} = 0.74$ ; (b)  $\text{N}_2$  in plasma = 33%; dc power = 240 W;  $\text{N}/\text{Al} = 0.87$ ; (c)  $\text{N}_2$  in plasma = 7%; dc power = 570 W;  $\text{N}/\text{Al} = 0.35$ . The peaks are indicated by the compound name and reflection plane to which they refer.

trend (figs. 3a and 3c), we observe that the deposition rate (d.r.) or, in other words, the amount of material removed from the target by reactive sputtering decreases as the nitrogen partial pressure is increased. At low percentages of  $\text{N}_2$  the d.r. is high, indicating a metallic (Al) or semimetallic (Si) material at the target surface. As the  $P_{\text{N}_2}$  is increased the system undergoes a rapid transition [9,10] until reaching a situation of low d.r., characterizing the formation of a nitride layer on the target surface. In the graphs of stoichiometric ratio ( $\text{N}/\text{Si}$  or  $\text{N}/\text{Al}$ ) versus the amount of nitrogen during deposition the situation is reversed. At low nitrogen partial pressures the amount of nitrogen in the deposited films is also small but increases rapidly as this  $P_{\text{N}_2}$  is increased and saturates at higher per-

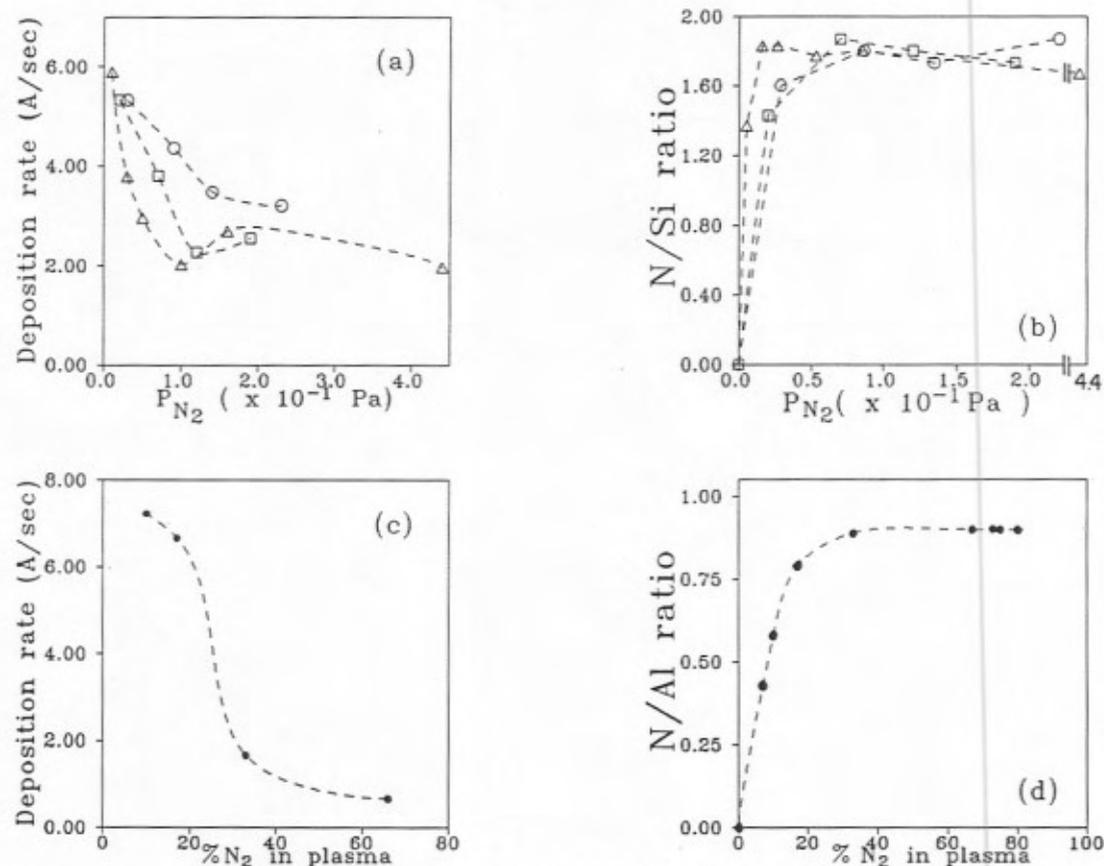


Fig. 3. (a) Dependence of the silicon nitride deposition rate and (b) N/Si stoichiometric ratio on nitrogen partial pressure for incident powers of ( $\Delta$ ) 300 W, ( $\square$ ) 400 W, and ( $\circ$ ) 500 W. The argon partial pressure was kept at  $6 \times 10^{-2}$  Pa in all cases. (c) Dependence of the aluminum nitride deposition rate and (d) N/Al stoichiometric ratio on the percentage of nitrogen in plasma during deposition. In (c) all films were deposited with dc power = 240 W and  $P_{tot} = 3 \times 10^{-1}$  Pa, while in (d) the films were deposited with dc power = 240 W and either  $P_{tot} = 3 \times 10^{-1}$  Pa or  $P_{tot} = 4 \times 10^{-1}$  Pa. The dashed lines are no fits; they are just to guide the eyes through the experimental points.

centages of nitrogen inside the deposition chamber. It is remarkable that in these saturation regions the silicon nitride films are hyperstoichiometric ( $N/Si > 1.33$ ) while the aluminum nitride ones are hypostoichiometric ( $N/Al < 1$ ).

#### 4. Summary and conclusions

Silicon nitride and aluminum nitride thin films deposited by rf and dc magnetron reactive sputtering under various conditions were analysed by RBS, nuclear reactions and X-ray diffraction.

From these analytical techniques the stoichiometric ratios (N/Si or N/Al), thicknesses and crystalline structure of the deposited films were obtained. The amount of nitrogen in the films increased sigmoidally as the nitrogen partial pressure inside the deposition chamber was increased, while the deposition rate

showed an opposite trend under the same conditions. The silicon nitride films were either amorphous or presented a very low degree of crystallinity, while the aluminum nitride films showed a preferential basal orientation of the AlN compound, when their N/Al ratio  $> 0.56$ , or were composed by Al crystallites with nitrogen embedded between their {111} planes, at an N/Al ratio  $< 0.56$ .

#### References

- [1] F.C. Stedile, I.J.R. Baumvol, W.H. Schreiner and F.L. Freire Jr., *J. Vac. Sci. Technol.* A10 (1992) 462.
- [2] F.C. Stedile, I.J.R. Baumvol, W.H. Schreiner and F.L. Freire Jr., *J. Vac. Sci. Technol.* A10 (1992) 3272.
- [3] J.M. Mayer and E. Rimini, *Ion Beam Handbook for Material Analysis* (Academic Press, New York, 1977).

- [4] M. Berti and A.V. Drigo, Nucl. Instr. and Meth 201 (1982) 473.
- [5] L.R. Doolittle, Nucl. Instr. and Meth. B9 (1985) 344.
- [6] C.-E. Morosanu, Thin Solid Films 65 (1980) 171.
- [7] J.R. Siettmann and C.R. Aita, J. Vac. Sci. Technol. A6 (1988) 1712.
- [8] C.R. Aita and C.J. Gawlak, J. Vac. Sci. Technol. A1 (1983) 403.
- [9] S. Berg, H-O. Blom, T. Larsson and C. Nender, J. Vac. Sci. Technol. A5 (1987) 202.
- [10] R. McMahon, J. Affinito and R.R. Parsons, J. Vac. Sci. Technol. 20 (1982) 376.

## Apêndice B

→ 000

## High resolution low energy resonance depth profiling of $^{18}\text{O}$ in near surface isotopic tracing studies \*

G. Battistig \*\*, G. Amsel, I. Trimaille, J.-J. Ganem, S. Rigo, F.C. Stedile <sup>1</sup>, I.J.R. Baumvol <sup>1</sup>

*Groupe de Physique des Solides, Universités Paris 7 et Paris 6, URA17 du CNRS, Tour 23, 2, place Jussieu, 75005 Paris, France*  
*W.H. Schulte, H.W. Becker Institut für Experimentalphysik III Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Germany*

The exceptional depth profiling potential of the  $\approx 100$  eV narrow resonance in the  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$  nuclear reaction at 151 keV is hindered by the low counting rates due to its low cross section. This drawback is in fact associated with Van de Graaff type accelerators, that provide small proton beam currents at these low energies. In this paper we demonstrate experimentally that this disadvantage may be overcome with ion implantation type accelerators, which may deliver high proton currents. The very high depth resolution of this method in the first hundreds Ångströms of solids was put to benefit efficiently and without hindrance in  $^{18}\text{O}$  isotopic tracing experiments applied to the systematic study of oxygen transport processes in various oxides. The method is illustrated by the study of various oxidation processes of silicon and of recoil implantation of oxygen into the silicon substrate from very thin thermal oxide layers under As and Sb ion bombardment. Deep  $^{18}\text{O}$  profiles could be measured in perpendicular geometry with straggling limited resolution. Shallow  $^{18}\text{O}$  profiles in  $\text{SiO}_2$  films with thicknesses below 100 Å could be deduced from excitation curves recorded in grazing incidence geometry.

### 1. Introduction

The narrow,  $\Gamma \approx 100$  eV, resonance in the  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$  nuclear reaction at 151 keV presents an exceptional depth profiling potential, due to the high value of  $dE/dx$  at these low proton energies [1,2]. The routine use of this resonance is however hindered by the low counting rates due to its small cross section. This disadvantage is enhanced with Van de Graaff type accelerators, that provide reduced proton beam currents at low potentials: a high stability, high proton current ion implantation type machine may overcome this drawback [1]. Beam currents are then limited only by damage in the targets and by heating. The latter is moderate, even for several  $\mu\text{A}$ , the energy being low. These considerations have been illustrated in a first set of  $^{18}\text{O}$  depth profiling experiments carried out in cooperation between the Paris and the Bochum groups [3], with a machine of this type, the accelerator of Münster,

that is described in detail in ref. 4. This instrument presents very high energy stability, setting reproducibility and low beam energy spread. It may deliver large proton currents with a small beam diameter, essential for limiting the beam spot size on the target in grazing incidence geometry. The advantages of the latter for improving depth resolution were illustrated in ref. [2] and studied in detail in ref. [5].

In this paper we present results demonstrating that the high depth resolutions calculated theoretically in ref. [2] may now actually be achieved experimentally. The high depth resolution of this method in the first hundreds of Ångströms of solids was routinely put to benefit, without the hindrance of low counting rates, in  $^{18}\text{O}$  isotopic tracing experiments applied to the systematic study of oxygen transport processes in various oxides, chiefly  $\text{SiO}_2$ . Times required for the automatic recording of high resolution excitation curves with satisfactory statistics were reduced typically from several hours with a Van de Graaff to the ten to twenty minutes range.

### 2. Experimental details and procedures

All details on the Cockroft-Walton type accelerator and its operation may be found in refs. [4] and [6]. The long term mean energy stability and setting reproducibility of this accelerator is in the range  $\pm 3$  eV, the ripple some eV and the Gaussian energy spread from

\* Supported by GDR86 of CNRS and Université Paris 7, by the Hungarian OTKA grants No. 1829 and 3265, by the Brazilian CNPq and by Deutsche Forschungsgemeinschaft (Ro429/16-2) and Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes NRW (IVA5-10600387).

\*\* Corresponding author. Current address: Research Institute for Materials Sciences, H-1525 Budapest, Hungary. Phone +361 1699 499, fax +361 1550 694.

<sup>1</sup> Current address: UFRGS, Porto Alegre RS 91540-000, Brasil.

the ion source around 20 eV FWHM. The Gaussian Doppler broadening at room temperature due to the thermal vibration of the oxygen atoms in the oxides may be estimated to about 50 eV FWHM [1]. Thus the overall beam energy spread seen by the  $^{18}\text{O}$  nuclei is around 60 eV FWHM, markedly less than the  $\approx 100$  eV width of the resonance. We may trust hence that the limitations in depth resolution, in these experiments, stem from causes not connected to beam energy fluctuations. They are limited by resonance width, surface contamination and energy straggling effects inherent in the discrete and statistical nature of the proton slowing down process in matter, as considered in ref. [7].

The tilt angles  $\Psi$  used were 0, 60 and 72°, yielding geometric magnification factors  $M = 1/\cos \Psi$  of 1, 2 and 3.2. The measurements were carried out in two chambers. The first with a  $10^{-6}$  mbar vacuum, liquid nitrogen trapped chamber described in ref. [3], with four 6 cm<sup>2</sup> Canberra semiconductor detectors at  $\approx 135^\circ$  and a total solid angle  $\Omega \approx 1.2$  sr for  $\Psi = 0$  and two detectors,  $\Omega \approx 0.8$  sr otherwise. The second UHV technology chamber in development, not yet used in uHV conditions, was operated at  $10^{-8}$  mbar, liquid nitrogen trapped, with a single 450 mm<sup>2</sup> detector at  $100^\circ$ ,  $\Omega \approx 0.7$  sr. The detectors were covered with a 1.2  $\mu\text{m}$  thick Ni foil absorber.

A small beam spot was scanned so as to cover a  $3 \times 3$  mm<sup>2</sup> area on the tilted target. The beam current was around 1.5  $\mu\text{A}$ , in contrast to the 2.5 MV Van de Graaff of the Paris group, that delivers only about 150 nA of protons around 150 kV. Additional carbon buildup during irradiation seemed negligible in the chambers described above [3]. The excitation curves were recorded in repeated scans with a computer controlled energy scanning system [6].

In the future even larger currents may be used, up to 5  $\mu\text{A}$  so as to limit the power input at reasonable values, below 1 W. The beam dose deposited on a spot is limited by damage produced in surface region of the target that would modify its composition, the  $^{18}\text{O}$  depth profile or, in channeling experiments, the crystalline structure. While oxides like high  $T_c$  superconductors are known to be rather sensitive to radiation damage, it turned out that for silicon dioxide or oxinitride films the  $^{18}\text{O}$  profiles were insensitive to proton bombardment at room temperature up to fluences of 0.5 mC per mm<sup>2</sup>, blistering induced in the silicon substrate seeming to be the limiting factor [3].

The excitation curves were interpreted in terms of depth profiles using the stochastic theory of energy loss [7], with its PC implementation SPACES [8], developed for measurements in perpendicular geometry and used for the theoretical predictions quoted above [2]. It has been shown in ref. [5] that, even for a tilt angle as large as 75.5° i.e.  $M = 4$ , multiple scattering effects are small

in  $\text{SiO}_2$  films up to thicknesses around 150 Å, so that the use of SPACES is valid in what follows. It appeared consistent in all the interpretations to assume that the ever-present hydrocarbon contamination layers on the surface of the samples, originating in the atmosphere, were around 15 Å thick, with average composition  $\text{CH}_2$ .

Due to the very high near surface depth sensitivity of the method the contamination layers play a major role. Even in perpendicular geometry such layers broaden markedly the beam energy spectrum [1]. In grazing geometry however this effect is strongly enhanced as the apparent thickness of the contamination layers increases in proportion of the geometric magnification  $M$ . Thus a part of the gain in depth resolution obtained in this geometry is lost due to increased energy straggling in these layers as shown experimentally in ref. [2].

The reduction or elimination of these contamination layers is possible only in situ in a UHV chamber. A surface cleaning procedure should be developed, effective enough to remove the contamination layer, but mild enough so as not to change the surface structure or composition of the film under study. As the thickness of these layers plays a major role in the interpretation of the excitation curves with SPACES, as will be shown below, it would be most important to measure it in situ, by determining its carbon content with the  $^{12}\text{C}(\text{d}, \text{p})^{13}\text{C}$  reaction. This would allow also to confirm the absence of any carbon build-up during irradiation.

The cross section of the  $^{12}\text{C}(\text{d}, \text{p})^{13}\text{C}$  reaction is rather low at the energies accessible to Cockcroft-Walton type machines. We checked in a preliminary experiment, using the Van de Graaff of the Paris group, how the number of  $^{12}\text{C}$  atoms/cm<sup>2</sup> can be measured at low energies. A 3 cm<sup>2</sup> detector at  $\approx 5$  cm from the beam spot, presenting a solid angle of  $\approx 0.1$  sr, was mounted at  $150^\circ$ . The test sample was a reasonably clean  $\text{SiO}_2$  film on a silicon wafer. The following counts were obtained for a 50  $\mu\text{C}$  beam dose. 950 keV: 2055; 830 keV: 1100; 500 keV: 51; 450 keV: 12; 400 keV: 8. It appears that with a larger solid angle,  $\approx 1$  sr, a precise enough measurement is easy around 500 keV but the so more difficult with the low yields around 400 keV, that for large deuteron fluences, interference with the  $\text{D}(\text{d}, \text{p})\text{T}$  reaction from the implanted deuterium might show up. This is a strong incentive to aim at a maximum potential of at least 500 kV for machines partially dedicated to low energy resonance depth profiling.

### 3. Illustrations

The method is illustrated by the study of oxygen transport mechanisms during various types of oxidation

processes of silicon. On the one hand deep  $^{18}\text{O}$  profiles could be measured with straggling limited, medium depth resolution, as was shown in ref. [3]. These results will not be presented here. On the other hand  $^{18}\text{O}$  profiles in  $\text{SiO}_2$  films with thicknesses around 100 Å could be determined. Studies of this type were already published in refs. [9-12].

The total  $^{16}\text{O}$  and  $^{18}\text{O}$  content of the near surface region of all samples was measured with the reactions  $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}$  at 830 keV and  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$  at 700 keV using the Van de Graaff of the Paris group.

Fig. 1 corresponds to the study of oxygen transport processes during thermal oxidation of silicon and presents results on the inhibition of the oxide growth by nitrogen implantation [12]. We show the excitation curve and various simulations corresponding to a 215 Å thick  $\text{SiO}_2$  layer with  $^{18}\text{O}$  present near the surface and the oxide-silicon interface. A (111) Si wafer was first oxidised to 205 Å thickness in dry natural oxygen (0.204% of  $^{18}\text{O}$ ) at 1000°C, implanted at 30 keV with  $4 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> of nitrogen (projected range of 560 Å in the silicon below the oxide) and annealed for 1.5 h at 1030°C in dry nitrogen. The sample was then reoxidised in 97%  $^{18}\text{O}$  enriched dry oxygen, at 100 mbar and 930°C for 5 h.

This figure demonstrates that even without resorting to grazing incidence techniques, the 151 keV resonance allows one to resolve completely  $^{18}\text{O}$  layers separated by 200 Å of  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$ . The  $^{18}\text{O}$  peak at the oxide/silicon interface corresponds to a layer equivalent in area to  $\approx 8$  Å of  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$ . This layer arises from the oxidation process in  $^{18}\text{O}_2$ , through interstitial oxygen migration. The surface component results from an exchange mechanism between the silica network and the  $^{18}\text{O}_2$  gas. Since this is a diffusion process, the profile should be of the complementary error function type (erfc). Figs. 1a and 1b show the surface sensitivity of the resonance that allows us to distinguish an erfc profile from a rectangular profile of same area (in this case equivalent to 20 Å of  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$ ). In Fig. 1a and 1b a 20 Å contamination layer was assumed, while Fig. 1c represents the fit without contamination, showing that the latter must be taken into account in the interpretations.

Figs. 2 and 3 relate to an investigation of the early stages of oxide growth during rapid thermal oxidation (RTO) [9-11]. (100) Si wafers, that underwent various cleaning procedures, were oxidized in turn in natural and 96%  $^{18}\text{O}$  enriched dry oxygen for times in the 2 to 150 s range. Fig. 2 represents results for a wafer cleaned in dilute HF (4%), rinsed in ethanol and oxidized at 1050°C under 84 mbar first in  $^{16}\text{O}_2$  for 60 s, then in  $^{18}\text{O}_2$  for 150 s.  $^{18}\text{O}$  depth profiling was carried out in grazing incidence with  $\Psi = 72^\circ$  (Fig. 2a) and  $\Psi = 60^\circ$  (Fig. 2b). The figure illustrates clearly the improved near surface depth resolution for the larger

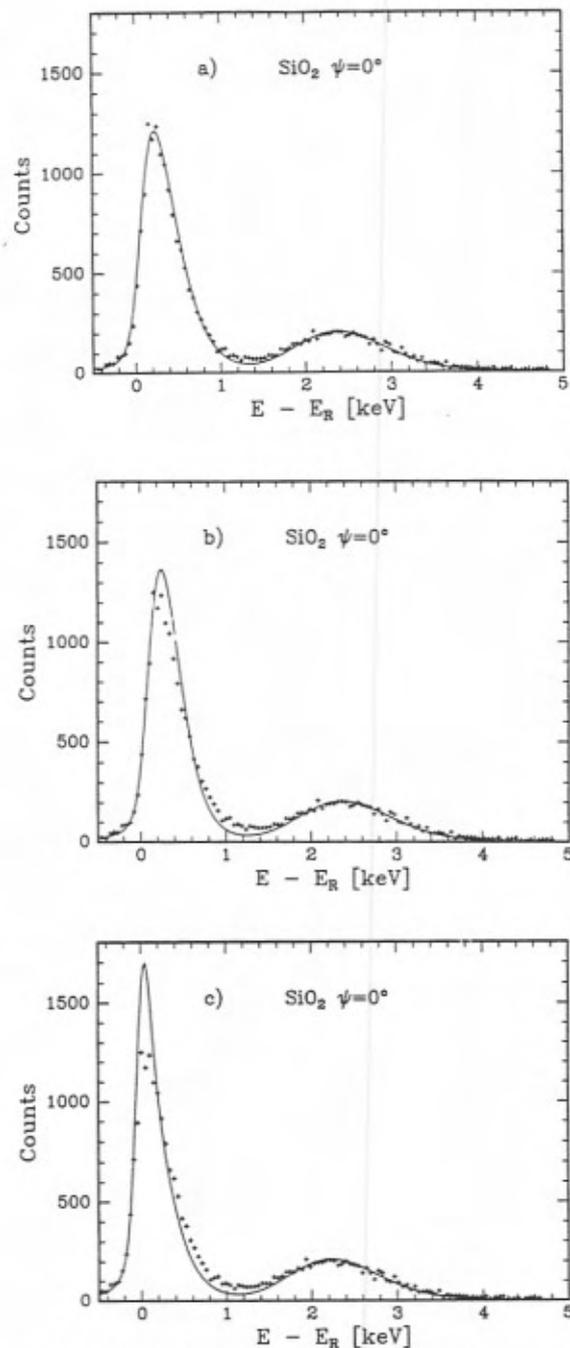


Fig. 1. Excitation curve recorded in perpendicular geometry for an originally 205 Å thick  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$  layer, nitrogen implanted and reoxidised in 97%  $^{18}\text{O}$  enriched oxygen to a total thickness of 215 Å. Depth profiles assumed for the calculated curves: component at the oxide/silicon interface with an area equivalent to 8 Å of  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  and (a) 20 Å thick uniform  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  layer at the surface. (b) erfc shaped surface component with same area and same surface  $^{18}\text{O}$  concentration. In c), fit like in b), but without contamination layer; the experimental data points were shifted by 150 eV towards lower energies.

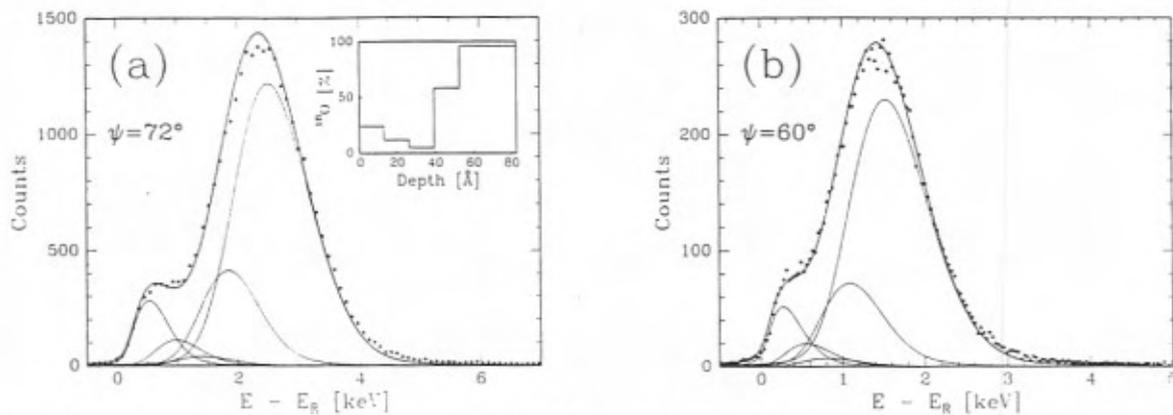


Fig. 2. Excitation curves for an isotopic tracing study of silicon oxide growth during rapid thermal oxidation, on chemically cleaned Si wafers. Grazing incidence geometry: (a)  $\psi = 72^\circ$  (b)  $\psi = 60^\circ$ . The insert in (a) corresponds to the depth profile used for the fits in both cases.

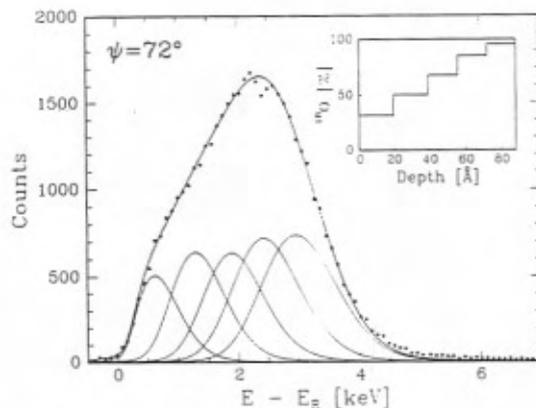


Fig. 3. Results similar to those in Fig. 2a, but for a rapid thermal cleaned Si wafer.

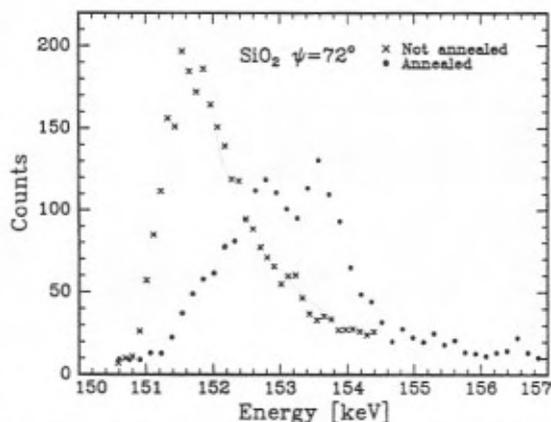


Fig. 4. Excitation curves for  $^{18}\text{O}$ , recoil implanted by As implantation into silicon ( $3 \times 10^{15}$  at/cm $^2$ , 100 keV) through a 50 Å thick  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  film. 20  $\mu\text{C}/\text{channel}$ . (+) after removal of the  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  film, (o) after post implantation annealing prior to oxide removal.

tilt angle, the shoulder above resonance energy in Fig. 2b turning into a well defined plateau in Fig. 2a. Fig. 3 corresponds to rapid thermal cleaning of the wafer (RTC): 1150°C in vacuo ( $P \leq 3 \times 10^{-7}$  mbar) for 5 s, followed by sequential oxidation in  $^{16}\text{O}_2$  at 1200°C and 140 mbar for 2 s and in  $^{18}\text{O}_2$  at 1050°C and 84 mbar for 50 s. We observe here an excitation curve completely different from that in Fig. 2a, evidencing the strong influence of the treatment procedures on the atomic transport mechanisms taking place during the early stages of silicon dioxide growth [10,11].

Fig. 4 concerns current studies of recoil implantation of Oxygen into silicon during implantation of As and Sb dopants through 50 Å thick  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  films. The shallow profile corresponds to the  $^{18}\text{O}$  present in the silicon wafer after As implantation ( $3 \times 10^{15}$  at/cm $^2$ , 100 keV) and removal by etching of the remaining  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  film. When a thermal annealing (800°C, 20 min. in vacuo) is carried out after implantation and before removal of the  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  layer, the  $^{18}\text{O}$  profile moves significantly inwards into the silicon substrate. The high sensitivity and good near surface depth resolution of the method is illustrated here, since only a small amount of  $^{18}\text{O}$ , around  $2 \times 10^{15}$  at/cm $^2$ , was recoil implanted at very shallow depths in the silicon substrate.

#### 4. Conclusion

The routine use of resonance depth profiling of  $^{18}\text{O}$  is now within reach. The only potential competitor of the method reported here is SIMS. This technique is most powerful to measure deep profiles covering a wide range of low concentrations. It cannot however provide reliable quantitative profiles in the region near the surface, due to well known transitory effects.

It is planned to apply these techniques to the study of oxygen diffusion along various crystallographic directions in single crystal thin film high  $T_c$  superconductors and to measure the large ratios of the corresponding diffusion coefficients.

#### References

- [1] G. Battistig, G. Amsel, E. d'Artemare and I. Vickridge, Nucl. Instr. and Meth. B 61 (1991) 369.
- [2] G. Battistig, G. Amsel, E. d'Artemare and I. Vickridge, Nucl. Instr. and Meth. B 66 (1992) 1.
- [3] W.H. Schulte, H. Ebbing, H.W. Becker, M. Berheide, M. Bushmann, C. Angulo, G. Amsel, I. Trimaille, G. Battistig, C. Rolfs, G.E. Mitchell and J.S. Schweitzer, Vacuum 44 (3/4) (1993) 185.
- [4] S. Wüstenbecker, H. Ebbing, W.H. Schulte, H. Baumeister, H.W. Becker, B. Cleff, C. Rolfs, R.P. Trautvetter, G.E. Mitchell, J.S. Schweitzer and C.A. Peterson, Nucl. Instr. and Meth. A 279 (1989) 448.
- [5] G. Battistig, G. Amsel, E. d'Artemare and A. L'Hoir, these Proceedings (IBA-11, Balatonfüred, Hungary, 1993), Nucl. Instr. and Meth. B ●●●
- [6] W.H. Schulte, H. Ebbing, S. Wüstenbecker, H.W. Becker, M. Berheide, M. Buschmann, C. Rolfs, G.E. Mitchell and J.S. Schweitzer, Nucl. Instr. and Meth. B 71 (1992) 291.
- [7] B. Maurel, G. Amsel and J.P. Nadai, Nucl. Instr. and Meth. 197 (1982) 1.
- [8] I. Vickridge and G. Amsel, Nucl. Instr. and Meth. B 45 (1990) 6.
- [9] J.-J. Ganem, Thesis, Université Paris 7, 1992.
- [10] J.-J. Ganem, G. Battistig, S. Rigo and I. Trimaille, Appl. Surf. Sci. 65/66 (1993) 647.
- [11] F.C. Stedile, I.J.R. Baumvol, J.-J. Ganem, S. Rigo, I. Trimaille, G. Battistig, W.H. Schulte, and H.W. Becker, these Proceedings (IBA-11, Balatonfüred, Hungary, 1993) Nucl. Instr. and Meth. B ●●●
- [12] I. Trimaille, S.I. Raider, J.J. Ganem, S. Rigo and N.A. Penebre, in: "The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interface, vol. 2, ed. C.R. Helms and B.E. Deal (Plenum Press, New York, 1993) p. 7.

→ 000

## IBA study of the growth mechanisms of very thin silicon oxide films: the effect of wafer cleaning \*

F.C. Stedile <sup>+</sup>, I.J.R. Baumvol <sup>++</sup>, J.-J. Ganem, S. Rigo, I. Trimaille, G. Battistig <sup>+++</sup>

*Groupe de Physique des Solides, Universités de Paris 7 et 6 - URA17 du CNRS, Tour 23-2, Place Jussieu, 75251 Paris Cedex 05, France*

W.H. Schulte, H.W. Becker

*Institut für Experimentalphysik III, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Germany*

The growth mechanisms of very thin silicon oxide films formed during rapid thermal oxidation were studied using ion beam analysis and <sup>18</sup>O isotopic tracing methods. In this paper we report on the effects of different cleaning procedures of silicon wafers prior to oxidation in dry oxygen (<sup>16</sup>O<sub>2</sub> followed by <sup>18</sup>O<sub>2</sub>) on the growth mechanisms and kinetics. Typical oxide thicknesses ranging from 0.2 to 10 nm were studied. The <sup>18</sup>O and <sup>16</sup>O isotopic profiles were determined by ion beam analysis methods, namely: the <sup>18</sup>O(p, α)<sup>15</sup>N narrow resonance at 151 keV, and the <sup>18</sup>O(p, α)<sup>15</sup>N and the <sup>16</sup>O(d, p)<sup>17</sup>O reactions associated with step-by-step chemical dissolution. The profiles could be related to current theories on the initial stages of thermal growth of silicon oxide layers allowing us to draw some conclusions regarding the role of surface cleaning of the silicon wafers on the formation of silicon fragments in the volume of the very thin oxide layer. The influence of rapid thermal processing parameters like temperature, time and oxygen partial pressure on the growth mechanisms were also studied and discussed here.

### 1. Introduction

As silicon oxidation is one of the most common steps in the fabrication process of electronic devices it is not surprising to see a great effort spent continuously, during the last decades, to understand the growth kinetics of silicon oxide films on silicon wafers. The thermal oxidation of silicon is usually discussed under the light of the Deal and Grove model [1], which assumes that the oxidizing species (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) are dissolved in the silica network in interstitial positions and migrate to the SiO<sub>2</sub>/Si interface where they oxidize the silicon substrate. However, it was verified that this model cannot predict the behavior of the oxidizing

species in the case of dry oxidation of silicon when the resulting silica film is thinner than 30 nm [2]. For this specific case, there is still no consensus about the growth mechanism. One of the most suitable methods to study this field is the <sup>18</sup>O isotope tracer technique, which is well described in ref. [2].

For oxide films thicker than 15 nm grown by rapid thermal oxidation (RTO) (see Fig. 1) or by classical oxidation [3], the isotopic tracing experiments (oxidation in <sup>16</sup>O<sub>2</sub> followed by an oxidation in <sup>18</sup>O<sub>2</sub>) lead to the formation of two regions rich in <sup>18</sup>O in the silicon oxide film separated by a region of Si<sup>16</sup>O<sub>2</sub>. One of these <sup>18</sup>O rich regions is at the SiO<sub>2</sub>/Si interface, as predicted by Deal and Grove, and the other one is at the external surface. This last region is attributed to mobile oxygen defects which allow a step-by-step transport of oxygen. For thinner films grown by RTO, however, some <sup>18</sup>O is also present in the bulk of the oxide. It was suggested that the <sup>18</sup>O found in the volume of the oxide corresponds to Si grains or fragments inside the Si<sup>16</sup>O<sub>2</sub> layer which were left non-oxidized after the first thermal treatment of the wafer in <sup>16</sup>O<sub>2</sub> but were oxidized in the subsequent treatment in <sup>18</sup>O<sub>2</sub> [4]. The Si fragments were previously observed by TEM [5] and RHEED [6]. In ref. [4] a model to

<sup>+</sup> Corresponding author. Present address: Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre RS, 91540-000 Brazil. Phone +55 51 339 1355, fax +55 51 336 3699.

<sup>++</sup> Permanent address: Instituto de Física, UFRGS, Porto Alegre, Brazil.

<sup>+++</sup> Permanent address: KFKI Research Institute for Materials Science, H-1525 Budapest, Hungary.

\* Work supported in part by the French CNRS, GDR86, by the Brazilian CNPq and by the Hungarian OTKA grants No. 1829 and 3265.

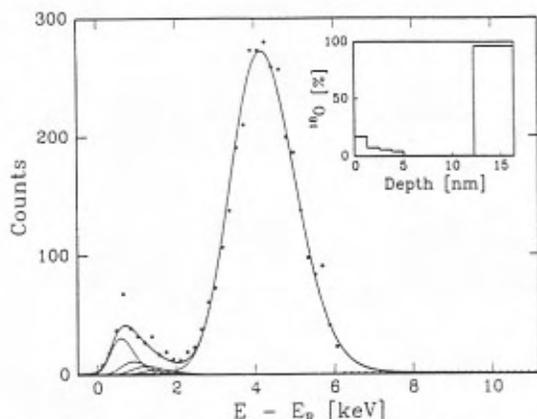


Fig. 1. (a) Excitation curve from a wafer cleaned by RTC and oxidized at 1050°C under oxygen pressures of 84 mbar first in  $^{16}\text{O}_2$  for 450 s and subsequently in  $^{18}\text{O}_2$  for 150 s. The tilt angle between the normal to the sample in its back and the direction of the beam was 65°. The insert corresponds to the calculated depth profile.

describe these first stages of the oxide growth process is presented in a qualitative way, while in ref. [7] the model is further developed presenting estimates of the size of the silicon fragments and their concentration in the oxide layer. In both articles experimental results, mainly on growth kinetics, which support this theory were presented.

In order to better understand the growth mechanism in dry oxygen at the very initial stages we performed the rapid thermal oxidation of silicon wafers with various initial surface conditions. It is known that different cleaning procedures of the Si wafers lead to different oxide growth rates during thermal oxidations [8,17] and in air at room temperature (natural aging) [9]. As the oxidizing conditions were the same for all samples, the differences in growth rates were attributed to differences in the Si surface properties caused by the various wafer cleaning procedures. Based on these results in the present work we chose different wafer cleaning procedures that produced native oxides in the two extremes of oxide thicknesses in the natural aging range, expecting that during RTO they would also lead to different growth kinetics. The results of the RTO performed under static pressures of  $^{16}\text{O}_2$  followed by another oxidation in  $^{18}\text{O}_2$  gave different  $^{18}\text{O}$  depth profiles. By using IBA techniques we attempt to explain the differences in oxygen isotopic profiles and oxide growth rates relating them to the processing parameters and to the effect of the wafer cleaning procedures on the creation of defects in the bare silicon surface.

## 2 Experimental details

### 2.1. Wafer cleaning procedures

Silicon (100) wafers of 2 in. diameter were submitted to different cleaning procedures, namely:

- (1) dip in HF diluted at 48% in  $\text{H}_2\text{O}$  during 30 s followed by a rinse in  $\text{H}_2\text{O}$  during 30 s;
- (2) dip in HF diluted at 4% in ethanol during 30 s followed by a rinse in ethanol during 30 s;
- (3) heating in vacuum ( $P < 2 \times 10^{-5}$  Pa) at 1150°C during 5 s (RTC = rapid thermal cleaning).

Immediately after the procedures (a) and (b) the Si wafers were dried in a  $\text{N}_2$  flux and put inside the storage chamber connected to the rapid thermal processing (RTP) furnace. The whole set up was evacuated to a base pressure of  $2 \times 10^{-5}$  Pa before starting the oxidations. The procedure (c) was made inside the RTP furnace and the subsequent oxidations were performed without opening it to the air.

### 2.2. Rapid thermal oxidations (RTO)

Each set of three samples submitted to the above mentioned wafer cleaning procedures were oxidized under static gas pressure at different conditions, namely:

- (a) RTO in  $^{16}\text{O}_2$  under a pressure  $P_{\text{O}} = 140$  mbar during 2 s at 1200°C followed by an oxidation in  $^{18}\text{O}_2$  under  $P_{\text{O}} = 84$  mbar during 50 s at 1050°C;
- (b) RTO in  $^{16}\text{O}_2$  under  $P_{\text{O}} = 84$  mbar during 10 s at 1050°C followed by an oxidation in  $^{18}\text{O}_2$  under  $P_{\text{O}} = 84$  mbar during 20 s at 1050°C;
- (c) RTO in  $^{16}\text{O}_2$  under  $P_{\text{O}} = 84$  mbar during 60 s at 1050°C followed by an oxidation in  $^{18}\text{O}_2$  under  $P_{\text{O}} = 84$  mbar during 150 s at 1050°C;

Both gases ( $^{16}\text{O}_2$  and  $^{18}\text{O}_2$ ) are ultra-dry (less than 1 ppm of  $\text{H}_2\text{O}$ ). The  $^{16}\text{O}_2$  gas contains 0.204% of  $^{18}\text{O}$ , which corresponds to the natural abundance of this last isotope. The  $^{18}\text{O}_2$  gas has a  $^{18}\text{O}$  concentration of 97%.

### 2.3. Ion beam analysis (IBA)

The different wafer cleaning procedures and oxidation conditions led to variations in the  $^{18}\text{O}$  depth profiles. These profiles were determined in two different ways: (i) by step-by-step chemical dissolution and analysis using the  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$  reaction at 730 keV, the  $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}$  reaction at 810 keV [3] and (ii) simulating the excitation curves obtained with the  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$  resonance at 151 keV [10,11] using the program SPACES [12]. The profiles obtained from the two methods show a good agreement at the external surface and in the bulk of the films. However, nearby the interface the  $^{18}\text{O}$  concentration obtained with chemical dissolution + NRA was always smaller than

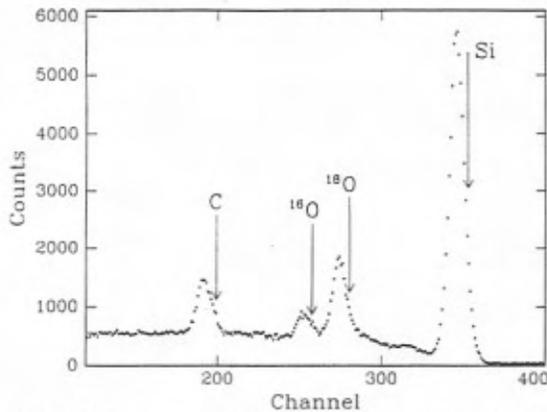


Fig. 2. RBS spectrum of 1.8 MeV incident  $\alpha$ -particles channeled in the  $\langle 100 \rangle$  axis and detected at a grazing exit angle of  $95^\circ$  with the direction of the beam. The sample is a thin silicon oxide film thermally grown on a  $\langle 100 \rangle$  Si wafer cleaned by RTC in  $^{16}\text{O}_2$  at  $1200^\circ\text{C}$  under a pressure of 140 mbar for 2 s and after in  $^{18}\text{O}_2$  at  $1050^\circ\text{C}$  under a pressure of 84 mbar for 50 s. Using the method of spectrum analysis and calculation of the stoichiometry described in refs. [13] and [14] a composition  $\text{SiO}_{2 \pm 0.1}$  is extracted. The carbon is at the film surface and it is due to the contamination of the sample during its exposure to the ambient and to the beam during the analysis.

the one obtained via  $^{18}\text{O}$  resonance. This decreasing of  $^{18}\text{O}$  is attributed to the re-oxidation in air (rich in  $^{16}\text{O}$ ) of the sample submitted to chemical dissolution and evidences the better resolution of the  $^{18}\text{O}$  resonance in this region.

The stoichiometry of the silicon oxide films was determined by RBS of 1.8 MeV  $\text{He}^+$  ions channeled in the  $\langle 100 \rangle$  axis of the Si substrate with detection of the scattered particles at the grazing angle of  $95^\circ$  with the

beam direction. Under these conditions we could separate the signals from Si,  $^{18}\text{O}$  and  $^{16}\text{O}$ . The stoichiometric ratio O/Si was obtained by summing the contributions of the  $^{18}\text{O}$  and  $^{16}\text{O}$  signals and dividing it by the amount of Si in the oxide layer. Care was taken in the calculation of the Si content in the oxide to discount the contribution of the Si wafer surface peak and of two non-registered layers of Si from the experimental silicon signal [13,14].

### 3. Results and discussion

The channeling combined with grazing angle detection experiments were performed following the above mentioned conditions after the second oxidation of the samples in  $^{18}\text{O}_2$ . A stoichiometry  $\text{SiO}_{2 \pm 0.1}$  was found for oxide films thicker than 5 nm meaning that the amount of oxygen incorporated during the process is enough to fully oxidize the silicon oxide layer. In Fig. 2 we show the spectrum of a sample that was cleaned by RTC and then submitted to the oxidation sequence (a) of section 2.2. In this case, the amount of  $^{18}\text{O}$  was larger than the amount of  $^{16}\text{O}$ .

The  $^{18}\text{O}$  depth profiles in the silicon oxide layers of different samples, all having less than 10 nm, are presented in the inserts of Figs. 3–6. The profiles were obtained from the fittings of the  $^{18}\text{O}$  excitation curves, in the case of the nuclear resonance (Figs. 3a, 4, 5a and 6), and from the slopes of the characteristic intervals in the curves of the total amounts of  $^{18}\text{O}$  and  $^{16}\text{O}$  [3], in the case of step-by-step chemical dissolutions associated with NRA (Figs. 3b and 5b). We shall mention here that profiles different to the ones presented in the figures were also tested when we made simulations of

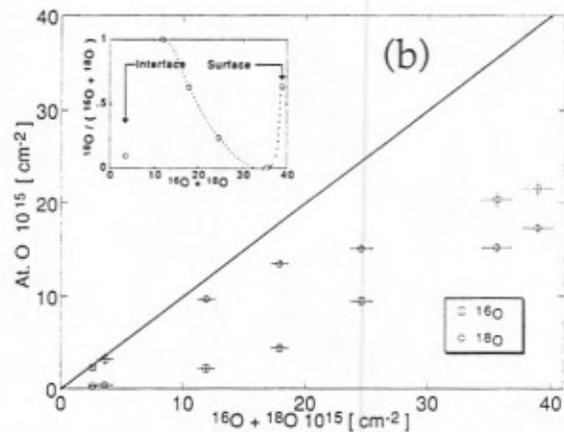
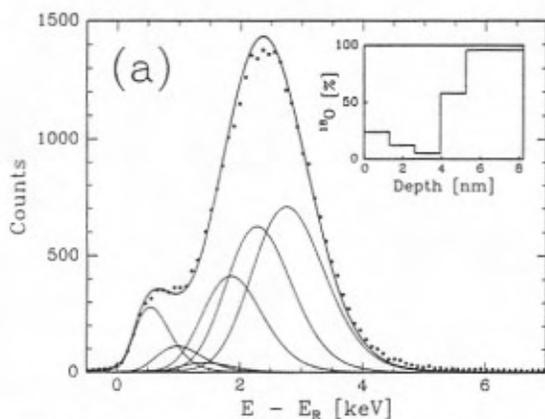


Fig. 3. (a) Excitation curve from a wafer cleaned in HF + ethanol and oxidized at  $1050^\circ\text{C}$ , under oxygen pressures of 84 mbar first in  $^{16}\text{O}_2$  for 60 s and after in  $^{18}\text{O}_2$  for 150 s. The sample was tilted of  $72^\circ$ ; (b) Results from chemical dissolution associated with NRA for the same sample as in (a). The inserts in both figures correspond to the depth profiles calculated in each case. The insert corresponds to the calculated depth profile.

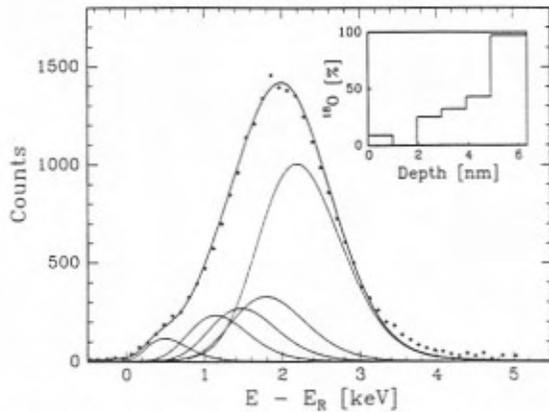


Fig. 4. Excitation curve from a wafer cleaned in HF+H<sub>2</sub>O and oxidized at 1200°C under an <sup>16</sup>O<sub>2</sub> pressure of 140 mbar for 2 s and after in <sup>18</sup>O<sub>2</sub> at 1050°C under a pressure of 84 mbar for 50 s. The sample was tilted of 72°. The insert corresponds to the calculated depth profile.

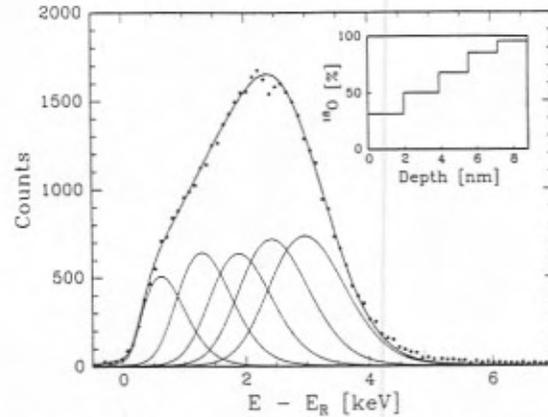


Fig. 6. (a) Excitation curve from a wafer cleaned by RTC and oxidized at 1200°C under an <sup>16</sup>O<sub>2</sub> pressure of 140 mbar for 2 s and after in <sup>18</sup>O<sub>2</sub> at 1050°C under a pressure of 84 mbar for 50 s. The sample was tilted of 72°. The insert corresponds to the calculated depth profile.

the <sup>18</sup>O excitation curves. However, these profiles were discarded either for not providing a good agreement with the experimental data, or because the resulting profile did not have any physical meaning (a 0.5 nm layer without <sup>18</sup>O between two layers of 2 nm with <sup>18</sup>O/(<sup>16</sup>O + <sup>18</sup>O) = 50%, for example). In the following we will present and discuss the results starting with the influence of the rapid thermal oxidation parameters, which are more straightforward to understand, and after relating the experimental findings to some new ideas about the influence of the wafer cleaning procedures on the structure of the oxide films at the initial stages of the growth process.

In order to understand the influence of the thermal processing parameters on the <sup>18</sup>O distribution through the silicon oxide film we observed the effect of modifying the temperature, time and oxygen pressure on sets of samples submitted to the same wafer cleaning procedure. As general features for samples chemically cleaned with (a) HF + H<sub>2</sub>O or (b) HF + ethanol we found (see Figs. 3 and 4) that a layer of pure Si<sup>18</sup>O<sub>2</sub> (concentration of <sup>18</sup>O = concentration of <sup>18</sup>O in the gas) is formed at the SiO<sub>2</sub>/Si interface either when we oxidize the sample during longer times at medium pressures (84 mbar) in <sup>16</sup>O<sub>2</sub> (60 s) and then in <sup>18</sup>O<sub>2</sub> (150 s) or when the first treatment (in <sup>16</sup>O<sub>2</sub>) is per-

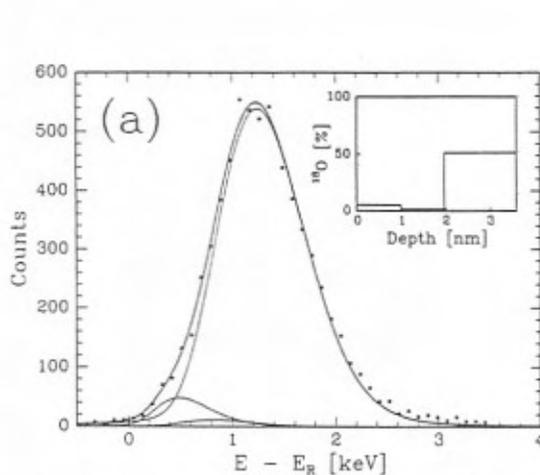
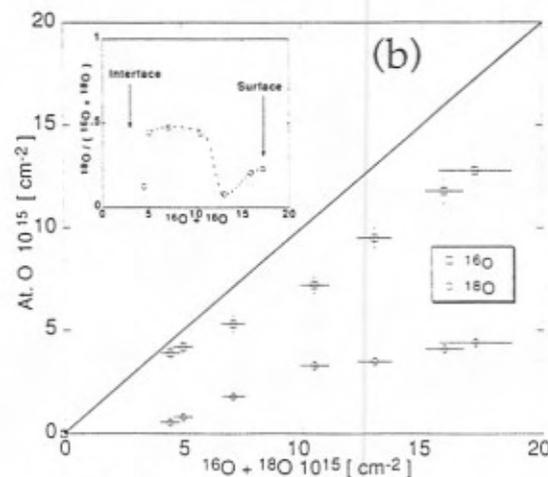


Fig. 5. (a) Excitation curve from a wafer cleaned in HF+ethanol and oxidized at 1050°C, under oxygen pressures of 84 mbar first in <sup>16</sup>O<sub>2</sub> for 10 s and after in <sup>18</sup>O<sub>2</sub> for 20 s. The sample was tilted of 72°; (b) Results from chemical dissolution associated with NRA for the same sample as in (a). The inserts in both figures correspond to the depth profiles calculated in each case.



formed at higher temperatures (1200°C). We are not considering the effect of decreasing the pressure because it has been seen already, at least for thicker films [2], that it has a smaller effect when compared to the one due to changes in the temperature. Furthermore, all  $^{18}\text{O}$  profiles from wafers chemically cleaned have the same shape (see Figs. 3 and 4), in that there is an oxide layer with about 15% of  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  at the external surface with a thickness of approximately 1 nm, deeper in the sample there is a layer formed only by  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$  and at greater depth the  $^{18}\text{O}$  concentration of the oxide increases until it reaches the  $^{18}\text{O}$  concentration in the gas at the interface. The formation of a  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  layer at the interface is supported by the Deal and Grove's model (interstitial migration of  $^{18}\text{O}$  and reaction with silicon at this interface). The presence of  $^{18}\text{O}$  at the external surface of the film is due to isotopic exchange between the  $^{16}\text{O}$  in the  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$  layer which was constituted during the first oxidation and the  $^{18}\text{O}$  of the gas ambient during the second oxidation. The presence of  $^{18}\text{O}$  in the bulk of the oxide film, on the other hand, can be attributed to two distinct factors: (i) the presence of silicon fragments that remained in the bulk of the  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$  film and that were oxidized to  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  during the treatment in  $^{18}\text{O}_2$  (model of Ganem et al. [4,7]) and (ii) the presence of mobile defects in the oxygen network in the oxide film. These oxygen network defects are responsible for the mobility of the  $^{16}\text{O}$  incorporated during the first thermal treatment. At the external surface this effect leads to the above mentioned isotopic exchange with the  $^{18}\text{O}$ . In the case of thicker films ( $> 20$  nm) it is seen that the correspondent  $^{18}\text{O}$  profile resembles an erfc function, according to a diffusion process, and that the amount of  $^{18}\text{O}$  at the external surface is a phenomenon independent of the growing rate at the  $\text{Si}^{16}\text{O}_2/\text{Si}$  interface [11,15]. In the present case, with oxide films thinner than 10 nm, we assume a constant concentration of defects along the film depth. These defects at the external surface induce also isotopic exchange, but as the oxidation time in  $^{18}\text{O}_2$  is much shorter, the thickness of this surface layer is below the resolution limit of the technique ( $\sim 2$  nm). So, the simulation of this layer was performed with a rectangle 2 nm wide and with an area corresponding to the amount of  $^{18}\text{O}$  in the layer. The effect of the defects at greater depths is to act as a smoother of the abrupt  $\text{Si}^{16}\text{O}_2/\text{Si}^{18}\text{O}_2$  interface proposed in the Deal and Grove model which allows the  $^{18}\text{O}$  to penetrate into the  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$  layer and vice versa. In Fig. 3 this explanation accounts for the increasing of the  $^{18}\text{O}$  concentration from 2.5 nm depth until reaching the concentration of  $^{18}\text{O}$  in the gas at the  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  interface. The contributions of the fragments after the first treatment (i) and of oxygen network defects (ii) can be seen to act together in the profiles of Figs. 4 and 6.

When the temperature is decreased from that of the first treatment (in  $^{16}\text{O}_2$ ), to the one in  $^{18}\text{O}_2$  the time needed to form the  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  layer at the interface is smaller than the one needed to form it performing the thermal treatments at the lower temperature. Indeed, it was observed that the films grown first at 1200°C in  $^{16}\text{O}_2$  ( $^{16}\text{O}$  amount =  $x$ ) and afterwards at 1050°C in  $^{18}\text{O}_2$  ( $^{18}\text{O}$  amount =  $y$ ) incorporate a greater amount of  $^{18}\text{O}$  than films grown to have the same amount of  $^{16}\text{O}$  (=  $x$ ) at 1050°C and then oxidized in  $^{18}\text{O}_2$  ( $^{18}\text{O}$  amount =  $z$ ) at 1050°C, maintaining the same time for the second oxidation. Moreover, the total amount of oxygen ( $^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$ ) is also greater in the samples for which the temperature of the first oxidation is higher. What we want to remark here is that the characteristics of the  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$  film formed first does influence the growth rate during the second oxidation. In the present case, we believe that the oxide formed at 1200°C grows in a particular way so that silicon fragments remain unoxidized inside this layer and when we make the oxidation in  $^{18}\text{O}_2$  at a lower temperature the increase of the oxidation rate is due both to the oxidation of these fragments as well as the oxidation of silicon at the interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  [7].

The effect of short processing times was clarified by the  $^{18}\text{O}$  profile in the sample cleaned with HF + ethanol (cleaning procedure (2)) and submitted to the oxidation sequence (b) of section 2.2 (see Fig. 5a). To corroborate this profile we show in Fig. 5b the results obtained with the step-by-step dissolution of the oxide film and its analysis by NRA. In contrast to longer oxidation times, this profile does not display a region of  $\text{SiO}_2$  with a  $^{18}\text{O}$  concentration equal to the one in the gas. This fact can be attributed to (i) the existence of a very thin  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  layer whose thickness is under the resolution limit of the analytical technique or (ii) the non-existence of such a layer rich in  $^{18}\text{O}$ . Under the first hypothesis the sample can be compared to the one in Fig. 3, prepared with the same cleaning procedure, temperature and pressure processing parameters, but oxidized by RTO during longer times. After the first oxidation (10 s) Si fragments will still exist in the bulk of the oxide but during the subsequent oxidation in  $^{18}\text{O}_2$  (20 s) they will be oxidized to  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  while the oxide will grow at the interface with the formation of a very thin pure  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  layer. Under the second hypothesis, we assume that the  $^{18}\text{O}$  profile is correct up to the  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  interface, i.e., there is not a pure  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  layer at the interface. This can be explained by considering that at the very beginning of the oxidation silicon atoms will be injected from the silicon substrate into the oxide layer [8]. If the injected silicon interstitial atoms are in excess of the  $\text{O}_2$  molecules they will on one hand react to form  $\text{SiO}_2$  and on the other hand coalesce to form the silicon fragments. In this case, the diffusing  $\text{O}_2$  molecules will react with the silicon atoms

(mobile or fragments) and will be consumed before reaching the Si/SiO<sub>2</sub> interface. Let us remark that the presence of a reactive layer (opaque to the O<sub>2</sub> molecule) near to the interface with a composition SiO<sub>x</sub> ( $x < 2$ ) was already suggested by Stoneham et al. [16].

Regarding the samples cleaned by RTC we verified that the thermal processing parameters are not the only ones to play a role in the oxidation process. Apparently the cleaning of the wafer in vacuum at high temperature induces the formation of a greater amount of Si fragments in the Si<sup>16</sup>O<sub>2</sub> film during the first oxidation, when compared to samples chemically cleaned. As a consequence, in the sample whose excitation curve is shown in Fig. 6 we have two cooperating factors: the substrate cleaning and the high temperature of the oxidation working together to increase the amount of Si fragments in the Si<sup>16</sup>O<sub>2</sub> layer. Because of that, an increasing of the oxidation rate during the <sup>18</sup>O<sub>2</sub> oxidation is observed, which leads to a layer with a higher amount of <sup>18</sup>O in the bulk of the film.

We found that the amount of oxygen incorporated during the first seconds of the oxide growth in samples that were submitted to different wafer cleaning procedures but with the same thermal treatment was comparable. Nevertheless, the effect of these cleaning procedures turns out to be determinant to the amount of oxygen incorporated after this first very short oxidation stage: the RTC cleaned samples always presented a higher content of <sup>18</sup>O (the second oxidation was in <sup>18</sup>O<sub>2</sub>) when compared to the ones chemically cleaned, while we could see no representative difference in this amount between the samples submitted to the two different chemical cleanings. This effect was seen to be dependent also on the temperature during the first seconds of the first oxidation: the higher this temperature then the higher will be the <sup>18</sup>O content of the film, as was already stated above. In an earlier article Irene [17] has already observed that the different kinetic curves from various cleaning procedures were similar at short processing times but they diverged as the processing time increased.

#### 4. Conclusions and perspectives

In this article the presence of Si fragments in the bulk of very thin (< 15 nm) thermal oxide films is once more reported and, moreover, it was possible to propose a mechanism for the formation of these fragments during the very initial stages of thermal growth, which is supported by experimental results. Concerning the wafer cleaning procedures, it was observed that the RTC leads to the formation of a greater amount of Si fragments in the Si<sup>16</sup>O<sub>2</sub> layer during the first oxidation, which corresponds to a greater amount of <sup>18</sup>O in

the oxide after the oxidation in <sup>18</sup>O<sub>2</sub>, when compared to the chemical cleaning procedures. It was seen that higher temperatures (1200°C) were more efficient in producing these fragments than oxidations at 1050°C. The role of the oxidation time is both to allow the complete or incomplete oxidation of the fragments, that are formed during the first stages of oxide growth, and also the oxidation of the SiO<sub>2</sub>/Si interface.

In an attempt to further clarify the intricate phenomena occurring during the first stages of dry oxidation we are going to determine the composition ratio of oxide films (O/Si) by channeling and grazing angle detection just after the first oxidation, in order to see if we can detect greater amounts of Si (O/Si < 2) due to the presence of silicon fragments. Other studies in hand are the effects of the gas pressure on the oxide growth mechanism and of a third oxidation (in <sup>16</sup>O<sub>2</sub>) to see what happens to the <sup>18</sup>O profile. Will it change, due to the migration of the oxygen defects, or will it remain as it is, indicating that all Si<sup>18</sup>O<sub>2</sub> come from the oxidation of immobile Si fragments?

#### Acknowledgments

This article is dedicated to Georges Amsel on his sixtieth anniversary. The authors wish to express a particular warm gratitude to Georges for the development of the resonance at 151 keV as a powerful tool for near surface depth profiling, which made possible the present work.

#### References

- [1] B.E. Deal and A.S. Grove, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 3770.
- [2] S. Rigo, in: *Instabilities in Silicon Devices*, eds. G. Barbottin and A. Vapaille vol. 1, (Elsevier, Amsterdam, 1986, p.5; S. Rigo, in: *The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interface*, eds. C.R. Helms and B.E. Deal (Plenum, New York, 1988) p. 75.
- [3] F. Rochet, B. Agius, and S. Rigo, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 914.
- [4] J.-J. Ganem, G. Battistig, S. Rigo and I. Trimaille, *Appl. Surf. Sci.* 65/66 (1993) 647.
- [5] J.M. Gibson and M.Y. Lanzerotti, *Lett. Nature* 340 (1989) 128.
- [6] F. Rochet, S. Rigo, M. Froment, C. d'Anterrosches, C. Maillot, H. Roulet and G. Dufour, *Adv. Phys.* 35 (1986) 237.
- [7] J.-J. Ganem, S. Rigo and I. Trimaille, to be published at the *J. Microelectr. Eng.* (1994). ●●● update? ●●●
- [8] B.E. Deal, in: *The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interface*, eds. C.R. Helms and B.E. Deal (Plenum, New York, 1988) p. 5.

- [9] J.-J. Ganem, S. Rigo, I. Trimaille and G.-N. Lu, Nucl. Instr. and Meth. B 64 (1992) 784.
- [10] G. Battistig, G. Amsel, E. d'Artemare and I. Vickridge, Nucl. Instr. and Meth. B 61 (1991) 369 and B 66 (1992) 1.
- [11] G. Battistig, G. Amsel, I. Trimaille, J.-J. Ganem, S. Rigo, F.C. Stedile, I.J.R. Baumvol, W.H. Schulte and H.W. Becker, these Proceedings (IBA-11, Balatonfüred, Hungary, 1993), Nucl. Instr. and Meth. B (1994) 3564.
- [12] I. Vickridge and G. Amsel, Nucl. Instr. and Meth. B 45 (1990) 6.
- [13] L.C. Feldman, P.J. Silverman, J.S. Williams, T.E. Jackman and I. Stensgaard, Phys. Rev. Lett. 41 (1978) 1396.
- [14] N.W. Cheung, L.C. Feldman, P.J. Silverman, and I. Stensgaard, Appl. Phys. Lett. 35 (1979) 859.
- [15] I. Trimaille, S.I. Raider, J.-J. Ganem, S. Rigo and N.A. Penebre, in: The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interface, vol.2, eds. C.R. Helms and B.E. Deal (Plenum, New York, 1993) p. 7.
- [16] A.M. Stoneham, C.R.M. Grovenor, and A. Cerezo, Phil. Mag. B 55 (1987) 201.
- [17] E.A. Irene, in: The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interface, eds. C.R. Helms and B.E. Deal (Plenum, New York, 1988) p. 61.

## Characterization of Titanium-Aluminum Nitride Thin Films by Ion Beam Techniques and X-Ray Diffraction \*

F.C.Stedile, F.L.Freire Jr.<sup>1</sup>, W.H.Schreiner<sup>2</sup>, I.J.R.Baumvol<sup>2</sup>

Instituto de Química - <sup>2</sup>Instituto de Física  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
91540-000 - Porto Alegre - RS - BRASIL

<sup>1</sup> Departamento de Física  
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro  
22452 - Rio de Janeiro - RJ - BRASIL

### Abstract

The use of ternary nitride thin films has found widespread interest in recent years as a coating that offers superior performance either as an anti diffusion barrier in semiconductor technology or as a protection against corrosion and wear in fine metallurgy applications. This performance, however has been seen to depend very strongly on the film structure and composition.

The aim of this work was to establish well-defined correlations between the deposition parameters and characteristics of the films in order to provide a way to deposit films with predetermined usable features. In the present case the titanium-aluminum nitride thin films were deposited by reactive sputtering using both the dc and the rf power sources. In fact, by varying the deposition conditions, films with different thicknesses, stoichiometries and crystalline structures were obtained. The analytical techniques used to perform such characterization were Rutherford backscattering spectrometry, nuclear reaction analysis ( $^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$  and  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  resonant reactions) and X-ray diffraction. Ternary crystalline phases not detected previously at room temperature were observed here by X-ray diffraction.

---

\*supported in part by CNPq, Brasil.

## 1 Introduction

In the last decade new materials based on titanium nitride found increasing applications in different fields as semiconductors<sup>1</sup> and fine metallurgy. The coating of steel tools with titanium-aluminum nitride films has been showing superior behavior with respect to TiN and other related materials in terms of adhesion to the substrate and in increasing the coating hardness and wear resistance<sup>2,3</sup>. The corrosion resistance of this double nitride is also greatly increased in comparison to TiN<sup>4</sup>. A possible explanation to these facts is that the introduction of aluminum induces the formation of stable aluminum oxide layers on the top of the (Ti,Al)N coatings when exposed at elevated temperatures<sup>5</sup>. Apart of these preliminary good results, it was seen that all these coating properties depend strongly on the material stoichiometry, crystalline structure and coating thickness. However, the study of the last parameters did not receive the same attention as the above mentioned physico-chemical and mechanical tests until now.

In this work we studied titanium-aluminum nitride films deposited by dc and rf reactive co-sputtering under different conditions with various thicknesses, compositions and structures. After the analysis with ion beams ( Rutherford backscattering spectroscopy and nuclear reactions ) and X-ray diffraction we found correlations between the deposition parameters and characteristics of the films and we could identify crystalline phases that were not observed previously in thin films at room temperature.

## 2 Experimental Details

The titanium-aluminum nitride thin films were deposited by reactive sputtering in a BAS-450 Balzers equipment using both the rf and the dc power supplies. We coupled a pure aluminum target ( $7 \times 17 \text{cm}^2$ , 99.999%) to the rf power supply, while a pure titanium target ( $7 \times 17 \text{cm}^2$ , 99.999%) was dc biased. More details on the equipment characteristics can be obtained in ref. 6 . The atmosphere inside the chamber consisted in mixtures of Ar and  $\text{N}_2$  in different proportions (see Table I). The film depositions were accomplished by switching on both power supplies and making the substrate holder to rotate with a frequency of 15 rpm in front of the targets (see Fig.1). The substrates we used were either Si(111) wafers, Si(100) wafers or  $25 \mu\text{m}$  thick

polyimide films  $(C_{23}H_{10}O_5N_2)_n$ .

Before deposition, the Si wafers were chemically cleaned and submitted to rf-sputter etching in Ar ( $P_{Ar}=3\times 10^{-1}$ Pa, Power= 400 W) for 5 minutes. Also before deposition the Al and Ti targets were submitted to a sputter cleaning in Ar ( $P_{Ar}=3\times 10^{-1}$ Pa, rf Power = 300 W, dc Power = 220 W) during 60 minutes to remove the oxides from their external surfaces. The deposition of titanium-aluminum nitride onto the substrates, following the conditions displayed in Table I, started after 5 minutes of deposition on the shutter (Fig.1). This procedure aimed to have nitride deposition onto the substrates just after the attainment of a stationary condition by the partial pressures of gases and target compositions, leading to films with homogeneous depth concentrations.

The titanium-aluminum nitride films deposited onto silicon were analyzed by Rutherford backscattering spectrometry (RBS) with 2 MeV  $\alpha$ -particles, by the resonant nuclear reactions  $^{14}N(p,\gamma)^{15}O$  and  $^{27}Al(p,\gamma)^{28}Si$  and by X-ray diffraction analysis, while the films deposited onto polyimide were analyzed by RBS with  $\alpha$ -particles of a lower energy, namely 760 keV. The data about the nuclear reactions are summarized in Table II. From the  $\gamma$ -ray yields and the Ti signal in the RBS spectra we obtained the stoichiometric ratios Al/Ti and  $N/(Al+Ti)$ , using convenient standards<sup>6</sup>. The experimental spectra obtained by RBS were simulated using the RUMP code<sup>7</sup>. The stoichiometric ratios thus obtained were compared to the ones extracted from the nuclear reaction analysis (NRA). The thicknesses of the films according to the RBS simulations were compared to the ones obtained via profilometer measurements. All data agreed within an error of 5%. The X-ray diffractograms were obtained using a Kristalloflex 810 Siemens equipment. The samples were rotated around an axis perpendicular to the wafers surface during the analysis to prevent texture effects. The incident radiation used was the Cu- $K_\alpha$  (1.542 Å). The peaks corresponding to the different reflection planes were identified using the ASTM data cards and recent publications.

## 3 Results and Discussion

### 3.1 RBS and NRA

In Fig.2a are shown the experimental data and the fitting curve of the 2 MeV RBS spectrum of sample 16, an example of a thick titanium-aluminum nitride film. The fitting parameters we used were based on a stoichiometry  $\text{TiAl}_{0.3}\text{N}_{1.2}$  and a thickness greater than 3,000 nm, meaning that the peak widths in the RBS spectrum are greater than the total interval of energy measured with the present experimental setup. In Figs.2b and 2c are displayed the spectra of samples 13 and 15. These medium thickness films, deposited onto Si wafers, were fitted with parameters corresponding to stoichiometries  $\text{TiAl}_{0.4}\text{N}_{1.3}$  and  $\text{TiAl}_3\text{N}_3$  and thicknesses 625 and 677 nm, respectively. We can observe that as we increase the Al target rf power, maintaining the Ti target dc power constant, the height of the Al signal increases while the height of the Ti one decreases, indicating films with greater Al/Ti ratios. This behavior is due to the fact that as we increase the Al target power we increase the Al target sputtering rate and as a consequence the aluminum deposition rate. The arrows in the figures point to the outermost edges for the signals of each labeled species. The thin peak nearby the Si arrow corresponds to the superposition of the Al signal at the back of the (Ti,Al)N film with the Si signal near the (Ti,Al)N/Si interface. We would like to strength the good agreement obtained between the experimental and simulation curves. The same behavior relating peak heights to rf power can be seen in Fig.3, where we show the 760 keV RBS spectra of the set of samples 1–6 deposited onto polyimide under constant partial pressures and Ti target dc power (see Table I).

One of the nuclear reactions we used was the  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ , from which we extracted the Al content of the samples. Using the Ti concentrations measured by RBS we could determine the Al/Ti ratios. The  $^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$  reaction lead to the determination of the N content and from it the N/(Al+Ti) ratios. These ratios agreed well (error <5%) with the ones obtained only from the simulations of the RBS spectra. The spectra of the  $\gamma$ -rays from the Al and N reactions are shown in Fig.4a and 4b, respectively. The threshold energies for the reactions,  $\gamma$ -ray energies and energy resolution of the resonant peaks in the cross section curves are displayed in Table II. The integrated areas under the peaks were the raw data from which we obtained the above mentioned

ratios. For more details on data treatment see ref. 6 . The concentration depth profiles of the samples obtained via these nuclear reactions indicated that the nitrides had a rather homogeneous aluminum and nitrogen depth distributions (data dispersion <10%) throughout the whole films.

From the deposition time and the thickness of the films we calculated the deposition rate (D.R.) for each sample. As a general trend we observed that the D.R. increased as the incident powers were increased. The understanding of this fact comes from the increase in the sputtering rate followed by an increase in the deposition rate that occur when the target power is raised.

Comparing the D.R.  $\times$  aluminum target rf power curves for two different sets of films: 1-6, deposited under a nitrogen partial pressure of  $P_{N_2} = 2 \times 10^{-2}$  Pa, and films 7-12, deposited under a  $P_{N_2} = 4 \times 10^{-2}$  Pa (Fig.5), we notice that the rate of increase is different for the two curves. The greater the nitrogen partial pressure, the smaller is this rate of increase. This result is attributed to a greater amount of nitrogen at the target surface, when the nitrogen partial pressure is increased inside the deposition chamber. The nitrogen at the target surface modifies the sputtering rate at a given power, lowering the deposition rate. For more details on this target reaction see refs. 6 and 8 .

Turning now to the dependence of the stoichiometric ratios on the target incident power for various sets of films, we corroborate, with the curves of Fig.6a, the behavior already outlined from Figs. 2 and 3, namely, that the Al/Ti ratio increases as the aluminum target rf power is increased. We can say in addition that at low incident rf powers the Al/Ti ratio is nearly constant, no matter what is the titanium target dc power used during the deposition of the films. At greater aluminum rf powers, however, the distance between the two curves is enlarged, the curve corresponding to films 16-18 remaining at lower Al/Ti ratios than the one corresponding to samples 13-15. This fact occurs due to the greater amount of Ti atoms sputtered from the Ti target and deposited onto the substrates when the dc power is increased from 220 to 280 W.

The effect of increasing the nitrogen partial pressure inside the deposition chamber can be observed in Fig.6b, where we have the data from samples 1-6 and 7-12. We can again see that in both cases the Al/Ti ratio increases with the rise of the rf power, but the rate of increase is smaller the greater the nitrogen partial pressure during the deposition process. At low rf powers the Al/Ti ratios are the same for both nitrogen partial pressures, indicating that

the target compositions in the two cases are similar. However, in increasing the Al target power the stoichiometry of the nitride on the target surface is modified. The influence of the Al-N compounds on the films stoichiometry becomes more important making evident the known fact that the aluminum nitride, that is preferentially formed at higher nitrogen partial pressures, has a smaller sputtering rate and consequently smaller deposition rate than the ones formed at lower nitrogen partial pressures.

In an attempt to further elucidate this point we have in Fig.6c the graph of the  $N/(Al+Ti)$  ratio versus the aluminum target rf power. In both curves the  $N/(Al+Ti)$  ratio increases as the rf power is increased, but in this case the curve with smaller  $N/(Al+Ti)$  ratio corresponds to samples deposited under a smaller nitrogen partial pressure. Concerning the differences between the two curves it is reasonable to predict a greater amount of nitrogen in films deposited under higher nitrogen partial pressures. On the other hand, the increasing behavior of the curves can be related to the formation of compounds more eager to incorporate nitrogen in the film as the Al target power is increased. Another feature is the continuously increasing aspect of the curve that corresponds to samples deposited under  $2 \times 10^{-2}$  Pa of nitrogen and the saturating behavior of the one corresponding to a nitrogen partial pressure of  $4 \times 10^{-2}$  Pa, probably related to the not attainment, in the first case, and the attainment, in the second one, of a constant composition by the films. We must remark that these film compositions are very difficult to be predicted at first, without any experimentation, due to the great amount of variables such as the different sputtering rates of the compounds and the different possible chemical reactions that are involved.

### 3.2 X-ray diffraction

In Fig.7 we show the X-ray diffractograms of samples 16-18. Besides of the very intense diffraction peaks from the Si substrate we can observe some peaks corresponding to reflection planes from the solid solution (Ti,Al)N, in which the Al atoms substitute the Ti ones in the TiN face centered cubic lattice<sup>3,5,9</sup>, the ternary phase  $Ti_3Al_2N_2$ , referred by Schuster and Bauer<sup>10</sup> and the inter metallic compounds:  $Ti_3Al$  and  $Ti_9Al_{23}$ .

The (Ti,Al)N peaks at  $2\theta \sim 37^\circ$  [(111) plane] and  $\sim 79^\circ$  [(222) planes], reveal a preferential orientation in the growing films. These peaks are shifted to higher  $2\theta$  angles as we increase the aluminum target power. This result

can be understood if we remember that as we increase the aluminum target power we also increase the amount of aluminum atoms sputtered from the target. If these atoms are incorporated into the (Ti,Al)N solid solution in sites substituting the Ti atoms, the interplanar distances and then the lattice parameters will tend to decrease since the Al atom radius is smaller than the Ti one. In the diffractogram this effect appears exactly as a shift of the peaks to higher  $2\theta$  angles. The (Ti,Al)N solid solution was the sole observed structure of the Ti-Al-N system in the films deposited by various other authors using different methods, like sputter ion plating<sup>3</sup>, dc reactive sputtering<sup>5,11</sup>, rf reactive co-sputtering<sup>9</sup> and triode ion plating<sup>12</sup>. In our films, however, we notice the presence of some less intense peaks of the  $Ti_3Al_2N_2$  compound. Our films were deposited at room temperature, which means that the substrate temperature was always smaller than 50°C. On the other hand, Schuster and Bauer<sup>10</sup> only noticed the presence of this trigonal (space group P31c) phase in bulky alloys in thermodynamic equilibrium at 1573 K, and remarked that the phase was not observed in specimens annealed at 1473 K and had already decomposed at temperatures slightly above 1573 K. In these case we can again corroborate the knowledge that in thin films the thermodynamic equilibrium is not attained, inducing the onset of phases that are not observed in bulky materials submitted to the same treatment.

Concerning the inter metallic and metallic phases in samples 16,17,18, we noticed that as we increased the aluminum target power the compound  $Ti_3Al$ , which is a Ti rich phase, was formed in the first film (Fig.7a) but disappeared in the other two films, being substituted by  $Ti_9Al_{23}$ , an aluminum rich phase. This result can be easily understood considering again the increase on the concentration of aluminum atoms in the films as we rise the aluminum target power. The inter metallic phase  $Ti_3Al$  was previously observed by Mabuchi *et al.*<sup>13</sup> in the bulky samples.

These three films 16-18 had thicknesses around 2,000 nm. In diminishing the thickness (samples 13,14,15, which had  $th \sim 1,000$  nm, and 7,8,9,10,11,12, which had  $th \sim 50$  nm) we observed a greater number of phases, namely  $Ti_3AlN$  (Fig.8a, from sample 13),  $Ti_2AlN$  (Fig.8b, from sample 14, and Fig.8c, from sample 7) and  $Al_3Ti$  (Fig.8a and 8c). The peaks from these compounds appeared with a very low intensity when compared to the Si signals from the substrate probably due to the reduced film thickness, *i. e.*, the reduced amount of such materials in the films.

$Ti_3AlN$  and  $Ti_2AlN$  were referred by Schuster and Bauer to occur both

at 1273 and 1573 K in bulky samples.  $\text{Ti}_3\text{AlN}$  has a cubic structure<sup>10</sup>, while  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  belongs to the group of H-phases<sup>5</sup>, and is the most well known phase of the Ti-Al-N ternary system<sup>14</sup>. However, none of them were reported to occur in thin films at low temperatures, from our knowledge.

## 4 Summary and Conclusions

The present work consisted on the study of titanium-nitride thin films deposited by reactive co-sputtering and analyzed by means of ion beam methods and X-ray diffraction. It has been demonstrated that the films have the deposition rates, compositions and structures strongly determined by the parameters that characterize this deposition process, namely the partial pressures of the base and reactive gases, the sputtering target powers, and the deposition time.

The deposition rate increases with the rise of the rf power applied to the aluminum target, but the slope of the increasing of the deposition rate decreases with the rise of the nitrogen partial pressure in the chamber. This result is consistent with our previous studies on the reactive sputtering deposition of aluminum nitride films<sup>6</sup> where a very strong dependence of the sputtering rate on the nitrogen concentration in the plasma was observed in this pressure region. This fact was due to the enhanced nitriding of the aluminum target as the nitrogen partial pressure grew up, inhibiting the sputtering of the target. The increasing of the Al/Ti ratio with the rise of the aluminum target rf power can be explained in the same way, being this increasing rate smaller for higher nitrogen partial pressures. In addition, the rate of increasing of the Al/Ti ratio was seen to depend on the titanium cathode dc power, being smaller for higher dc power in the titanium cathode target, which can be understood if one remembers that the deposition rate of titanium nitride increases with the dc power in this ranges of nitrogen partial pressures and of target dc powers.

The  $\text{N}/(\text{Al}+\text{Ti})$  ratio increases with the rise of the rf power in the aluminum target and the rate of increasing is also smaller at higher nitrogen partial pressures. However, this fact cannot be explained only in terms of deposition rates of aluminum nitride and titanium nitride because the incorporation of nitrogen in the titanium-aluminum nitride films depends on the kind of compound being formed as well as on the relative concentration of

the different compounds. This means that an explanation of the N/(Al+Ti) ratio behavior is a far more difficult task as it involves the understanding of the mechanisms and kinetics of phase formation in the growing film. The phases of the ternary Ti-Al-N system that are formed under different deposition conditions can be extremely different. Previous authors have identified only the (Ti,Al)N solid solution in films deposited by other methods. Here, however, the co-sputtering deposition with two separate targets leads to films that presented several other phases like the  $Ti_3Al_2N_2$ ,  $Ti_3AlN$  and  $Ti_2AlN$ . The first two phases were only observed before at very high temperatures in bulky samples. This is not an unexpected result as the growing of compound thin films is a process that develops out of the thermodynamical equilibrium. In particular, the phases that were observed depended on the film thickness, which may be an indication that the composition of the films close to the substrate-film interface is different of the composition in the volume of the film.

Some inter metallic compounds as  $Ti_3Al$ ,  $Ti_9Al_{23}$  and  $Al_3Ti$  were also observed in the films here analyzed. We may attribute their appearance to the relatively low nitrogen partial pressures range that was used here to deposit the aluminum nitride films.

In conclusion, we can say that we have established some preliminary correlations between the structure and composition of titanium-aluminum nitride thin films deposited by reactive co-sputtering and the deposition parameters. More conclusive correlations demand a far more systematic study of phase formation as a function of the deposition parameters, as well as an understanding of the mechanisms of phase formation that drive the incorporation of nitrogen in the films.

## 5 References

- <sup>1</sup> M. Wittmer and H. Melchior, *Thin Solid Films*, **93**, 397 (1982) .
- <sup>2</sup> K.T. Hyum, H.H. Joo and B.H. Hahn , *Surf. Coatings Technol.*, **39/40** , 409 (1989) .
- <sup>3</sup> W.-D. Münz , *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4** , 2717 (1986) .
- <sup>4</sup> J. Aromaa, H. Ronkainen, A. Mahiout and S.-P. Hannula , *Surf. Coatings Technol.*, **49** , 353 (1991) .

- <sup>5</sup> O. Knotek and T. Leyendecker, *J. Solid State Chem.*, **70**, 318 (1987) .
- <sup>6</sup> F.C. Stedile, I.J.R. Baumvol, W.H. Schreiner and F.L. Freire Jr. , *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**, 3272 (1992) .
- <sup>7</sup> L.R. Doolittle , *Nucl. Instrum. Methods B*, **9**, 344 (1985) .
- <sup>8</sup> R. McMahon, J. Affinito and R.R. Parsons , *J. Vac. Sci. Technol. A*, **20**, 376 (1982) .
- <sup>9</sup> S. Inamura, K. Nobugai and F. Kanamaru, *J. Solid State Chem.*, **68**, 124 (1987) .
- <sup>10</sup> J.C. Schuster and J. Bauer, *J. Solid State Chem.*, **53**, 260 (1984) .
- <sup>11</sup> H.A. Jehn, S. Hofmann, V.-E. Rückborn and W.-D. Münz, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**, 2701 (1986) .
- <sup>12</sup> I. Penttinen, J.M. Molarius, A.S. Korhonen and R. Lappalainen , *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**, 2158 (1988) .
- <sup>13</sup> H. Mabuchi, H. Tsuda, Y. Nakayama and E. Sakedai , *J. Mater. Res.*, **7**, 894 (1992) .
- <sup>14</sup> W. Jeitschko, H. Nowotny and F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.*, **94**, 1200 (1963) .

**Table I**  
Deposition parameters of the titanium-aluminum  
nitride films

Sample #	$P_{Ar}$ [ $\times 10^{-1}$ Pa]	$P_{N_2}$ [ $\times 10^{-2}$ Pa]	dc power of Ti target [W]	rf power of Al target [W]	deposition time [min]
1	3	2	220	50	29
2	3	2	220	100	20
3	3	2	220	150	20
4	3	2	220	200	18
5	3	2	220	250	14
6	3	2	220	300	12
7	3	4	220	100	30
8	3	4	220	150	30
9	3	4	220	200	23
10	3	4	220	250	23
11	3	4	220	300	18
12	3	4	220	350	18
13	3	2	220	100	450
14	3	2	220	200	360
15	3	2	220	300	175
16	3	2	280	150	320
17	3	2	280	230	300
18	3	2	280	300	280

**Table II**Data about the (p, $\gamma$ ) nuclear reactions

Nuclear Reaction	Proton threshold	$\gamma$ -ray energies	Resonant peak
	energy [keV]	[MeV]	energy resolution [keV]
$^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$	326	7.6	<1
		7.2	
		6.2	
$^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$	278	6.82	1.6
		6.14	
		1.47	

## 6 Figure Captions

**Fig. 1** Upside view of the deposition chamber. The rf power supply can be connected either to the sputter etching window or to one target, Al in the present case. The dc power supply can be connected to another target, Ti in the present case. The substrates are clamped to the sample holder, which is allowed to turn around an axis perpendicular to this page. The movable shutter can be put in front of the targets and opened to the sputter etching window, during sputter cleaning, or opened to the targets, during the sputter co-deposition (as shown).

**Fig. 2** 2 MeV incident  $\alpha$ -particles RBS spectra of titanium-aluminum nitride films deposited onto Si wafers obtained from samples deposited under  $P_{Ar}=3\times 10^{-1}$  Pa,  $P_{N_2}=2\times 10^{-2}$  Pa and : (a) dc power = 280 W, rf power = 150 W, deposition time = 320 min; (b) dc power = 220 W, rf power = 100 W, deposition time = 450 min; (c) dc power = 220 W, rf power = 300 W, deposition time = 175 min. The incident and detection angles were  $0^\circ$  and  $165^\circ$  to the substrate normal, respectively.

**Fig. 3** RBS spectra obtained with 760 keV incident  $\alpha$ -particles backscattered from titanium-aluminum nitride thin films deposited on polyimide at six different dc powers, namely 50, 100, 150, 200, 250 and 300 W. All films were deposited under  $P_{Ar}=3\times 10^{-1}$  Pa,  $P_{N_2}=2\times 10^{-2}$  Pa and dc power = 220 W, having thicknesses around 40 nm. The incident and detection angles were  $0^\circ$  and  $165^\circ$  to the substrate normal, respectively. The arrows indicate the signals coming from titanium, aluminium and nitrogen.

**Fig. 4** Energy windows in the  $\gamma$ -rays spectra resulting from the incidence of (a) 278 keV protons on silicon nitride and (b) 326 keV protons on aluminum nitride standard thin films.

**Fig. 5** Dependence of the deposition rate of the films on the aluminum target rf power for samples deposited under ( $\Delta$ )  $P_{N_2}=2\times 10^{-2}$  Pa and ( $\bullet$ )  $P_{N_2}=4\times 10^{-2}$  Pa, but under the same titanium target dc power and Ar partial pressure (220 W ;  $P_{Ar}=3\times 10^{-1}$  Pa ). The dashed lines are not fittings; they are drawn just to guide the eyes through the experimental points.

**Fig. 6** Dependence of the stoichiometric ratios of the films on the aluminum target rf power for samples deposited: (a) under different titanium target dc powers ( $\circ$ ) 220 and ( $\blacksquare$ ) 280 W, but at the same partial pressures (  $P_{Ar}=3\times 10^{-1}$  Pa ;  $P_{N_2}=2\times 10^{-2}$  Pa ); (b) under different nitrogen partial

pressures ( $\Delta$ )  $2 \times 10^{-2}$  Pa and ( $\bullet$ )  $4 \times 10^{-2}$  Pa but at the same  $P_{Ar}$  and titanium target dc power ( $3 \times 10^{-1}$  Pa ; 220 W); (c) Dependence of the N/(Ti+Al) ratio on the aluminum target rf power for the same samples referred in (b). The dashed lines are not fittings; they are drawn just to guide the eyes through the experimental points.

**Fig. 7** X-ray diffractograms of titanium-aluminum nitride films deposited onto Si (111) wafers under the following deposition conditions:  $P_{Ar} = 3 \times 10^{-1}$  Pa,  $P_{N_2} = 2 \times 10^{-2}$  Pa, titanium target dc power = 280 W, aluminum target rf power of (a) 150 W, with a thickness greater than 3,000 nm ; (b) 230 W, with a thickness of 1,850 nm ; (c) 300 W, with a thickness of 2,300 nm. The crystalline phases present in these films were:  $\circ = (\text{Ti,Al})\text{N}$  solid solution;  $\bullet = \text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$ ;  $\Delta = \text{Ti}_3\text{Al}$ ;  $\nabla = \text{Ti}_9\text{Al}_{23}$ . The peaks are indicated by the symbol of the phase and reflection plane to which they refer.

**Fig. 8** X-ray diffractograms of titanium-aluminum nitride films deposited onto Si(100) or Si(111) wafers under the following deposition conditions:  $P_{Ar} = 3 \times 10^{-1}$  Pa, titanium target dc power = 220 W (a)  $P_{N_2} = 2 \times 10^{-2}$  Pa and aluminum target rf power of 100 W, with a thickness of 625 nm ; (b)  $P_{N_2} = 2 \times 10^{-2}$  Pa and aluminum target rf power of 200 W, with a thickness of 1,170 nm ; (c)  $P_{N_2} = 4 \times 10^{-2}$  Pa and aluminum target rf power of 100 W, with a thickness of 51 nm. The crystalline phases present in these films were:  $\circ = (\text{Ti,Al})\text{N}$  solid solution;  $\bullet = \text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$ ;  $\blacksquare = \text{Ti}_3\text{AlN}$ ;  $\blacktriangledown = \text{Ti}_2\text{AlN}$ ;  $\Delta = \text{Ti}_3\text{Al}$ ;  $\square = \text{Al}_3\text{Ti}$ . The peaks are indicated by the symbol of the phase and reflection plane to which they refer.

Figura 1

UPSIDE VIEW

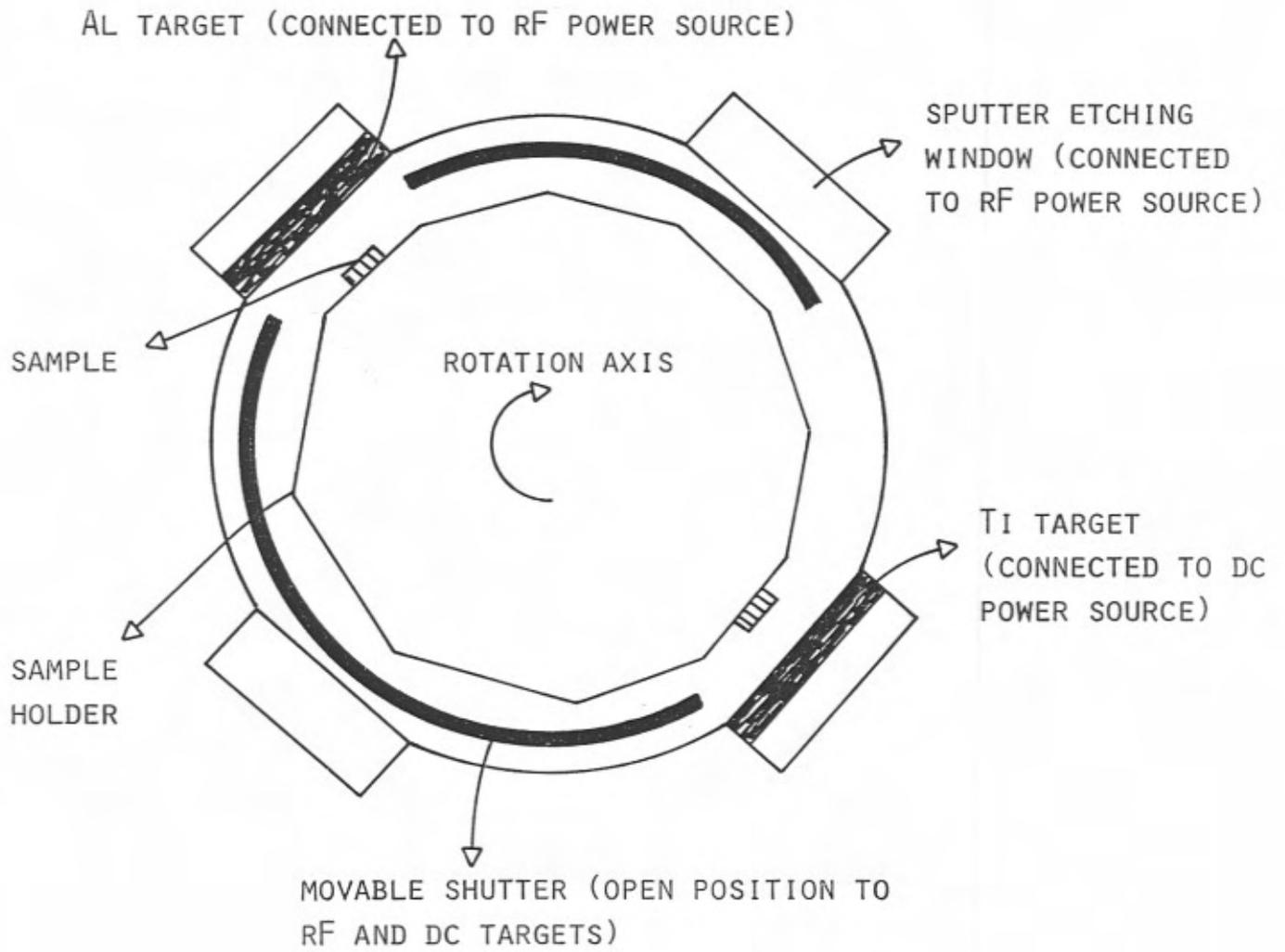


Figura 2

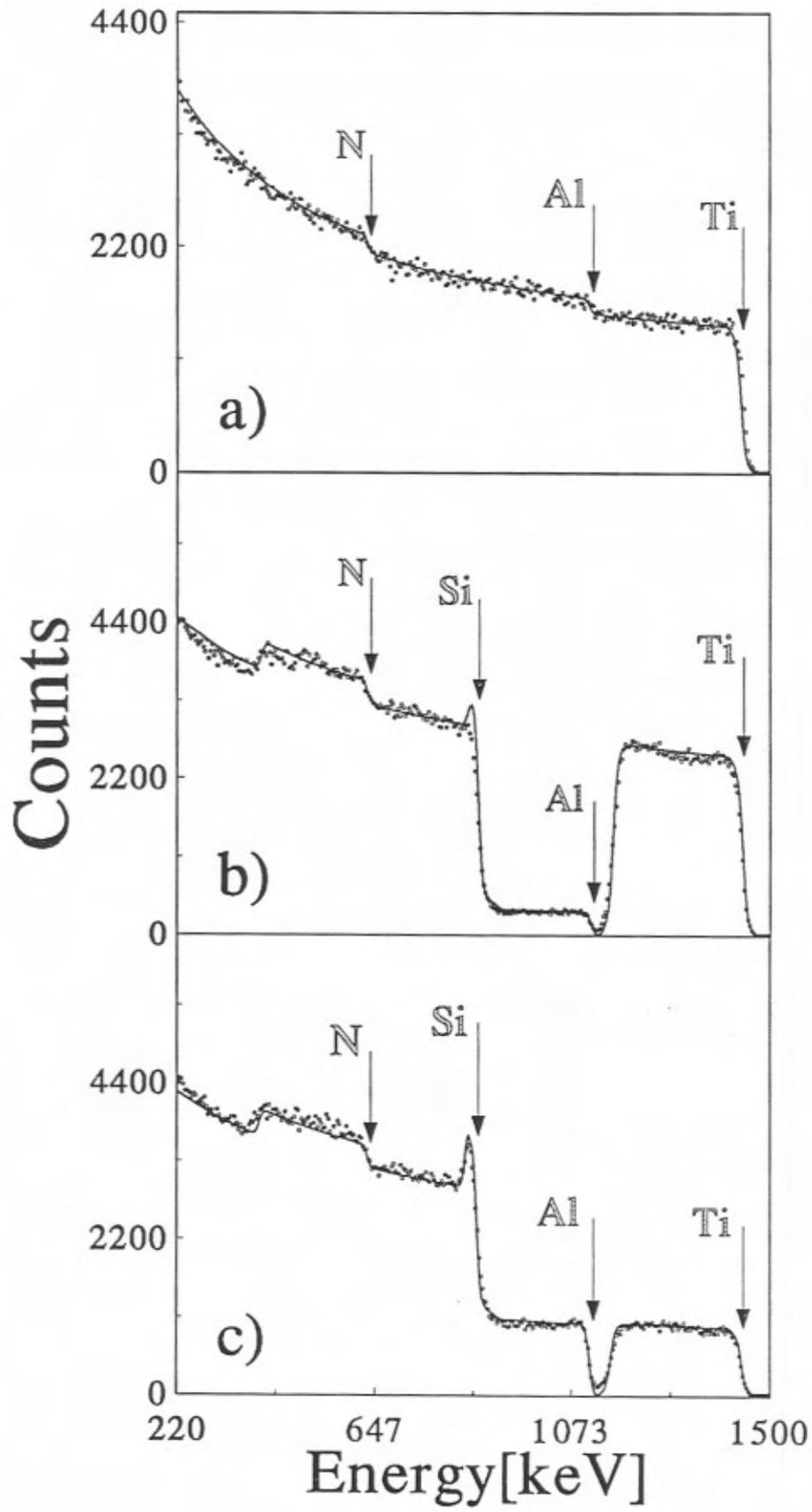


Figura 3

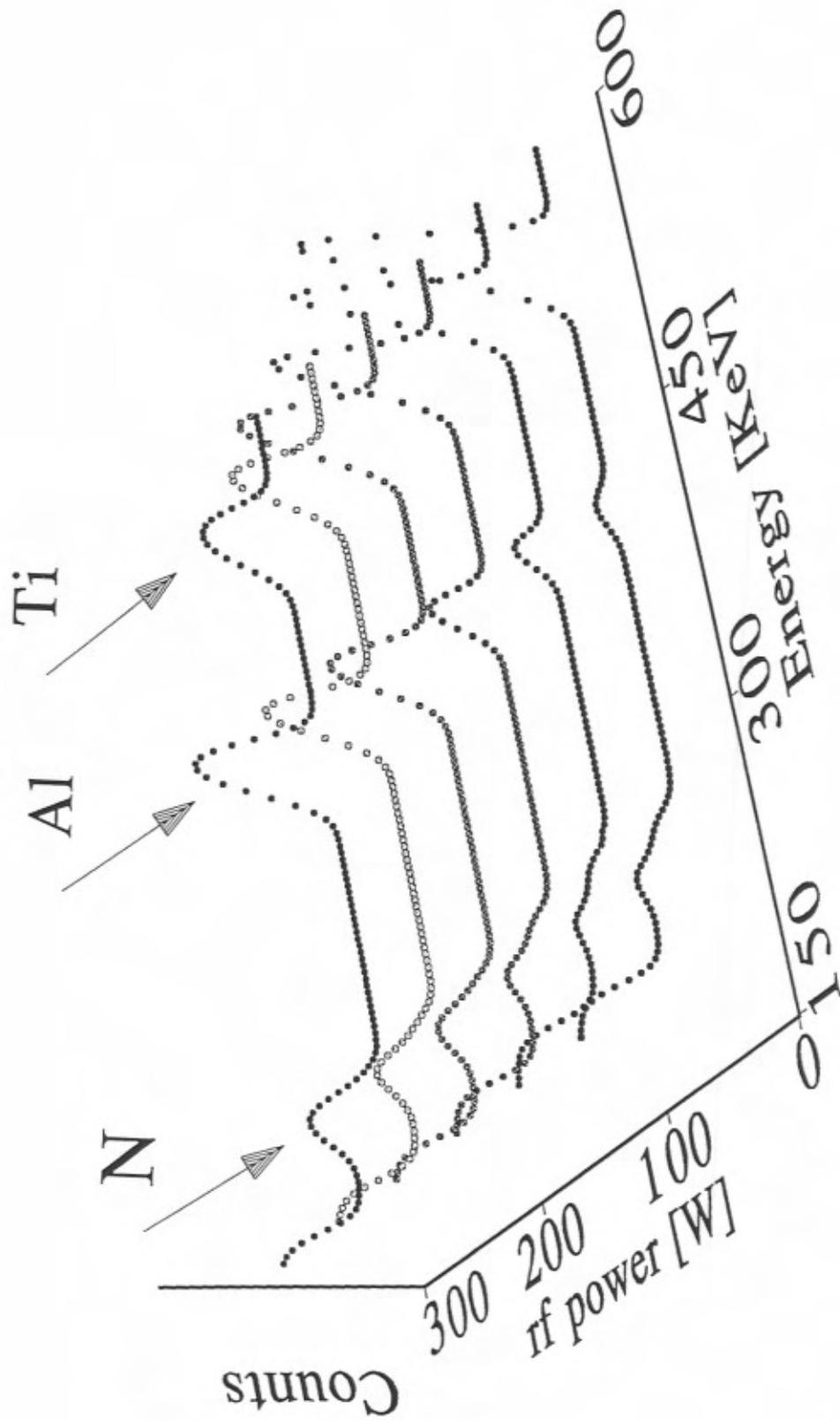


Figura 4

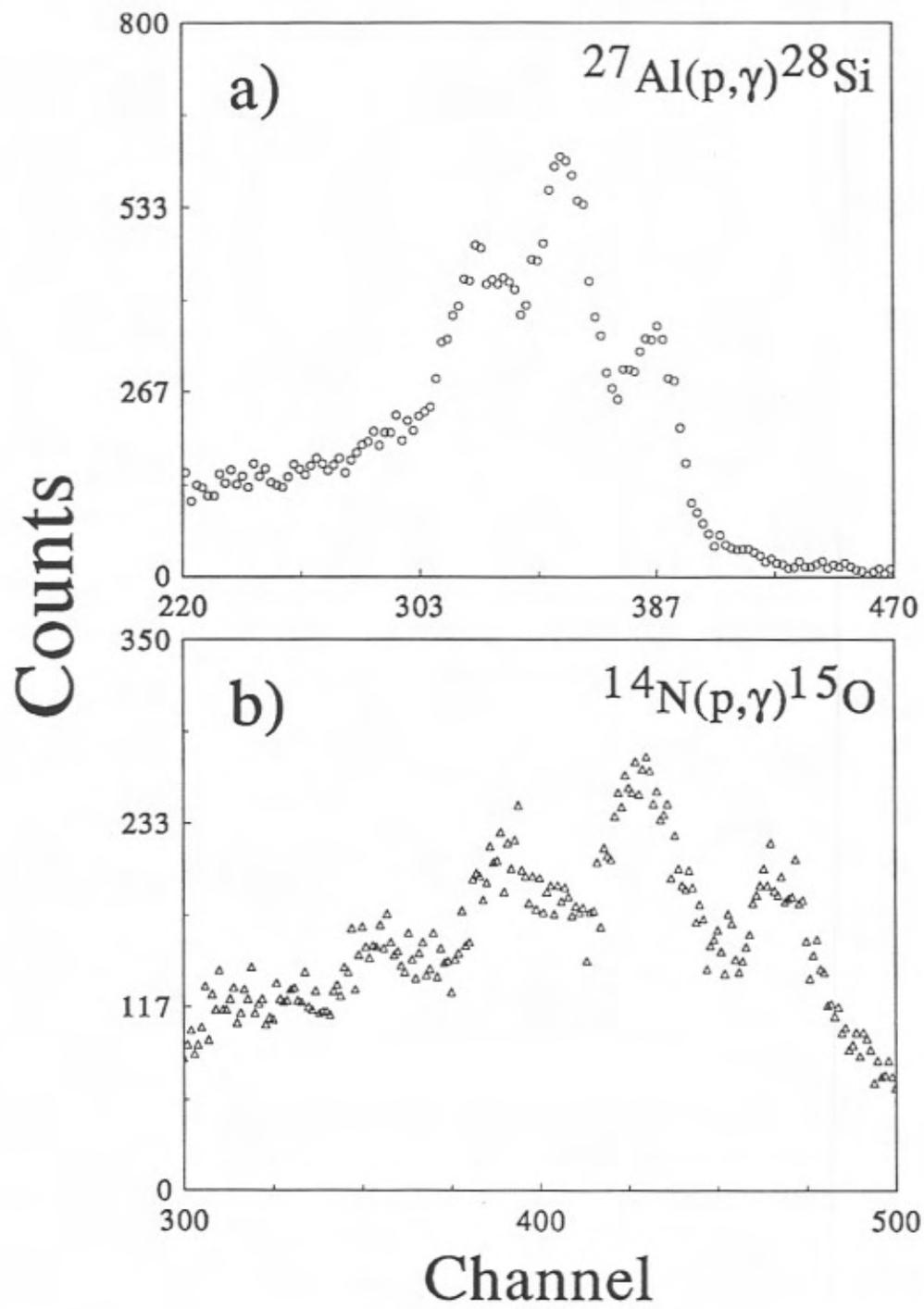


Figura 5

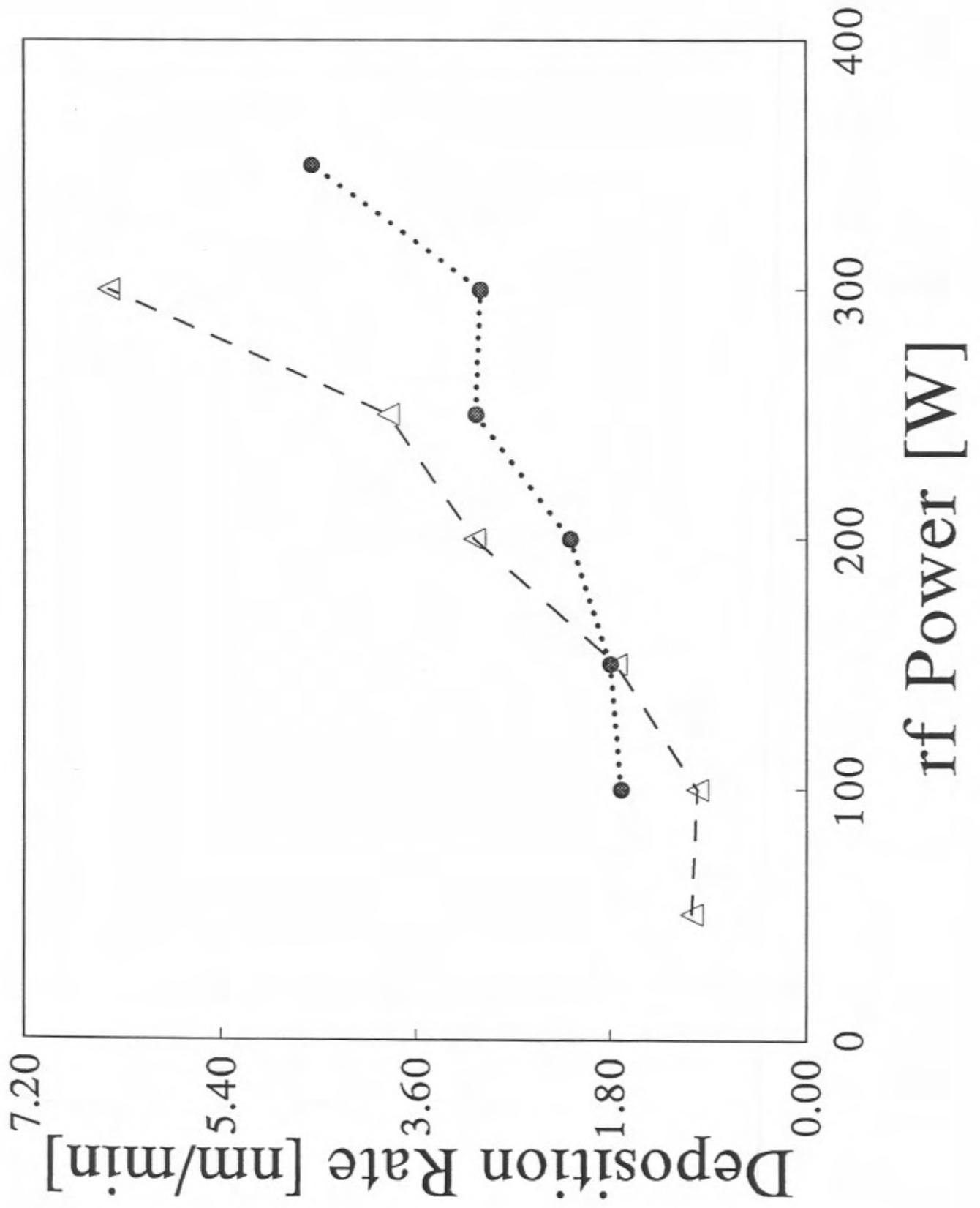


Figura 6

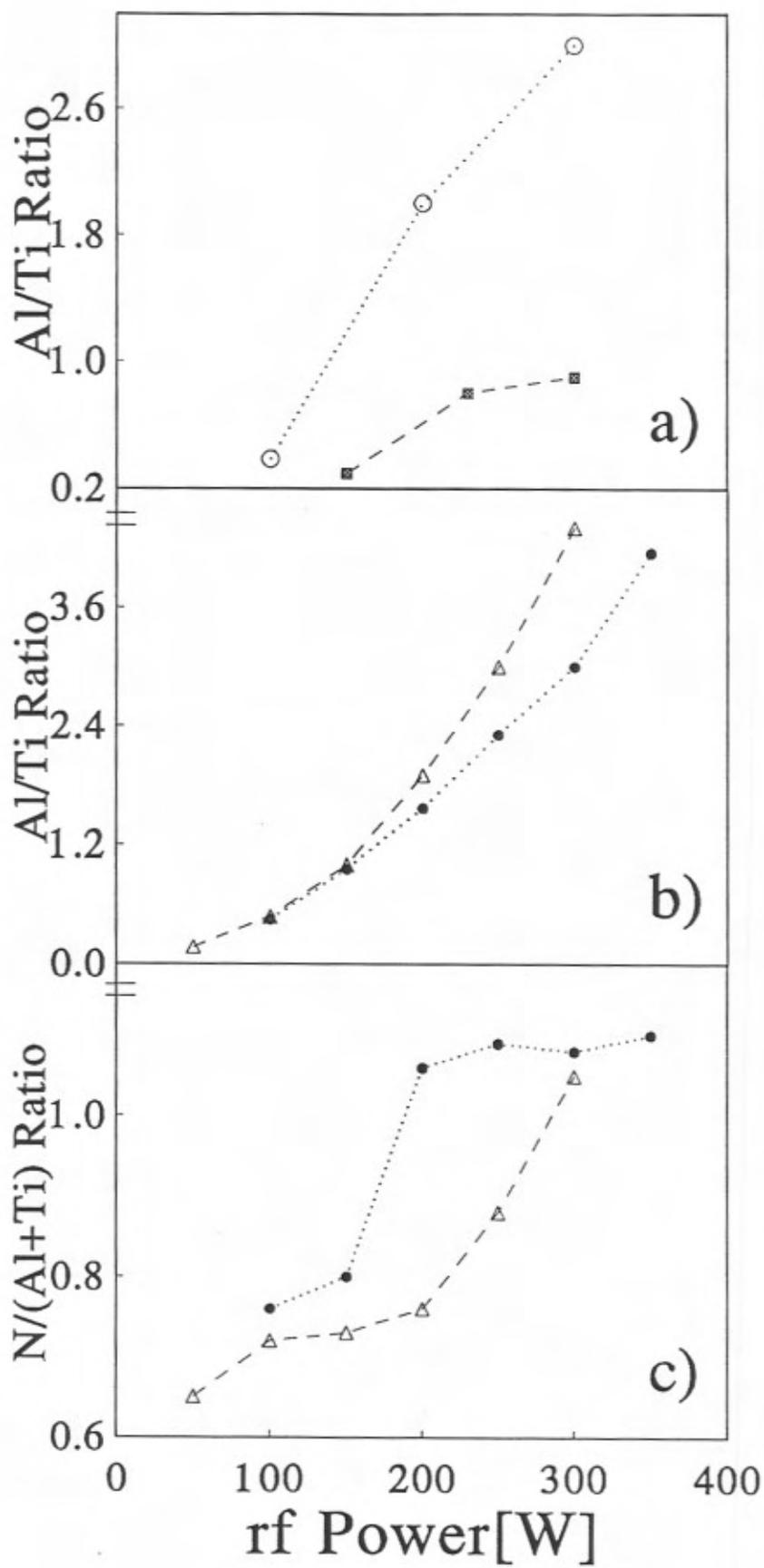
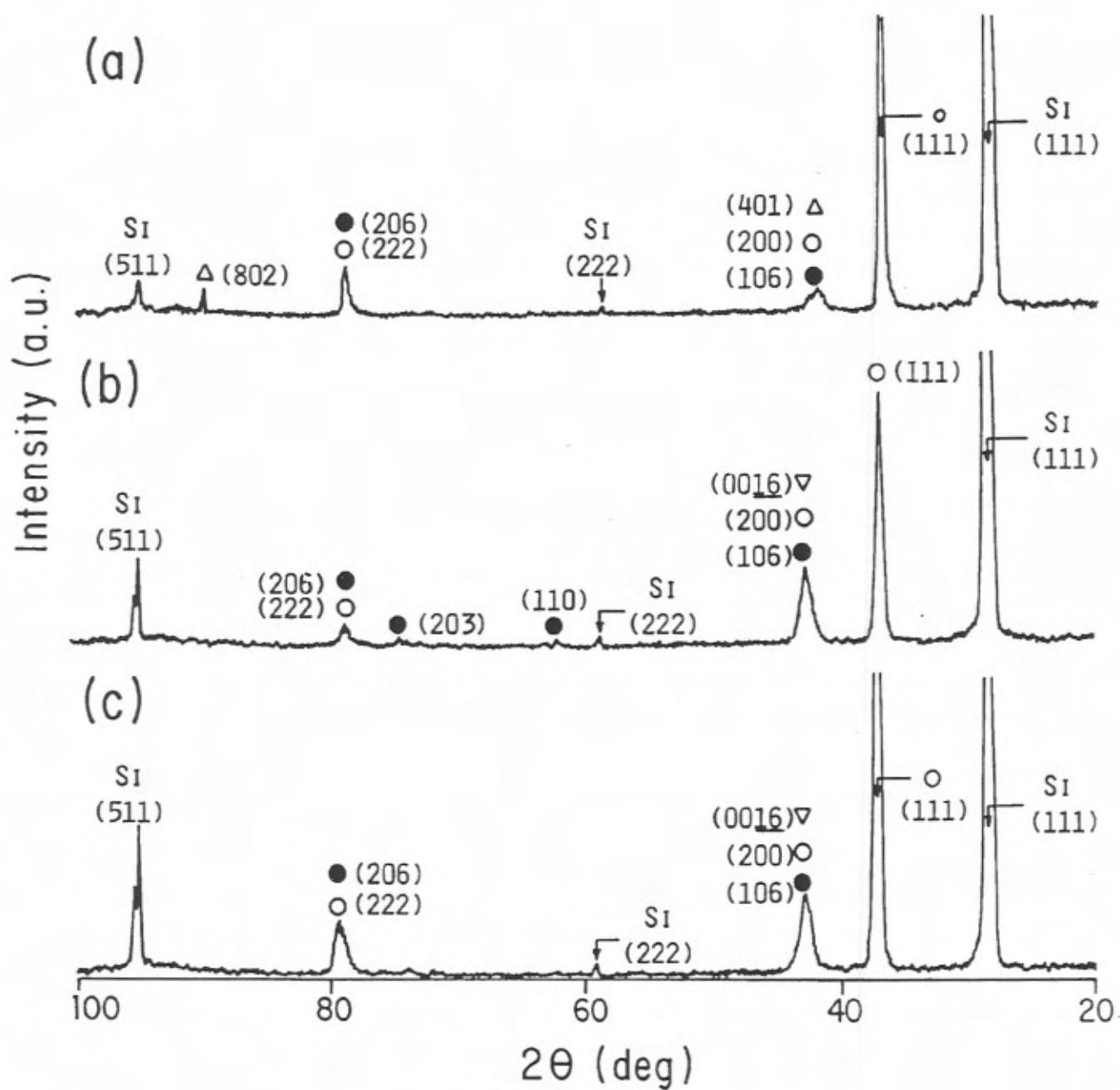


Figura 7





## ION BEAM ANALYSIS OF VERY THIN SILICON NITRIDE AND OXINITRIDE FILMS\*

F.C. Stedile<sup>1</sup>, I.J.R. Baumvol<sup>2</sup>, S. Rigo, J.-J. Ganem,  
I. Trimaille and G. Battistig<sup>3</sup>

Groupe de Physique des Solides  
Universités Paris 7 et Paris 6 - URA 17 du CNRS  
Tour 23 - 2 Place Jussieu  
75251 - Paris- Cedex 05- France

We report here on the study of the mechanisms of thermal growth of very thin silicon nitride and silicon oxinitride films using nuclear reaction analysis and isotopic tracing methods. Samples were grown by heating silicon wafers and silicon oxide films in low pressure ammoniac atmospheres ( 30 to 100 mbar ) at temperatures of 950 and 1000 °C. The ammoniac gases used to grow the nitride and oxinitride films were enriched with <sup>2</sup>H and <sup>15</sup>N isotopes, whereas the oxygen gas used to grow the oxide films was enriched with <sup>18</sup>O.

Nuclear reaction analyses in combination with chemical dissolution methods were used to determine the growth kinetics and the depth profiles of the different chemical species in the films. The obtained profiles were corroborated by the use of the low energy nuclear resonances <sup>15</sup>N(p,αγ)<sup>12</sup>C and <sup>18</sup>O(p,α)<sup>15</sup>N which have excellent potentialities concerning depth profiling and surface sensitivity.

The experimental results are discussed in terms of the characteristics of each analytical method here employed and served also to clarify some aspects of the mechanisms of thermal nitridation of silicon and silicon oxide.

1 Instituto de Quimica 2 Instituto de Fisica - UFRGS - 91540-000 - Porto Alegre, Brasil

3 KFKI Research Institute for Material Sciences - H-1525- Budapest, Hungary

\*Work supported in part by the GDR86-France, the CNPq-Brasil and the OTKA-1829 and 3265-Hungary.

## 1. Introduction

The race towards miniaturization of electronic devices has underlined the need for very thin insulator films of thicknesses smaller than 10 nm. Silicon nitride and silicon oxinitride seem to be the most probable practical alternatives to the widely used silicon dioxide films when this range of thicknesses have to be used [1,3]. Most of the research and development work done so far consisted on the thermal growth of silicon nitride films as well as the nitridation of silicon oxide films in anhydrous ammoniac atmospheres [4,5]. Differently from the thermal growth of very thin silicon oxide films whose mechanisms are rather well known [6,7], several questions remain opened concerning the mechanisms of thermal growth of silicon nitride [8] and oxinitride films: i) how is the growth kinetics at the very beginning of the process? ii) what are the mobile species through the nitride and oxinitride films during the growth? iii) what kind of atomic transport mechanism is followed by the mobile species? iv) what is the role of hydrogen in the film growth and what is the amount hydrogen that is incorporated during growth? v) how large is the atomic exchange during the film growth ?

In the present work we report on the use of isotopically enriched gases of ammoniac (  $^{14}\text{ND}_3$  -  $^{15}\text{NH}_3$  -  $^{14}\text{NH}_3$  ) and oxygen (  $^{16}\text{O}_2$  -  $^{18}\text{O}_2$  ) to produce very thin thermally grown silicon nitride and silicon oxinitride films. The combination of nuclear reaction analyses (NRA) methods, chemical dissolution depth profiling, and low energy very narrow nuclear resonance depth profiling allow us to characterize the films. The aim of this article is to establish the characteristic parameters of these analytical methods, like concentration sensitivity for the different isotopic species and depth resolution of the different profiling methods, so demonstrating how the use of these methods as well as combinations of them can provide clear quantitative answers to many of the questions formulated above. Based on the methods here outlined, a systematic study of the growth mechanisms of silicon nitride and silicon oxinitride films is in progress.

## 2 Experimental Results and Discussion

### 2.1 Nitridations Kinetics

Silicon nitride films were grown in a furnace at 950 °C whose quartz tube was initially pumped down to  $10^{-7}$  mbar and after pressurized with 30 mbar of  $^{14}\text{NH}_3$  . The nitridation times varied from 10 to 160 min. The total amount of  $^{14}\text{N}$  in the films was measured using the  $^{14}\text{N}(d,\alpha_0)^{12}\text{C}$  nuclear reaction [9] (see Table 1). The nitridation of

silicon oxide films was performed in the same vacuum furnace, also under an atmosphere of 30 mbar of  $^{14}\text{NH}_3$  at a temperature of 1000 °C. The total amount of  $^{14}\text{N}$  incorporated in the oxinitride films was also determined by  $^{14}\text{N}(d,\alpha_0)$  nuclear reaction.

Figure 1 shows the growth kinetics of silicon nitride as well as the rate of incorporation of nitrogen in a silicon oxide film ( 15 nm thick, thermally grown in dry oxygen ). It can be observed that the silicon nitride film kinetics is much faster at the initial stages. This is due to the high reactivity of the silicon wafer surface which was chemically etched in a solution of hydrofluoric acid immediately before being introduced in the vacuum furnace.

## 2.2 Deuterium Concentrations and Profiles

In order to investigate the incorporation of hydrogen into silicon nitride and oxinitride films, nitridations were performed in ammoniac gas isotopically enriched with deuterium (99%  $^{14}\text{ND}_3$  ). In this way any effect of surface adsorption of hydrogen ( $^1\text{H}$ ) in the films during exposition to air is eliminated. The total amount of deuterium in the films was measured using the  $^2\text{H}(^3\text{He},p)^4\text{He}$  nuclear reaction [10] (see Table 1).

The total amounts of deuterium measured in silicon nitride and in silicon oxinitride films were rather small, being of the order of  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  in silicon nitride and of the order of  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  in silicon oxinitride. In order to determine the depth localization of deuterium in the silicon nitride films a one step chemical dissolution in a diluted hydrofluoric acid solution (1:7) was accomplished for 20 seconds. This attack was enough to etch out about 30% of the nitride film ( as measured by the  $^{14}\text{N}(d,\alpha)$  nuclear reaction ) while Fig. 2a shows that more than 70% of the total amount of deuterium was removed. This result means that the deuterium incorporated in the films was mainly concentrated in the near surface region. In the case of the oxinitride films, the concentration versus depth profile of deuterium could be established by performing a step-by-step chemical dissolution of the film in a diluted solution of hydrofluoric acid ( 1:40 ) and measuring the total amount of deuterium remaining in the film after each step. By differentiating the curve of the total amount deuterium versus film thickness ( here represented by the total amount (N+O) remaining in the film ) the local concentration depth profile of deuterium was extracted [11]. In Fig.2b it is seen that the deuterium incorporated in the oxinitride films is concentrated in the near surface region and close to the dielectric-substrate interface.

## 2.3 Nitrogen Concentration Profiles in Silicon Nitride

The mechanism of thermal nitridation of the silicon wafers can be further investigated by using different nitrogen isotopes in successive nitridations of the same wafer and by measuring the corresponding isotopic concentration depth profiles. In the present study a first nitridation performed in  $^{14}\text{NH}_3$  was followed by a second nitridation

in  $^{15}\text{NH}_3$ . The resulting silicon nitride film was submitted to step-by-step chemical dissolutions in the 1:7 diluted hydrofluoric acid solution for increasing times. After each dissolution step the total amounts of  $^{14}\text{N}$  and  $^{15}\text{N}$  remaining in the film were measured. The  $^{15}\text{N}$  was dosed using the  $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$  reaction [12] (see Table 1). Fig. 3 shows the total amounts of  $^{14}\text{N}$  and  $^{15}\text{N}$  as a function of the film depth, here represented by the total amounts of  $^{14}\text{N}+^{15}\text{N}$  remaining in the film after each chemical dissolution step. The differentiation of the curves leads to the local concentration depth profiles of the two isotopes as shown in the upper left hand side of Fig. 3. The inspection of these profiles reveals clearly that the  $^{15}\text{N}$  incorporated in the second nitridation step remained at the surface region, and so very little diffusion across the initially formed silicon nitride film (with  $^{14}\text{N}$ ) exists. This picture is confirmed by the profiling of  $^{15}\text{N}$  using the very narrow  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  resonance at 429 keV ( $\Gamma_R=120$  eV) as described in Refs.13 and 14. Two silicon wafers were nitrided in 30 mbar of  $^{15}\text{N}$  enriched ammoniac (96%  $^{15}\text{NH}_3$ ) at 950°C for 120 min, and one of them was afterwards nitrided in  $^{14}\text{NH}_3$  at the same temperature for 120 min. The excitation curves were measured tilting the samples by 65° and detecting the emitted 4.43 MeV gamma-rays with a BGO detector. An automatic energy scanning system was used and the energy step of the beam was 100 eV. The results of these measurements are shown in Fig. 4a confirming the basic facts revealed by the chemical dissolution profiling ( Fig. 3 ): the  $^{14}\text{N}$  in the film grown in  $^{14}\text{NH}_3$  in the second step is mostly in the external surface of the sample and only a rather narrow layer of mixture of  $^{14}\text{N}$  and  $^{15}\text{N}$  exists. Furthermore, as the area under the excitation curve for the sample nitrided in two steps is 10% smaller we also have a measurement of the amount of isotopic exchange between  $^{14}\text{N}$  and  $^{15}\text{N}$  taking place during the second nitridation in  $^{14}\text{N}$ .

The excitation curve for the sample nitrided only in  $^{15}\text{NH}_3$  was simulated using the program SPACES [15] , using as a parameter the total amount of  $^{15}\text{N}$  in the film measured by the  $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$  nuclear reaction and assuming a contamination layer equivalent to a hydrocarbon layer of 1.3 nm in the sample surface. Part of this contamination layer can be due to oxidation in air, which has been demonstrated to be of about 0.5 nm. The simulated spectrum and the concentration profile of  $^{15}\text{N}$  used for the simulation are in Fig.4b, where we can see that near to the surface the  $^{15}\text{N}$  has a constant concentration close to the value of the gas labelling, but deeper into the nitride film the profile becomes complementary error function-like due to the rugosity of the Si surface and to a small diffusion of  $^{15}\text{N}$  through the silicon substrate surface layers. The profiles here determined for  $^{15}\text{N}$  in thermally grown silicon nitride are in strict agreement with the ones reported in Refs. 4 and 5 but the depth resolution of the present work (around 0.8 nm) is better.

#### 2.4 Nitrogen and Oxygen Concentration Profiles in Silicon Oxinitride

The thermal nitridation of a 15 nm silicon oxide film grown by rapid thermal oxidation in dry oxygen was studied by performing the nitridation of three identical oxide films under 30 mbar of ammoniac at 1000 °C for: 60 min in  $^{14}\text{NH}_3$  followed by 60 min in  $^{15}\text{NH}_3$  (sample i); 60 min in  $^{15}\text{NH}_3$  followed by 60 min in  $^{14}\text{NH}_3$  (sample ii); and 120 min in  $^{15}\text{NH}_3$  (sample iii). By comparing the total amounts of  $^{14}\text{N}$  and  $^{15}\text{N}$  determined by NRA in samples i) and ii) we noticed that after each nitriding step in average 50% nitrogen isotopic exchange occurred as well as a loss of oxygen by approximately the same amount corresponding to the nitrogen incorporation in the oxinitride.

The excitation curves obtained from the three above described samples are shown in Fig.5 where the depth resolution is around 1.0 nm. The amount of  $^{15}\text{N}$  near to surface for sample i) is appreciably larger than the one in sample ii) and a little bit smaller than that in sample iii). On the other hand the amount of  $^{15}\text{N}$  near to interface in sample ii) is larger than in sample i) and smaller than for sample iii). Sample iii) shows appreciable amounts of  $^{15}\text{N}$  at the surface and at the interface when nitridation only in  $^{15}\text{NH}_3$  is performed.

Based on these results we can say that the  $^{15}\text{N}$  diffuses through the oxide film towards the silicon wafer and is incorporated in the oxinitride near to the interface with the substrate in the first step of nitriding of sample ii). The  $^{15}\text{N}$  incorporated near to the interface is rather immobile whereas the  $^{15}\text{N}$  atoms near to the external surface are exchanged for  $^{14}\text{N}$  in the second step. The symmetric of that should be the case for sample i), with the  $^{15}\text{N}$  incorporated in the second nitriding step being rather fixed near to the surface. One can assume then that the excitation curve for  $^{15}\text{N}$  corresponding to the sample ii) is perfectly capable of describing the depth distribution of  $^{14}\text{N}$  in the sample i) and consequently the two excitation curves obtained from samples i) and ii) can be thought to describe the depth distribution of  $^{15}\text{N}$  and  $^{14}\text{N}$ , respectively, in the sample i), both incorporating already the effects of film growth and isotopic exchanges. Indeed we show also in Fig.5 the sum point-by-point of the two excitations curves i) and ii) which, apart from an average difference of 10%, reproduces the experimental excitation curve for sample iii). This 10% difference can be attributed to the different heating-up and cooling-down times used in the nitridation of sample iii), on one hand, and samples i) and ii) on the other hand.

The movement and exchange of oxygen during the thermal nitriding of the silicon oxide films was also studied here by nitriding in 30 mbar of  $^{14}\text{NH}_3$  at 1000°C a 18 nm silicon oxide film which was made by rapid thermal oxidation in dry oxygen in two steps: the first one in  $^{16}\text{O}_2$  followed by another one in  $^{18}\text{O}_2$ . The profiling of  $^{18}\text{O}$  using the  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  resonance ( $E_R=151$  keV,  $\Gamma_R=170$  eV) which is now very well described

in the literature [7,16] was used. A depth resolution of about 0.7 nm is achieved. The excitation curves shown in Fig.6 were measured before and after nitridation with the samples tilted by 65°. One can see that the profile of  $^{18}\text{O}$  was completely changed by thermal nitridation: the surface peak of  $^{18}\text{O}$  almost disappears and the  $^{18}\text{O}$  largely diffuses from the oxinitride-silicon interface towards the surface, occupying the region of the sample which had only  $^{16}\text{O}$  before nitridation or out-evaporating through the external surface[17].

### 3. Conclusions

The experimental study of the thermal nitridation of silicon and silicon oxide here reported has evidenced the usefulness of the isotopic tracing methods by resonant and non-resonant nuclear reaction analyses. Precise quantitative determination of very small amounts of several isotopes was achieved as well as their depth profiles with high depth resolution and surface sensitivity.

The main aspects here clarified were i) the concentrations and depth distributions of hydrogen in the nitride and oxinitride films without any interference of surface adsorption effects during exposition of the samples to air; ii) the occurrence of a small diffusion of nitrogen during silicon nitridation in contrast to the nitridation of silicon oxide where a significant diffusion is observed; iii) the fixation of nitrogen at the oxinitride-silicon interface and the strong exchange of nitrogen at the oxinitride surface; iv) the exchange of oxygen for nitrogen during nitridation of the oxide and the out-diffusion and loss of oxygen in this process.

### References

1. M.M. Moslehi and K.C. Saraswat, IEEE Trans. Elect. Dev., **32** (1985) 106.
2. R. Koba and R.E. Tessler, J. Electrochem. Soc. **135** (1988) 144.
3. T. Ito, T. Nozaki, H. Ishiwaka, J. Electrochem. Soc. **127** (1980) 2053.
4. S.W. Sun, P.J. Tobin, J. Weiheimer, E. Reed, J. Electrochem. Soc. **134** (1987) 1799.
5. Y. Hayafuji, K. Kajiwara, J. Electrochem. Soc **129** (1982) 2102.
6. N.F. Mott, S. Rigo, F. Rochet, A.M. Stoneham, Phil. Mag. **B60** (1989) 189.
7. J.-J. Ganem, G. Battistig, S. Rigo, I. Trimaille, Appl. Surf. Sci. **26** (1986) 326.
8. C. Maillot, H. Roulet, G. Dufour, F. Rochet, S. Rigo, Appl. Surf. Sci. **26** (1986) 326.

9. S. Rigo and G. Amsel, *J. App. Phys.*, **47** (1976) 2800. See also J.-J. Ganem, S.Rigo, I. Trimaille, G. Dufour, H. Roulet, *Nuc. Instr. Meth.* **B64** (1992) 744.
10. D. Dieumegard, D. Dubreuil, G. Amsel, *Nucl. Inst. Meth.* **166** (1979) 431.
11. F. Rochet, B. Agius, S. Rigo, *Jour. Elect. Soc.* **131** (1984) 914.
12. A. Bosseboeuf, D. Bouchier, S. Rigo, *Jour. Elect. Soc.* **133** (1986) 810.
13. B. Maurel and G. Amsel, *Nuc. Instr. Meth.* **218** (1983) 159.
14. G. Amsel, C. Cohen, B. Maurel, *Nucl. Inst. Meth.* **B14** (1986) 226.
15. I. Vickridge, G. Amsel, *Nucl. Instr. Meth.* **B45** (1990) 6.
16. G. Battistig, G. Amsel, E. D'Artemare, I. Vickridge, *Nucl. Inst. Meth.* **B61** (1991) 369 and **B66** (1992) 1.
17. J.L. Chartier, M. Plantard, A. Serrari, R. Le Bihan, S. Rigo, J.L. Ledys, *Appl. Surf. Sci.* **40** (1989) 65.

## Figure Captions

**Figure 1** Nitridation kinetics of silicon and of a silicon oxide film 15 nm thick. The silicon wafers were nitrided in an atmosphere of 30 mbar of  $^{14}\text{NH}_3$  at 950 °C. The silicon oxide films were nitrided in the same atmosphere at 1000 °C.

**Figure 2 (a)** Total amounts of deuterium incorporated in the silicon nitride films by nitridation of the silicon wafers performed under 100 mbar of deuterium-enriched ammoniac (97 %  $^{14}\text{ND}_3$ ) at 950°C for different times (**No dissolution**) and for the same samples after an etching in a 1:7 diluted hydrofluoric acid solution for 20 s (**After dissolution**). **(b)** Total amounts of deuterium as a function of the total amounts of (nitrogen + oxygen) before and after step-by-step etching in a 1:40 diluted hydrofluoric acid solution for increasing times of a silicon oxinitride film. The film was produced by nitriding a 15 nm thick silicon oxide film under 30 mbar of deuterium-enriched ammoniac at 1000 °C for 60 min. The depth scale can be estimated from the total amount of N+O atoms, assuming the approximate relation  $1 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2} \cong 0.225 \text{ nm}$  of oxinitride. The local concentration depth profile of deuterium obtained by differentiation of this curve is shown in the insert at the upper left-hand side of the figure.

**Figure 3** Total amounts of  $^{14}\text{N}$  and of  $^{15}\text{N}$  as a function of the corresponding total amounts of  $^{14}\text{N}+^{15}\text{N}$  before and after etching for increasing times of a silicon nitride sample. The film was obtained by nitridation of a silicon wafer at 950°C first under 30 mbar of ammoniac ( $^{14}\text{NH}_3$ ) for 120 min followed by nitridation in  $^{15}\text{N}$  enriched ammoniac (96%  $^{15}\text{NH}_3$ ) for 120 min. The local concentration depth profiles obtained by

differentiation of these curves are shown in the insert of the figure. The depth scale can be estimated from the total amount of  $^{14}\text{N}+^{15}\text{N}$  atoms, assuming the approximate relation  $1 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2} \cong 0.188 \text{ nm}$  of the nitride.

**Figure 4 (a)** Excitation curves obtained with  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  nuclear resonance ( $E_R=429 \text{ keV}$ ,  $\Gamma_R=120 \text{ eV}$ ) measured with energy steps of 100 eV and a proton dose of 40  $\mu\text{C}$  per point for a silicon wafer nitrided in 30 mbar of  $^{15}\text{N}$  enriched ammoniac at 950°C for 120 min (•) and for another wafer nitrided under these same conditions in the first step which was followed by a second nitriding step at the same temperature, pressure and time interval in  $^{14}\text{NH}_3$  ( $\Delta$ ). The sample normals were tilted by 65° with respect to the direction of the beam. **(b)** The simulation of the excitation curve for the sample nitrided only in  $^{15}\text{NH}_3$  using the program SPACES. A surface contamination of 1.3 nm was assumed in the simulation. The concentration versus depth profile of  $^{15}\text{N}$  is shown in the insert of the figure.

**Figure 5** Excitation curves obtained from the  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  resonance (measured in the same conditions as in Figure 4) for silicon oxinitride samples obtained by the nitridation in 30 mbar of ammoniac at 1000°C of a 15 nm silicon oxide film in the following conditions: i)  $^{14}\text{NH}_3$ , 60 min followed by  $^{15}\text{NH}_3$ , 60 min ( $\Delta$ ); ii)  $^{15}\text{NH}_3$ , 60 min followed by  $^{14}\text{NH}_3$ , 60 min (•); iii)  $^{15}\text{NH}_3$ , 120 min ( $\blacksquare$ ). The full line represents the sum of the excitation functions for samples i) ( $\Delta$ ) and ii) (•). The samples were tilted by 65°.

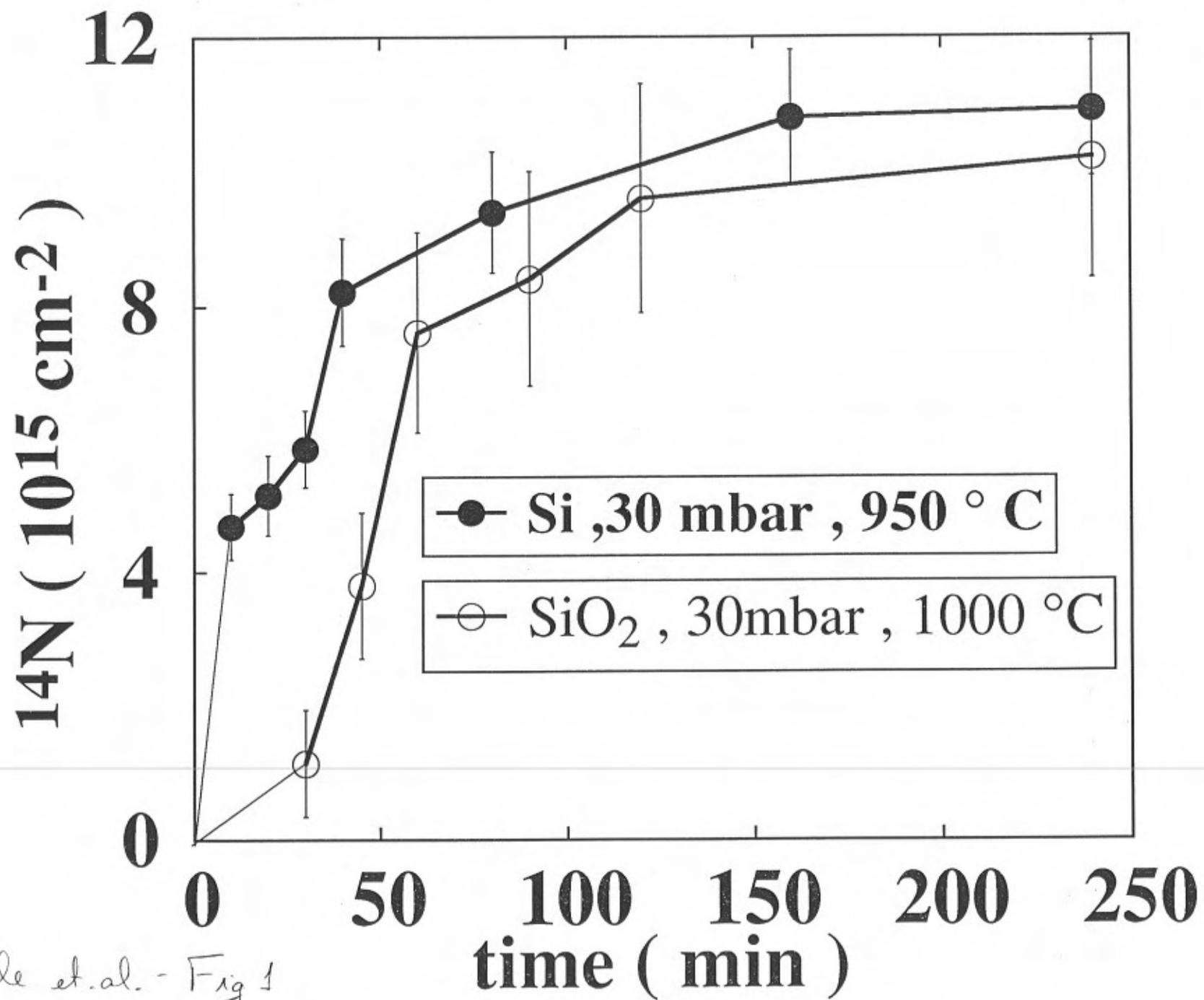
**Figure 6** Excitation functions of the  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  resonance ( $E_R=151 \text{ keV}$ ,  $\Gamma_R=170 \text{ eV}$ ) measured in steps of 100 eV and a proton dose of 10  $\mu\text{C}$  per point. The samples were tilted by 65°. **(a)** excitation curve obtained from a silicon oxide sample, that served as reference, produced by rapid thermal oxidation in  $^{16}\text{O}$  first, followed by an oxidation in  $^{18}\text{O}$ ; **(b)** excitation curve for the same sample as in (a) after nitriding for 90 min in 100 mbar of  $^{14}\text{NH}_3$  at 1000°C. The excitation curves were simulated using the program SPACES and the corresponding  $^{18}\text{O}$  profiles are given in the inserts. A surface contamination layer equivalent to 1.9 nm of hydrocarbon was assumed in the simulations.

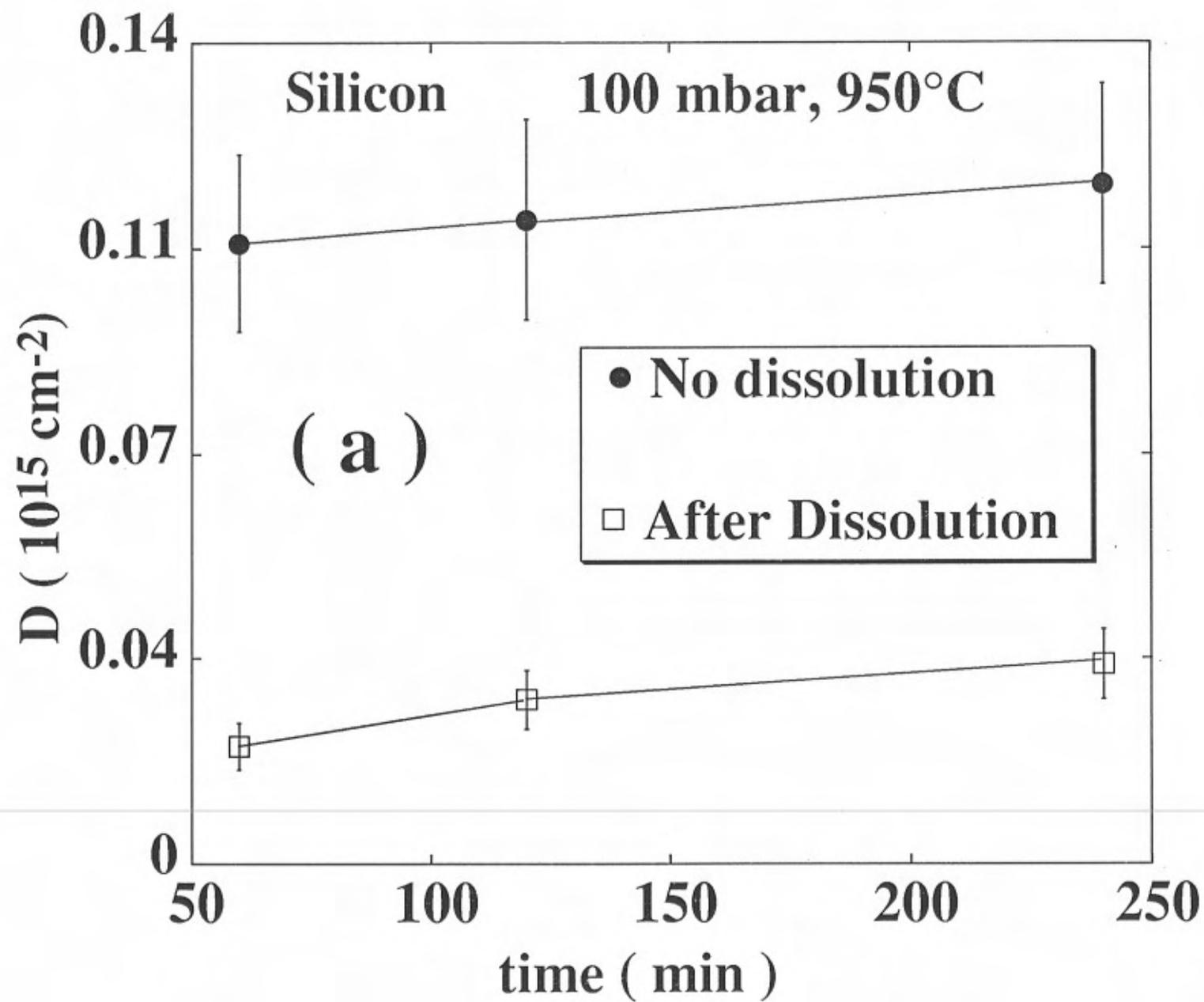
**Table I** - Characteristics of the resonant and non-resonant nuclear reactions used in the present work. The detected particle in each reaction is bold-faced.

Nuclear Reaction	Energy (keV)	Cross Section Region	Detection Angle (degrees)	Mylar Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Standard Film *	Sensitivity (atoms.cm <sup>-2</sup> )	Near Surface Depth Resolution ( nm )
$^{16}\text{O}(\text{d},\mathbf{p}_0)^{17}\text{O}$	810	Plateau	90	13	$\text{SiO}_2$ ( $^{16}\text{O}$ ) ( 570 )	$10^{14}$	**
$^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$	730	Plateau	165	13	$\text{Ta}_2\text{O}_5$ ( $^{18}\text{O}$ ) (255)	$10^{12}$	**
$^{14}\text{N}(\text{d},\alpha_0)^{12}\text{C}$	1450	Plateau	150	25	$\text{Si}_3\text{N}_4$ ( $^{14}\text{N}$ ) (270)	$10^{14}$	**
$^{15}\text{N}(\text{p},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	1000	Plateau	150	13	$\text{Si}_3\text{N}_4$ ( $^{15}\text{N}$ ) (95)	$10^{12}$	**
$^2\text{H}(\mathbf{^3}\text{He},\text{p})^4\text{He}$	700	Plateau	165	13	Deuterated $\text{Si}_3\text{N}_4$ ( $^2\text{H}$ ) (155)	$10^{12}$	**
$^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$	150	Resonance	100	3	$\text{SiO}_2$ ( $^{18}\text{O}$ ) (165)	-	0.7
$^{15}\text{N}(\text{p},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	429	Resonance	30	-	$\text{Si}_3\text{N}_4$ ( $^{15}\text{N}$ ) (95)	-	0.8

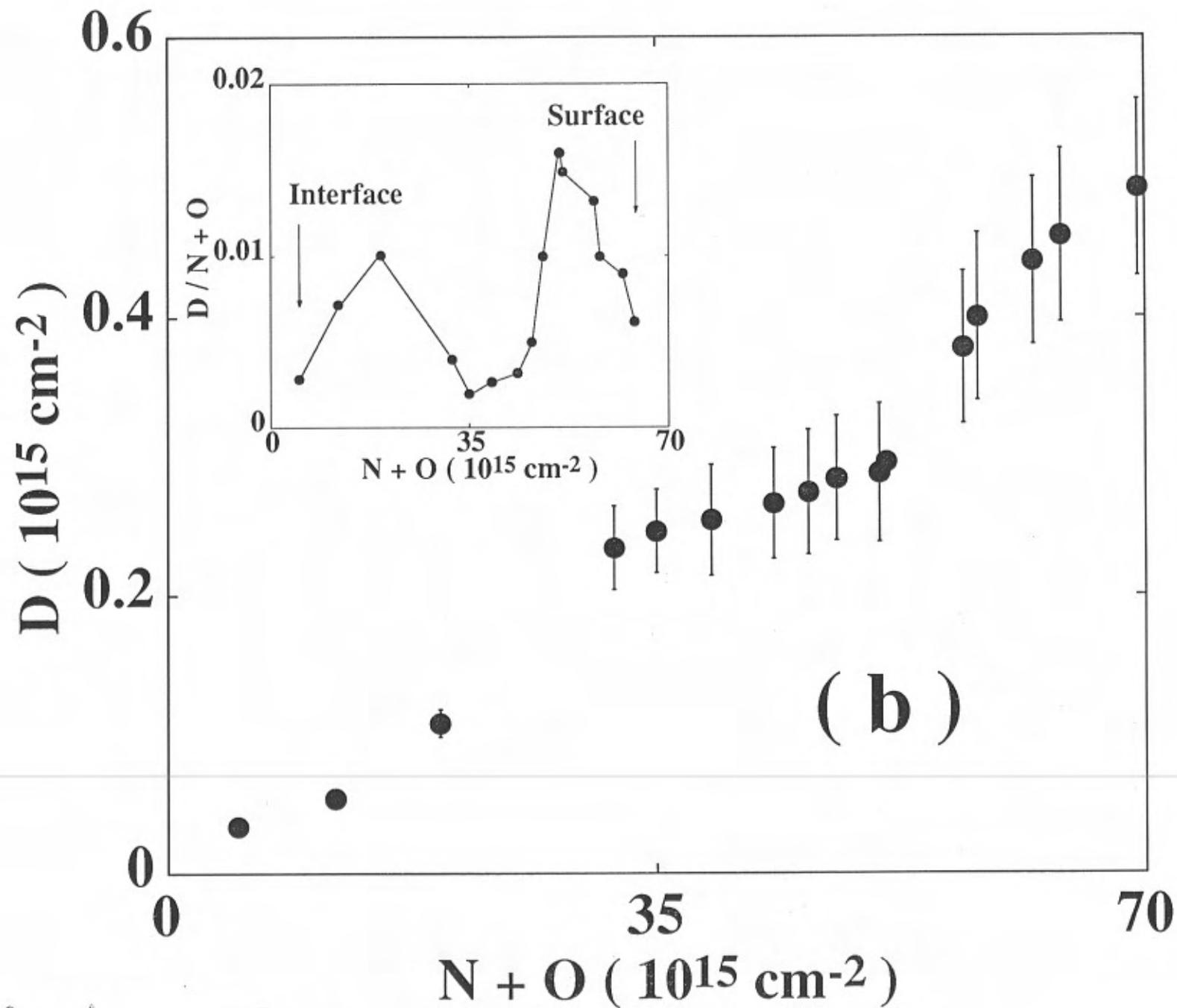
\* The total amount of the isotope of interest in each Standard Film is given in parentheses in units of  $10^{15}$  atoms.cm<sup>-2</sup>.

\*\* The typical depth resolutions obtained in step-by-step chemical dissolution profiling is around 0.3 nm.

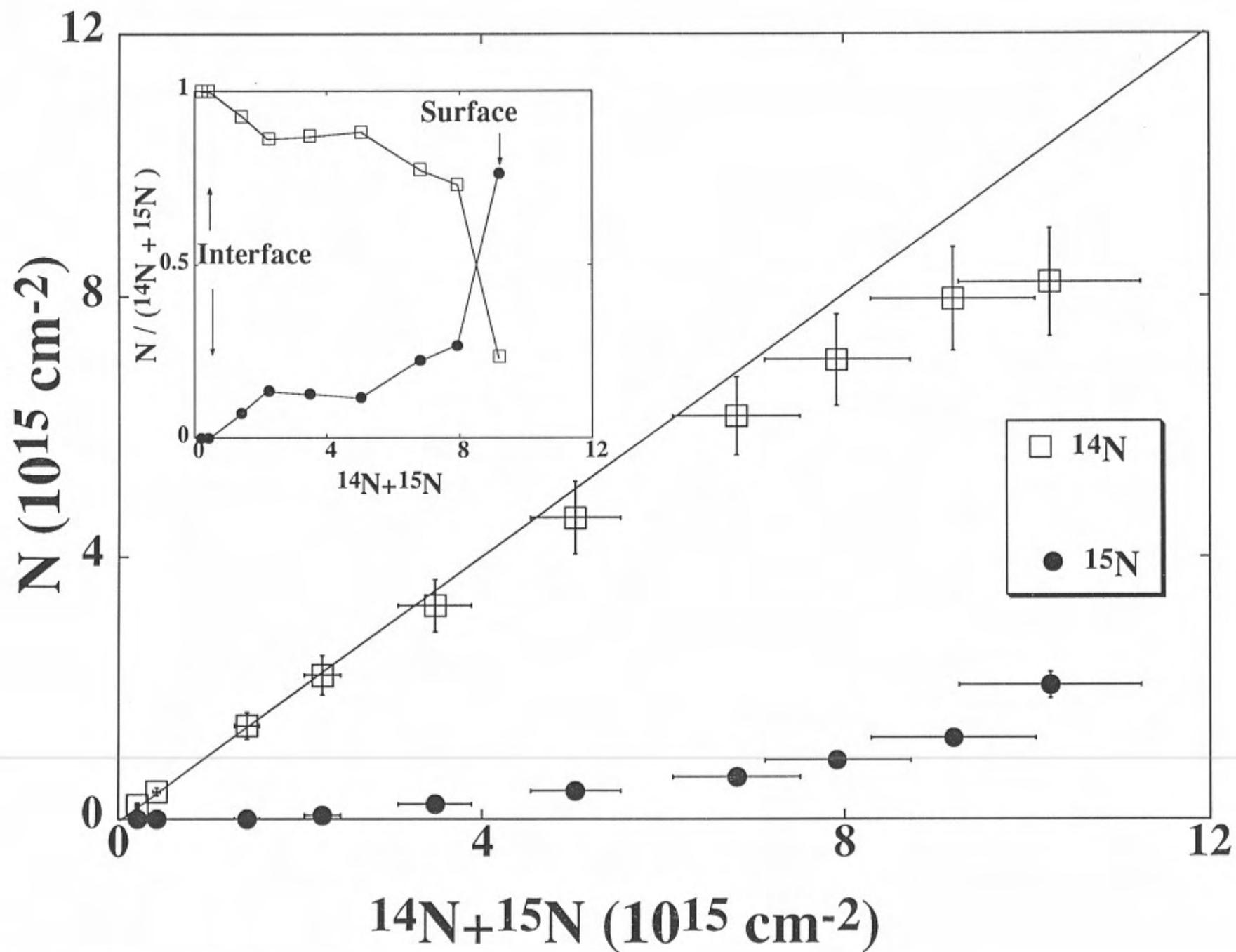




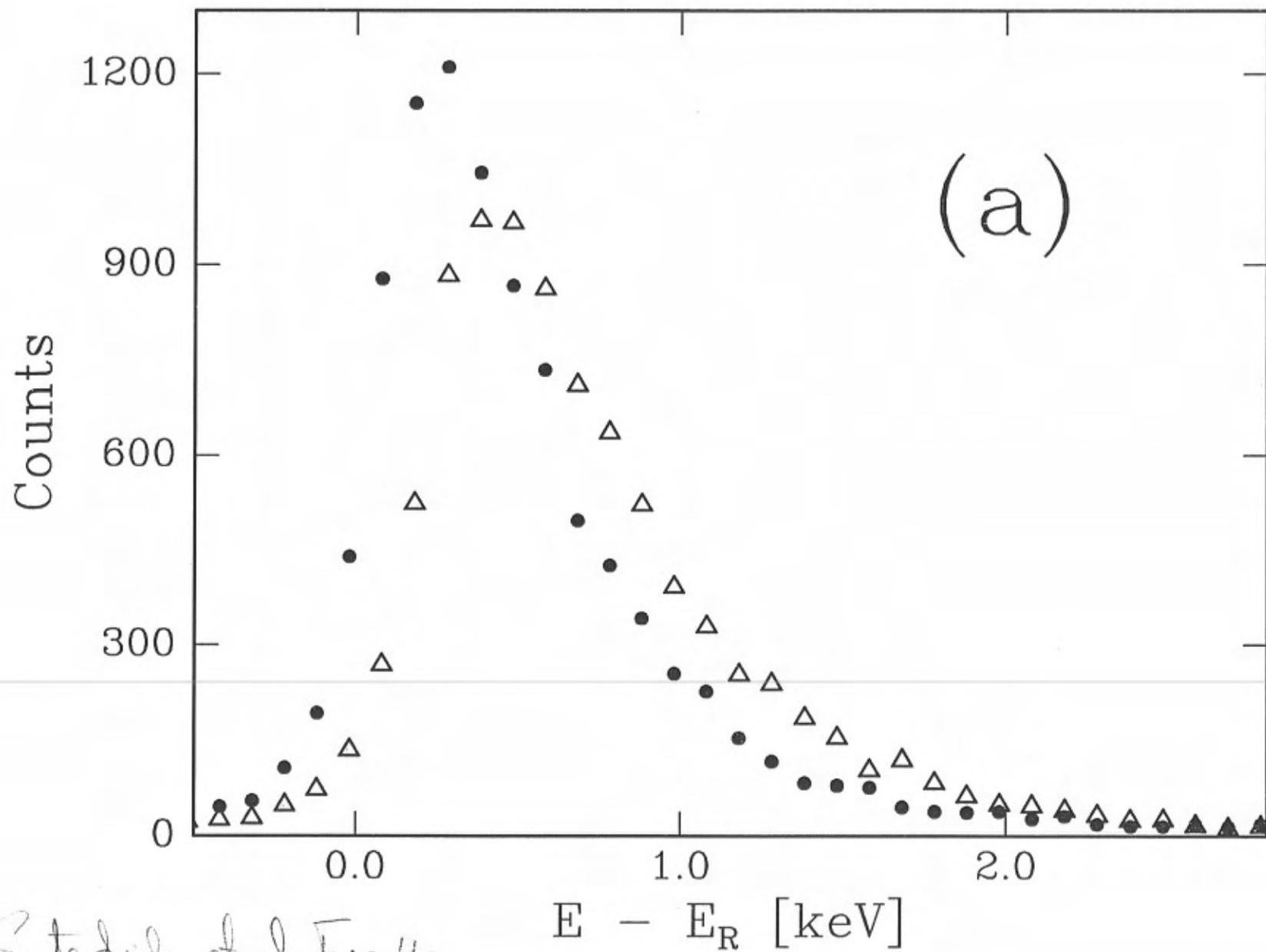
F.C. Steidile et al Fig 2.a



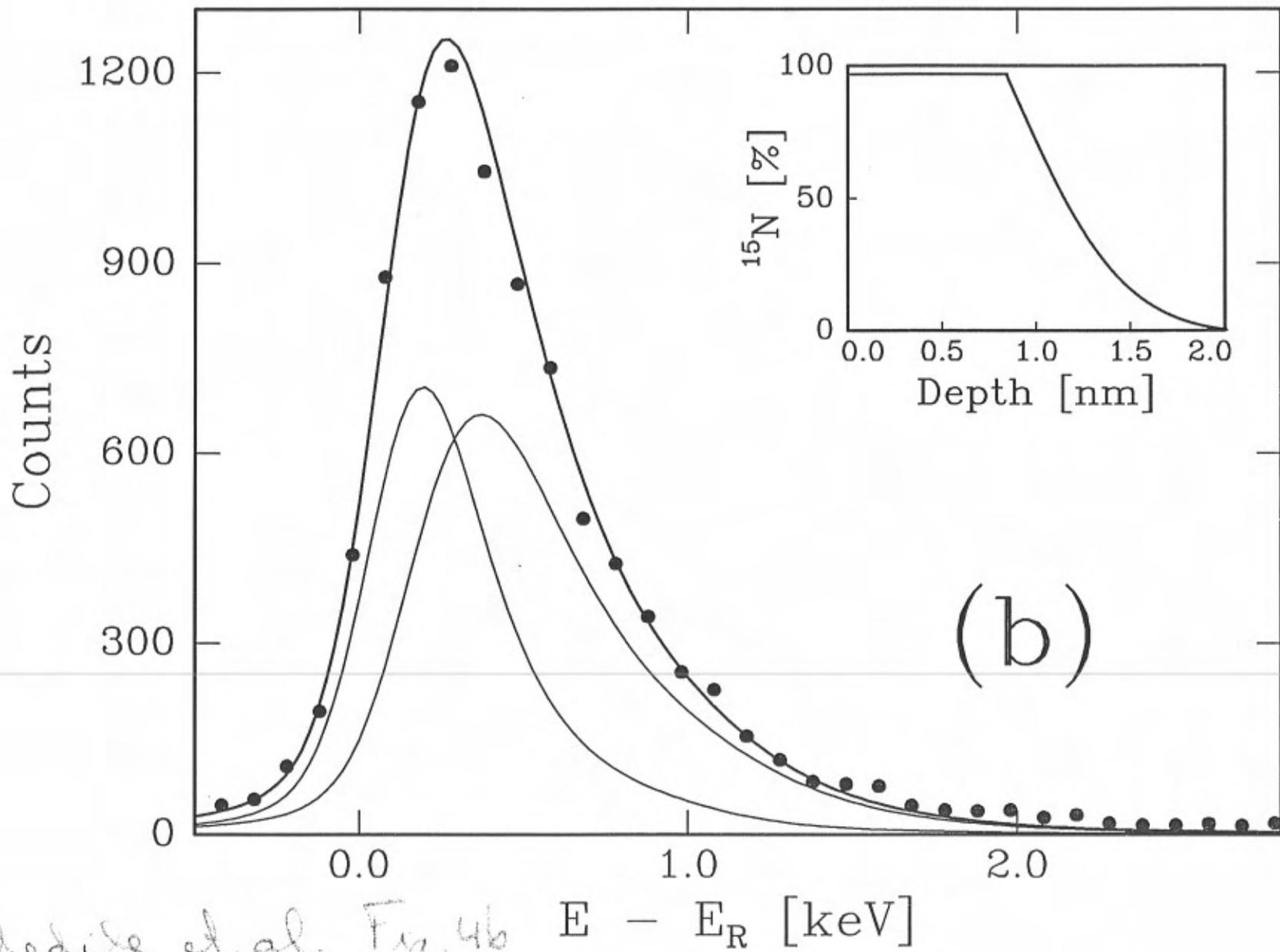
Stedile et al Fig 2b

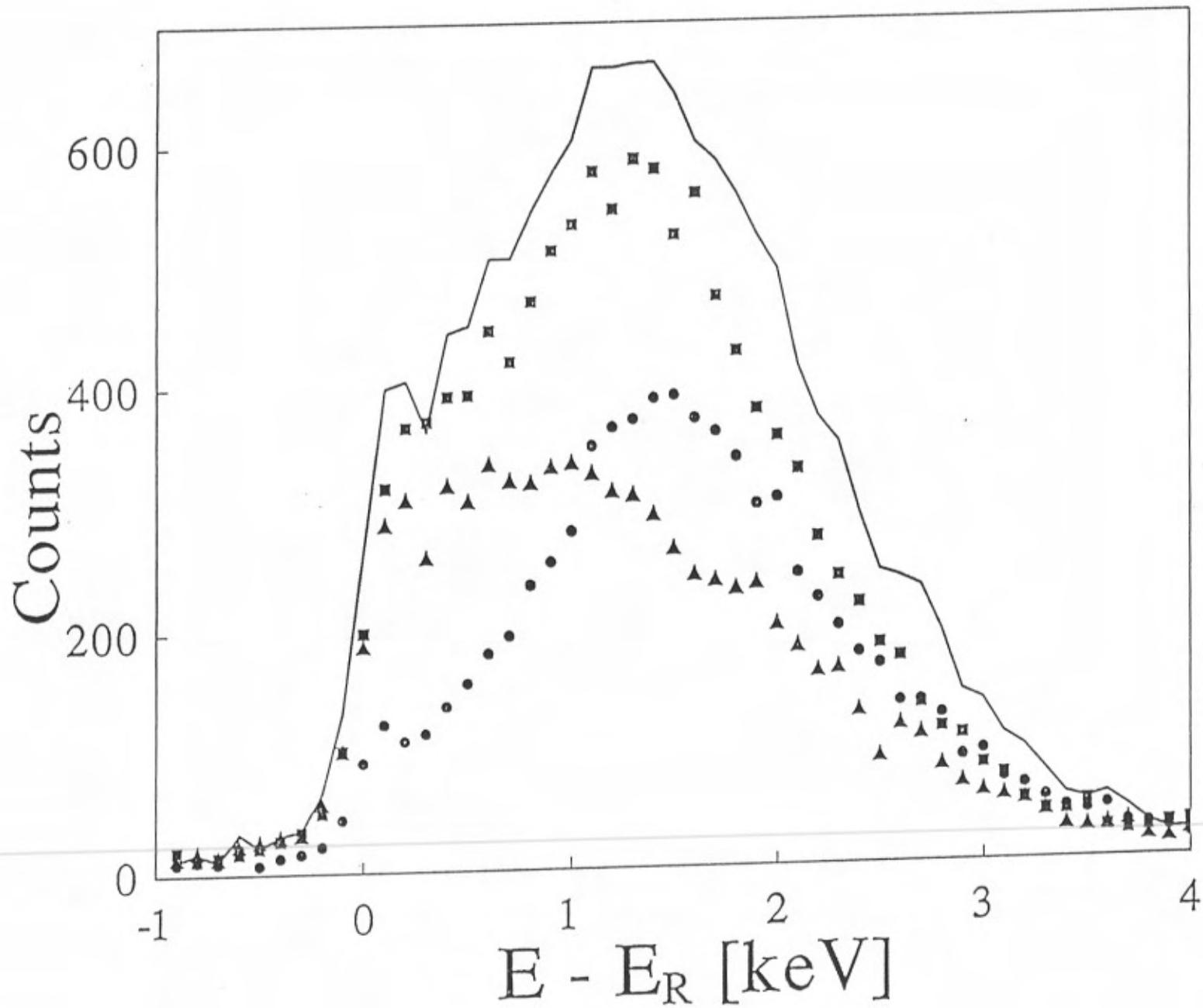


Stedile et al. Fig 3

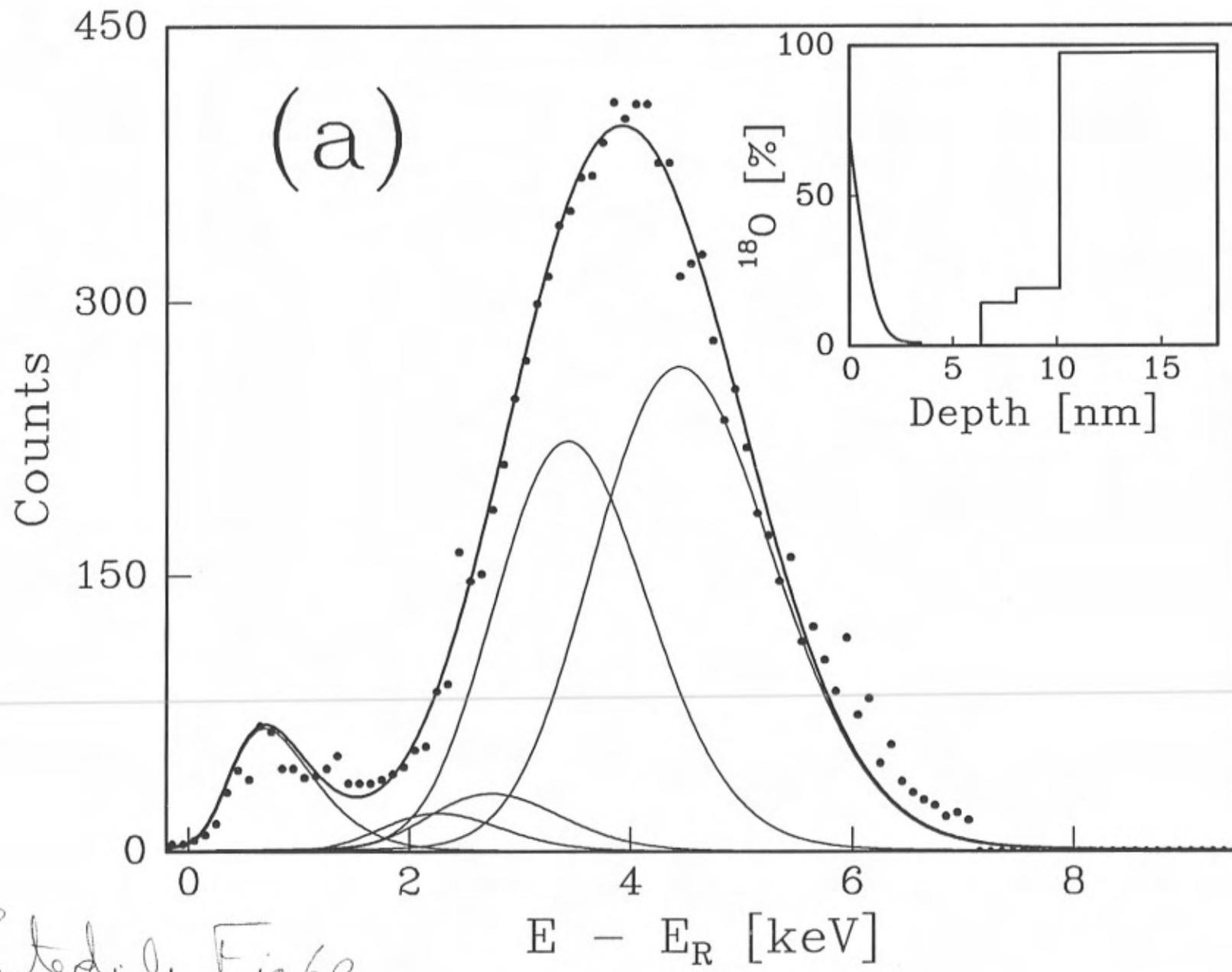


Stedile et al  $F_{4a}$

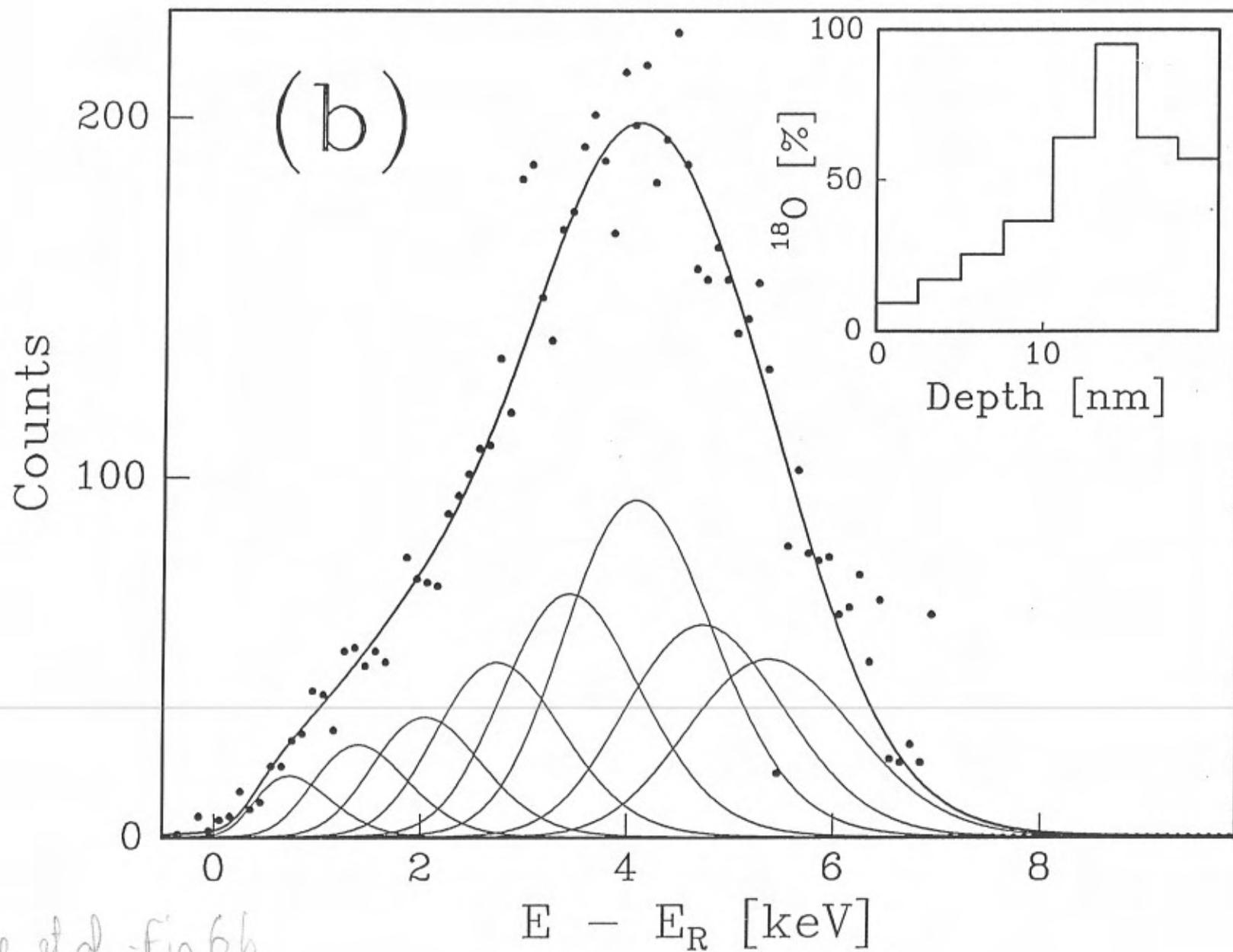




Stedile et al. - Fig 5



Stedil Fig 6a



Stedile et al. - Fig 6b