

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

EDUARDO PITTHAN FILHO

**EFEITO DE REOXIDAÇÕES E DE TRATAMENTOS TÉRMICOS COM
PERÓXIDO DE HIDRÓGENIO NA REGIÃO INTERFACIAL SiO_2/SiC**

Porto Alegre, 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

EDUARDO PITTHAN FILHO

**EFEITO DE REOXIDAÇÕES E DE TRATAMENTOS TÉRMICOS COM
PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA REGIÃO INTERFACIAL SiO₂/SiC**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Fernanda Chiarello Stedile

Porto Alegre, 2010

AGRADECIMENTOS

À professora Fernanda, pela excelente orientação ao longo da minha graduação.

Aos meus pais, pelo apoio em minhas escolhas que sempre me deram.

Aos colegas do grupo FQSI: Claudião, Gabriel, Luana e Silma, pelos conselhos, suporte e amizade.

Aos meus amigos e família, que são a base de tudo para mim.

À Alinne, pela amizade, compreensão e amor que cresceu de “um jeito completamente insuspeitado”.

RESUMO

Na busca de um semicondutor adequado para substituir o Si em dispositivos micro e nanoeletrônicos em aplicações que exijam alta frequência, alta potência e/ou alta temperatura, o carbeto de silício (SiC) aparece como uma opção, pois, além de apresentar propriedades adequadas, pode-se crescer termicamente um filme de SiO₂ de maneira análoga ao Si. Assim, toda a tecnologia já existente em dispositivos a base de Si poderiam ser utilizadas no caso do SiC. No entanto, MOSFETs (transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor) baseados em SiC ainda não alcançaram sua potencialidade máxima devido ao alto número de defeitos eletricamente ativos na região interfacial SiO₂/SiC, atribuídos parcialmente a compostos denominados oxicarbeto de silício (SiC_xO_y). Para que esses dispositivos MOS alcancem suas potencialidades, uma maior compreensão das propriedades físico-químicas e elétricas da região interfacial é necessária.

Neste trabalho, investigou-se o efeito de etapas sequenciais de remoção do filme dielétrico/oxidação em amostras sobre SiC, intercaladas ou não com tratamentos com peróxido de hidrogênio, na região interfacial entre o dielétrico e o semicondutor e na taxa de crescimento do filme de SiO₂ formado. Observou-se que a taxa de crescimento do filme de SiO₂ e a região interfacial SiO₂/SiC não são afetados pelo número de remoções/oxidações do filme de SiO₂. Porém, intercalando esse processo com tratamentos em peróxido de hidrogênio, observa-se uma dependência na região interfacial e no crescimento do filme de SiO₂ com o número de tratamentos realizados na face Si do SiC. Por outro lado, tal dependência não é observada na face C do SiC.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA DO SiC	2
1.2	REGIÃO INTERFACIAL SiO ₂ /SiC E MÉTODOS DE PASSIVAÇÃO DE SEUS DEFEITOS	5
2	OBJETIVO.....	8
3	EXPERIMENTAL.....	9
3.1	LIMPEZA DAS LÂMINAS DE SiC	9
3.2	CRESCIMENTO TÉRMICO DO FILME DE DIÓXIDO DE SILÍCIO SOBRE SiC.....	10
3.3	TRATAMENTO TÉRMICO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	11
4	ANÁLISES POR REAÇÃO NUCLEAR	12
4.1	ANÁLISE POR REAÇÃO NUCLEAR (NRA)	12
4.2	PERFILAMENTO POR REAÇÃO NUCLEAR (NRP)	14
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	18
5.1	EFEITO DE REOXIDAÇÕES EM SUBSTRATOS DE SiC NO CRESCIMENTO TÉRMICO DE FILMES DE SiO ₂ E NA REGIÃO INTERFACIAL SiO ₂ /SiC.....	18
5.2	EFEITO DE REOXIDAÇÕES INTERCALADAS COM TRATAMENTOS COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM SUBSTRATOS DE SiC NA REGIÃO INTERFACIAL SiO ₂ /SiC	22
6	CONCLUSÕES.....	34
7	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	35
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	36

1 INTRODUÇÃO

Carbeto de silício (SiC) foi isolado pela primeira vez de um meteorito encontrado no Arizona, E.U.A., em 1905 por Moissan. Apesar de seus elementos serem abundantes e quimicamente estáveis na natureza, nunca foram encontrados grandes depósitos do material [1].

Com o desenvolvimento de um método industrial para a síntese do SiC no final do século XIX, o material começou a ser usado como abrasivo. Devido a sua grande dureza e estabilidade, o SiC também passou a ser usado como revestimento de reatores nucleares de fusão e como componente na ponta de foguetes [2].

O aprimoramento de métodos para crescer de maneira reprodutível e com alta qualidade monocristais de SiC [1] destacou-o como um promissor substituto para o silício (Si) em dispositivos micro e nanoeletrônicos para serem usados em condições de alta potência, alta frequência e/ou alta temperatura [1-3]. Os dispositivos eletrônicos a base de Si apresentam falhas de funcionamento quando submetidos a essas condições extremas [4]. Já o SiC, devido as suas propriedades superiores (Figura 1), aparece como um potencial candidato para substituir o Si.

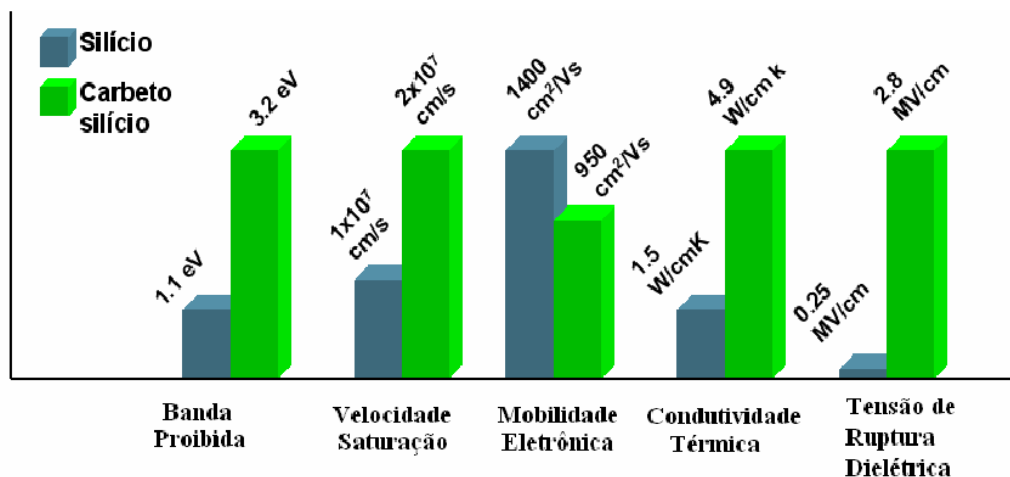


Figura 1 – Propriedades do SiC comparadas as do Si.

A maior altura da banda proibida do SiC, a elevada tensão de ruptura dielétrica e a alta condutividade térmica, tornam-no um promissor semiconductor para ser usado em dispositivos eletrônicos em temperaturas de até 500 °C, capacitando-o a aplicações aeroespaciais, nucleares, satélites, caldeiras industriais, entre outras. Sua alta

velocidade de saturação permite que seja usado em condições de alta frequência, condição desejada na área de transmissão de dados.

Apesar de existirem outros semicondutores com propriedades adequadas para substituir o Si em condições extremas, como o GaN e ZnSe [2], o SiC destaca-se por permitir o crescimento térmico de um filme de dióxido de silício (SiO_2) de maneira análoga ao Si, processo importante na fabricação de dispositivos eletrônicos do tipo MOS (metal-óxido-semicondutor). Dessa forma, a tecnologia já existente para o silício pode ser aplicada no caso do SiC.

Nos dispositivos MOS, a qualidade da interface entre o óxido e o semicondutor determina o desempenho do dispositivo. Mesmo apresentando propriedades adequadas para condições extremas, dispositivos MOS a base de SiC ainda não alcançaram seu potencial máximo devido ao grande número de defeitos eletricamente ativos na interface SiO_2/SiC comparado ao da interface SiO_2/Si [3]. Assim, grandes esforços concentram-se em compreender as propriedades estruturais, composicionais e elétricas dessa interface e tentar passivar seus defeitos eletricamente ativos.

1.1 Estrutura cristalográfica do SiC

O carbeto de silício é formado por tetraedros Si-C (Figura 2), onde um átomo de silício está ligado a quatro átomos de carbono assim como um átomo de carbono está ligado a quatro átomos de silício. Ele tem uma tendência a cristalizar em diferentes maneiras, chamadas de politipos. A diferença entre os politipos está em como esses tetraedros estão arranjados no espaço.

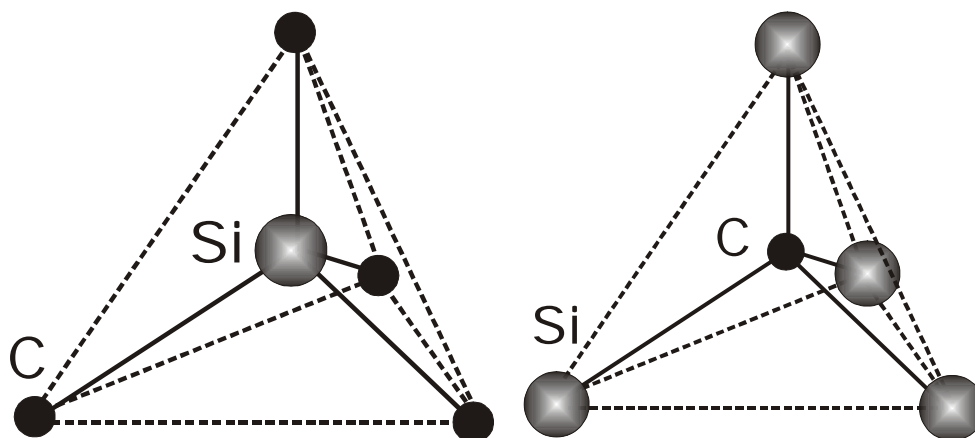


Figura 2 – Representação de tetraedros de Si e de C no SiC.

A Figura 3 apresenta átomos de silício no mesmo plano (A), formando uma matriz hexagonal. Essa matriz é definida por 4 vetores, sendo que 3 vetores (A, B e D)

estão no mesmo plano e o outro (C), está perpendicular a esse plano (Figura 4). Os átomos de carbono no plano inferior podem estar ligados ao silício em duas configurações diferentes (B ou C). Essas diferenças na seqüência de empilhamento ao longo de uma rede cristalina de SiC determina o politipo do material.

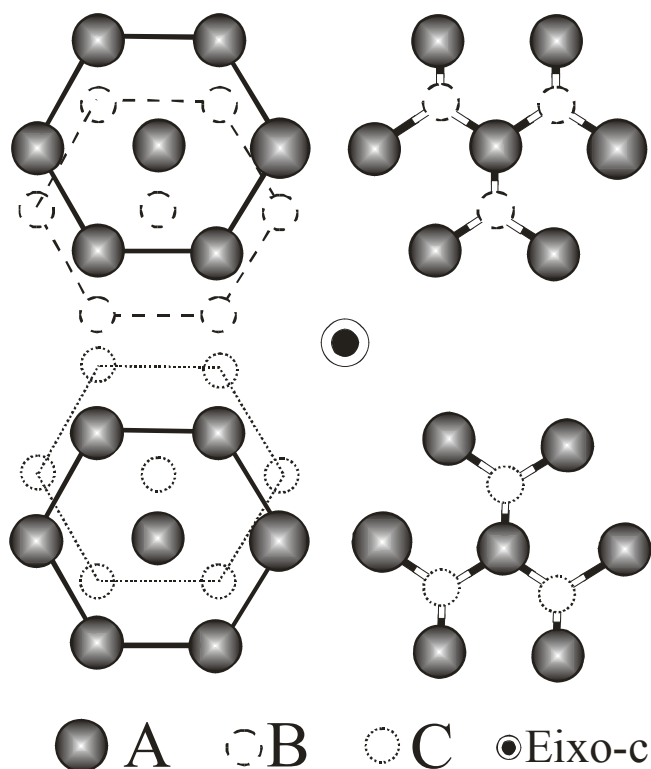


Figura 3 – Lado esquerdo: representação de átomos de silício (A) no mesmo plano, formando uma matriz hexagonal perpendicular ao eixo-c sobre uma matriz hexagonal de átomos de carbono (B) em diferentes seqüências. **Acima**, uma seqüência BA. **Abaixo**, uma seqüência CA. **Lado direito:** representação das ligações químicas entre os átomos de silício e de carbono.

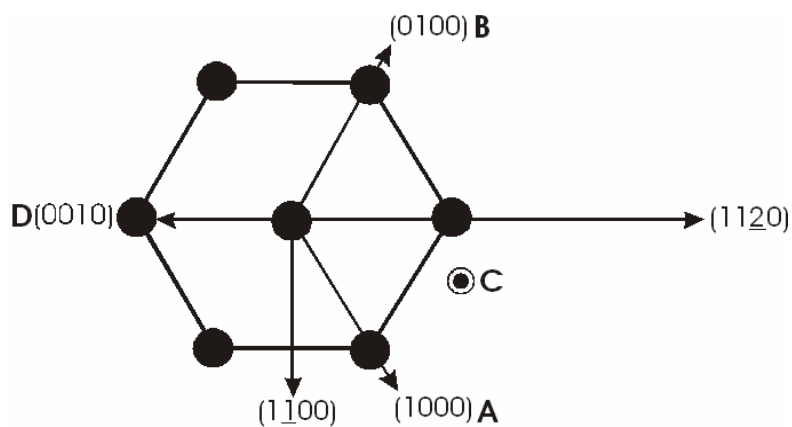


Figura 4 – Vetores unitários A, B, C e D de uma matriz hexagonal em um cristal de SiC. Direções (1120) e (1100) também estão mostradas.

Na nomenclatura dos politipos, consideram-se apenas as seqüências de planos dos átomos do mesmo elemento: silício ou carbono. A seqüência que esses átomos formam ao longo da rede cristalina pelo eixo-c, paralelo ao vetor C da matriz hexagonal, determina o nome do politipo. Alguns exemplos de diferentes politipos são mostrados na Figura 5. O politipo 2H, por exemplo, caracteriza-se pela seqüência AB, significando que o plano tipo B de átomos de Si está sobre um plano de átomos de carbono em uma determinada configuração, que por sua vez, está ligada a um outro plano do tipo A de átomos de silício. Essa seqüência ABABAB repete-se ao longo do eixo-c de todo o cristal. Outros politipos seguem seqüências diferentes, como o 4H que segue a seqüência ABCB, enquanto o politipo 6H segue a seqüência ABCACB.

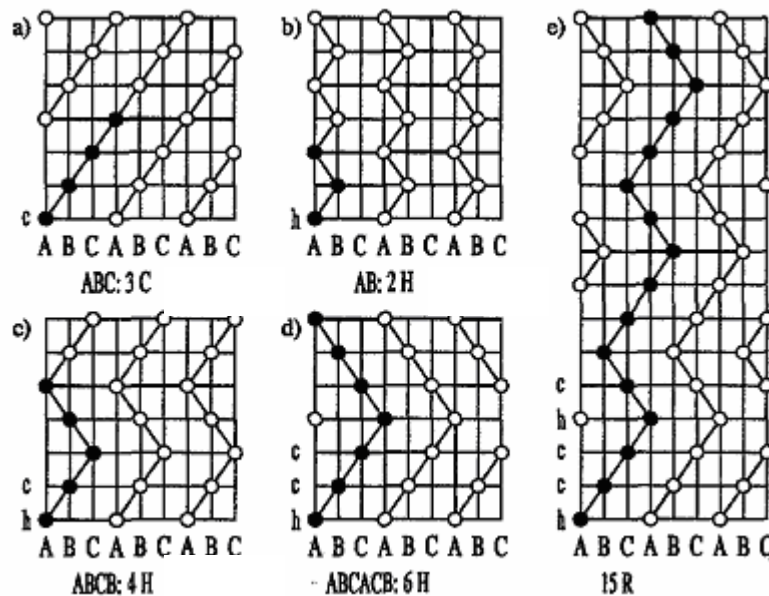


Figura 5 – Seqüência de átomos do mesmo elemento em um plano paralelo ao eixo-c em diferentes politipos. A designação de cada politipo está abaixo de cada representação.

No eixo-c, existem duas orientações possíveis (Figura 6). A superfície (0001) de um cristal é conhecida como face Si, enquanto a superfície (000 $\bar{1}$) é conhecida como face C. Neste trabalho, todos os tratamentos térmicos foram em substratos monocristalinos de SiC do politipo 4H, polidos em ambas as faces.

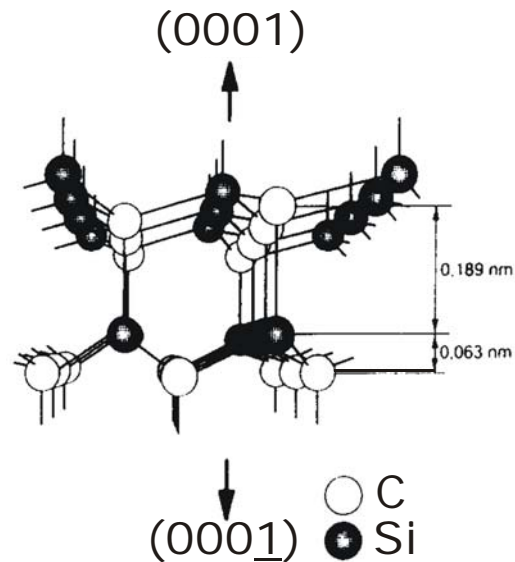
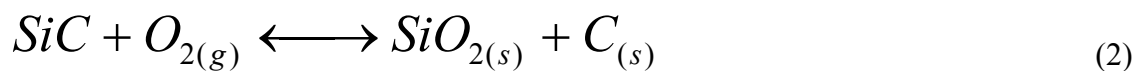
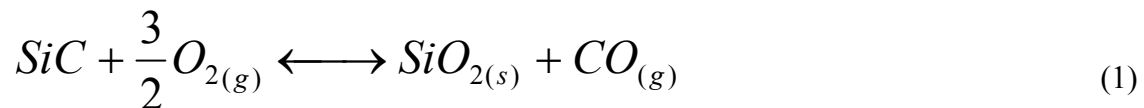


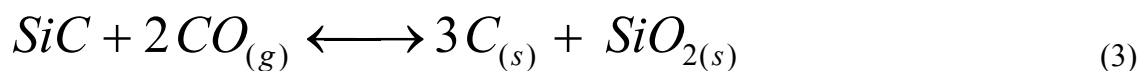
Figura 6 – Estrutura de um monocristal hexagonal de SiC.

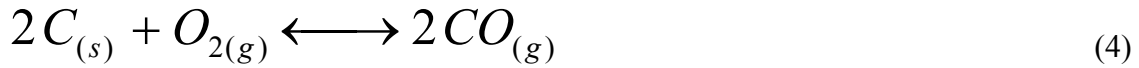
1.2 Região interfacial SiO₂/SiC e métodos de passivação de seus defeitos

Na indústria microeletrônica, filmes de SiO₂ são crescidos termicamente sobre os substratos de silício expondo o semiconductor a uma atmosfera de O₂ (oxidação seca) ou de H₂O (oxidação úmida) a uma temperatura adequada. No caso do crescimento térmico em ambiente seco sobre o SiC, as principais reações que ocorrem são [5]:

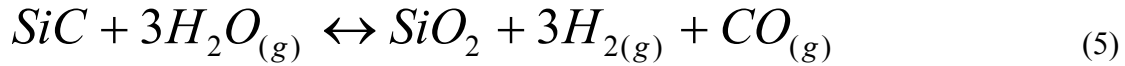


A compreensão da oxidação no SiC torna-se mais complexa comparada ao silício devido à presença de carbono. Enquanto a reação (1) indica a remoção de carbono do filme na forma de CO, a reação (2) mostra a formação de carbono sólido durante a formação do filme de SiO₂. Nas reações secundárias, a reação (3) também forma carbono sólido, enquanto que a (4) o remove:





A reação de oxidação do SiC também pode ocorrer em ambiente úmido pela reação (5) [6]:



Esse excesso de carbono acumula-se principalmente na região interfacial SiO₂/SiC e foi detectado experimentalmente por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raio-X (XPS) [7][8]. Também foi previsto teoricamente: a existência de uma camada interfacial não-estequiométrica composta por Si, C e O, denominada oxicarbeto de silício, revelou ser favorável termodinamicamente [9]. Outros estudos teóricos demonstraram que essa camada interfacial tem importante papel na etapa limitante da oxidação térmica do SiC [10].

Os defeitos eletricamente ativos que impedem que os dispositivos MOS a base de SiC alcancem o máximo de sua potencialidade estão associados com essa presença de carbono na região interfacial SiO₂/SiC [11], onde a qualidade elétrica dos dispositivos é inversamente proporcional a espessura da camada interfacial [12]. Assim, um grande esforço nas investigações com SiC concentra-se em tentar remover ou passivar esses compostos carbonados presentes na região interfacial SiO₂/SiC.

Entre os tratamentos para reduzir esses defeitos presentes na região interfacial, estudou-se o efeito de tratamentos térmicos após crescimento térmico do filme de SiO₂ em temperaturas mais baixas que na primeira oxidação, etapa chamada de reoxidação a baixa temperatura [13, 23]. O tratamento reduz o número de defeitos na interface, que é atribuído a uma redução na quantidade de carbono na região interfacial, porém, o aprimoramento não é considerado satisfatório do ponto de vista industrial.

Os efeitos da incorporação do nitrogênio na região interfacial SiO₂/SiC também foram investigados. Os melhores resultados na redução de defeitos nessa região, foram em estruturas SiO₂/SiC que foram submetidas a pós-tratamento em NO seguido de outro pós-tratamento em H₂ [14]. Estudos por refletometria de raios-X (XRR) e por XPS indicam que tratamentos usando nitrogênio são capazes de reduzir a camada interfacial de oxicarbeto de silício [15].

Na tentativa de remover quimicamente os oxicarbeto de silício presentes na região interfacial SiO_2/SiC , tentaram-se diferentes ambientes aquosos [19]. Usando ^{18}O como marcador, quantificou-se o oxigênio residual por análise por reação nuclear (NRA) após remover o filme de Si^{18}O_2 usando ácido fluorídrico (HF) em diferentes condições. Porém, foi observado que ele não é capaz de remover os oxicarbeto de silício. Mesmo submetendo a amostra após ter seu filme de SiO_2 removido com HF a diferentes soluções ácidas e oxidantes, como H_3PO_4 , HNO_3 , HCl e diferentes soluções com H_2O_2 , ainda observaram-se quantidades residuais de ^{18}O atribuídas aos oxicarbeto de silício formados durante a oxidação, comprovando sua alta inércia química. O estudo ainda levanta um ponto importante que será investigado mais profundamente neste trabalho: sabendo que industrialmente na fabricação de dispositivos eletrônicos necessita-se crescer um filme de dióxido de silício e removê-lo [16], como esses oxicarbeto de silício afetam essas etapas seqüenciais? Mais compostos interfaciais irão se formar conforme mais etapas de remoção/crescimento são realizadas? Eles afetarão a taxa de crescimento térmico do dióxido de silício? Neste trabalho, essas e outras questões serão abordadas.

Tanto na indústria como em pesquisa, filmes de SiO_2 podem ser crescidos termicamente em fluxo de O_2 borbulhado em água em temperaturas adequadas (oxidação úmida). Um recente método alternativo para passivar a região interfacial SiO_2/SiC foi substituir a água por peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para crescer o filme de dióxido de silício [24]. Esse tratamento mostrou-se efetivo em reduzir os defeitos elétricos interfaciais, abrindo novas possibilidades para combinações com outros tratamentos. Um estudo das modificações físico-químicas do tratamento com peróxido de hidrogênio em SiC através de NRA usando ^{18}O como traçador isotópico e de medidas de XPS provou que o forte poder oxidante do H_2O_2 a quente tem habilidade de remover, ao menos parcialmente, os oxicarbeto de silício presentes na região interfacial SiO_2/SiC . Esse método será empregado no presente trabalho, como será descrito a seguir.

2 OBJETIVO

Neste trabalho, investigou-se o efeito de etapas seqüenciais de crescimento térmico/remoção de filmes de SiO₂ sobre substratos monocristalinos de SiC na região interfacial SiO₂/SiC e na taxa de crescimento do SiO₂ usando o isótopo ¹⁸O como marcador nas análises por reação nuclear.

Ainda, sabendo que oxidações em fluxo de oxigênio borbulhadas em peróxido de hidrogênio têm a capacidade de remover os compostos carbonados formados na região interfacial SiO₂/SiC, estudou-se o efeito desse tratamento quando intercalado com as etapas seqüenciais crescimento térmico/remoção de filmes de dióxido de silício.

3 EXPERIMENTAL

No estudo da região interfacial SiO₂/SiC, filmes de SiO₂ são crescidos termicamente sobre substratos de SiC em atmosfera de oxigênio seco isotopicamente enriquecido em ¹⁸O, denominado ¹⁸O₂. Utilizando esse isótopo raro na natureza (0,2 % de abundância natural) pode-se distinguir átomos de oxigênio incorporados por oxidação térmica dos incorporados por exposição da amostra ao ar, utilizando análises por feixes de íons.

Foram utilizadas lâminas de 4H-SiC polidas em ambas as faces (0001) e (000 $\bar{1}$) adquiridas da *Cree Inc.* O gás enriquecido isotopicamente foi adquirido da *Isotec Inc.* e os demais reagentes, todos P.A., da Merck.

Mais detalhes sobre a limpeza e as oxidações térmicas das lâminas são apresentados a seguir.

3.1 Limpeza das lâminas de SiC

Antes de realizar qualquer tratamento térmico, é necessário certificar-se que as lâminas que serão usadas encontram-se livres de resíduos. Primeiramente, usa-se uma solução conhecida como “piranha”. Após, faz-se uma limpeza padrão na indústria microeletrônica: a limpeza RCA [17], desenvolvida pela empresa *Radio Corporation of America*. Essa limpeza consiste em mergulhar as lâminas em diferentes soluções, por 10 minutos, a 85 °C, sendo enxaguadas com água destilada entre cada solução. O procedimento completo mostrando a função de cada etapa é descrito a seguir:

- Solução “piranha”: H₂SO₄/H₂O₂ (4:1). Remove principalmente as gorduras depositadas na superfície das lâminas.

Limpeza RCA:

- 1ª solução: NH₄OH/H₂O₂/H₂O (1:1:4). Remove principalmente contaminantes orgânicos e metais como Cu, Ag, Ni, Co e Cd;

- 2ª solução: HCl/H₂O₂/H₂O (1:1:4). Dissolve íons alcalinos e hidróxidos de Fe⁺³, Al⁺³ e Mg⁺² das superfícies das lâminas.

Após esse procedimento, as amostras são imersas em uma solução diluída de HF de 40% para 1% por 1 minuto em temperatura ambiente para remover o SiO₂

nativo. Esse ataque químico é conhecido como *etching*. Em seguida, as amostras são secas em fluxo de N_2 gasoso, inseridas no reator de pressão estática (veja seção 3.2) e o bombeamento é iniciado.

3.2 Crescimento térmico do filme de dióxido de silício sobre SiC

O sistema em que a oxidação é realizada consiste basicamente em um reator tubular onde é inserido um tubo de quartzo fechado em uma das extremidades e conectado a um sistema de bombeamento na outra (Figura 7). As lâminas previamente limpas são inseridas no tubo de quartzo com o auxílio de uma haste. O sistema é fechado e, utilizando uma bomba de membrana, uma bomba turbomolecular drag e uma armadilha criogênica com N_2 líquido para condensar vapor d'água, a pressão é reduzida até a ordem de 10^{-7} mbar. O bombeamento é interrompido e, então, o gás enriquecido isotopicamente (O_2 enriquecido em ^{18}O a 97 %) é inserido até alcançar a pressão desejada. O reator tubular, já na temperatura de trabalho é, então, deslocado até a posição do tubo.

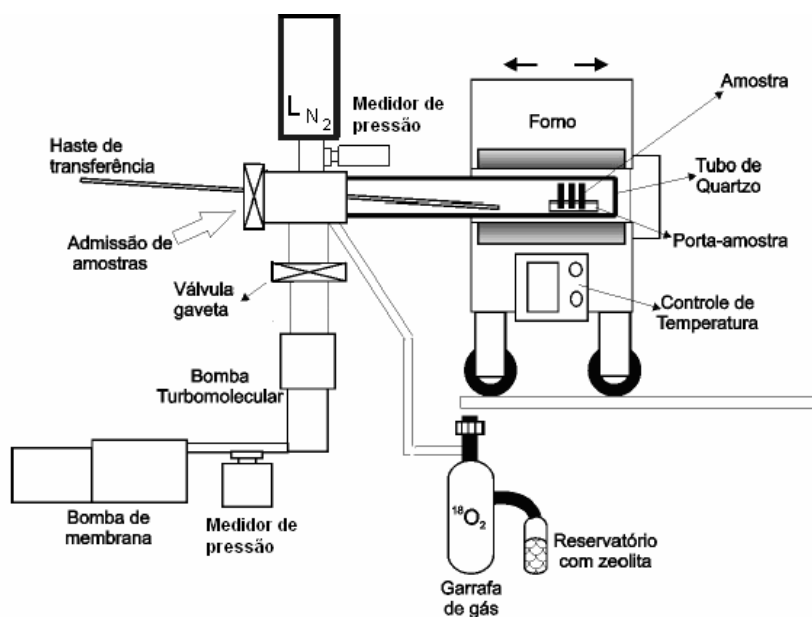


Figura 7 – Esquema do reator de pressão estática.

Depois de terminado o tempo de oxidação, o gás enriquecido é recuperado com o auxílio de um reservatório com zeólita resfriado com N_2 líquido. Assim, o gás poderá ser usado futuramente em outras oxidações.

3.3 Tratamento térmico com peróxido de hidrogênio

Outro reator utilizado neste trabalho foi o reator de fluxo de gases (Figura 8), do Laboratório de Microeletrônica (LμE) do Instituto de Física da UFRGS. Nele, as amostras também são introduzidas em um tubo de quartzo com a ajuda de uma haste, e então, aquecidas até a temperatura desejada e expostas a um fluxo de um gás de interesse, nesse caso, oxigênio (99,8% de pureza) com abundância isotópica natural. Como o tubo mantém-se aberto em uma das extremidades, a pressão no sistema é a atmosférica. O fluxo de gás, antes de entrar no tubo de quartzo, é borbulhado em um recipiente com H_2O_2 que é mantido aquecido a uma temperatura aproximadamente de $50\text{ }^\circ\text{C}$ para facilitar o transporte do mesmo até o interior do tubo, onde estão as amostras. Utilizar temperaturas maiores pode decompor o peróxido de hidrogênio em água e oxigênio.

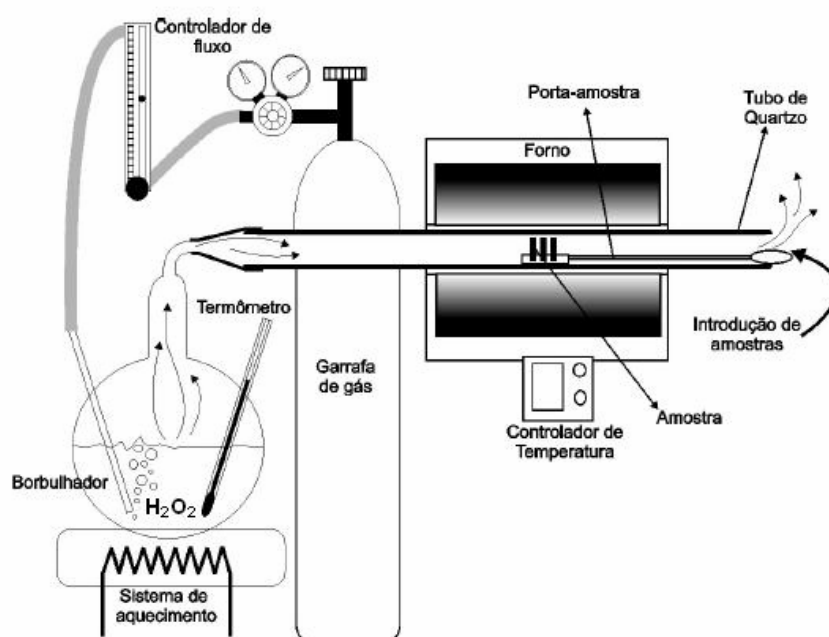


Figura 8 – Representação do reator de fluxo de O_2 borbulhado em H_2O_2 .

4 ANÁLISES POR REAÇÃO NUCLEAR

Análises por reação nuclear consistem em bombardear uma amostra com um feixe com energia suficiente para provocar reação nuclear em um nuclídeo específico nela presente. Os produtos dessas reações são detectados e suas respectivas energias são determinadas. Dependendo da energia do feixe incidente, pode ser usada tanto para quantificar o nuclídeo específico, quando comparado com um padrão de quantidade conhecida (análise por reação nuclear, sigla NRA, do inglês, *Nuclear Reaction Analysis*), quanto para obter o perfil de concentração do nuclídeo na amostra (perfilamento por reação nuclear, sigla NRP, do inglês, *Nuclear Reaction Profiling*). Uma reação nuclear é representada da seguinte maneira:

$$A_2(A_1, A_3)A_4 \quad (6)$$

onde:

A_1 : partícula incidente;

A_2 : nuclídeo alvo;

A_3 : partícula ou radiação emitida;

A_4 : nuclídeo resultante.

Cada reação nuclear tem uma curva de seção de choque específica, que representa a probabilidade da reação ocorrer em função da energia do íon incidente. A escolha da energia determinará o tipo de análise que será feita.

Nesse trabalho, incidiu-se um feixe de prótons nas amostras contendo ^{18}O provocando a reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ em diferentes energias. Para NRA, realizada no acelerador Tandetron de 3 MV, utilizou-se a energia de 730 keV (energia de início de um platô na curva de seção de choque). Para NRP, foram utilizadas energias em torno de 151 keV (energia correspondente a uma ressonância estreita) no acelerador Single-ended de 500 kV. Ambos os aceleradores são da High Voltage Engineering Europe[®] e encontram-se no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS.

4.1 Análise por reação nuclear (NRA)

Esta análise foi usada para quantificar o ^{18}O total de cada amostra. Na curva da seção de choque da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ (Figura 9), observa-se um platô na curva de seção de choque dos prótons a partir de 730 keV. Incidir feixes com energias correspondentes a esse platô permite ter a mesma probabilidade de ocorrer reação

nuclear ao longo de toda a espessura de filmes suficientemente finos, pois a partícula incidente perde energia ao interagir com os átomos da amostra. Assim, a quantidade de produtos detectados da reação nuclear será proporcional à quantidade de ^{18}O presente na amostra.

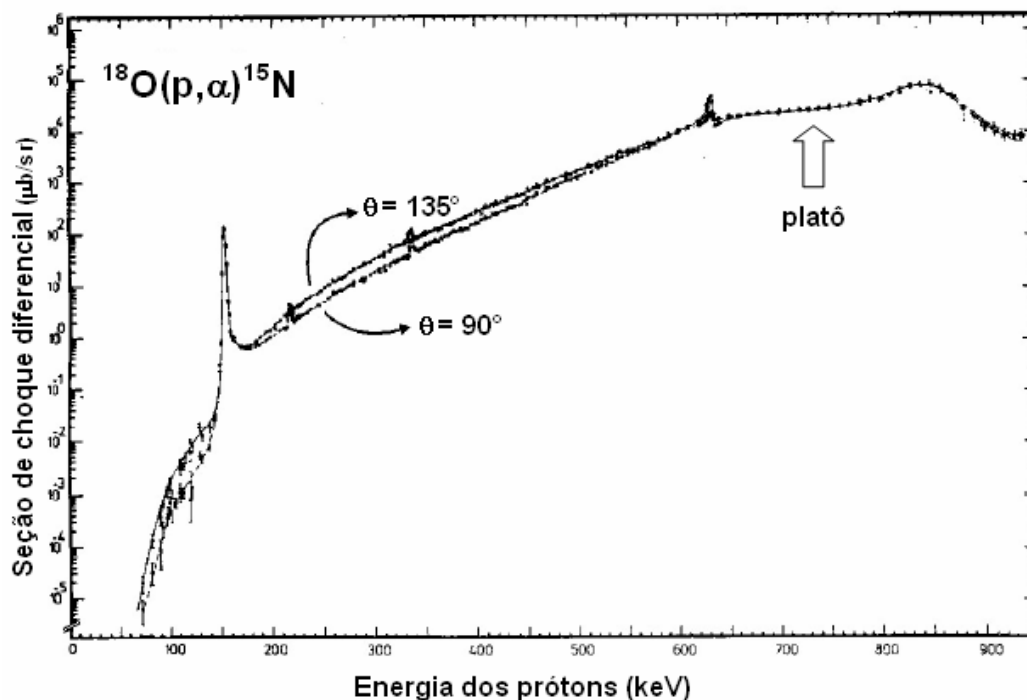


Figura 9 – Curva da seção de choque da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$.

Para quantificar o ^{18}O da amostra, compara-se a área do espectro obtido das partículas α detectadas (Figura 10) com a área do espectro de um padrão com quantidade conhecida de ^{18}O . Os padrões de ^{18}O utilizados foram sintetizados pelo autor deste trabalho e consistem em um filme de Si^{18}O_2 crescido termicamente sobre um substrato monocristalino de Si. Sobre esse filme enriquecido isotopicamente, existe um filme de SiO_2 de abundância natural de oxigênio que atua como um passivador do filme de Si^{18}O_2 , impedindo que ocorra troca do ^{18}O do filme com átomos do ar, tornando o padrão mais estável frente às análises por feixe de íons e ao longo do tempo.

A maior parte dos íons que incidem na amostra, não produz reação nuclear, e sim, são espalhados elasticamente no campo coulombiano do átomo. Para evitar que as partículas espalhadas elasticamente na direção do detector sejam detectadas e atrapalhem as contagens das partículas α oriundas da reação nuclear, um filme de Mylar é posicionado em frente ao detector (detalhe da Figura 10). Assim, diminuem-se

sensivelmente as contagens de fundo do espectro de interesse, tornando a análise mais sensível.

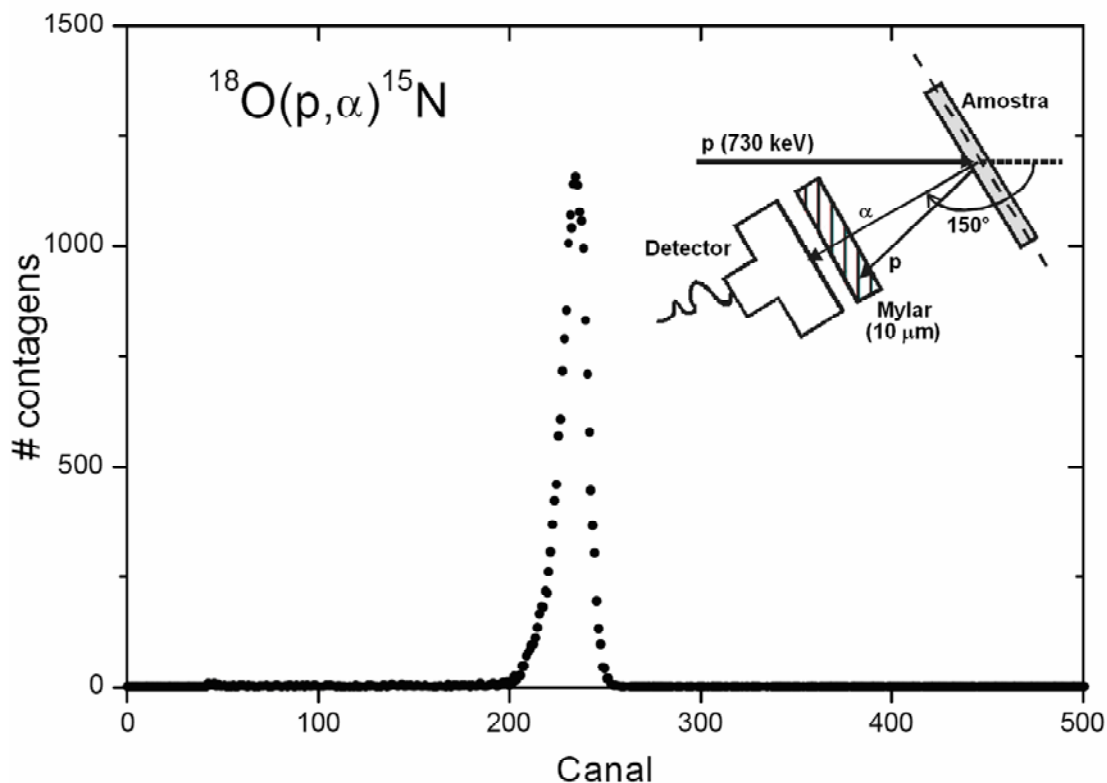


Figura 10 – Espectro de partículas α detectadas da reação $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ (centro) e representação do posicionamento do filme de Mylar em frente ao detector (detalhe).

4.2 Perfilamento por reação nuclear (NRP)

Esta análise permite determinar o perfil de concentração do ^{18}O na amostra. Na curva da seção de choque da reação $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ (Figura 9), existe uma ressonância estreita, intensa e isolada na energia dos prótons incidentes de 151 keV. Ou seja, a probabilidade de ocorrer a reação nuclear é muito maior nessa energia de ressonância do que nas energias adjacentes.

Na análise, incide-se o feixe de prótons com a energia de ressonância, que provocará reações nucleares na região superficial da amostra. A profundidade dessa região depende, dentre outros fatores, da largura em energia da ressonância, da perda de energia da partícula incidente no material do alvo e da distribuição em energia do feixe incidente. Os produtos das reações nucleares são contados e armazenados. Aumentando a energia dos prótons incidentes, não ocorrerão reações nucleares em taxas significativas na região superficial da amostra, devido à baixa seção de choque

em energias maiores que a da ressonância. Porém, ao penetrarem na amostra, os prótons perderão energia até atingirem a energia de ressonância, provocando reações nucleares em camadas mais internas da amostra. Esses produtos das reações nucleares também serão contados e armazenados. O aumento da energia do feixe é feito gradativamente, armazenando o número de produtos das reações nucleares de camadas cada vez mais internas da amostra (Figura 11). Devido ao alargamento da distribuição de energia do feixe de prótons pela sua interação com a matéria (efeito conhecido como *straggling*), ocorre uma perda de resolução em profundidade conforme sondam-se camadas cada vez mais profundas da amostra. O aumento gradual de energia é feito até que não se detectem mais produtos de reações nucleares em quantidades significativas. O gráfico de contagens em função da energia do feixe incidente, chamado de curva de excitação, é o que fornecerá informações para obter o perfil de concentração de ^{18}O na amostra.

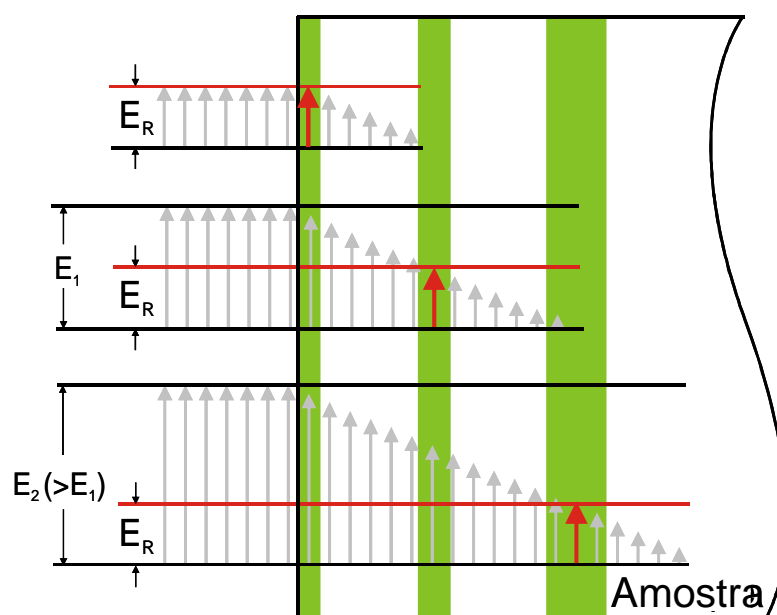


Figura 11 – Representação do princípio da análise por reação nuclear ressonante. A altura das setas indica a energia dos prótons incidentes. E_R é a energia de ressonância. $E_1 > E_R$ penetra na amostra perdendo energia até atingir E_R . $E_2 > E_1$ penetra mais profundamente na amostra até atingir E_R . Barras horizontais representam a perda de resolução em profundidade conforme sondam-se camadas mais profundas da amostra.

Utilizando o programa FLATUS 3.0 BETA [18], define-se um perfil de concentração que irá gerar uma simulação da curva de excitação experimental. Esse perfil de concentração é modificado até que a simulação se ajuste à curva de excitação

satisfatoriamente. A curva de excitação gerada pelo programa (simulação) é a convolução de vários componentes, dada pela seguinte equação:

$$N(E) = n_0 \Omega \xi \sigma_\theta(E) * h(E) * \int_0^\infty C(x) g(E, x) dx \quad (7)$$

Onde:

N é o número de íons detectados,

E é a energia do feixe de íons,

n_0 é o número de prótons incidentes,

Ω é o ângulo sólido do detector,

ξ é a eficiência de detecção,

$\sigma_\theta(E)$ é a forma da ressonância, que no caso é considerada uma lorentziana com largura à meia altura (FWHM) de 100 eV,

$h(E)$ é uma função de dispersão em energia do feixe incidente,

$C(x)$ é o perfil de concentração do nuclídeo de interesse na amostra e

$g(E, x)$ é a densidade de probabilidade de uma partícula perder uma certa quantidade de energia E após atravessar uma espessura x dentro da amostra, ou seja, $g(E, x)$ contém toda a informação do freamento de íons na matéria.

A dispersão h é bem descrita por uma Gaussiana centrada na energia nominal do feixe. O efeito Doppler, devido à agitação térmica dos átomos do alvo, também deve ser considerado, pois leva a uma distribuição aparente na energia do feixe que depende da temperatura do alvo. Essa distribuição também é bem descrita por uma Gaussiana e, por isso, seu efeito pode ser levado em conta somando-se quadraticamente a largura dessa distribuição com a largura da dispersão em energia do feixe, resultando numa largura de aproximadamente 80 eV nesse caso. As constantes multiplicativas n_0 , Ω e ξ são determinadas a partir da medida de um padrão.

A Figura 12 apresenta um exemplo de uma curva de excitação e duas tentativas de simulação do seu perfil de concentração de ^{18}O . Na primeira tentativa, usou-se um retângulo para simular o ^{18}O da região superficial, onde não se obteve uma concordância satisfatória entre a curva de excitação teórica e a experimental. Já na segunda tentativa, usando uma função erro complementar, observa-se a boa concordância entre as curvas. Isso demonstra a sensibilidade da técnica na determinação de perfis de concentração.

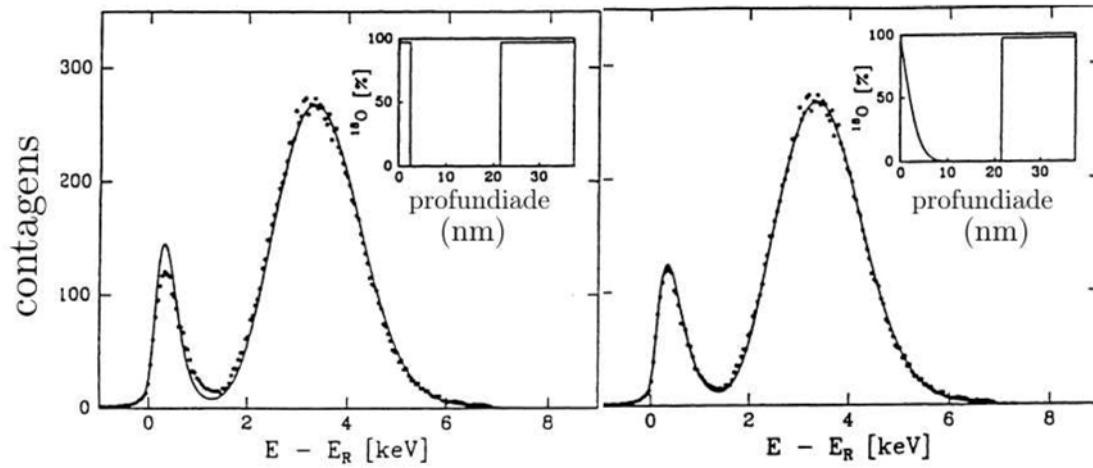


Figura 12 – Curva de excitação obtida experimentalmente pela reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ na energia de ressonância de 151 keV (pontos), curvas de excitação simuladas (linha) e os perfis de concentração de ^{18}O relativos a cada simulação (quadro interno) de uma amostra de Si oxidada em O_2 de abundância natural, seguida de uma oxidação em $^{18}\text{O}_2$. **Lado esquerdo:** Curva teórica e experimental não estão em concordância satisfatória. **Lado direito:** Curva teórica e experimental estão em concordância.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Efeito de reoxidações em substratos de SiC no crescimento térmico de filmes de SiO₂ e na região interfacial SiO₂/SiC

Durante a fabricação de dispositivos do tipo MOS, existem várias etapas em que filmes de dióxido de silício são crescidos termicamente e depois removidos em solução de HF, conforme comentado anteriormente (seção 1.2). Compreender como reoxidações afetam a taxa de crescimento de SiO₂ é essencial para a preparação de dispositivos MOS a base de SiC, pois a espessura dos filmes dielétricos formados tem papel importante. Com o objetivo de entender como essas reoxidações afetam a região interfacial SiO₂/SiC e a taxa de crescimento do filme de SiO₂, tratamentos térmicos com ¹⁸O₂ seguidos de remoções do filme de óxido formado com HF foram feitas diferente número de vezes para cada amostra, que então, foram analisadas por NRA e NRP.

Quatro amostras de SiC do politipo 4 H polidas tanto na face Si como na face C previamente limpas foram submetidas a 100 mbar de ¹⁸O₂ por 1 h a 1100 °C no reator de pressão estática da forma descrita anteriormente (seção 3.2). A amostra 1 foi separada para análise. As amostras 2, 3 e 4 sofreram ataque químico em HF 1% a 23 °C por 10 minutos para remover o filme de Si¹⁸O₂. Esse tempo foi escolhido por ser mais que suficiente para remover todo o filme de dióxido de silício, pois nessas condições, a remoção do filme é de 0,1 nm por segundo [19], portanto sendo capaz remover filmes de até 60 nm, espessura significativamente maior do que o filme de SiO₂ que se esperava crescer nas condições usadas de oxidação, que é de 10 nm [20]. Repetiu-se o processo de oxidação nas mesmas condições e separou-se a amostra 2 para análise. Esse processo foi feito sucessivamente até as quatro amostras estarem prontas para serem analisadas (Figura 13).

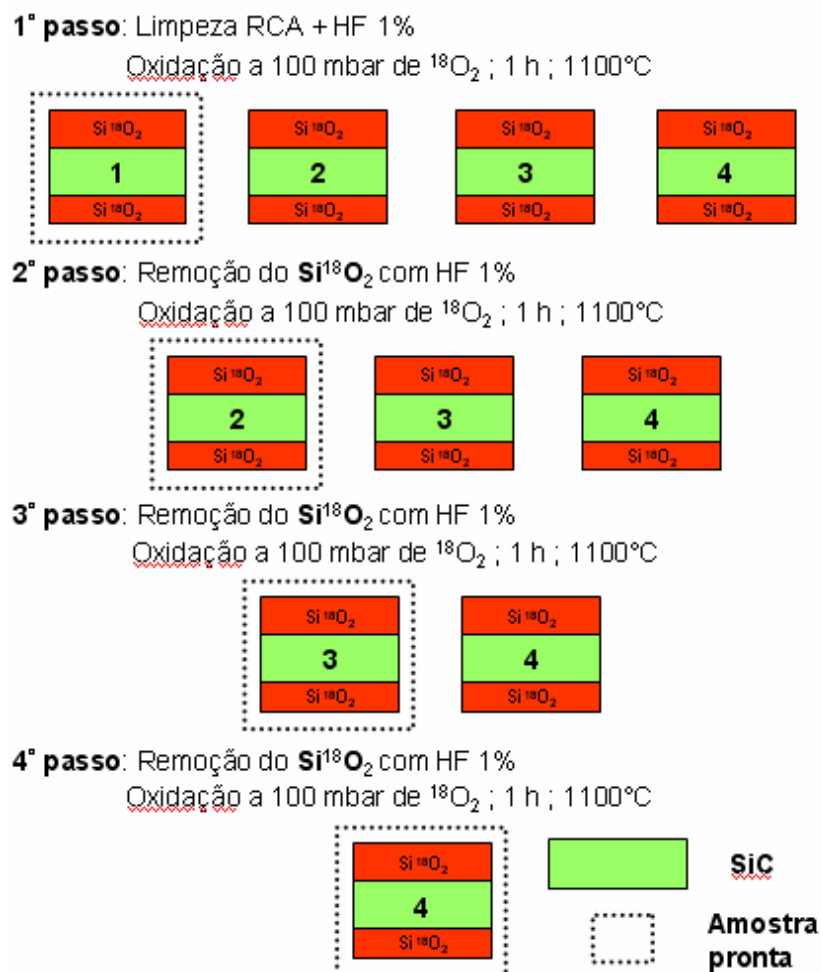


Figura 13 – Esquema da preparação das amostras de SiC para o estudo do efeito de reoxidações no crescimento térmico de filmes de SiO_2 e na região interfacial SiO_2/SiC .

Por NRA, quantificou-se o ^{18}O total presente nos filmes de SiO_2 de ambas as faces de cada amostra (Figura 14). Como esperado, a quantidade de ^{18}O total foi maior na face C em todas as amostras [1,20]. Comparando o diferente número de remoções/oxidações, em todas as amostras, a quantidade total de ^{18}O na face Si e C, respectivamente, foi de 17,5 e de 46,8 $\text{át}/\text{cm}^2$, com incerteza de menos de 5% entre as amostras. Esses resultados evidenciam que a taxa de crescimento térmico do filme de dióxido de silício em SiC não é afetada pelo número de reoxidações, apesar de depender da face do SiC oxidada. Essa é uma primeira indicação da estabilidade dos oxicarbeto de silício presentes na região interfacial frente à sequência de tratamentos utilizados, pois uma alteração da quantidade de ^{18}O entre as amostras para cada face, poderia indicar uma maior formação ou remoção desses compostos, que alterariam a

taxa de crescimento do SiO_2 , tendo em vista que a etapa limitante do crescimento térmico de filmes de dióxido de silício é a reação na região interfacial [21].

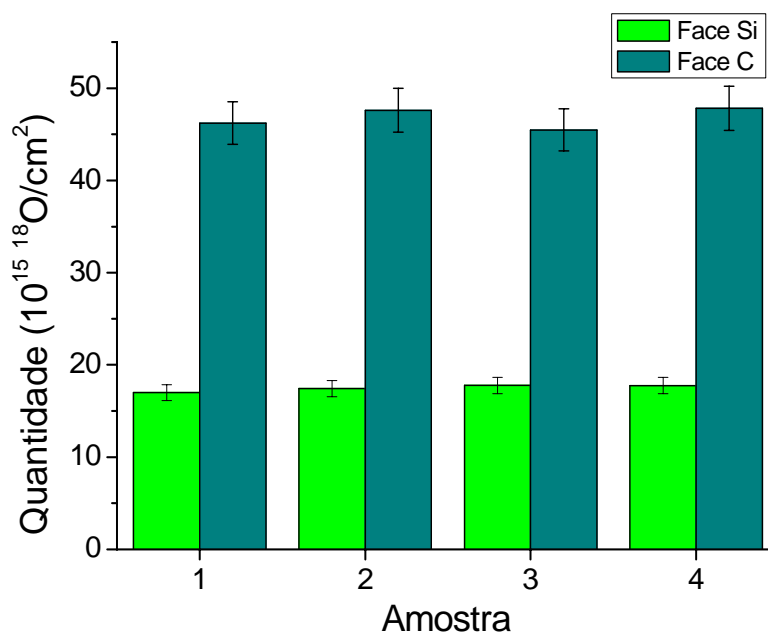


Figura 14 - Resultados das análises por NRA de ambas as faces das amostras de SiC com barras de erro de 5%.

Com o intuito de fazer uma investigação mais direcionada para a região interfacial $\text{Si}^{18}\text{O}_2/\text{SiC}$, utilizou-se NRP, como descrito na sessão 4.2, para obter o perfil de concentração de ^{18}O nas amostras em ambas as faces (Figura 15). Perfis de concentração de ^{18}O em amostras de SiC são normalmente simulados utilizando um bloco retangular para representar o filme de Si^{18}O_2 que terá altura relativa ao enriquecimento isotópico do gás, seguido por um decréscimo de concentração de ^{18}O , que representa a região interfacial $\text{Si}^{18}\text{O}/\text{SiC}$. A distância entre o ponto no perfil em que a concentração de ^{18}O começa a diminuir até a profundidade em que ele atinge o valor mínimo dará informações sobre a espessura da região interfacial [22, 23]. Nesse trabalho, todas as amostras de SiC foram simuladas de maneira análoga, considerando 97% de ^{18}O (enriquecimento isotópico do gás utilizado) e variando a espessura relativa da região interfacial. Para as espessuras de filmes utilizadas nesse trabalho, a incerteza experimental pode chegar a 0,8 nm na determinação da espessura da região interfacial. Essa inclinação relativa da concentração de ^{18}O na região interfacial SiO_2/SiC manteve-se constante (aproximadamente 3 nm de espessura com 5% de variação) para todas as amostras em ambas as faces, indicando que a concentração e perfil dos

oxicarbeto de silício presentes nessa região interfacial mantiveram-se estáveis, independente do número de oxidações/remoções do filme de dióxido de silício da amostra.

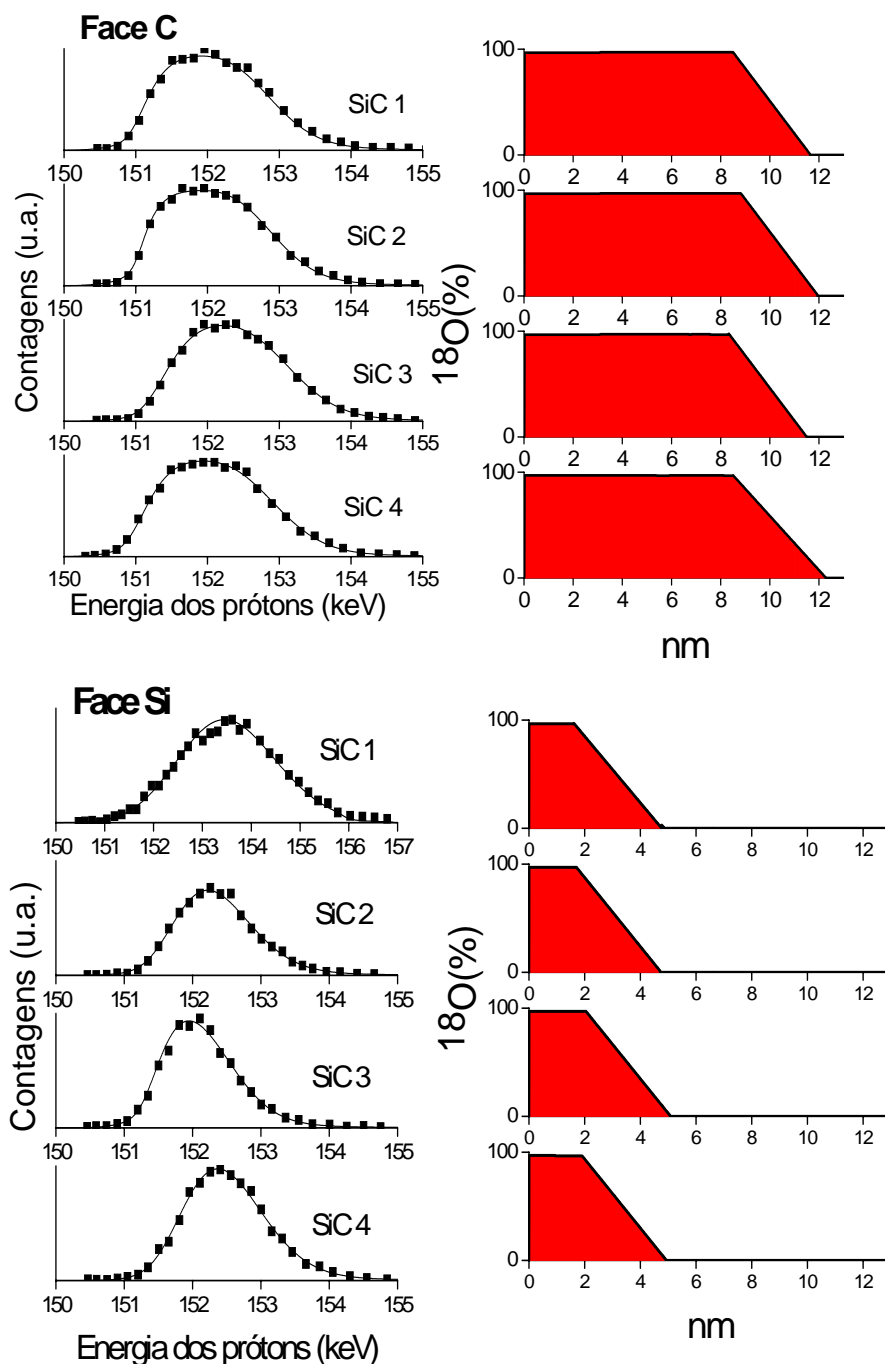


Figura 15 - Curvas de excitação (esquerda) experimentais (pontos) e simuladas (linhas) das amostras SiC 1 a 4 nas faces C (acima) e Si (abaixo) e seus respectivos perfis de concentração de ^{18}O (direita) utilizados nas simulações.

Os resultados obtidos desse trabalho indicam a estabilidade, tanto dos SiC_xO_y presentes na região interfacial, como da taxa de crescimento térmico do filme de SiO_2 nos substratos de SiC em ambas as faces frente ao processamento realizado. Essas são informações importantes para o desenvolvimento de dispositivos micro e nanoeletrônicos baseados em SiC, pois, com elas, ter-se-á melhor controle e confiança nas condições experimentais usadas para o crescimento de filmes de dióxido de silício durante a fabricação desses dispositivos.

5.2 Efeito de reoxidações intercaladas com tratamentos com peróxido de hidrogênio em substratos de SiC na região interfacial SiO_2/SiC

Um recente tratamento proposto para aprimorar as propriedades elétricas da região interfacial SiO_2/SiC foi a oxidação a 1000 °C por 2 h em fluxo de oxigênio borbulhado em peróxido de hidrogênio [24]. Conforme comentado na seção 1.2, esse tratamento em peróxido de hidrogênio tem capacidade de remover ao menos parcialmente os oxicarbeto de silício presentes na região interfacial devido ao seu forte poder oxidante. Com o objetivo de investigar o efeito do tratamento com peróxido de hidrogênio na região interfacial SiO_2/SiC intercalado com remoções/oxidações do filme de SiO_2 , novas amostras foram preparadas.

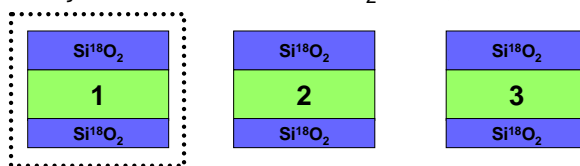
Três amostras de SiC do polítipo 4 H polidas tanto na face Si como na face C previamente limpas (seção 3.1) foram submetidas à oxidação em fluxo de O_2 borbulhado em peróxido de hidrogênio por 4 h a 400 °C como descrito na seção 3.3. Em seguida, as amostras sofreram ataque químico em solução aquosa de HF (1:4 de HF 40% em água) por 10 minutos em temperatura ambiente para remover tanto o filme de dióxido de silício que possa ter crescido termicamente durante o tratamento quanto para auxiliar a remoção dos prováveis oxicarbeto de silício que existem nativamente nas amostras e que foram oxidados durante o tratamento em H_2O_2 . No reator de pressão estática oxidaram-se as amostras a 100 mbar de $^{18}\text{O}_2$ por 1 h a 1100 °C da forma descrita anteriormente (seção 3.2) e separou-se a amostra 1 para análise. Nas amostras 2 e 3, removeu-se o filme de dióxido de silício formado em solução HF:H₂O 1:4 a temperatura ambiente por 10 minutos e repetiu-se o tratamento em peróxido de hidrogênio, ataque químico em HF e oxidação no reator de pressão estática nas mesmas condições usadas anteriormente. Separou-se a amostra 2 para análise e repetiu-se a seqüência de tratamento na amostra 3 (Figura 16).

1º passo: Limpeza RCA + HF:H₂O (1:4) ; 10 min

Oxidação em fluxo de O₂ borbulhado em H₂O₂ ; 4 h ; 400°C

HF:H₂O (1:4) ; 10 min

Oxidação em 100 mbar de ¹⁸O₂ ; 1 h ; 1100°C

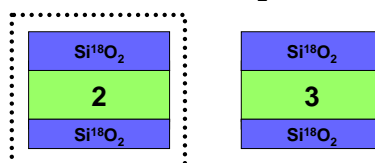


2º passo: Remoção do Si¹⁸O₂ com HF:H₂O (1:4) ; 10 min

Oxidação em fluxo de O₂ borbulhado em H₂O₂ ; 4 h ; 400°C

HF:H₂O (1:4) ; 10 min

Oxidação em 100 mbar de ¹⁸O₂ ; 1 h ; 1100°C



3º passo: Remoção do Si¹⁸O₂ com HF:H₂O (1:4) ; 10 min

Oxidação em fluxo de O₂ borbulhado em H₂O₂ ; 4 h ; 400°C

HF:H₂O (1:4) ; 10 min

Oxidação em 100 mbar de ¹⁸O₂ ; 1 h ; 1100°C

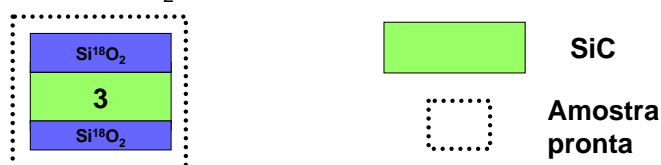


Figura 16 - Esquema da preparação das amostras para estudar o efeito de reoxidações intercaladas com tratamentos com peróxido de hidrogênio em substratos de SiC.

A quantidade total de ¹⁸O nas amostras foi determinada por NRA (Figura 17). Observa-se que na face C a quantidade total de ¹⁸O nas três amostras foi praticamente a mesma, dentro de 5 %, com diferença máxima em absoluto de $1,6 \times 10^{15}$ át/cm². Já na face Si, observamos um aumento gradual de ¹⁸O da amostra 1 à amostra 3, apresentando uma diferença de até 17 % entre elas, com diferença máxima em absoluto de $3,1 \times 10^{15}$ át/cm². Esse resultado é um primeiro indicativo da influência do tratamento com peróxido de hidrogênio intercalado com as etapas seqüenciais de remoção e crescimento de filmes de óxido de silício, onde se observa uma menor influência na face C do que na face Si do SiC. Como novidade, a quantidade de ¹⁸O incorporada na face Si do SiC mostrou-se sensível a esse tratamento em H₂O₂.

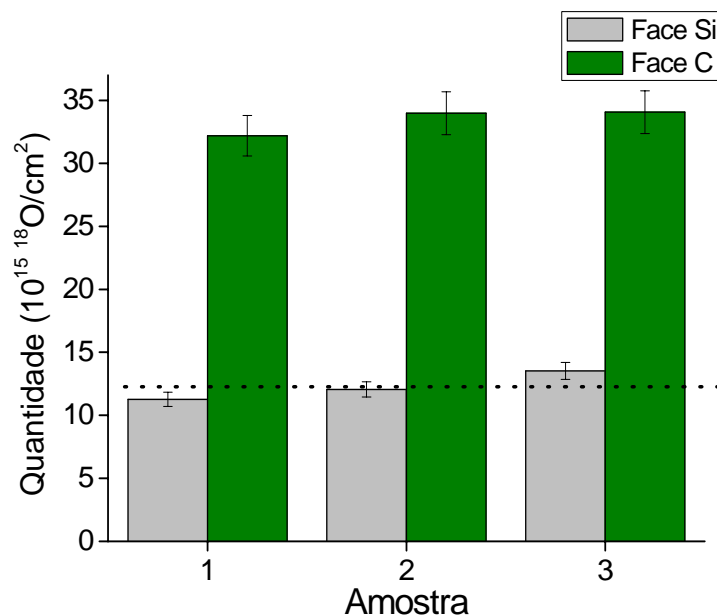


Figura 17 - Resultados das análises por NRA de ambas as faces das amostras de SiC. A reta pontilhada horizontal foi inserida para ressaltar a diferença na quantidade total de ¹⁸O presente nas amostras na face Si. Barras de erro de 5% foram incluídas.

O perfil de concentração dessas amostras também foi obtido por NRP (figuras 18 e 19) e as espessuras da região interfacial obtidas desses perfis são mostradas nas Tabela 1 e 2. Diferentemente do grupo de amostras anteriores (seção 5.1) em que todas as inclinações relativas à região interfacial tinham se mantido constantes, nessas, algumas mudanças são observadas. A primeira diferença que se observa comparando os perfis de ¹⁸O dessas amostras com as do grupo anterior (que não sofreram oxidações com O₂ borbulhado em peróxido de hidrogênio) é uma redução significativa da inclinação relativa à região interfacial na face Si das amostras, de 3 nm até ~ 1,6 nm. Esse resultado indica que, após a remoção parcial dos SiC_xO_y presentes na região interfacial (como já observado no SiC do polítipo 4H na face Si [24]) uma oxidação em ¹⁸O₂ nas mesmas condições que as anteriores gera uma região interfacial menos espessa do que a de uma amostra não submetida ao tratamento.

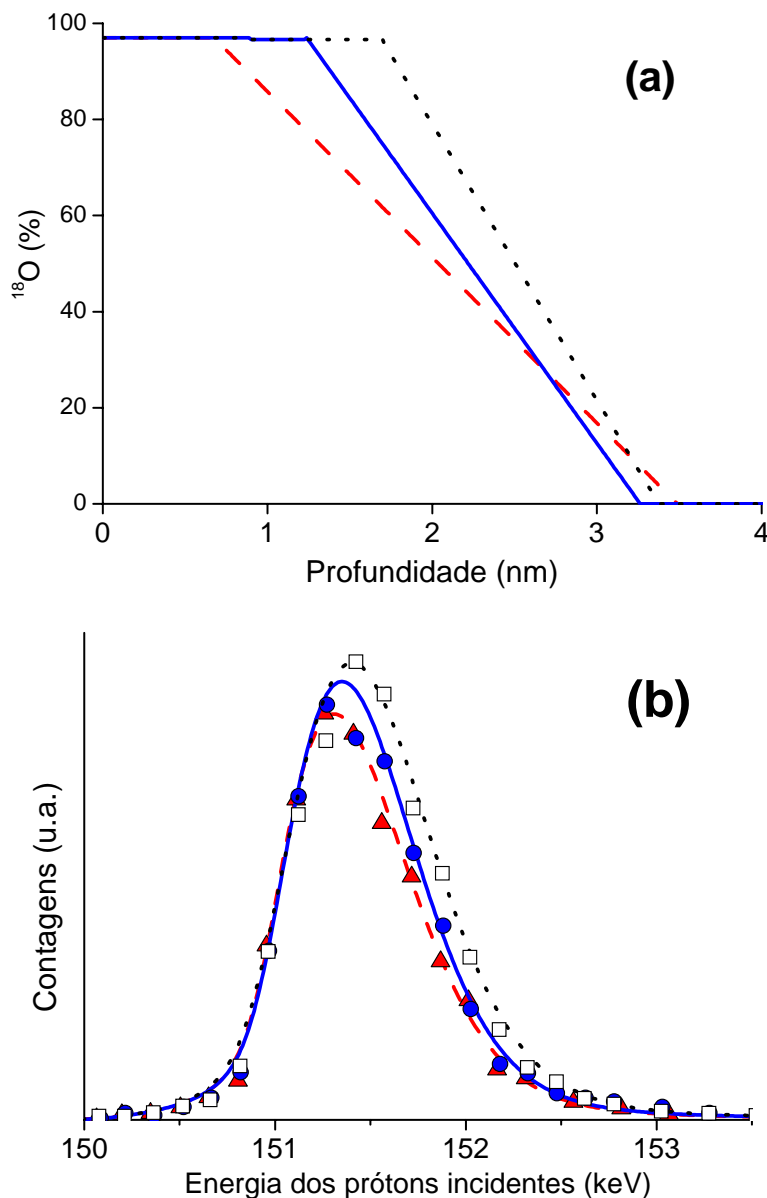


Figura 18 – (a) Perfis de concentração das amostras na **face Si** que sofreram oxidação em fluxo de O_2 borbulhado em H_2O_2 , remoção e oxidação em $^{18}\text{O}_2$ em reator de pressão estática diferente número de vezes (veja Figura 16), onde a linha tracejada em vermelho corresponde à amostra SiC 1, a linha contínua em azul, à amostra SiC 2 e a linha pontilhada em preto, à amostra SiC 3 e (b) suas respectivas curvas de excitação experimentais (\blacktriangle para a amostra SiC 1, \bullet para a amostra SiC 2 e \square para a amostra SiC 3) e simuladas (linhas iguais à (a) para cada amostra).

Tabela 1 – Espessuras da região interfacial na **face Si** observadas no perfil de concentração das amostras de SiC da Figura 18.

Número da amostra	1	2	3
Espessura da região interfacial (nm)	2,8	2,0	1,6

Comparando os perfis de concentração apresentados na Figura 18, observa-se que a amostra SiC 3, que sofreu oxidação em fluxo de O_2 borbulhado em peróxido de hidrogênio maior número de vezes que as demais, teve a região interfacial menos espessa, enquanto que a amostra SiC 1, que teve apenas o tratamento com peróxido de hidrogênio antes da primeira oxidação em $^{18}O_2$, apresentou a maior inclinação no perfil de concentração. Esse resultado indica uma possível remoção dos oxicarbeto de silício conforme mais tratamentos em H_2O_2 são feitos. Planeja-se fazer um estudo cinético da remoção dos oxicarbeto de silício em diferentes condições de tempo e de temperatura desse tratamento em fluxo de O_2 borbulhado em H_2O_2 no futuro.

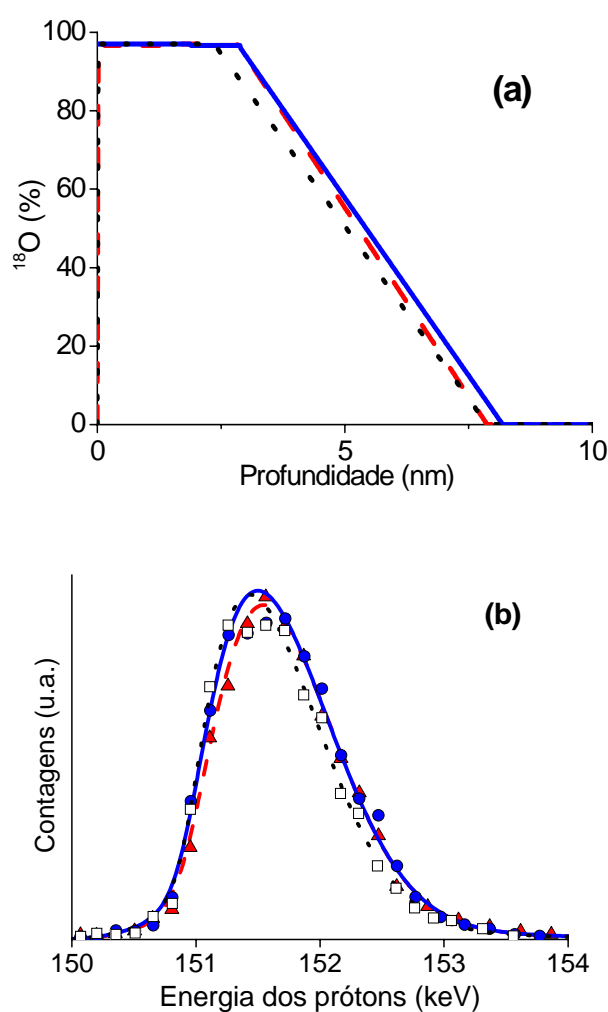


Figura 19 - (a) Perfis de concentração das amostras na **face C** que sofreram oxidação em fluxo de O_2 borbulhado em H_2O_2 , remoção e oxidação em $^{18}O_2$ em reator de pressão estática diferente número de vezes (veja Figura 16), onde a linha tracejada em vermelho corresponde à amostra SiC 1, a linha contínua em azul, à amostra SiC 2 e a linha pontilhada em preto, à amostra SiC 3 e **(b)** suas respectivas curvas de excitação experimentais (\blacktriangle para a amostra SiC 1, \bullet para a amostra SiC 2 e \square para a amostra SiC 3) e simuladas (linhas iguais à **(a)** para cada amostra).

Tabela 2 - Espessuras da região interfacial na **face C** observadas no perfil de concentração das amostras de SiC da Figura 19.

Número da amostra	1	2	3
Espessura da região interfacial (nm)	5,0	5,4	5,5

O efeito na face C foi diferente do observado na face Si. Na face C, praticamente não ocorreram alterações significativas na região interfacial entre as três amostras. Esses resultados estão em acordo com os observados por NRA, que também não indicam alterações significativas na quantidade total de ^{18}O .

Com a indicação pelos resultados obtidos que, após o tratamento com peróxido de hidrogênio, a formação dos SiC_xO_y na região interfacial SiO_2/SiC é menor na face Si nas mesmas condições de oxidação do que em amostras que não sofreram o tratamento, desejou-se observar como essa região interfacial se comportaria frente a novas seqüências de oxidação. Para tanto, duas novas amostras foram preparadas.

Partindo de uma amostra de SiC que sofreu a mesma seqüência de tratamentos que a amostra SiC 3, sem remover esse último filme de dióxido de silício, realizou-se a oxidação borbulhando O_2 em H_2O_2 , seguida de uma remoção do filme de dióxido de silício usando HF aquoso (1:4) por 10 minutos em temperatura ambiente e uma oxidação térmica em $^{18}\text{O}_2$ nas mesmas condições que as anteriores (Figura 20). Chamou-se essa amostra de SiC 4. Com ela, deseja-se observar a eficiência do tratamento com H_2O_2 na remoção dos compostos interfaciais em uma amostra com filme de dióxido de silício presente. Sabe-se que o oxigênio é a espécie móvel nas oxidações térmicas no Si [25] e há resultados que indicam que no caso do SiC, o processo é análogo [26,27]. Assim, o oxigênio borbulhado em H_2O_2 ou seus produtos de decomposição poderiam difundir através do filme de Si^{18}O_2 , reagindo na região interfacial, mantendo-se como um tratamento eficiente na remoção dos SiC_xO_y .

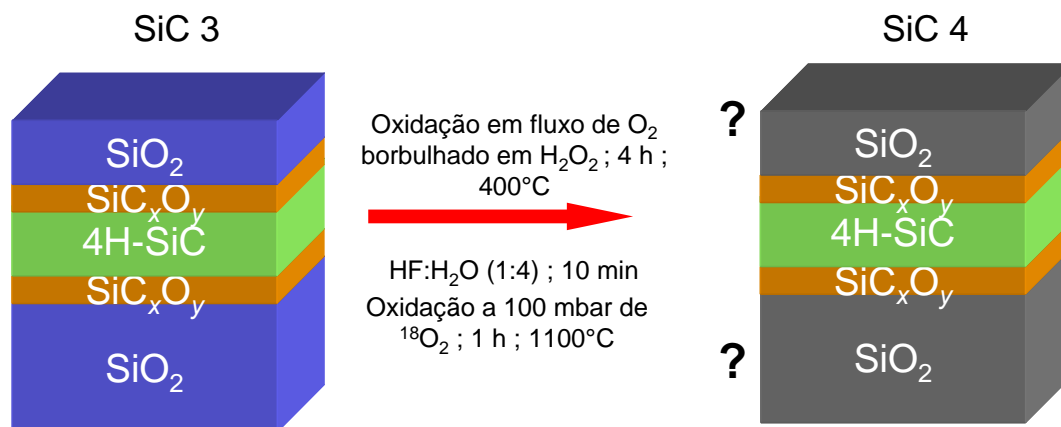


Figura 20 – Esquema da preparação da amostra SiC 4.

Os perfis de concentração de ¹⁸O dessa amostra foram obtidos por NRP e são mostrados juntos com os perfis da amostra SiC 3 para comparação (Figura 21 para a face Si e Figura 22 para a face C). Para a face Si, observa-se que a amostra SiC 4 apresenta espessura da camada interfacial significativamente maior (1 nm) do que a da amostra SiC 3 (veja tabela 3). Já na face C, a espessura interfacial não apresentou diferenças significativas entre as amostras SiC 3 e 4 (veja Tabela 4).

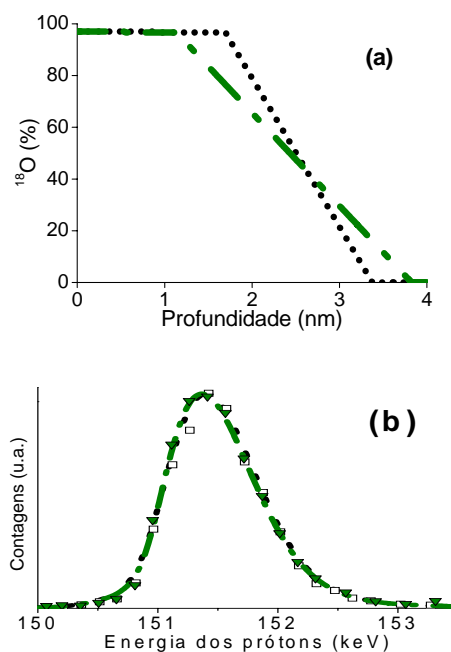


Figura 21 - (a) Perfis de concentração das amostras na **face Si** que sofreram oxidação em fluxo de O₂ borbulhado em H₂O₂, remoção e oxidação em ¹⁸O₂ em reator de pressão estática diferente número de vezes (veja Figuras 16 e 20), onde a linha pontilhada em preto corresponde à amostra SiC 3 e o ponto e traço em verde corresponde à amostra SiC 4 e (b) suas respectivas curvas de excitação experimentais (□ para a amostra SiC 3 e ▼ para a amostra SiC 4) e simuladas (linhas iguais à (a) para cada amostra).

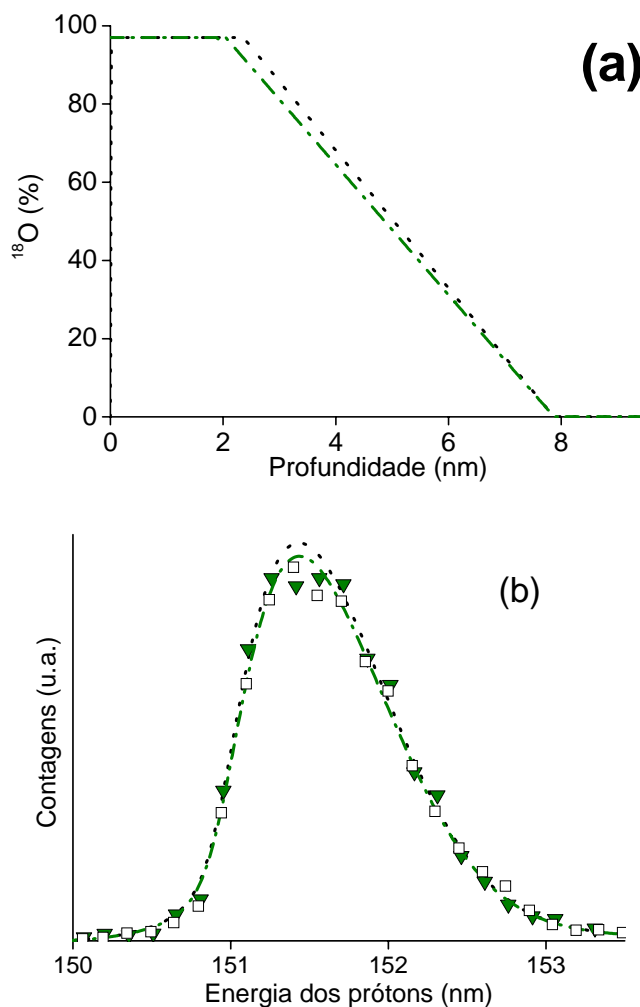


Figura 22 - (a) Perfis de concentração das amostras na **face C** que sofreram oxidação em fluxo de O_2 borbulhado em H_2O_2 , remoção e oxidação em $^{18}\text{O}_2$ em reator de pressão estática diferente número de vezes (veja Figuras 16 e 20), onde a linha pontilhada em preto corresponde à amostra SiC 3 e a linha ponto e traço em verde corresponde à amostra SiC 4 e **(b)** suas respectivas curvas de excitação experimentais (\square para a amostra SiC 3 e \blacktriangledown para a amostra SiC 4) e simuladas (linhas iguais à **(a)** para cada amostra).

A maior inclinação no perfil de concentração de ^{18}O relativa à região interfacial $\text{Si}^{18}\text{O}_2/\text{SiC}$ na amostra SiC 4 comparada à SiC 3 na face Si indica a relativa ineficiência do tratamento com H_2O_2 na remoção dos SiC_xO_y quando o filme de dióxido de silício não é removido. O SiO_2 provavelmente está atuando como uma camada passivadora, dificultando a chegada do O_2 carregado pelo H_2O_2 ou dos seus produtos de decomposição até a região interfacial, onde eles poderiam reagir com os compostos carbonados. Após essa etapa na preparação da amostra SiC 4, a remoção do filme com HF aquoso e uma nova oxidação em $^{18}\text{O}_2$ voltam a formar os compostos interfaciais e chega a ser formada uma região interfacial SiO_2/SiC quase tão espessa (2,6 nm) quanto

as amostras da seção 5.1 (3 nm), que não sofreram tratamentos com peróxido de hidrogênio.

Outra amostra sintetizada foi a SiC 5. Partindo-se de uma amostra idêntica à SiC 2, removeu-se o filme de Si^{18}O_2 usando HF aquoso (1:4) por 10 minutos em temperatura ambiente. Em seguida, a amostra sofreu oxidação em $^{18}\text{O}_2$ no reator de pressão estática nas mesmas condições anteriores. Realizou-se então mais uma vez a remoção do filme usando HF aquoso seguida pela oxidação em $^{18}\text{O}_2$ como anteriormente (veja seção 3.2). Espera-se observar com essa amostra se, após tratamentos iniciais com peróxido de hidrogênio, remoções extras intercaladas com formações de filmes de Si^{18}O_2 na ausência de H_2O_2 formam novamente os SiC_xO_y . Seu perfil de concentração foi obtido por NRP e está mostrado junto ao perfil da amostra SiC 2 para comparação (Figura 24 para a face Si e Figura 25 para a face C). Nas Tabelas 3 e 4 estão as espessuras interfaciais obtidas dos perfis de concentração.

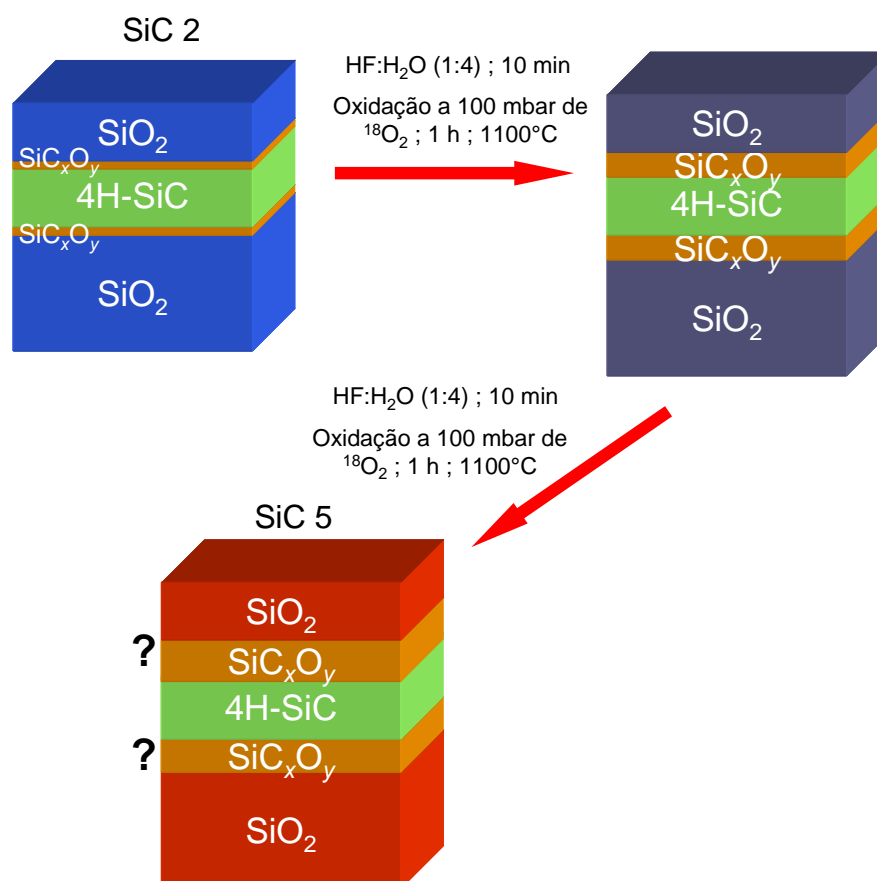


Figura 23 - Esquema da preparação da amostra SiC 5.

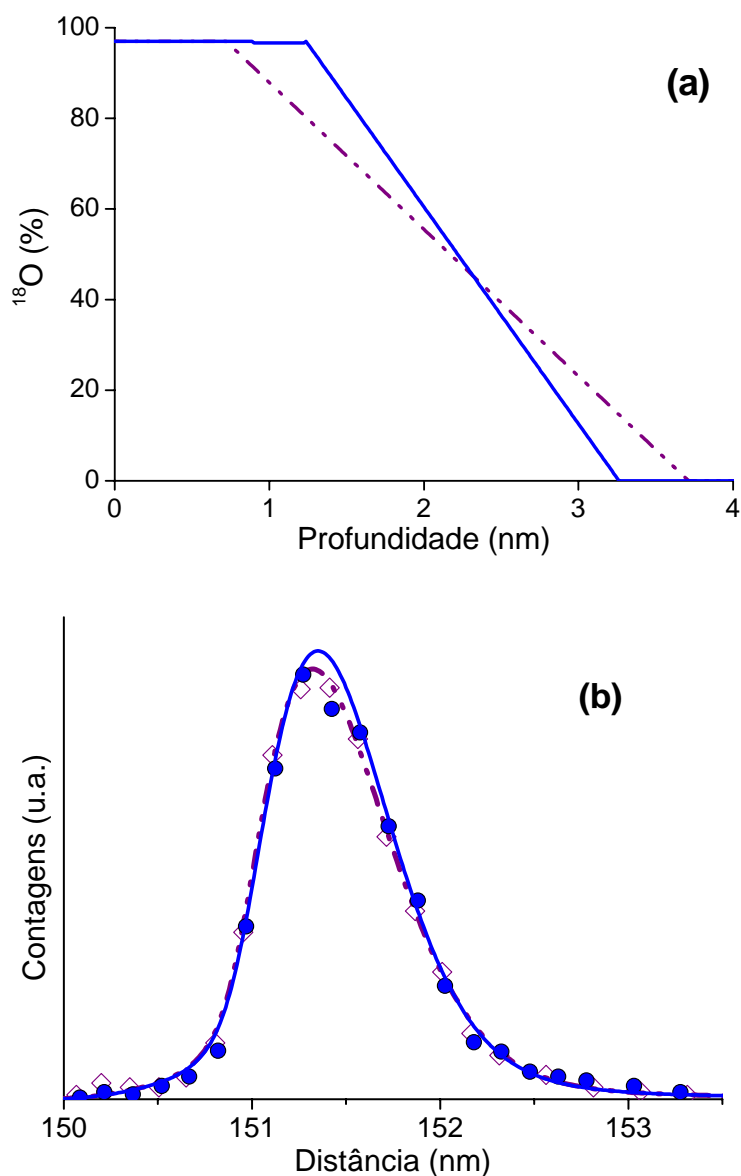


Figura 24 - (a) Perfis de concentração das amostras na **face Si** que sofreram oxidação em fluxo de O_2 borbulhado em H_2O_2 , remoção e oxidação em $^{18}\text{O}_2$ em reator de pressão estática diferente número de vezes (Figuras 16 e 23), onde a linha contínua em azul corresponde à amostra SiC 2 e o ponto e traço em vinho corresponde à amostra SiC 5 e **(b)** suas respectivas curvas de excitação experimentais (\bullet para a amostra SiC 2 e \diamond para a amostra SiC 5) e simuladas (linhas iguais à **(a)** para cada amostra).

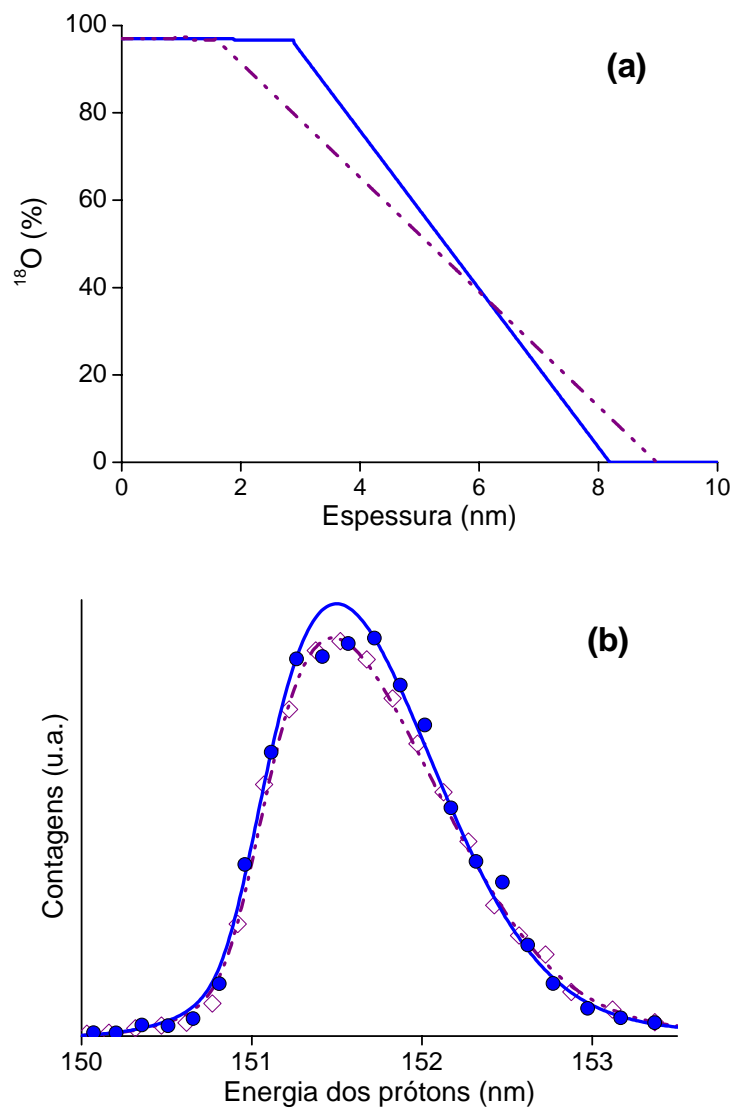


Figura 25 - (a) Perfis de concentração das amostras na **face C** que sofreram oxidação em fluxo de O_2 borbulhado em H_2O_2 , remoção e oxidação em $^{18}\text{O}_2$ em reator de pressão estática diferente número de vezes (Figuras 16 e 23), onde a linha contínua em azul corresponde à amostra SiC 2 e a linha ponto e traço em vinho corresponde à amostra SiC 5 e **(b)** suas respectivas curvas de excitação experimentais (\bullet para a amostra SiC 2 e \diamond para a amostra SiC 5) e simuladas (linhas iguais à **(a)** para cada amostra).

Tabela 3 - Espessuras da região interfacial na **face Si** observadas no perfil de concentração das amostras de SiC das Figuras 21 e 24.

Número da amostra	2	3	4	5
Espessura da região interfacial (nm)	2,0	1,6	2,6	3,0

Tabela 4 - Espessuras da região interfacial na **face C** observadas no perfil de concentração das amostras de SiC das Figuras 22 e 25.

Número da amostra	2	3	4	5
Espessura da região interfacial (nm)	5,4	5,5	5,8	6,9

Na face Si da amostra SiC 5, observa-se que ao cessarem os tratamentos com peróxido de hidrogênio e submeter a amostra a etapas seqüenciais de remoção e crescimento térmico de filmes de Si^{18}O_2 , a camada interfacial volta a ficar mais espessa chegando ao mesmo valor de espessura da região interfacial SiO_2/SiC das amostras da seção 5.1 (3 nm). Isso indica que os tratamentos com peróxido de hidrogênio não tem efeito permanente em reduzir a espessura da região interfacial SiO_2/SiC após submeter a amostra a novos tratamentos térmicos na sua ausência.

Na face C, a amostra SiC 5 é a única que se destacou das demais na espessura da região interfacial, sendo significativamente mais espessa. Esse comportamento foi análogo do observado na face Si, mas muito mais intenso, corroborando a idéia que ao cessar o tratamento com peróxido de hidrogênio, a espessura interfacial volta a crescer.

6 CONCLUSÕES

As investigações realizadas neste trabalho permitiram analisar o efeito de etapas seqüenciais de crescimento térmico/remoção de filmes de SiO_2 tanto na face Si como na face C de amostras sobre SiC do politipo 4H, onde não foi observada relação entre o número de etapas nem com a taxa de crescimento do filme de SiO_2 em ambiente seco nem com a espessura da região interfacial SiO_2/SiC . Esse resultado é interessante do ponto de vista industrial devido às inúmeras etapas de remoção/crescimento do filme na fabricação de dispositivos micro e nanoeletrônicos.

Buscando intercalar as etapas de crescimento térmico/remoção dos filmes de SiO_2 com métodos que aprimoram a qualidade da região interfacial SiO_2/SiC , intercalaram-se essas etapas com oxidações em fluxo de O_2 borbulhado em H_2O_2 na tentativa de remover compostos carbonados da região interfacial SiO_2/SiC . Na investigação na face Si, observou-se uma relação entre o número de tratamentos com H_2O_2 na espessura da região interfacial SiO_2/SiC : mais tratamentos com H_2O_2 resultaram em regiões interfaciais menos espessas. Na face C, observou-se que a espessura da região interfacial SiO_2/SiC manteve-se constante, independente do número de tratamentos com H_2O_2 .

Também investigou-se a eficiência do tratamento com H_2O_2 em reduzir a região interfacial SiO_2/SiC difundindo O_2 carregado pelo H_2O_2 ou seus produtos de decomposição através de um filme de SiO_2 sobre SiC. No caso dessa amostra, a região interfacial SiO_2/SiC voltou a ficar mais espessa na face Si, indicando a ineficiência do tratamento.

Finalmente, investigou-se a permanência dos efeitos do tratamento com H_2O_2 de reduzir a espessura da região interfacial SiO_2/SiC frente a novas seqüências de remoção/crescimento seco de filmes de SiO_2 . Tanto na face Si como na face C, a região interfacial ficou mais espessa do que nas amostras em que não se cessou a intercalação com o tratamento com H_2O_2 , indicando uma nova (e indesejável) formação de compostos carbonados na região interfacial SiO_2/SiC .

Resumindo, somente na face Si de amostras submetidas a seqüências de crescimento térmico/remoção de filmes de SiO_2 intercaladas com tratamentos térmicos em fluxo de O_2 borbulhado em H_2O_2 houve uma redução da espessura da região interfacial SiO_2/SiC .

7 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Deseja-se fazer um estudo cinético mais detalhado da remoção dos oxycarbeto de silício presentes na região interfacial SiO_2/SiC pelo tratamento térmico em fluxo de O_2 borbulhado em H_2O_2 para encontrar uma condição ideal de temperatura e tempo.

Também se pretende verificar se há relação entre o ^{18}O residual, presente após a remoção do filme de Si^{18}O_2 com HF nas amostras submetidas a reoxidações intercaladas com tratamentos com peróxido de hidrogênio, com as espessuras interfaciais observadas, além de obter a rugosidade dessas amostras através de microscopia de força atômica (AFM).

Mais ainda, espera-se reproduzir a seqüência de tratamentos em que se obteve a amostra com menor espessura interfacial utilizando uma lâmina de SiC com camada epitaxial (adequada para medidas elétricas) e obter curvas C-V e medir a distribuição da densidade de estados da interface nessa amostra, comparando os resultados com os de outra amostra não submetida aos tratamentos em H_2O_2 .

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] W. Wesch, Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B. **116**, 305(1996).
- [2] H. Morkoç, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, J. Appl. Phys. **76**, 1363(1994).
- [3] J.B. Casady, R.W. Johnson, Solid-State Electron. **39**, 1409(1996).
- [4] P.G. Neudeck, R.S. Okojie, Proc. IEEE, **20**, 1065(2002).
- [5] C.I. Harris, V.V. Afanas'ev, Microelectron. Eng. **36**, 167(1997).
- [6] H.E. Eaton, G.D. Linsey, J. Euro. Ceram. Soc. **22**, 2741(2002).
- [7] B. Hornetz, H-J. Michel, J. Halbritter, J. Mater. Res. **9**, 3088(1994).
- [8] C. Öneby, C.G. Pantano, J. Vac. Sci. Technol. A. **15**, 1597(1997).
- [9] C.R.S. da Silva, J.F. Justo, I. Pereyra, Appl. Phys. Lett. **84**, 4845(2004).
- [10] J. Wang, L. Zhang, Q. Zeng, G.L. Vignoles, L. Cheng, A. Guette, Scripta Materialia. **62**, 654(2010).
- [11] V.V. Afanas'ev, M. Bassler, G. Pensl, M. Schulz, Phys. Stat. Sol. **162**, 321(1997).
- [12] T.L. Biggerstaff, C.L. Reynolds, T. Zheleva, A. Lelis, D. Habersat, S. Haney, S.-H. Ryu, A. Agarwal, G. Duscher, Appl. Phys. Lett. **95**, 32108-1(2009).
- [13] L.A. Lipkin, J.W. Palmour, J. Electr. Mater. **25**, 909(1996).
- [14] S. Dhar, S. Wang, J.R. Williams, S.T. Pantelides, L.C. Feldman, MRS Bull. **30**, 288(2005).
- [15] S.A. Corrêa, C. Radtke, G.V. Soares, L. Miotti, I.J.R. Baumvol, S. Dimitrijević, J. Han, L. Hold, F. Kong, F.C. Stedile, Appl. Phys. Lett. **94**, 251909(2009).
- [16] R.C. Jaeger, *Introduction to microelectronic fabrication*, Addison-Wesley Publishing Company: Nova York, 1993.
- [17] W. Kern, D. S. Puotinem, RCA Rev. **31**, 187(1970).
- [18] <http://www.ionscattering.org/site/> (acesso em novembro de 2010).
- [19] S.A. Corrêa, C. Radtke, G.V. Soares, I.J.R. Baumvol, C. Krug, F.C. Stedile, Electrochem. Solid-State Lett. **11**, H258 (2008).
- [20] I. Trimaille, J. Ganem, I. C. Vickridge, S. Rigo, G. Battistig, E. Szilagyí, I. J. Baumvol, C. Radtke, F. C. Stedile, Nucl. Instrum. and Meth. B. **219-220**, 914(2004).
- [21] C. Vickridge, I. Trimaille, J.-J. Ganem, S. Rigo, C. Radtke, I.J.R. Baumvol, F.C. Stedile, Phys. Rev. Lett. **89**, 256102-1(2002).
- [22] C. Radtke, I. J. Baumvol, B.C. Ferrera, F.C. Stedile, Appl. Phys. Lett. **85**, 3402(2004).
- [23] G.V. Soares, C. Radtke, I. J. Baumvol, F.C. Stedile, Appl. Phys. Lett. **88**, 041901(2006).
- [24] R. Palmieri, C. Radtke, H. Boudinov, E.F. da Silva, Jr., Appl. Phys. Lett. **95**, 113504(2009).
- [25] S. Rigo, no: The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface. Eds. C.R. Helms, B.E. Deal (Plenum, Nova York, 1988) p. 7e.
- [26] Y. Song, S. Dhar, L. C. Feldman, G. Chung, J. R. Williams, J. Appl. Phys. **95**, 4953(2004).
- [27] I. Vickridge, J. Ganem, Y. Hoshino, I. Trimaille, J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 6254(2007).