

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

LUCAS HANSEN

**INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS DE RECOZIMENTOS EM ATMOSFERA DE
ARGÔNIO SOBRE A ESTRUTURA SiC/SiO₂**

Porto Alegre, 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

LUCAS HANSEN

**INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS DE RECOZIMENTOS EM ATMOSFERA DE
ARGÔNIO SOBRE A ESTRUTURA SiC/SiO₂**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade "Trabalho de Conclusão de Curso" como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Profa. Dra. Fernanda Chiarello Stedile

Orientadora

Porto Alegre, 2014

RESUMO

O carbeto de silício (SiC) é um semicondutor que vem despertando o interesse da indústria eletrônica devido ao bom desempenho que apresenta em condições de altas temperaturas, potências e frequências. É também muito duro (9,4 na escala de Mohs, valor intermediário entre o topázio e o diamante), quimicamente inerte, resistente a radiações e biocompatível. Além disso, assim como o silício (Si), o SiC permite o crescimento térmico de filmes de dióxido de silício (SiO₂). No entanto, quando comparamos as estruturas SiC/SiO₂ com as estruturas Si/SiO₂ (as mais utilizadas na indústria eletrônica até os dias de hoje) observamos um número de defeitos eletricamente ativos na interface SiC/SiO₂ mais elevado, o que prejudica a produção de dispositivos baseados nessa interface. Assim, faz-se necessária a investigação das estruturas SiC/SiO₂, de modo a elucidar os fatores que causam os defeitos interfaciais e desenvolver técnicas que possam minimizá-los. Para investigar o efeito do recozimento em Ar sobre as estruturas dielétrico/semicondutor, amostras de 4H-SiC foram limpas e oxidadas, sendo duas delas submetidas a recozimento em reator de atmosfera estática em temperaturas de 600 e 1100°C e uma terceira não. Após a oxidação e recozimento foram feitas análises por refletometria de raios X (XRR) das faces Si e C de cada amostra. A amostra não-recozida também foi analisada da mesma maneira. Os dados obtidos nas análises foram tratados pelo software *X'Pert Reflectivity*, que determina as características físico-químicas das amostras. Os valores simulados evidenciam que o tratamento térmico a 600°C diminuiu a rugosidade da interface SiO₂/SiC na face Si e na face C do substrato, enquanto o tratamento a 1100°C a aumenta. O mesmo vale para a interface ar/SiO₂: o tratamento térmico a 600°C diminuiu o valor dessa rugosidade e aquele a 1100°C o aumentou. Foi também constatada a provável densificação do filme de SiO₂ para o recozimento a 600°C e diminuição da densidade para o recozimento a 1100°C. O tratamento térmico a 600°C extinguiu o filme de SiO_xC_y (oxicarbeto de silício) presente na amostra não-recozida e o tratamento a 1100°C não. Os resultados aqui observados sugerem melhora na qualidade elétrica (em relação à amostra não-recozida) da estrutura SiC/SiO₂ após recozimento a 600 °C e piora dessa qualidade após recozimento a 1100°C, o que deverá ser testado na sequência.

Palavras-chave: SiC. SiO₂. Interface SiC/SiO₂. Recozimentos. Ar.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1 – Tetraedro elementar de SiC..... | 11 |
| FIGURA 2 – (a) Tetraedro elementar de SiC e projeções dos átomos de Si nas estruturas cúbica (b) e hexagonal (c)..... | 12 |
| FIGURA 3 – Posições relativas dos átomos de C e Si no plano (1120)..... | 12 |
| FIGURA 4 – Disposição dos átomos de silício no plano (11 20) nos diferentes polítipos de SiC . As letras C, H e R correspondem, respectivamente, a cúbico, hexagonal e romboédrico..... | 13 |
| FIGURA 5 – Representação esquemática dos possíveis defeitos presentes na interface SiC/SiO ₂ . As ligações pendentes de C são análogas às ligações pendentes de Si representadas acima, porém ocorrem na face C. Todos os átomos estão representados com o mesmo tamanho..... | 17 |
| FIGURA 6 – Representação esquemática do reator de atmosfera estática..... | 25 |
| FIGURA 7 – Esquema de um experimento de refletometria de raios X. Estão indicados os ângulos de incidência (θ) e de reflexão (2θ)..... | 27 |
| FIGURA 8 – Fenômenos de reflexão e refração na interface dielétrico/ar de uma amostra..... | 28 |
| FIGURA 9 – Refletograma típico e parâmetros que fornecem as informações relevantes para a análise por XRR..... | 29 |
| FIGURA 10 – Refletograma obtido (pontos em preto) e refletograma simulado (linha em vermelho) para a face Si da amostra que não sofreu recozimento..... | 31 |
| FIGURA 11 – Refletograma obtido (pontos em preto) e refletograma simulado (linha em vermelho) para a face Si da amostra que sofreu recozimento na temperatura de 600°C..... | 32 |
| FIGURA 12 – Refletograma obtido (pontos em preto) e refletograma simulado (linha em vermelho) para a face Si da amostra que sofreu recozimento na temperatura de 1100°C..... | 32 |
| FIGURA 13 – Comparação entre os refletogramas obtidos experimentalmente e os refletogramas simulados para a face Si das amostras..... | 33 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 14 – Refletograma obtido (pontos em preto) e refletograma simulado (linha em vermelho) para a face C da amostra que não sofreu recozimento..... | 33 |
| FIGURA 15 – Refletograma obtido (pontos em preto) e refletograma simulado (linha em vermelho) para a face C da amostra que sofreu recozimento na temperatura de 600°C..... | 34 |
| FIGURA 16 – Refletograma obtido (pontos em preto) e refletograma simulado (linha em vermelho) para a face C da amostra que sofreu recozimento na temperatura de 1100°C..... | 34 |
| FIGURA 17 – Comparação entre os refletogramas obtidos experimentalmente e os refletogramas simulados para a face C das amostras..... | 35 |
| FIGURA 18 – Esquemas de como foram consideradas as estruturas formadas nas simulações..... | 35 |
| FIGURA 19 – Densidade do filme de dielétrico (filme de SiO ₂ mais filme de SiO _x C _y) formado em função da temperatura de recozimento. Os quadrados em preto correspondem à face Si e os triângulos em azul à face C..... | 38 |
| FIGURA 20 – Espessura do filme de dielétrico (filme de SiO ₂ mais filme de SiO _x C _y) formado em função da temperatura de recozimento para a face Si..... | 38 |
| FIGURA 21 – Espessura do filme de dielétrico (filme de SiO ₂ mais filme de SiO _x C _y) formado em função da temperatura de recozimento para a face C..... | 39 |
| FIGURA 22 – Rugosidade da interface dielétrico/SiC (SiO _x C _y /SiC, para a amostra não-recozida e para a amostra tratada a 1100°C ou SiO ₂ /SiC, para a amostra tratada a 600°C) em função da temperatura de recozimento. Os quadrados em preto correspondem à face Si e os triângulos em azul à face C..... | 39 |
| FIGURA 23 – Rugosidade da interface ar/SiO ₂ em função da temperatura de recozimento. Os quadrados em preto correspondem aos valores para a face Si e os triângulos em azul aos valores para a face C..... | 40 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 1 – Propriedades dos polítipos comercialmente disponíveis do SiC comparadas com as do Si..... | 14 |
| TABELA 2 – Propriedades das estruturas formadas na face Si para a amostra não-recozida e para as amostras recozidas..... | 36 |
| TABELA 3 – Propriedades das estruturas formadas na face C para a amostra não-recozida e para as amostras recozidas..... | 37 |

LISTA DE ABREVIATURAS

LED – *Light Emitting Diode* (Diodo Emissor de Luz)

MOS – Metal-óxido-semicondutor

POA – *Post Oxidation Annealing* (Recozimento Pós-Oxidação)

XRR - *X-Ray Reflectometry* (Refletometria de Raios X)

AR-XPS – *Angle-Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raios X Resolvida em Ângulo)

NRA – *Nuclear Reaction Analysis* (Análise por Reação Nuclear)

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 9 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 10 |
| 2.1. O CARBETO DE SILÍCIO (SiC)..... | 10 |
| 2.2. A INTERFACE SiC/SiO ₂ | 15 |
| 2.3. RECOZIMENTOS EM ATMOSFERA INERTE DA ESTRUTURA SiO ₂ /SiC | 18 |
| 3. OBJETIVOS..... | 22 |
| 4. METODOLOGIA..... | 23 |
| 4.1. LIMPEZA DAS AMOSTRAS..... | 23 |
| 4.2. OXIDAÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 24 |
| 4.3. RECOZIMENTO DAS AMOSTRAS EM ATMOSFERA DE Ar..... | 26 |
| 4.4. ANÁLISES POR REFLETOMETRIA DE RAIOS X (XRR)..... | 27 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 31 |
| 5.1. ESPESSURAS..... | 40 |
| 5.2. DENSIDADES..... | 41 |
| 5.3. RUGOSIDADES DIELÉTRICO/SiC..... | 42 |
| 5.4. RUGOSIDADES DIELÉTRICO/AR..... | 43 |
| 6. CONCLUSÃO..... | 44 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 46 |

1 INTRODUÇÃO

O carbeto de silício (SiC) é um semicondutor que vem despertando já há certo tempo o interesse da indústria eletrônica devido ao bom desempenho que apresenta em condições de altas temperaturas, potências e frequências. É também muito duro (9,4 na escala de Mohs, valor intermediário entre o topázio e o diamante), quimicamente inerte, resistente a radiações e biocompatível. Além disso, assim como o silício (Si), o SiC permite o crescimento térmico de filmes de dióxido de silício (SiO₂). Essas características permitem o seu emprego em dispositivos para os mais diversos fins, como aqueles utilizados em satélites, sensores de combustão e dispositivos médicos, para citar apenas alguns.

No entanto, quando comparamos as estruturas SiC/SiO₂ com as estruturas Si/SiO₂ (as mais utilizadas na indústria eletrônica até os dias de hoje) observamos um número de defeitos eletricamente ativos na interface SiC/SiO₂ mais elevado, o que prejudica a produção de dispositivos baseados nessa interface. Assim, faz-se necessária a investigação das estruturas SiC/SiO₂, de modo a elucidar os fatores que causam os defeitos interfaciais e desenvolver técnicas que possam minimizá-los, permitindo, assim, a fabricação em grande escala de dispositivos baseados em filmes de SiO₂ crescidos sobre SiC.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O CARBETO DE SILÍCIO (SiC)

O carbeto de silício pode ser encontrado na crosta terrestre sob a forma do mineral Moissanita. Embora seus elementos constituintes sejam abundantes e o composto seja química e termicamente estável, jamais foram encontrados grandes depósitos de SiC (WESCH,1996). É utilizado como abrasivo (devido a sua alta dureza) desde o final do Século XIX, quando Acheson desenvolveu um processo de síntese do carbeto de silício em 1893 (ACHESON,1893). O composto encontrou inúmeras aplicações, primeiro como abrasivo, e após, na fabricação de peças para altas temperaturas de baixo custo e longa duração e revestimento de esferas combustíveis para reatores nucleares, entre outras (BASTOS,2008). Com a construção do primeiro LED (diodo emissor de luz) em 1907, deu-se início ao uso e investigação das propriedades do SiC na construção de dispositivos eletrônicos (ROUND,1907). Porém, a qualidade do material na época não se mostrou alta o suficiente para sua aplicação em Eletrônica. Em 1955 foi proposto por Lely um método de síntese de carbeto de silício para essa finalidade (LELY,1955), o qual vem sendo modificado e aprimorado desde a década de 70 (TAIROV;TSVETKOV,1978; TAIROV;TSVETKOV, 1981). No final dos anos 50, a densidade superficial de microtubos, principal defeito presente nos cristais de SiC era de 500 cm^{-2} . Em 2004, Nakamura e colaboradores (NAKAMURA et al., 2004) conseguiram sintetizar SiC monocristalino com densidade de microtubos de $0,02 \text{ cm}^{-2}$, o que representa uma diminuição de defeitos de 4 ordens de grandeza em relação à que se tinha anteriormente.

O carbeto de silício é formado pela ligação covalente entre átomos de carbono e silício. O que determina sua alta estabilidade química e mecânica é a curta distância de ligação Si-C ($1,89 \text{ \AA}$), o que implica em uma grande energia de ligação (350 kJ/mol) entre esses átomos (OLIVEROS et al.,2013; COLOMBAN,2011) . A unidade básica do

cristal de SiC é um tetraedro formado por um átomo de C ligado a quatro átomos de Si, mostrado na figura 1 abaixo. O mesmo vale para os átomos de silício presentes no cristal: cada um está ligado a quatro átomos de C.

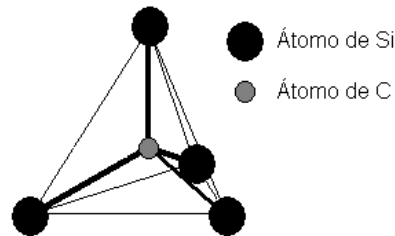


Figura 1: Tetraedro elementar de SiC (CORRÊA,2009a)

O SiC apresenta a característica de cristalizar sob diferentes configurações, denominadas politipos. Nos monocristais do material, a disposição dos tetraedros faz que os átomos de cada elemento fiquem em planos paralelos, podendo formar uma rede hexagonal ou cúbica, como mostra a figura 2. A diferenciação entre os politipos dá-se pela ordem de empilhamento dos tetraedros elementares. Existem duas sequências de empilhamento possíveis: se as projeções dos átomos de silício em três camadas sucessivas estiverem em três posições diferentes A (círculos), B (quadrados) e C (triângulos), a estrutura cúbica é formada (figura 2 (b)). Se as projeções dos átomos da terceira camada de silício coincidirem com as projeções dos átomos de silício da primeira camada, a estrutura hexagonal é formada (figura 2 (c)).

É possível descrever os politipos H do SiC no sistema de eixos hexagonal, com três eixos a , b e c com ângulo de 120° entre cada um e um quarto eixo d perpendicular a eles. Nesse sistema de coordenadas, o plano $(11\bar{2}0)$ pode ser usado para representar o empilhamento dos átomos na estrutura de SiC. Os eixos do sistema hexagonal e a posição do plano $(11\bar{2}0)$ estão representados na figura 2. A figura 3 evidencia as posições relativas dos átomos de C e Si nesse plano.

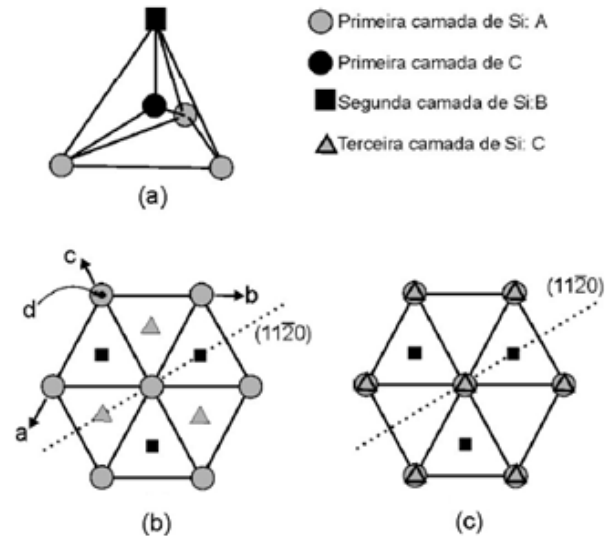


Figura 2. (a) Tetraedro elementar de SiC e projeções dos átomos de Si nas estruturas cúbica (b) e hexagonal (c) (RADTKE,2003)

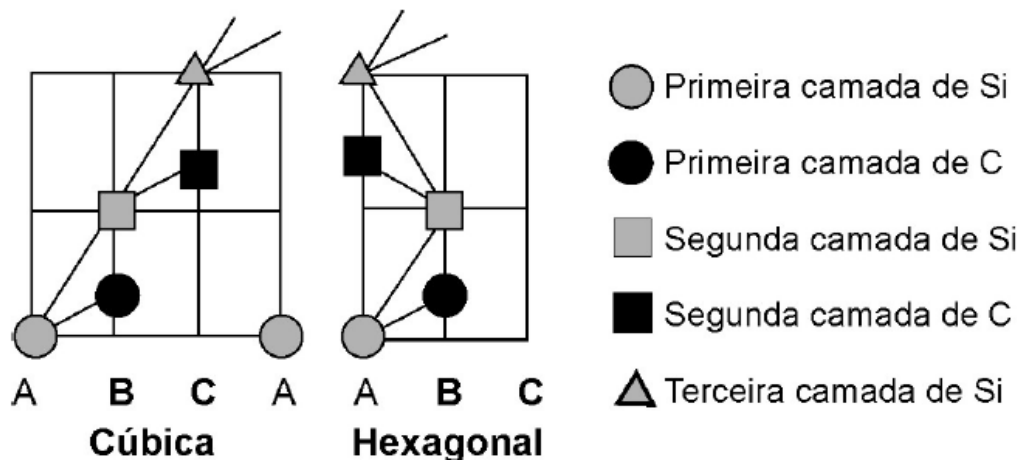


Figura 3. Posições relativas dos átomos de C e Si no plano $(11\bar{2}0)$ (RADTKE,2003)

Na figura 4 estão representadas as posições relativas apenas dos átomos de Si no plano $(11\bar{2}0)$ nos diferentes politipos.

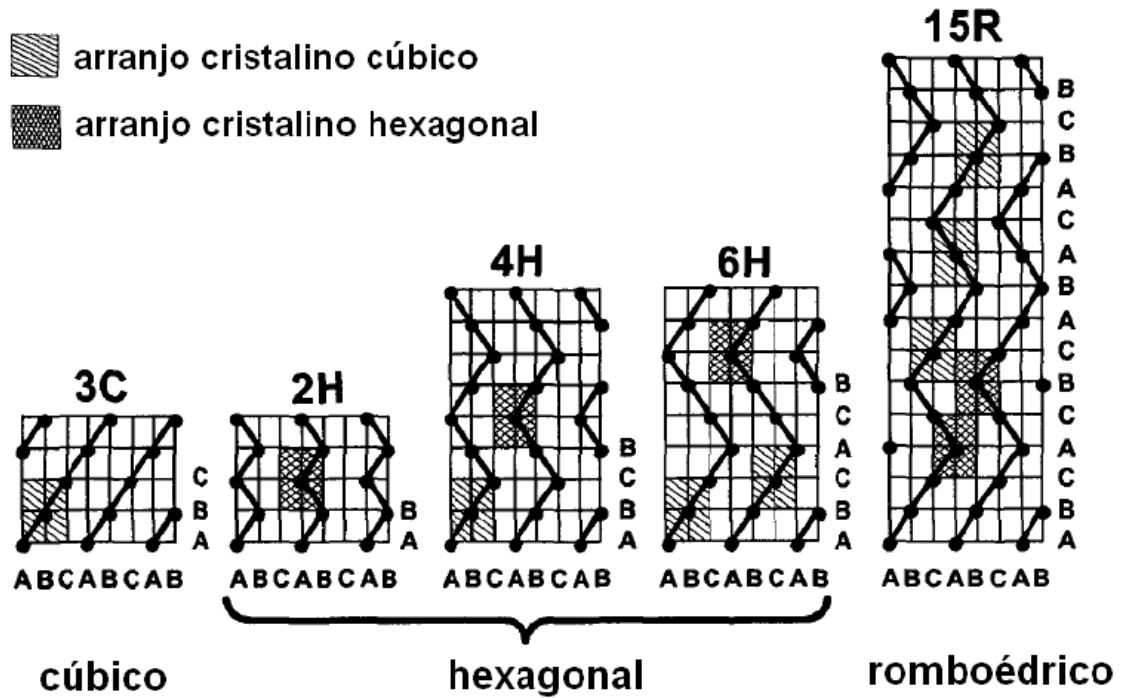


Figura 4: Disposição dos átomos de silício no plano $(11\bar{2}0)$ nos diferentes politipos de SiC. As letras C, H e R correspondem, respectivamente, a cúbico, hexagonal e romboédrico (RADTKE,2003).

Certas propriedades do SiC variam com o politipo. A tabela 1 mostra algumas propriedades dos politipos 3C, 4H e 6H do carbeto de silício, comparando-as com as do silício:

Tabela 1. Propriedades dos politipos comercialmente disponíveis do SiC comparadas com as do Si (ROCAFORTE; GIANAZZO; RAINERI,2010; WESCH,1996)

| Material | 6H-SiC | 4H-SiC | 3C-SiC | Si |
|--|---------------|---------------|---------------|-----------------|
| Ponto de sublimação (°C) | >1800 | >1800 | >1800 | 1420 (funde) |
| Altura de banda (eV) | 3,0 | 3,3 | 2,3 | 1,1 |
| Condutividade térmica ($W\ cm^{-1}K^{-1}$) | 4,9 | 4,9 | 5,0 | 1,5 |
| Tensão de ruptura dielétrica ($MV\ cm^{-1}$) | 1 | 3 | 4 | 0,6 |
| Velocidade de saturação dos portadores ($\times 10^7\ cm\ s^{-1}$) | 2 | 2 | 2,7 | 1 |
| Mobilidade dos elétrons ($cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$) | 400 | 1000 | 800 | 1400 |
| Mobilidade das lacunas ($cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$) | 101 | 115 | 40 | 471 |

Observando a tabela 1, percebe-se que o SiC é um melhor semicondutor de potência do que o Si, por apresentar maior altura de banda de proibida, o que diminui a corrente de fuga em altas temperaturas, maior condutividade térmica e tensão de ruptura dielétrica até cerca de 7 vezes maior.

Outra vantagem do carbeto de silício é a sua resistência ao dano causado por radiações ou pelo bombardeamento por partículas, consequência de sua grande altura de banda proibida. Sua maior inércia química permite também a aplicação de seus dispositivos em ambientes corrosivos e/ou quimicamente hostis.

2.2. A INTERFACE SiC/SiO₂

A formação de um filme de dielétrico sobre um substrato semicondutor é a etapa mais básica na fabricação de dispositivos do tipo MOS (metal-óxido-semicondutor), baseados nos quais está grande parte dos equipamentos eletrônicos modernos. Desde os primórdios da indústria eletrônica, o silício vem sendo usado como material semicondutor de escolha, devido à possibilidade de crescer termicamente um filme dielétrico de SiO₂ sobre ele com baixa densidade de defeitos eletricamente ativos. O dióxido de silício apresenta propriedades muito convenientes para a fabricação de dispositivos MOS como alta banda proibida (9 eV), alta tensão de ruptura dielétrica (em torno de 1×10^7 V/cm) e propriedades isolantes mesmo em altas temperaturas (COSTELLO; TRESSLER, 1986). Porém, a aplicação de dispositivos baseados na estrutura Si/SiO₂ em condições de altas temperaturas e/ou altas frequências é limitada pelas propriedades elétricas que o Si apresenta.

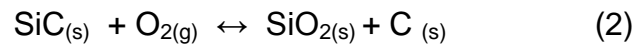
O carbeto de silício também permite o crescimento térmico de filmes de SiO₂. Porém, devido à sua elevada inércia química, é necessária uma temperatura no intervalo de 1100-1300°C para que ocorra a oxidação do material, que pode ser seca (em atmosfera de O₂) ou úmida (em atmosfera de H₂O). Mesmo assim, a taxa de crescimento de SiO₂ sobre SiC é muito inferior àquela observada para o Si (LIPKIN; PALMOUR, 1999). Outros métodos para obter filmes de SiO₂ envolvem a deposição química ou física na fase vapor, os quais geram um maior número de defeitos eletricamente ativos na interface SiC/SiO₂ do que os métodos de crescimento térmico, além de apresentarem maior custo (GREEN et al., 2001).

No crescimento térmico, além da temperatura, outros fatores influenciam o crescimento do filme de SiO₂ sobre o SiC: são eles o polítipo, a face terminal do monocristal (sendo a face C mais reativa), a concentração de dopantes e a pressão parcial de gás oxidante utilizada (HARRIS; AFANAS'EV, 1997; ZHENG; TRESSLER; SPEAR, 1997).

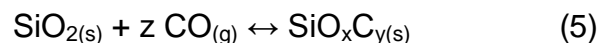
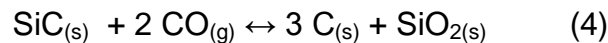
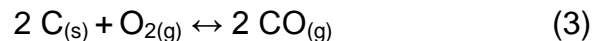
Para a oxidação seca, processo utilizado no presente trabalho, são propostas cinco etapas para o crescimento do óxido sobre o substrato de SiC:

- 1) Transporte do oxigênio molecular do meio gasoso para a superfície do óxido
- 2) Difusão da molécula de oxigênio da interface gás/óxido para dentro do filme de óxido
- 3) Reação com o SiC na interface SiC/SiO₂
- 4) Difusão dos produtos gasosos (como o CO) para fora do filme de óxido
- 5) Remoção dos produtos gasosos da superfície do óxido

As reações químicas que descrevem o processo de oxidação do SiC são apresentadas a seguir:



As reações (1) e (2) correspondem à oxidação do SiC. Os subprodutos das reações anteriores (C e CO) podem, por sua vez, reagir com o substrato de SiC, com as moléculas de oxigênio e/ou com a camada de óxido já formada, dando origem às seguintes reações secundárias:



A reação (5) descreve a formação de oxicarbeto de silício, compostos de Si, C e O com estequiometria variável. A formação desses oxicarbeto, assim como a

formação de *clusters* (aglomerados) de C, representada na reação (4), são um dos responsáveis pelo excesso de C na região interfacial SiC/SiO₂.

Se a densidade interfacial de átomos Si for maior do que aquela de átomos de C, existirão ligações pendentes (elétrons desemparelhados) do silício (figura 5). Da mesma maneira, a densidade de átomos de carbono na interface pode ser maior do que a densidade de átomos de silício, acarretando em ligações pendentes de carbono. Essas ligações pendentes, ou elétrons desemparelhados, são a provável causa do elevado número de defeitos eletricamente ativos na interface SiC/SiO₂ (HARRIS;AFANAS'EV, 1997; AFANAS'EV,1997; PANTELIDES,2013; CANTIN et al.,2004). A figura 5 ilustra e resume os tipos de defeitos presentes na interface SiC/SiO₂:

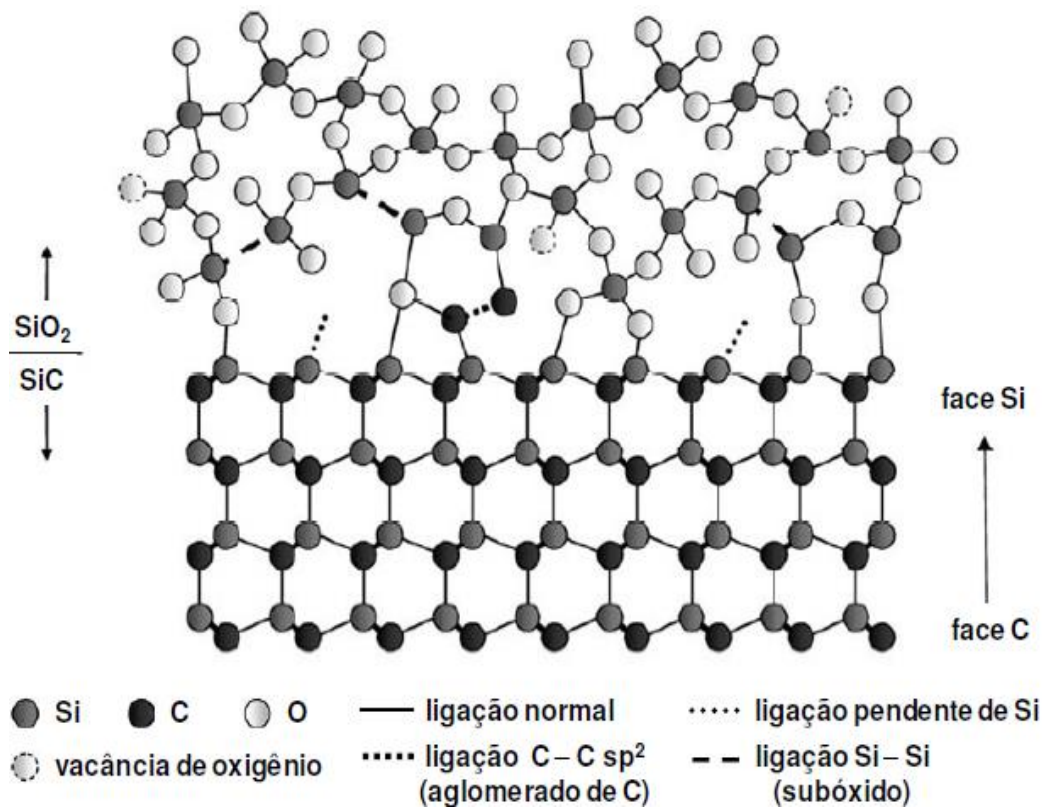


Figura 5. Representação esquemática dos possíveis defeitos presentes na interface SiC/SiO₂. As ligações pendentes de C são análogas às ligações pendentes de Si representadas acima, porém ocorrem na face C. Todos os átomos estão representados com o mesmo tamanho (CORRÊA,2013).

2.3. RECOZIMENTOS EM ATMOSFERA INERTE DA ESTRUTURA SiO₂/SiC

Muitos métodos de passivação dos defeitos eletricamente ativos da interface SiC/SiO₂ vem sendo investigados. Esses métodos de passivação são genericamente chamados de *Post-Oxidation Annealings* (POA, Recozimentos Pós-Oxidação), e consistem geralmente em incorporar H ou N à estrutura SiC/SiO₂ (FUKUDA et al., 2000; SENZAKI et al., 2003; MCDONALD et al., 2003; CORRÊA, 2009b; WANG et al., 2007).

Recentemente, vem-se investigando o recozimento em argônio (ZHONG et al., 2013a; ZHONG et al., 2013b; STEIN-VON KAMIENSKI; GÖLZ; KURZ; 1995; FUKUDA et al., 2000; KOSUGI, 2002; HIJIKATA et al., 2005; PÉREZ-TOMÁS et al., 2006; LI et al., 1999). Esse tipo de recozimento não implica em incorporação de novos elementos à interface SiC/SiO₂ por ser o Ar um gás inerte. A ação passivante deste tipo de tratamento dá-se provavelmente pela eliminação de defeitos relacionados ao carbono e ao oxigênio na interface induzida por altas temperaturas (600-1100°C). Um dos interesses em investigar o recozimento em Ar é por ele ser um tipo de tratamento que não envolve a reação do gás de recozimento com a interface dielétrico/Si. Sendo assim, o gás pode ser recuperado e reutilizado em um possível processo industrial. Além disso, as temperaturas necessárias para este tipo de recozimento pós-oxidação são menores do que naqueles que utilizam gases reativos, o que representa economia na geração de calor.

Com base em dados obtidos por elipsometria espectroscópica na região do visível, Zhong e colaboradores (2013a) calcularam a rugosidade da interface dielétrico/SiC de amostras de 4H-SiC do tipo n submetidas a diferentes temperaturas de recozimento em Ar por 30 min através do valor do erro quadrático médio de simulações dos dados elipsométricos. Foi constatado que a temperatura de 600°C é a que resulta em uma maior diminuição da rugosidade da interface SiC/dielétrico em relação à amostra que não foi submetida ao recozimento em Ar. Já o tratamento a 1100°C tem efeito oposto: ocorre um aumento dessa rugosidade interfacial. Em outro trabalho, Zhong et al. (2013b) mediram, também por elipsometria espectroscópica no visível, a

espessura do óxido de silício depositado da mesma forma e sobre o mesmo substrato do trabalho anterior, bem como o índice de refração do filme (diretamente proporcional à densidade do filme) e a rugosidade da interface óxido/ar. Foi também medida a corrente de fuga do óxido formado e analisado o mesmo por espectroscopia no infravermelho. As amostras obtidas sofreram POA em Ar em temperaturas de 400 a 1100°C. O tratamento em 600°C acarretou no menor valor de rugosidade entre as amostras recozidas, em relação à amostra não-tratada. A amostra tratada a 1100°C foi a que apresentou maior valor de rugosidade em relação à amostra não-tratada. A amostra tratada a 600°C apresentou também o maior valor de densidade do óxido e menor valor de corrente de fuga entre todas. A densificação do filme de dielétrico em relação ao filme da amostra não-tratada foi associada à redução do número microcavidades no mesmo após recozimento, o que por sua vez foi associado à melhora da qualidade elétrica, devido à diminuição da corrente de fuga do filme de óxido crescido sobre o substrato. Foram confirmadas mudanças na microestrutura do filme formado pelo aumento, em relação à amostra não-tratada, da intensidade de bandas no IV relacionadas à ligação Si-O, que indica diminuição no número de defeitos no filme, após tratamento térmico a 600°C. Para as amostra recozidas em temperaturas maiores do que 600°C, houve diminuição na intensidade dessas bandas em relação à amostra não-tratada e aparecimento de bandas relacionadas à compostos com ligação Si-O-C, o que foi associado à formação de novos defeitos no filme (relacionados a compostos carbonáceos ou a defeitos intrínsecos no filme). Finalmente, análises de Microscopia de Força Atômica demonstraram que na superfície da amostra não-tratada há regiões similares à lacunas (microcavidades) que podem estar relacionados a defeitos do mesmo tipo no filme de SiO₂, as quais foram extintas após tratamento a 600°C. Assim, concluíram que o tratamento a 600°C melhora a qualidade elétrica do filme de SiO₂, enquanto que maiores temperaturas de recozimento a deterioram.

Através de medidas de capacitância-voltagem *quasi*-estática e de alta frequência (QFCV e HFCV), Stein-Von Kamienski, Gölz e Kurz (1995) observaram uma melhora nas qualidades elétricas da interface dielétrico/SiC de filmes de SiO₂ termicamente crescidos sobre 6H-SiC tratados em uma mistura de Ar/H₂. Foi também investigado o

tratamento apenas em Ar, que causou piora nas qualidades elétricas da interface dielétrico/SiC em relação ao tratamento em Ar/H₂.

Fukuda e colaboradores (2000) compararam as características elétricas de filmes de SiO₂ crescidos através de oxidação seca e úmida sobre 4H SiC do tipo n e submetidos a recozimentos em Ar na temperatura de 1200°C por 30 min ou Ar (1200°C, 30 min), seguida de H₂ (800°C, 30 min). Utilizando também medidas de QFCV e HFCV, concluíram que o recozimento em Ar seguido de recozimento em H₂ diminui a densidade de defeitos eletricamente ativos interfaciais comparado à amostra não-recozida, e que a densidade desses defeitos é maior na face C do que na face Si.

Kosugi e um grupo de pesquisadores (2002) investigaram as características da interface dielétrico/semicondutor de amostras de filmes de SiO₂ quimicamente depositados (tendo como precursores O₂ e SiH₄) sobre 4H-SiC do tipo n após recozimento em Ar em temperaturas que variaram de 1000 a 1200°C por 1h. A partir de dados obtidos por QFCV e HFCV, foi observada uma diminuição na carga efetiva do óxido depositado, bem como uma diminuição de estados interfaciais eletricamente ativos quando comparados aos valores da amostra não-tratada, permanecendo os valores dessas propriedades estáveis em temperaturas de recozimento maiores que 1100°C.

Utilizando medidas de capacitância-voltagem e análises de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X resolvida em ângulo (AR-XPS) em amostras de 4H-SiC do tipo n onde foi termicamente crescido um filme de SiO₂ e submetidas a recozimento em Ar em temperaturas de 500, 600 e 900°C por 30 min, Hijikata et al. (2005) notaram uma melhora na qualidade elétrica (curvas C-V das amostras obtidas por QFCV e HFCV se aproximaram mais da curva C-V ideal) da interface SiO₂/SiC nas amostras recozidas em temperatura igual ou superior a 600°C em relação à amostra não-recozida, bem como uma queda abrupta na espessura da camada de óxido não estequiométrico interfacial nas temperaturas de recozimento superiores a 500°C.

Pérez-Tomás et al. (2006) investigaram a interface dielétrico/semicondutor de amostras de 4H-SiC do tipo n onde um filme de SiO₂ foi quimicamente depositado a

partir de tetraetil-ortossilicato (TEOS). Uma parte das amostras sofreu pré-oxidação, oxidação em O_2 a $1050^\circ C$ por 1h ou em N_2O a $1200^\circ C$ por 20 min. Outra parte não sofreu qualquer pré-oxidação. As amostras foram recozidas cada uma em Ar, O_2 , N_2 por 1h ou em uma mistura 2:1 de N_2O e Ar por 5 min. O recozimento em Ar foi feito a $1100^\circ C$ e ocasionou diminuição na densidade interfacial de estados eletricamente ativos em relação à amostra não-tratada. O recozimento em O_2 foi realizado a $1050^\circ C$, enquanto os tratamentos em N_2 e N_2O/Ar foram realizados a $950^\circ C$ e apresentaram o mesmo efeito que o tratamento em Ar. Porém, as amostras que sofreram maior diminuição no número de defeitos elétricos ativos em relação às amostras não-tratadas foram as que sofreram pré-oxidação (em qualquer um dos gases de pré-oxidação) e recozimento em O_2 ou N_2O . A diminuição do número de defeitos foi menor para as amostras recozidas em N_2 ou Ar.

Li e colaboradores (1999) utilizaram medidas de AR-XPS para avaliar o ambiente químico da interface dielétrico/SiC de amostras de 4H-SiC do tipo n com SiO_2 termicamente crescido sobre o substrato submetidas a recozimento em NO sob $1130^\circ C$ por 1,5 h ou a recozimento em Ar sob $1150^\circ C$ por 30 min. Concluíram que a amostra recozida em NO apresentou uma interface livre de oxicarbeto de silício e de melhor qualidade (menor número de defeitos interfaciais) do que aquela da amostra recozida em Ar.

Os resultados das pesquisas anteriores evidenciaram que o tratamento em Ar é eficiente em diminuir a rugosidade da interface dielétrico/semicondutor e o número de defeitos dessa interface eletricamente ativos. Temperaturas em torno de $600^\circ C$ são aquelas mais eficientes em diminuir a rugosidade da interface dielétrico/SiC, enquanto temperaturas maiores ($1100-1200^\circ C$) causam aumento dessa rugosidade. Quando comparado aos recozimentos com gases reativos (N_2O , H_2 ou NO), o recozimento em Ar apresenta menor gasto em energia, porém menor eficiência em diminuir o número de defeitos eletricamente ativos na interface dielétrico/semicondutor.

3 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral investigar o efeito de recozimentos realizados em diferentes temperaturas sob atmosfera de Ar, um gás inerte, nas características físico-químicas de estruturas formadas por um filme de dióxido de silício (SiO_2) crescido termicamente sobre substratos de carbeto de silício (SiC) monocristalinos de polítipo 4H tipo n. Busca-se utilizar a refletometria de raios X para a determinação simultânea das composições dos constituintes, densidade das camadas constituintes, espessuras de filmes formados e rugosidades das amostras.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- 1) Realizar recozimentos em argônio (Ar), sob pressão e tempo constantes, em diferentes temperaturas, de estruturas SiC/SiO₂ formadas pelo crescimento térmico do filme de dióxido de Si sobre o substrato de SiC 4H em atmosfera de O₂.
- 2) Determinar as características físico-químicas (composição, densidade das camadas constituintes, espessura e rugosidade) das estruturas SiC/SiO₂ nas amostras tratadas ou não em Ar através de análises de refletometria de raios X e simulação dos dados assim obtidos no programa *X'Pert Reflectivity*.

4 METODOLOGIA

Para investigar o efeito do recozimento sobre as estruturas dielétrico/semicondutor formadas, amostras de 4H-SiC foram limpas e oxidadas, sendo duas delas submetidas a recozimento em reator de atmosfera estática e uma terceira não. Após a oxidação e recozimento foram feitas análises por refletometria de raios X (XRR) das faces Si e C de cada amostra. A amostra não-recozida também foi analisada da mesma maneira. Os dados obtidos nas análises foram tratados pelo software *X'Pert Reflectivity*, o qual simula e ajusta uma curva à curva experimental e determina as características físico-químicas das estruturas formadas. As características assim determinadas para cada face das amostras foram a densidade da camada de dielétrico formada, a espessura da mesma, a rugosidade da interface dielétrico/ar e a rugosidade da interface semicondutor/dielétrico. A comparação entre as características das amostras recozidas e aquelas da amostra não-recozida permitiu observar os efeitos do recozimento sobre as estruturas formadas pela oxidação do 4H-SiC.

4.1. LIMPEZA DAS AMOSTRAS

Amostras quadradas de SiC monocristalino de politipo 4H do tipo n (CREE, *Inc.*) de aproximadamente 10 mm de lado e 0,3 mm de espessura foram submetidas ao processo de limpeza RCA (*Radio Corporation of America*) (GALE;SMALL;REINHARDT, 2008), um método de limpeza padrão na indústria nano e microeletrônica. A limpeza RCA é feita antes de ser realizada a oxidação dos substratos, e tem o objetivo de minimizar a interferência de contaminantes nas análises posteriores. Ela consiste em duas etapas, onde as lâminas de SiC são imersas em diferentes soluções a 80°C durante 10 minutos, sendo enxaguadas com água deionizada entre cada uma das etapas, as quais são descritas a seguir:

I . Etapa preliminar: tem como objetivo remover contaminantes orgânicos por meio de uma solução oxidante ácida.

Solução “piranha”: H_2SO_4 (95%) : H_2O_2 (30%); (4:1)

II. 1ª etapa RCA: tem como objetivo remover hidrocarbonetos remanescentes e metais como cobre, níquel, cádmio, cobalto e prata.

Solução utilizada: H_2O : NH_4OH (25%) : H_2O_2 (30%); (4:1:1)

III. 2ª etapa RCA: tem como objetivo a dissolução de íons alcalinos e hidróxidos de ferro, magnésio e alumínio.

Solução utilizada: H_2O : HCl (37%) : H_2O_2 (30%); (4:1:1)

Após essas três etapas, é realizada ainda uma quarta, onde as lâminas são imersas em uma solução aquosa contendo 5% de HF (40%) durante um minuto à temperatura ambiente, com o intuito de remover os óxidos nativos da lâmina. Em seguida, as lâminas são enxaguadas com água deionizada e secas com nitrogênio gasoso. As lâminas são imediatamente colocadas no reator, para, então, ser realizado o crescimento térmico da camada de dielétrico.

4.2. OXIDAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após a limpeza das lâminas de substrato de 4H-SiC, é feita a oxidação das mesmas em atmosfera de gás oxigênio (100 mbar) enriquecido a 97% no isótopo ^{18}O a 1000°C por 10h. A utilização do gás oxigênio enriquecido isotopicamente permite distinguir átomos incorporados durante o tratamento térmico daqueles incorporados

durante a exposição das lâminas ao ar, no caso de ser dada continuidade ao trabalho. A abundância natural do isótopo de número de massa 18 do oxigênio é de 0,201%, permitindo a distinção, através de Análise por Reação Nuclear (NRA) entre o óxido crescido sobre o substrato pela sua exposição ao ar e o óxido que foi crescido termicamente no reator de atmosfera estática.

A oxidação é feita utilizando o reator de atmosfera estática. Ele consiste basicamente em um tubo de quartzo, uma bomba de vácuo primária e uma bomba de vácuo secundária que possibilitam a obtenção de uma pressão de base de cerca de 10^{-7} mbar. A figura 6 mostra um esquema do reator de atmosfera estática:

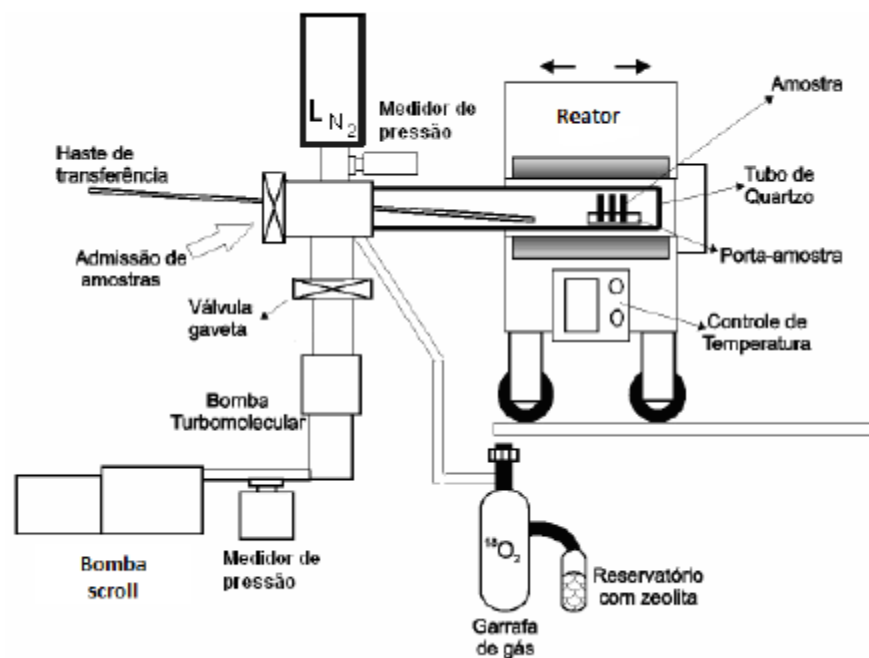


Figura 6. Representação esquemática do reator de atmosfera estática.

Os substratos limpos são colocados no tubo de quartzo com auxílio de uma haste. O sistema é, então, fechado e inicia-se o bombeamento até a pressão de base de 10^{-7} mbar. Uma armadilha criogênica auxilia a condensação dos vapores de água presentes dentro do tubo, assegurando um processo de oxidação em atmosfera seca.

Quando a pressão de base desejada é atingida, interrompe-se o bombeamento no tubo de quartzo, que é então preenchido com o gás enriquecido isotopicamente até a pressão de trabalho. Após o reator atingir a temperatura desejada, ele é deslocado sobre trilhos na direção do tubo de quartzo até a região do platô térmico, dando início ao processo de oxidação. Ao término do processo, o gás é recolhido resfriando-se a zeólita com nitrogênio líquido.

O processo de oxidação consiste em fazer reagir o substrato de SiC com o gás oxigênio, formando uma camada do dielétrico SiO₂ sobre o semicondutor.

4.3. RECOZIMENTO DAS AMOSTRAS EM ATMOSFERA DE Ar

Após a oxidação dos substratos de 4H-SiC, é feito o recozimento de algumas amostras em atmosfera de Ar a 350 mbar. Duas das amostras oxidadas foram submetidas ao tratamento térmico a temperaturas de 600 e 1100°C, respectivamente. A pressão do gás de recozimento e as temperaturas de tratamento foram aquelas utilizadas por Zhong et al. (2013a; 2013b) e foram escolhidas para que os resultados obtidos nesse trabalho possam ser comparados com os resultados obtidos por aqueles pesquisadores. Uma terceira amostra não foi submetida ao tratamento em Ar. Foi utilizado o reator de atmosfera estática descrito anteriormente, sendo o procedimento de recozimento similar ao de oxidação.

O recozimento tem o provável efeito de promover, por ação do calor, a decomposição dos oxicarbeto de silício e aglomerados de C formados na interface SiC/SiO₂, resultando em SiO₂ e CO.

4.4. ANÁLISES POR REFLETOMETRIA DE RAIOS X (XRR)

Na técnica conhecida como Refletometria de Raios X (XRR, na sigla em inglês), se faz incidir um feixe de raios X sobre a superfície de uma amostra, e registra-se um refletograma devido à reflexão especular da radiação incidente. A forma e as características do gráfico revelam a resposta da superfície do material e das camadas subjacentes durante a reflexão dos raios X. Assim, é possível determinar propriedades do material como densidade, rugosidade, e a espessura de um filme sobre um substrato (PARRAT,1954; TONEY; BRENNAN, 1989). A figura 7 abaixo mostra um esquema de um experimento de XRR:

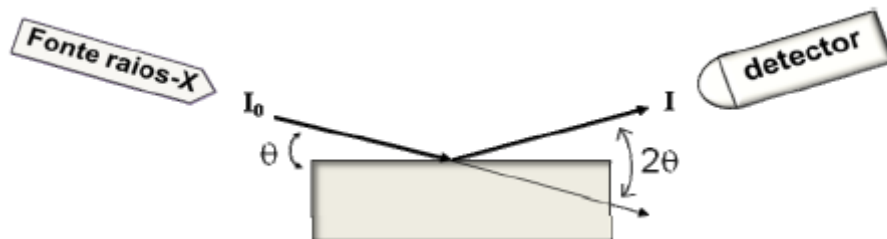


Figura 7. Esquema de um experimento de refletometria de raios X. Estão indicados os ângulos de incidência (θ) e de reflexão (2θ) (CORRÊA, 2009a)

O refletograma obtido na análise consiste em um gráfico que relaciona a intensidade (taxa de contagens) dos raios X refletidos com o ângulo de incidência (θ) ou de reflexão (2θ). Varia-se o ângulo de incidência desde um valor próximo a zero até alguns graus. Para ângulos entre zero e o valor correspondente ao ângulo crítico de reflexão externa total (θ_c), irá ocorrer reflexão total. Acima de θ_c ocorre refração (a onda penetra no material). A figura 8 ilustra a reflexão especular de ondas e a refração destas sobre uma amostra cujo material superficial é um dielétrico:

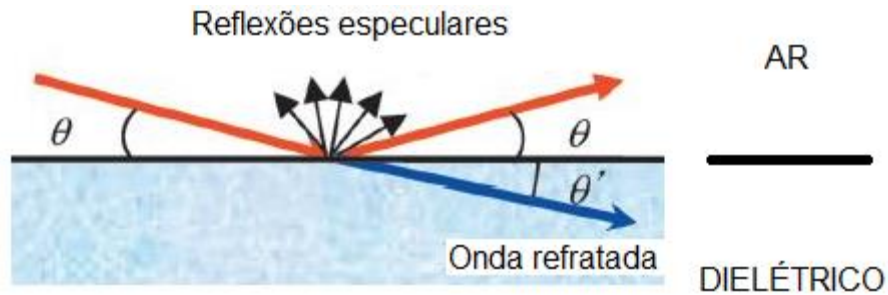


Figura 8. Fenômenos de reflexão e refração na interface dielétrico/ar de uma amostra. (YASAKA,2010, adaptado).

O valor de θ_c depende da densidade do material e da energia da radiação incidente. A profundidade de penetração da radiação aumenta rapidamente com o ângulo, ocorrendo aumento na refração e, conseqüentemente, uma diminuição na intensidade da radiação refletida, resultando em uma diminuição da taxa de contagens no refletograma. O formato da curva antes de θ_c é determinado pelo tamanho da amostra, sua rugosidade e parâmetros instrumentais como o tamanho do feixe. O ideal é que essa região seja um platô, mas para algumas amostras ela pode se apresentar como um pico. A diminuição da refletividade da superfície de um material em função do ângulo é tanto maior quanto maior for a rugosidade superficial.

É possível determinar características de camadas abaixo da camada superficial pela refração dos raios X que incidem sobre a superfície. Os raios refratados sofrem reflexão na interface entre a camada superior e a inferior (podendo esta última ser o substrato) da mesma maneira que os raios na interface amostra/ar (superfície). O mesmo vale se houver mais de duas camadas de material sobre um substrato. A radiação refletida nessas interfaces pode interferir com a radiação refletida na superfície da amostra, fazendo com que a região de platô descrita anteriormente perca seu formato característico.

A figura 9 mostra um refletograma típico e ilustra os parâmetros da curva que fornecem as informações de interesse na análise:

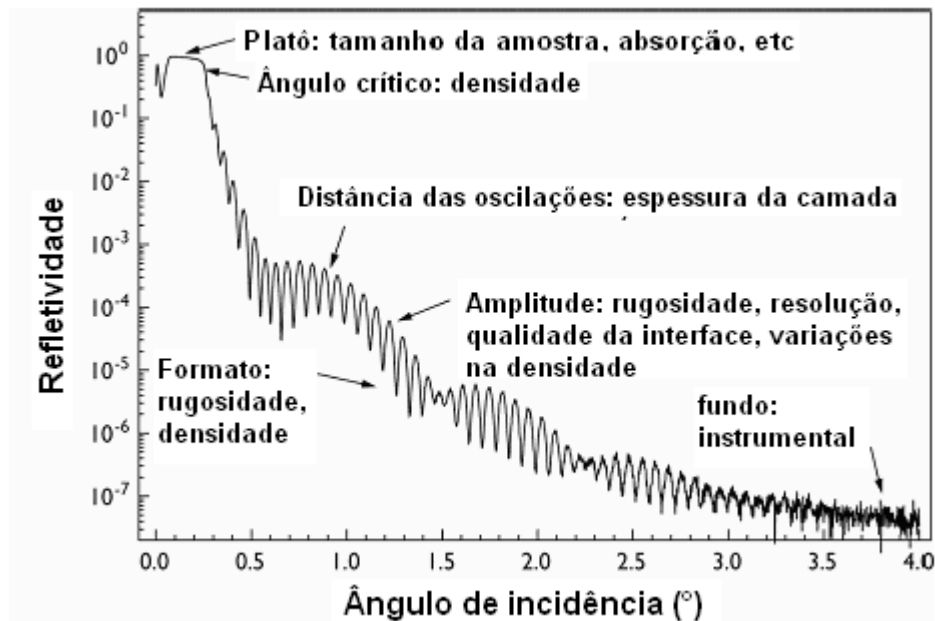


Figura 9. Refletograma típico e parâmetros que fornecem as informações relevantes para a análise por XRR (CORRÊA,2009a).

Foram feitas análises por Refletometria de raios X das estruturas formadas tratadas termicamente em Ar e na amostra que não recebeu esse tratamento térmico. Foram analisadas tanto a face Si como a face C das amostras. Foi feita uma varredura com passo de $0,0030^\circ$ desde um ângulo de incidência inicial de $0,2^\circ$ até um ângulo de incidência final para o qual o sinal ficou muito próximo ao ruído (o que geralmente ocorreu em torno de 2°). O detector utilizado foi do tipo proporcional de Xe. A fonte de raios X consistiu em um ânodo de Cu bombardeado por elétrons, sendo utilizada a linha $K\alpha-1$, de energia igual a $8,047 \text{ keV}$ e comprimento de onda igual a $1,5418 \text{ \AA}$ para as análises.

O procedimento para a análise por XRR consiste em, primeiramente, limpar a amostra em solvente orgânico (acetona) e secar em nitrogênio. Manipulando a amostra com o auxílio de uma pinça, fixa-se a amostra sobre o porta-amostra com massa de modelar, com o objetivo de nivelar a amostra com relação ao feixe de raios X e ao detector. Insere-se o porta-amostra na câmara do analisador e inicia-se a análise. A

taxa de contagens deve ser no mínimo da ordem de $10^4/s$ (o ideal é que seja da ordem de $10^5/s$ ou maior). Caso isto não ocorra, retira-se o porta-amostra da câmara e reposiciona-se a amostra, reiniciando a análise até que a taxa de contagens seja satisfatória. Os dados são adquiridos, fazendo a varredura em ângulo, até que o sinal fique muito próximo do ruído, o que geralmente leva em torno de 3h.

Através de simulações dos dados obtidos nas análises utilizando o software *X'Pert Reflectivity*, foram determinadas as características físico-químicas (composição, densidade dos constituintes, espessura e rugosidade) e elucidados os detalhes estruturais (presença ou não de múltiplas camadas de diferentes composições) nas estruturas SiC/SiO₂.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas figuras 10 a 17 encontram-se os refletogramas obtidos experimentalmente (pontos em preto) e os refletogramas simulados pelo programa *X'Pert Reflectivity* (linhas em vermelho) para as faces Si e C das amostras não-submetidas ao recozimento em Ar e para as amostras que sofreram recozimento:

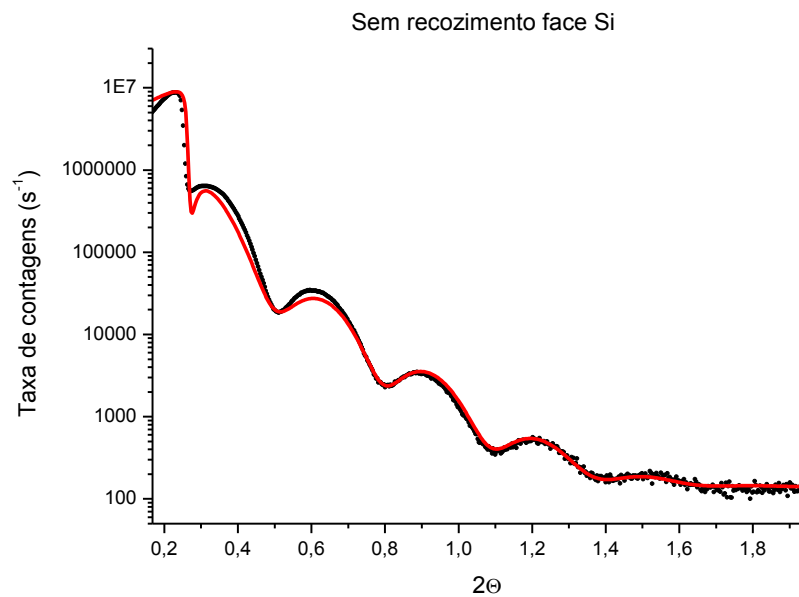


Figura 10. Refletograma obtido (pontos em preto) e refletograma simulado (linha em vermelho) para a face Si da amostra que não sofreu recozimento.

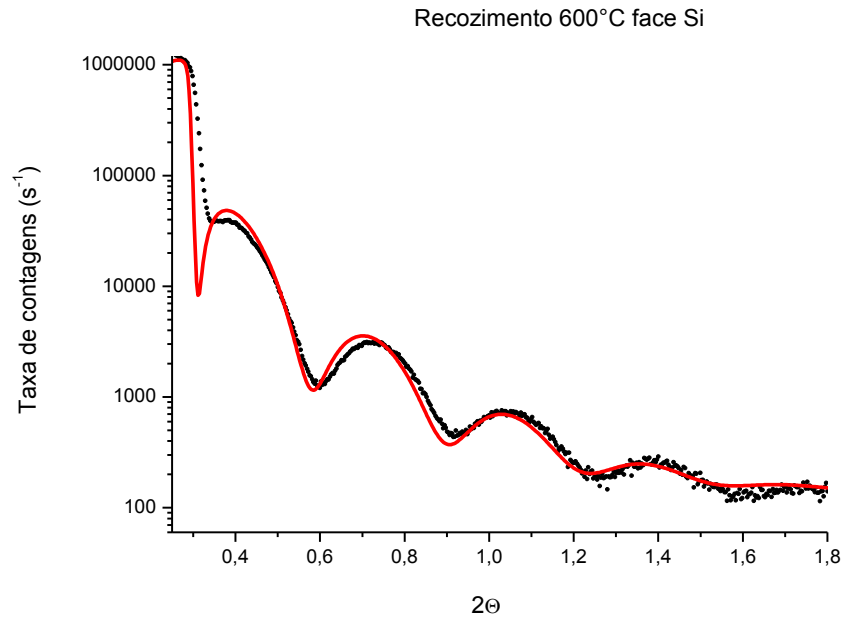


Figura 11. Refletograma obtido (pontos em preto) e refletograma simulado (linha em vermelho) para a face Si da amostra que sofreu recozimento na temperatura de 600°C.

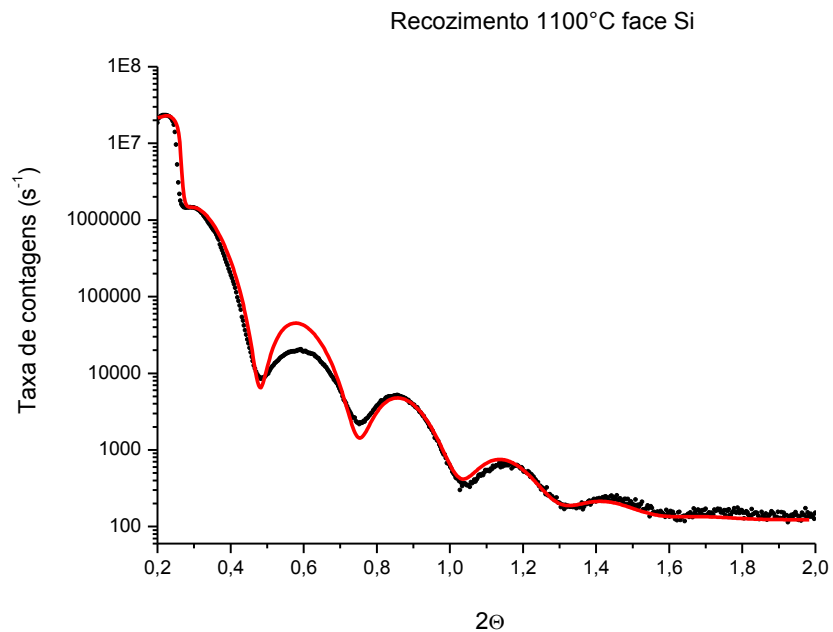


Figura 12. Refletograma obtido (pontos em preto) e refletograma simulado (linha em vermelho) para a face Si da amostra que sofreu recozimento na temperatura de 1100°C.

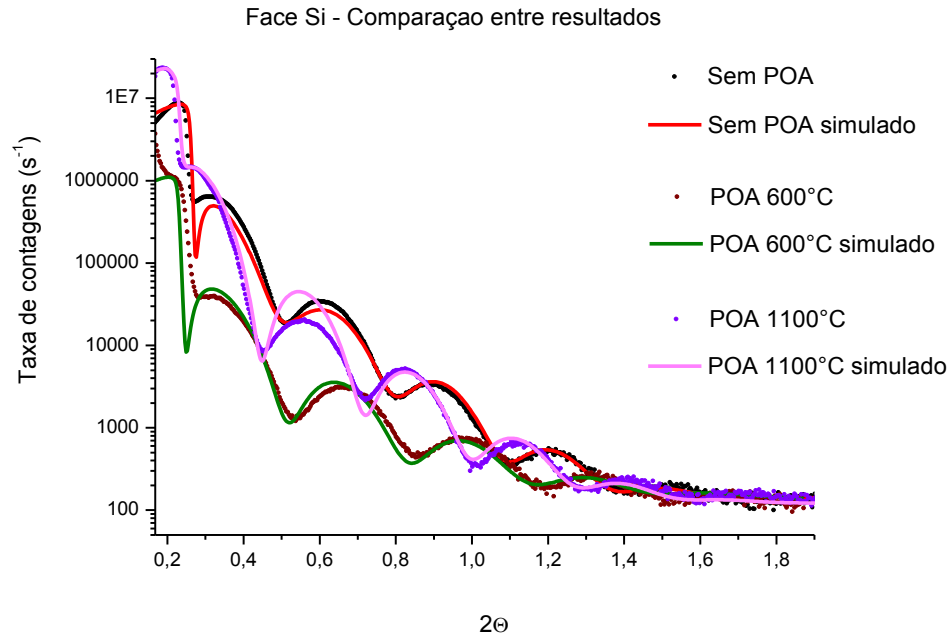


Figura 13. Comparação entre os refletogramas obtidos experimentalmente e os refletogramas simulados para a face Si das amostras.

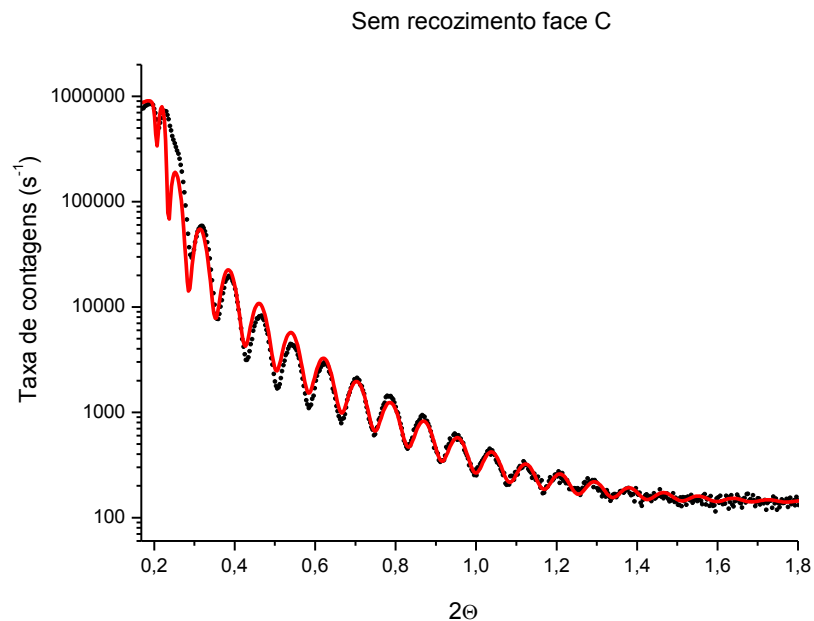


Figura 14. Refletograma obtido (pontos em preto) e refletograma simulado (linha em vermelho) para a face C da amostra que não sofreu recozimento.

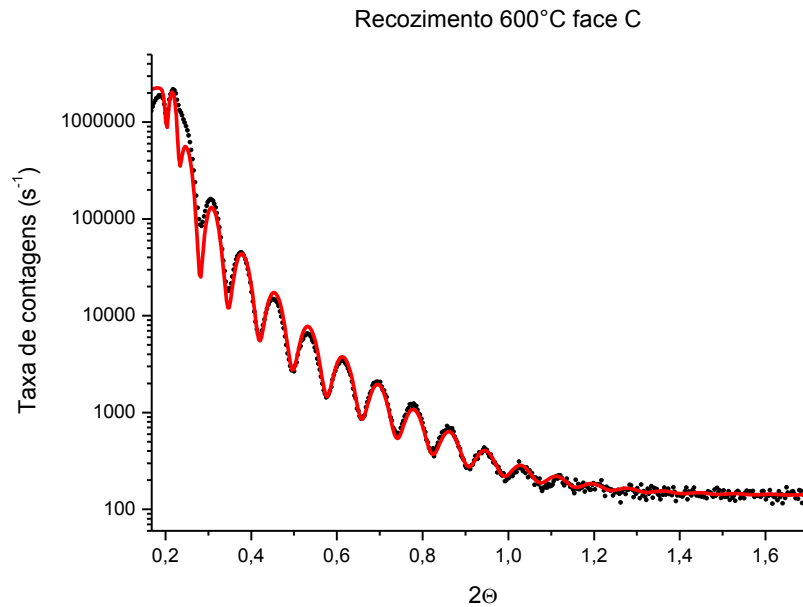


Figura 15. Refletograma obtido (pontos em preto) e refletograma simulado (linha em vermelho) para a face C da amostra que sofreu recozimento na temperatura de 600°C.

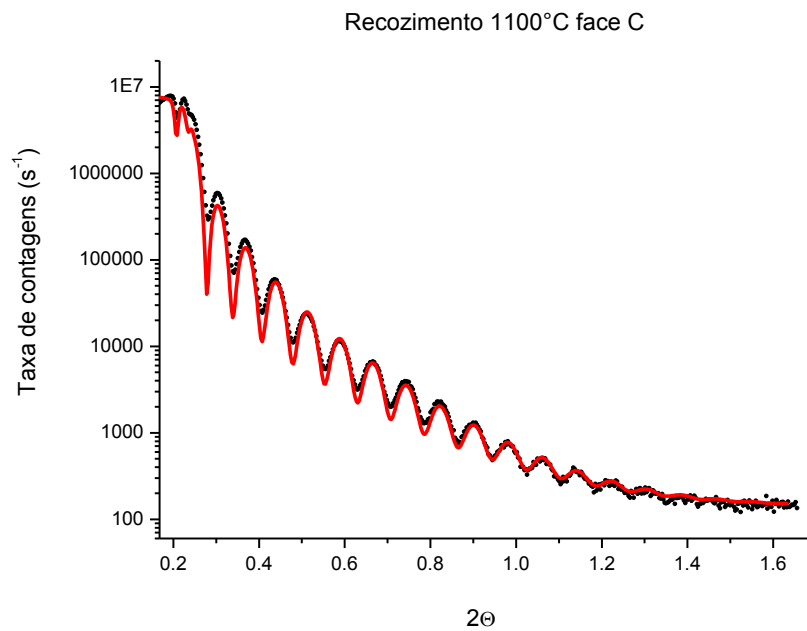


Figura 16. Refletograma obtido (pontos em preto) e refletograma simulado (linha em vermelho) para a face C da amostra que sofreu recozimento na temperatura de 1100°C.

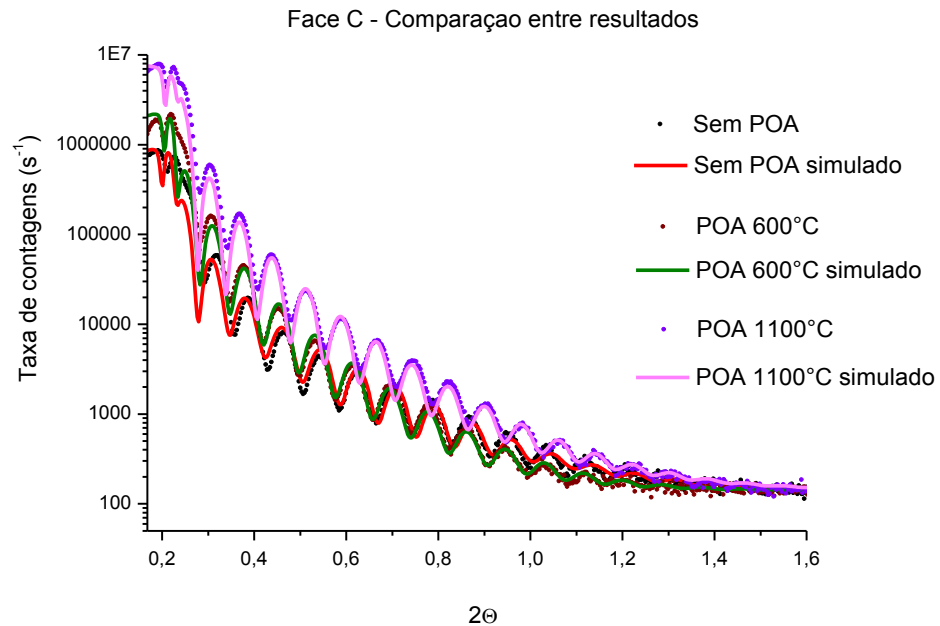


Figura 17. Comparação entre os refletogramas obtidos experimentalmente e os refletogramas simulados para a face C das amostras.

Nas tabelas 2 e 3 são apresentados os valores para as propriedades das estruturas fornecidos pelas simulações para as faces Si e C das amostras. A figura 18 apresenta um esquema de como foram consideradas as estruturas formadas nas simulações:

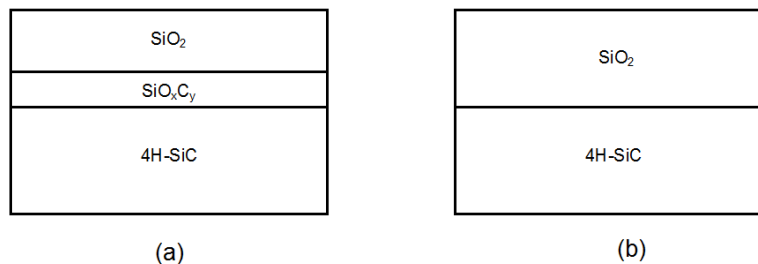


Figura 18. Esquemas de como foram consideradas as estruturas formadas nas simulações

O esquema representado na figura 18 (a) foi utilizado para simular as estruturas formadas na amostra que não sofreu recozimento e na amostra recozida a 1100°C. Considerou-se que foi formado um filme superficial de SiO₂ e uma camada subjacente de oxicarbeto de silício (SiC_xO_y) sobre o substrato. O esquema da figura 18 (b) foi utilizado para simular as estruturas formadas na amostra que sofreu recozimento a 600°C. Foi considerada a formação de um filme de SiO₂ sobre o substrato sem a presença de uma camada de oxicarbeto de Si entre ele e o SiC.

Tabela 2. Propriedades das estruturas formadas na face Si para a amostra não-recozida e para as amostras recozidas. A densidade do SiC foi considerada constante e igual a 3,21 g cm⁻³ nas simulações

| Face Si | | | |
|--|------------|------------|------------|
| Propriedade | Sem POA | POA 600°C | POA 1100°C |
| Densidade SiO ₂ (g cm ⁻³) | 2,3 ± 0,1 | 2,4 ± 0,1 | 2,1 ± 0,1 |
| Espessura do filme de SiO ₂ (nm) | 14,4 ± 0,1 | 13,6 ± 0,1 | 15,6 ± 0,1 |
| Rugosidade da interface ar /SiO ₂ (nm) | 0,8 ± 0,1 | 0,6 ± 0,1 | 0,9 ± 0,1 |
| Rugosidade da interface SiO ₂ /SiC (nm) | - | 0,6 ± 0,1 | - |
| Rugosidade da interface SiO ₂ /SiO _x C _y (nm) | 0,5 ± 0,1 | - | 0,3 ± 0,1 |
| Densidade SiO _x C _y (g cm ⁻³) | 2,7 ± 0,1 | - | 2,8 ± 0,1 |
| Espessura do filme de SiO _x C _y (nm) | 0,6 ± 0,1 | - | 0,5 ± 0,1 |
| Rugosidade da interface SiO _x C _y /SiC (nm) | 1,1 ± 0,1 | - | 1,4 ± 0,1 |

Tabela 3. Propriedades das estruturas formadas na face C para a amostra não-recozida e para as amostras recozidas. A densidade do SiC foi considerada constante e igual a $3,21 \text{ g cm}^{-3}$ nas simulações.

| Face C | | | |
|--|----------------|----------------|----------------|
| Propriedade | Sem POA | POA 600°C | POA 1100°C |
| Densidade SiO_2 (g cm^{-3}) | $2,4 \pm 0,1$ | $2,5 \pm 0,1$ | $2,2 \pm 0,1$ |
| Espessura do filme de SiO_2 (nm) | $49,0 \pm 0,1$ | $48,7 \pm 0,1$ | $52,1 \pm 0,1$ |
| Rugosidade da interface ar/ SiO_2 (nm) | $0,7 \pm 0,1$ | $0,6 \pm 0,1$ | $0,9 \pm 0,1$ |
| Rugosidade da interface SiO_2/SiC (nm) | - | $0,9 \pm 0,1$ | - |
| Rugosidade da interface $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x\text{C}_y$ (nm) | $0,9 \pm 0,1$ | - | $0,4 \pm 0,1$ |
| Densidade SiO_xC_y (g cm^{-3}) | $2,7 \pm 0,1$ | - | $2,7 \pm 0,1$ |
| Espessura do filme de SiO_xC_y (nm) | $1,8 \pm 0,1$ | - | $1,3 \pm 0,1$ |
| Rugosidade da interface $\text{SiO}_x\text{C}_y/\text{SiC}$ (nm) | $1,1 \pm 0,1$ | - | $1,2 \pm 0,1$ |

As figuras 19 a 22 mostram como variaram as propriedades mais importantes das estruturas formadas de acordo com a temperatura de recozimento. A espessura do filme dielétrico se refere à soma das espessuras do filme de SiO_2 e do filme de SiO_xC_y , quando existente. Os quadrados em preto correspondem à face Si e os triângulos em azul, à face C. As linhas foram adicionadas apenas para auxiliar na visualização dos resultados. Foi suposta a média das densidades do filme de SiO_2 e do filme de SiO_xC_y ponderada pelas espessuras de cada filme como o valor de densidade do filme de dielétrico.

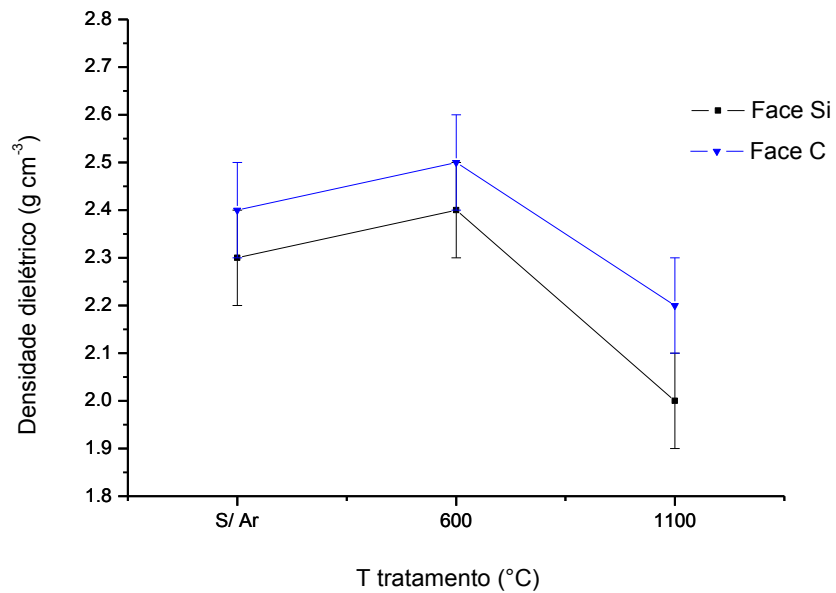


Figura 19. Densidade do filme de dielétrico (filme de SiO₂ mais filme de SiO_xC_y) formado em função da temperatura de recozimento. Os quadrados em preto correspondem à face Si e os triângulos em azul à face C.

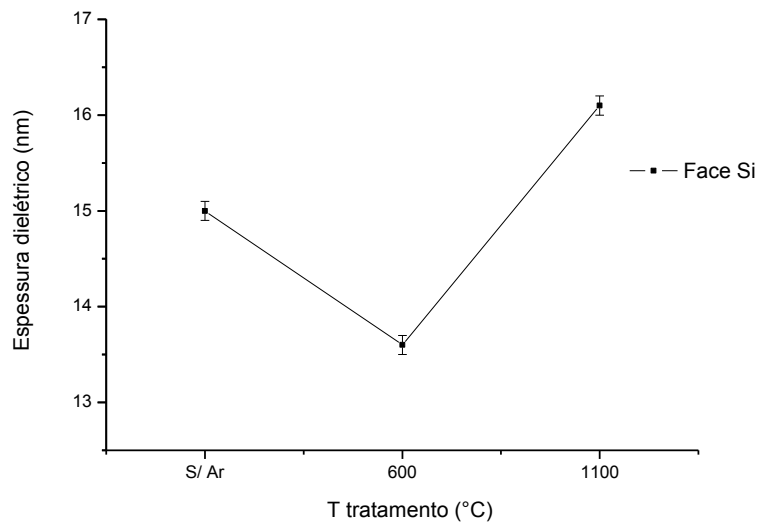


Figura 20. Espessura do filme de dielétrico (filme de SiO₂ mais filme de SiO_xC_y) formado em função da temperatura de recozimento para a face Si.

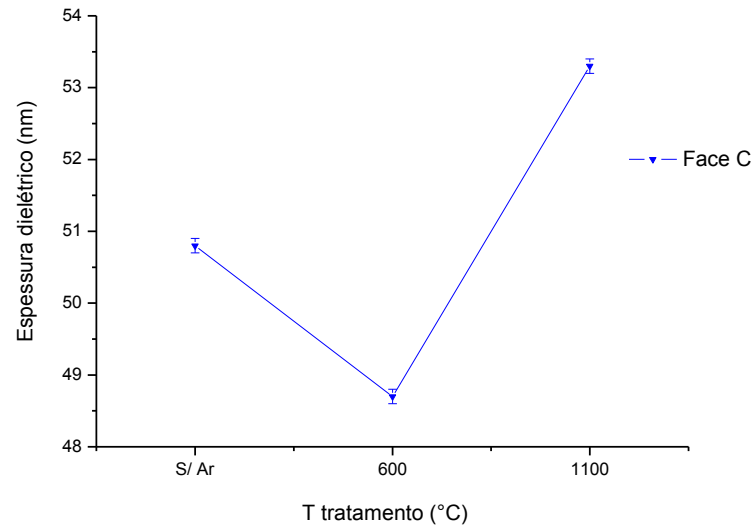


Figura 21. Espessura do filme de dielétrico (filme de SiO_2 mais filme de SiO_xC_y) formado em função da temperatura de recozimento para a face C.

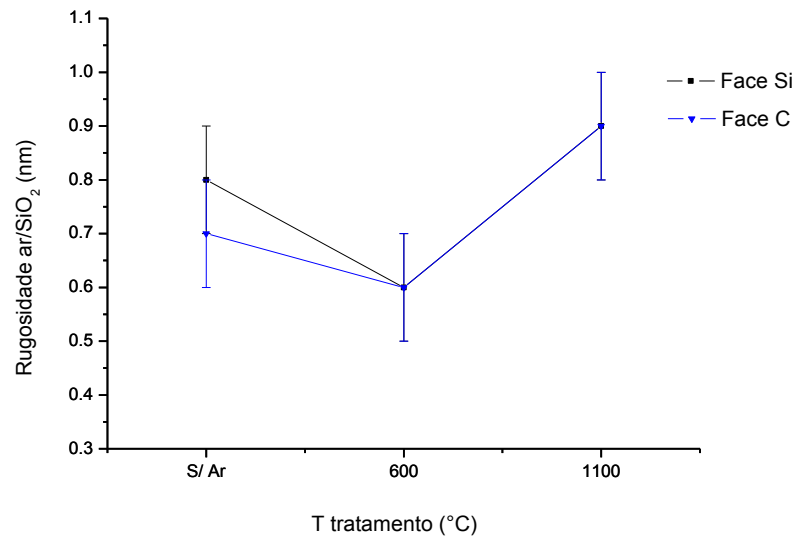


Figura 22. Rugosidade da interface dielétrico/SiC ($\text{SiO}_x\text{C}_y/\text{SiC}$, para a amostra não-recozida e para a amostra tratada a 1100°C ou SiO_2/SiC , para a amostra tratada a 600°C) em função da temperatura de recozimento. Os quadrados em preto correspondem à face Si e os triângulos em azul à face C.

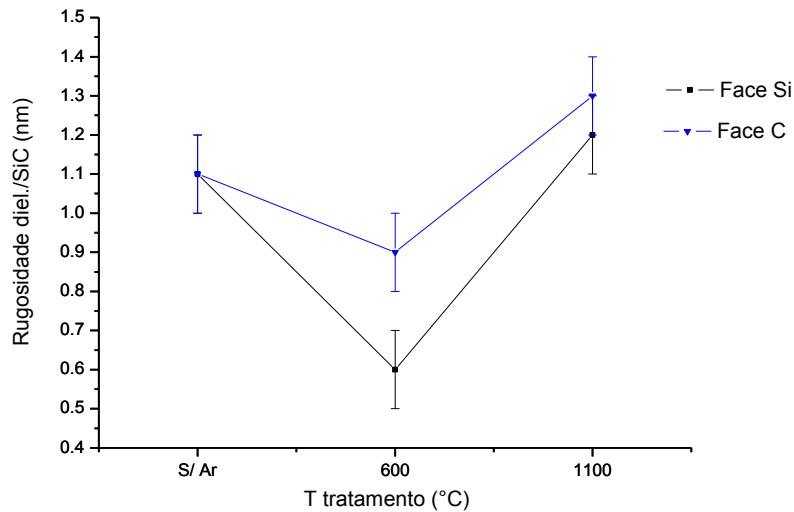


Figura 23. Rugosidade da interface ar/SiO₂ em função da temperatura de recozimento. Os quadrados em preto correspondem aos valores para a face Si e os triângulos em azul aos valores para a face C.

5.1. ESPESSURAS

Os dados das tabelas 2 e 3 evidenciam que o filme de oxicarbeto de Si formado na amostra não-recozida foi mais espesso na face C do que na face Si, bem como para a amostra recozida a 1100°C. Esse resultado já foi observado anteriormente (CORRÊA,2009a), e se deve à maior reatividade da face C do SiC comparada à face Si.

As espessuras obtidas para os filmes de SiO₂ (ou filme SiO₂ mais filme de SiO_xC_y, no caso da amostra não-tratada) para a face Si foram 15,0 nm para amostra não-recozida, 13,6 nm para a amostra recozida a 600°C e 16,1 nm para a amostra recozida a 1100°C. Para a face C foram obtidos os valores de 50,8 nm para a amostra não-tratada, 48,7 nm para a amostra tratada a 600°C e 53,3 nm para a amostra tratada a 1100°C. Nas amostras termicamente tratadas, observa-se que o filme de oxicarbeto presente na amostra não-tratada é totalmente consumido após tratamento térmico a

600°C. Vale lembrar que não se obteve uma simulação adequada quando se considerou uma camada de oxicarbeto de Si nas amostras tratadas a 600°C. A diminuição da espessura dos filmes para a amostra tratada a 600°C se deve parcialmente ao consumo do filme de oxicarbeto presente entre o filme de SiO₂ e o SiC. A densificação do filme também é responsável pela diminuição da espessura. O espessamento observado para a amostra tratada a 1100°C pode ser explicado pela diminuição de densidade do filme e consumo incompleto do filme de SiO_xC_y.

5.2. DENSIDADES

Para a densidade do filme de dielétrico (SiO₂ ou SiO₂ mais SiO_xC_y, para a amostra não-tratada e aquela tratada a 1100°C), obtiveram-se para a face Si os valores de 2,3 g cm⁻³ para a amostra não-tratada, 2,4 g cm⁻³ para a amostra tratada a 600°C e 2,1 g cm⁻³ para a amostra tratada a 1100°C. Para a face C os resultados foram 2,4 g cm⁻³ para a amostra não-tratada, 2,5 g cm⁻³ para a amostra tratada a 600°C e 2,2 g cm⁻³ para a amostra tratada a 1100°C. Os valores para a amostra não-recozida e para a amostra recozida a 600°C, para cada face, diferem por uma quantidade que se encontra dentro do erro experimental, assim é possível dizer que foi observada uma tendência de ocorrer densificação do filme de dielétrico para o tratamento a 600°C. Para o recozimento a 1100°C ocorre, de fato, diminuição na densidade do filme de dielétrico em relação ao valor inicial, uma vez que os valores observados diferem dos iniciais por uma quantidade maior do que o erro experimental.

A provável densificação do filme da amostra tratada a 600°C em relação à não-tratada está de acordo com o que Zhong et al. (2013b) observaram (embora tenham constatado um aumento de densidade maior do que o erro experimental). Naquele trabalho, foi observada uma relação entre a densificação do filme e melhora da qualidade elétrica dele, bem como a piora da qualidade elétrica para um filme que sofreu diminuição de densidade. O valor de densidade é inversamente proporcional ao número de microcavidades (que constituem defeitos) no filme (ZHONG et al., 2013b)

Assim, o comportamento aqui observado para as densidades é um indício que o recozimento a 600°C pode melhorar a qualidade elétrica do filme de dielétrico, enquanto o tratamento a 1100°C pode piorá-la.

5.3. RUGOSIDADES DIELÉTRICO/SiC

Os dados obtidos para a rugosidade da interface dielétrico/SiC (SiO_2/SiC para a amostra tratada a 600°C ou $\text{SiO}_x\text{C}_y/\text{SiC}$ no caso da amostra não-recozida e da amostra recozida a 1100°C) para a face Si foram 1,1 nm para a amostra não-recozida, 0,6 nm para a amostra recozida a 600°C e 1,4 nm para a amostra recozida a 1100°C. Para a face C esses dados foram 1,1 nm para a amostra não-recozida, 1,0 nm para a amostra recozida a 600°C e 1,2 nm para a amostra recozida a 1100°C. A diminuição dessa rugosidade a 600°C e o aumento a 1100°C podem ser explicados pelo fato que, na temperatura de tratamento de 600°C, predomina o consumo de aglomerados de C, enquanto que a 1100°C predomina a formação de novos aglomerados de carbono e oxycarbeto de Si pela reação de CO com o filme de SiO_2 (o que foi constatado pela presença de filme de SiO_xC_y em ambas as faces da amostra tratada a 1100°C), que contribuem para aumentar a rugosidade na interface dielétrico/SiC^{31,43}. Esses dados permitem concluir que o tratamento térmico a 600°C é mais eficiente em diminuir a rugosidade dessa interface do que o tratamento a 1100°C, sendo que o efeito do recozimento sobre essa interface é o mesmo em ambas as faces do substrato. A rugosidade dessa interface é mais um parâmetro que se relaciona ao melhoramento da qualidade elétrica do filme, de acordo com Zhong et al. (2013a) tendo a diminuição desse valor observado na temperatura de tratamento de 600°C um efeito benéfico e o aumento para a temperatura de 1100°C o efeito oposto.

5.4. RUGOSIDADES DIELETRICO/AR

Os dados da figura 20, referentes à rugosidade da interface ar/SiO₂, mostram que a alteração da rugosidade nessa interface também foi similar para ambas as faces. Os valores iniciais foram de 0,8 nm para a face Si e 0,7 nm para a face C. O tratamento a 600°C diminuiu o valor dessa rugosidade (0,6 nm para a face Si e 0,6 nm para a face C), enquanto o tratamento a 1100°C o aumentou em relação à amostra não-tratada (0,8 nm para a face Si e 0,9 nm para a face C). Já foi constatado (ZHONG et al., 2013b) que a diminuição da rugosidade dessa interface relativa à amostra tratada a 600°C está também relacionada à melhora da qualidade elétrica do filme em relação à amostra não-tratada, assim como o aumento dessa rugosidade relativa à amostra tratada a 1100°C pode estar relacionado com a piora da qualidade elétrica do filme. A diminuição dessa rugosidade se deve à diminuição de compostos carbonáceos formados próximo a essa interface ou nela (ZHONG et al., 2013b). Isso permite afirmar que os valores obtidos neste trabalho para a rugosidade da interface ar/SiO₂ para o recozimento a 600°C são um terceiro indício de que, sob essa temperatura de recozimento, há provavelmente melhora da qualidade elétrica do filme de dielétrico, ao passo de que a 1100°C o efeito é oposto.

6 CONCLUSÃO

De acordo com os dados obtidos, foi observada diminuição das rugosidades das interfaces ar/SiO₂ e dielétrico/SiC e provável aumento da densidade do filme de dielétrico (a diferença desse valor em relação ao valor inicial se encontra dentro do erro experimental) para a amostra recozida a 600°C em relação à amostra não-recozida, o que provavelmente indica melhor qualidade elétrica do filme formado. Para a temperatura de recozimento de 1100°C, a amostra apresentou maiores valores para as rugosidades das interfaces ar/SiO₂ e SiO₂/SiC e diminuição da densidade do filme de dielétrico em relação à amostra não-tratada, o que aponta para uma possível piora da qualidade do filme de SiO₂. Assim, é possível dizer que o recozimento a 600°C não apenas foi mais eficiente do que o recozimento a 1100°C em reduzir a rugosidade das interfaces dielétrico/SiC e SiO₂/ar, como aquele na maior temperatura aumentou esses valores ao invés de os diminuir, o que não é interessante para a qualidade elétrica do filme de dielétrico. O tratamento a 600°C teve o provável efeito de melhorar a qualidade elétrica do filme de dielétrico, enquanto aquele a 1100°C teve o provável efeito de a deteriorar. Medidas elétricas das amostras (como medidas de capacitância-voltagem em MOS construídos a partir das amostras) deverão ser feitas em trabalhos futuros para confirmar esses efeitos. O comportamento similar observado para os parâmetros mais importantes em ambas as faces após tratamento (provável aumento de densidade e diminuição da rugosidade das interfaces ar/SiO₂ e SiO₂/SiC após tratamento a 600°C; diminuição da densidade e aumento das rugosidades das interfaces SiO₂/ar e SiO₂/SiC em relação à amostra não-tratada, para a amostra recozida a 1100°C) aponta que a natureza do processo de recozimento (reações e compostos formados) é provavelmente a mesma para cada temperatura diferente de recozimento aqui investigada para a face Si e para a face C do SiC de polítipo 4H, o que necessita ser investigado por análises de XPS e NRA.

Em suma, os resultados aqui obtidos evidenciam que o recozimento de estruturas SiO₂/4H-SiC em Ar é provavelmente eficiente em melhorar a qualidade elétrica dessa estrutura desde que realizado a 600°C, e que um possível processo

industrial baseado nesse procedimento seria interessante para melhorar a qualidade de dispositivos eletrônicos baseados na estrutura $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$.

BIBLIOGRAFIA

- ACHESON ,E.G. On carborundum. **Chemical News**. v.68, n.1, p 179, 1893.
- AFANAS'EV, V.V. et al. Intrinsic SiC/SiO₂ interface states. **Physica Status Solidi**. v. 162, n.2, p. 321-337, 1997.
- BASTOS, M.B. **Estudo de obtenção de revestimento de elementos combustíveis para reatores FBNR**. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Sul, 2008.
- by x-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Applied Physics**. v.86, n.8, p. 4316-4321. 1999.
- CANTIN, J.L. et al. Identification of the carbon dangling bond center at the 4H-SiC/SiO₂ interface by an EPR study in oxidized porous SiC. **Physical Review Letters**. v.92, n.1, p.015502, 2004.
- CASADY, J.B; JOHNSON, R.W. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: A review. **Solid-State Electronics** v. 39, p. 1409, 1996.
- COLOMBAN, P. SiC, from Amorphous to Nanosized Materials,the Example of SiC Fibres Issued of Polymer Precursors. In: MUKHERJEE, M. (ed.). **Silicon Carbide: Materials, Processing and Applications in Electronic Devices**. Intech. 2011. Cap. 7. 161-186
- CORRÊA, S.A. **Efeitos da interação de vapor d'água, de nitrogênio e de hidrogênio com estruturas dielétrico/SiC**. 154 f. Tese (Doutorado em Microeletrônica) – Instituto de Química/ Instituto de Física/ Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Sul, 2013.
- CORRÊA, S.A. **Propriedades físico-químicas de estruturas dielétrico/SiC e da camada interfacial formada**. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande Sul, 2009a.

CORRÊA, S.A. et al. Effects of nitrogen incorporation on the interfacial layer between thermally grown dielectric films and SiC. **Applied Physics Letters**. v.94, n.25, p.251909, 2009b.

COSTELLO, J.A.; TRESSLER, R.E. Oxidation kinetics of silicon carbide crystals and ceramics: I, in dry oxygen. **Journal of the American Ceramic Society**. v.69, n.9, p.674-681, 1986.

FUKUDA, K. et al. Effect of oxidation method and post-oxidation annealing on interface properties of metal-oxide-semiconductor structures formed on n-type 4H-SiC C(000) face. **Applied Physics Letters**. v.77, n.6, p. 866-867, 2000.

FUKUDA, K., et al. Reduction of interface state density in 4H-SiC n-type metal-oxide-semiconductor structures using high-temperature hydrogen annealing. **Applied Physics Letters**. v.76, p. 1585-1587, 2000

GALE, G.W.; SMALL; R.J., REINHARDT, K.A. Aqueous Cleaning and Surface Conditioning Processes. In: REINHARDT, K.A.; KERN, W. **Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology (Second Edition)**. William Andrews. 2008. Cap. 4. 201-265.

GREEN, M.L. et al. Ultrathin (<4 nm) SiO₂ and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: understanding the processing, structure and physical and electrical defects. **Journal of Applied Physics**. v.90, n.5, p. 2057-2121, 2001.

HARRIS, C.I.; AFANAS'EV, V.V. SiO₂ as an insulator for SiC devices. **Microelectronic Engineering**. v.36, n.14, p 167-174, 1997.

HIJIKATA, Y. et al. Effect of Ar post-oxidation annealing on oxide-4H-SiC interfaces studied by capacitance to voltage measurements and photoemission spectroscopy. **Journal of Vacuum Science and Technology**. v. 23, n.2, p.298-303, 2005.

KOSUGI, R. et al. High-temperature post-oxidation annealing on the low-temperature oxide/4H-SiC(0001). **Journal of Applied Physics**. v. 91, n.3, p. 1314-1317, 2002.

LELY, J.A. Darstellung von Einkristallen von Silicium-carbid und Beherrschung von Art und Menge der Eingebauten Verunreinigungen. **Berichte Deutsche Keramik Gesellschaft**. v. 32, p. 229-231, 1955.

LI, H.-F., et al. Investigation of nitric oxide and Ar annealed SiO₂/SiC interfaces

LIPKIN, L. A.; PALMOUR, J. W. Insulator investigation on SiC for improved reliability. **IEEE Transactions on Electron Devices**. v. 46, n. 3, p. 525-532, 1999.

MABOUDIAN, R. et al. Advances in silicon carbide science and technology at the micro- and nano scales. **Journal of Vacuum Science and Technology A**. v.31, p. 050805, 2013.

MASRI, P. Silicon carbide and silicon carbide-based structures: The physics of epitaxy. **Surface Science Reports**. v.48, p. 1–51, 2002.

MCDONALD, K. et al. Characterization and modeling of the nitrogen passivation of interface traps in SiO₂/4H-SiC. **Journal of Applied Physics**. v. 93, n.5, p. 2719-2722, 2003.

NAKAMURA, D. et al. Ultrahigh-quality silicon carbide single crystals. **Nature**. v. 430, p. 1009-1011, 2004.

OLIVEROS, A. et al. Silicon carbide: a versatile material for biosensor applications. **Biomedical Microdevices**. v. 15, p. 353-368, 2013.

PANTELIDES, S.T. The role of extended defects in device degradation. **Physica Status Solidi A**. v. 210, n.1, p. 175-180, 2013.

PARRAT, L.G. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. **Physical Review**. v.95, n.2, p. 359-369, 1954.

PÉREZ-TOMÁS, A. et al. A study of the influence of the annealing processes and interfaces with deposited SiO₂ from tetra-ethoxy-silane for reducing the thermal budget in the gate definition of 4H-SiC devices. **Thin Solid Films**. v.513, n.1-2, p.248-252, 2006.

RADTKE, C. **Crescimento térmico de filmes dielétricos sobre SiC e caracterização das estruturas formadas**. 113 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande Sul, 2003.

ROCAFORTE, F.; GIANAZZO, F.; RAINERI, V. Nanoscale transport properties at silicon carbide interfaces. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v.43, n.22, p. 223001, 2010.

ROUND, H.J. A note on carborundum. **Electrical World**. v.49, n.1, . 309, 1907.

SENZAKI, J. et al. Excellent effects of hydrogen post oxidation annealing on inversion channel mobility of 6H-SiC MOSFET fabricated on (11 $\bar{2}$ 0). In: BERGMAN,P.; JANZÉN, L. (Eds.). **Materials Science Forum**. Trans. Tech Publications. 2003. v. 433-436, p.567-570.

SOARES, G.V. et al. Morphological and compositional changes in the Si O₂ Si C interface region induced by oxide thermal growth. **Applied Physics Letters**. v.88, p.041901, 2006.

STEIN VON KAMIENSKI, E.; GÖLZ, A.; KURZ, H. Effects of Ar and H₂ annealing on the electrical properties of oxides on 6H SiC. **Materials Science and Engineering**. v. B29, p. 131-133, 1995.

TAIROV, Y.M.; TSVETKOV, V.F. General principles of growing large-size single crystals of various silicon carbide polytype. **Journal of Crystal Growth**, v.52, n.1, p.146-150, 1981.

TAIROV, Y.M.; TSVETKOV, V.F. Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v.43, n.2, p. 209-212, 1978.

TONEY, M.F.; BRENNAN, S. Measurements of carbon thin films using xray reflectivity. **Journal of Applied Physics**. n.66, v.4, p. 1861-1863, 1989.

WANG, S. et al. Bonding at the SiC-SiO₂ interface and the effects of nitrogen and hydrogen. **Physical Review Letters**. v.98, n.2, p.026101, 2007.

WESCH, W. Silicon carbide: synthesis and processing. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. v.116, n. 1-4, p. 305-321,1996.

YASAKA, M. X-ray thin-film measurement techniques. **The Rigaku Journal**. v.26, n.2, p.1-9,2010

ZHENG, Z.; TRESSLER, R.E.; SPEAR, K.E. Oxidation of single-crystal silicon carbide. **Journal of the Electrochemical Society**. v.137, n.3, p.854-858, 1990.

ZHONG, Z. et al. Effect of Ar annealing temperature on SiO₂/4H-SiC interface studied by spectroscopic ellipsometry and atomic force microscopy. **Materials Science in Semiconductor Processing**. v. 16, n. 6, p. 2028-2031, 2013a.

ZHONG, Z. et al. Effect of Ar annealing temperature on SiO₂/SiC: densification change causing leakage current reduction. **The European Physical Journal Applied Physics**. v. 62, p. 20301, 2013b.