

Reação: Curso de Pós-graduação em Física - UFRGS

RA 15,00

Data do recebimento: 02.07.2003

;CPG-FIS;DESCI;DESCI;DESCI;DESCI

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

**Filmes Finos Dielétricos para
Dispositivos Microeletrônicos Avançados[†]**

Cristiano Krug

Tese elaborada sob orientação do Prof.
Dr. Israel J. R. Baumvol, apresentada ao
Instituto de Física da UFRGS como re-
quisito final à obtenção do título de Dou-
tor em Física



PORTO ALEGRE
2003

[†]Trabalho parcialmente financiado por CNPq, CAPES e FAPERGS.

*... “numa terra de horizontes em fuga,
um viajante inspirado
sempre encontrará novas maravilhas.”*
M. Gleiser

Agradecimentos

Agradeço ao Israel (em uma palavra, um entusiasta) pela orientação franca e apaixonada — uma tarefa iniciada e compartilhada pela Prof.^ª Rita de Almeida. Agradeço à Prof.^ª Fernanda Stedile, ao Prof. Jonder Moraes e à Prof.^ª Tania Salgado pelas muitas oportunidades que me ofereceram, ao colega Cláudio Radtke pelo exemplo de criatividade, à minha querida Elisa pelo exemplo de determinação e aos demais colegas dos laboratórios com que tive contato pelo suporte ao meu trabalho. Estendo os agradecimentos aos amigos Alexandre Macedo, Sandro Hillebrand e Maximiliano Segala. Todos contribuíram para que esta tese tomasse sua forma final.

Desejo agradecer ainda ao Eng. Agostinho Bulla e aos técnicos Clodomiro Castello, Paulo Borba, André do Prado e Ivo Bello, do Laboratório de Implantação Iônica; ao Eng. Mauro Fin e aos técnicos João Tessaro, Manoel da Silva e Edmilson Raupp, do Laboratório de Eletrônica; aos técnicos Gervaldo da Silva e Paulo C. e Silva Jr., da Oficina Mecânica; e aos técnicos Luiz Antônio e Péricles Castello, do setor de Criogenia, pelo suporte. Cada resultado aqui apresentado reflete a qualidade de seu trabalho.

Finalmente, agradeço aos colaboradores Prof. Pedro Grande, Prof. Fernando Lázaro (PUC-Rio), Prof. Fernando Alvarez e equipe (UNICAMP), Dr. Hartmut Schulte (*in memoriam*), Dr. Martin Green e equipe (Agere Systems), Dr. John Bernstein e equipe (Eaton Corporation), Profs. Torgny Gustafsson e Eric Garfunkel e equipe (Rutgers University) e Dr. Evgeni Gusev (IBM Corporation). Sem seu envolvimento este trabalho não teria sido possível.

Sumário

Lista de Publicações do Autor	vi
Lista de Símbolos e Abreviaturas	ix
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiv
Resumo	xv
Abstract	xvi
1 Introdução	1
2 Métodos	6
2.1 Técnicas de Preparação	6
2.1.1 Deposição Química a Partir da Fase Vapor	6
2.1.2 Processamento Térmico Rápido	8
2.1.3 Processamento Hipertérmico	9
2.2 Técnicas de Caracterização	22
2.2.1 Espalhamento de Íons de Energia Intermediária	22
2.2.2 Análise com Reações Nucleares	31
2.2.3 Espectroscopia de Elétrons Excitados por Raios-X	42
3 Óxido de Silício	49
3.1 Introdução	49
3.2 Procedimento Experimental	54
3.3 Apresentação e Discussão de Resultados	55
3.4 Conclusões Parciais	60
4 Oxinitretos de Silício	61
4.1 Introdução	61
4.2 Nitretação em Plasma de Alta Densidade	66
4.2.1 Procedimento Experimental	67
4.2.2 Apresentação e Discussão de Resultados	68
4.2.3 Conclusões Parciais	75
4.3 Implantação Iônica por Imersão em Plasma	76
4.3.1 Procedimento Experimental	76

4.3.2	Apresentação e Discussão de Resultados	78
4.3.3	Conclusões Parciais	83
4.4	Nitretação com Fonte de Íons Tipo Kaufman	85
4.4.1	Procedimento Experimental	85
4.4.2	Apresentação e Discussão de Resultados	86
4.4.3	Conclusões Parciais	92
5	Óxido de Alumínio	94
5.1	Introdução	94
5.2	Procedimento Experimental	99
5.3	Apresentação, Discussão e Modelagem de Resultados	100
5.4	Conclusões Parciais	111
6	Conclusões Gerais e Perspectivas	113
	Referências	115
	Índice Remissivo	136

Lista de Publicações do Autor

- [1] KRUG, C.; BAUMVOL, I. J. R. Ultrathin gate dielectric films for Si-based microelectronic devices. In: NALWA, H. S. (Ed.). *Handbook of Thin Film Materials*. San Diego: Academic Press, 2002. v. 3, cap. 3, p. 169–229.
- [2] KRUG, C.; BAUMVOL, I. J. R. Ultrathin gate dielectric films for Si-based microelectronic devices. In: FRANCOMBE, M. H. (Ed.) *Thin Films*. New York: Academic Press, 2001. v. 29, p. 1–133.
- ★ [3] ROSA, E. B. O. da; KRUG, C.; STEDILE, F. C.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R. Narrow nuclear resonance profiling of Al with subnanometric depth resolution. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 190, n. 1, p. 538–542, May 2002.
- [4] PEZZI, R. P.; KRUG, C.; ROSA, E. B. O. da; MORAIS, J.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I. J. R. Ion beam studies of high- k ultrathin films deposited on Si. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 190, n. 1, p. 510–513, May 2002.
- ★ [5] KRUG, C.; BASTOS, K. P.; STEDILE, F. C.; ALMEIDA, R. M. C. de; BAUMVOL, I. J. R. Modeling the growth kinetics of silicon oxynitride films and the behavior of high- k films on Si upon annealing in O₂. In: MORAIS, J., BAUMVOL, I. J. R. (Eds.). *Alternatives to SiO₂ as gate dielectrics for future Si-based microelectronics*. Warrendale: Materials Research Society, 2002. p. 21–1–21–12.
- [6] ROSA, E. B. O. da; KRUG, C.; RADTKE, C.; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; BRANDÃO, R.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; STEDILE, F. C. Surface and interface investigation of nanometric dielectric films on Si and on SiC. *Surface Review and Letters*, Singapore, v. 9, n. 1/2, p. 393–400, Feb. 2002.
- ★ [7] KRUG, C.; ROSA, E. B. O. da; ALMEIDA, R. M. C. de; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; SALGADO, T. D. M.; STEDILE, F. C. Reply to Comment on Atomic transport and chemical stability during annealing of ultrathin Al₂O₃ films on Si. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 86, n. 20, p. 4714, May 2001.
- [8] KRUG, C.; RADTKE, C.; STEDILE, F. C.; BAUMVOL, I. J. R. Isotope-beam modification of materials at eV energies. *Nuclear Instruments and*

Methods in Physics Research B, Amsterdam, v. 175, n. 1, p. 705–710, Apr. 2001.

- [9] KRUG, C.; SALGADO, T. D. M.; STEDILE, F. C.; BAUMVOL, I. J. R. Low energy nitrogen implantation into Si and SiO₂/Si. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 175, n. 1, p. 694–698, Apr. 2001.
- * [10] KRUG, C.; ROSA, E. B. O. da; ALMEIDA, R. M. C. de; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; SALGADO, T. D. M.; STEDILE, F. C. Atomic transport and chemical stability during annealing of Al₂O₃ films on Si. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 85, n. 19, p. 4120–4123, Nov. 2000.
- * [11] KRUG, C.; BAUMVOL, I. J. R. Ion implantation of N into Si and SiO₂/Si in the 1–1000 eV energy range for gate dielectric fabrication. In: RYSSEL, H. et al. (Eds.). *International conference on ion implantation technology proceedings*. Piscataway: IEEE, 2000. p. 342–345.
- * [12] GUSEV, E. P.; COPEL, M.; CARTIER, E.; BUCHANAN, D.; OKORN-SCHMIDT, H.; GRIBELYUK, M. A.; FALCON, D.; MURPHY, R.; MOLIS, S.; BAUMVOL, I. J. R.; KRUG, C.; JUSSILA, M.; TUOMINEN, M.; HAUKKA, S. Physical characterization of ultrathin films of high dielectric constant materials on silicon. In: MASSOUD, H. Z. et al. (Eds.). *The physics and chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface*. Pennington: The Electrochemical Society, 2000. v. 4, p. 477–486.
- * [13] KRUG, C.; BAUMVOL, I. J. R.; STEDILE, F. C.; GREEN, M. L.; KLEMENS, F.; SILVERMAN, P. J.; SORSCH, T. W.; ALVAREZ, F.; HAMMER, P.; VICTORIA, N. M. Hyperthermal nitridation for ultrathin silicon oxynitride gate dielectrics. In: MASSOUD, H. Z. et al. (Eds.). *The physics and chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface*. Pennington: The Electrochemical Society, 2000. v. 4, p. 187–198.
- * [14] GUSEV, E. P.; COPEL, M.; CARTIER, E.; BAUMVOL, I. J. R.; KRUG, C.; GRIBELYUK, M. A. High-resolution depth profiling in ultrathin Al₂O₃ films on Si. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 76, n. 2, p. 176–178, Jan. 2000.
- [15] SALGADO, T. D. M.; RADTKE, C.; KRUG, C.; ANDRADE, J. de; BAUMVOL, I. J. R. Effects of the final oxidation step on N and O distributions in silicon oxide/nitride/oxide ultrathin films. *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 146, n. 10, p. 3788–3793, Oct. 1999.
- * [16] BAUMVOL, I. J. R.; KRUG, C.; STEDILE, F. C.; GORRIS, F.; SCHULTE, W. H. Isotopic substitution of Si during thermal growth of ultrathin silicon-oxide films on Si(111) in O₂. *Physical Review B*, Woodbury, v. 60, n. 3, p. 1492–1495, July 1999.

- ★ [17] GORRIS, F.; KRUG, C.; KUBSKY, S.; BAUMVOL, I. J. R.; SCHULTE, W. H.; ROLFS, C. Production of thin epitaxial films using ion beam deposition. *Physica Status Solidi A*, Weinheim, v. 173, n. 1, p. 167–173, May 1999.
 - [18] BAUMVOL, I. J. R.; SALGADO, T. D. M.; STEDILE, F. C.; RADTKE, C.; KRUG, C. Isotopic substitution of N, O, and Si in the thermal oxidation of nitrogen-deposited silicon. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 74, n. 13, p. 1872–1874, Mar. 1999.
 - ★ [19] BAUMVOL, I. J. R.; KRUG, C.; STEDILE, F. C.; GREEN, M. L.; JACOBSON, D. C.; EAGLESHAM, D.; BERNSTEIN, J. D.; SHAO, J.; DENHOLM, A. S.; KELLERMAN, P. L. Ultrathin silicon oxynitride film formation by plasma immersion nitrogen implantation. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 74, n. 6, p. 806–808, Feb. 1999.
 - [20] SALGADO, T. D. M.; STEDILE, F. C.; KRUG, C.; BAUMVOL, I. J. R.; RADTKE, C. Very low energy nitrogen implantation for ultrathin silicon oxynitride film formation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 148, n. 1–4, p. 252–256, Jan. 1999.
 - [21] BAUMVOL, I. J. R.; SALGADO, T. D. M.; RADTKE, C.; KRUG, C.; ANDRADE, J. de. Atomic transport across the interfaces during the formation of ultrathin silicon oxide/nitride/oxide films. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 73, n. 14, p. 1970–1972, Oct. 1998.
 - [22] BAUMVOL, I. J. R.; SALGADO, T. D. M.; STEDILE, F. C.; RADTKE, C.; KRUG, C. Effects of the surface deposition of nitrogen on the thermal oxidation of silicon in O₂. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 83, n. 10, p. 5579–5581, May 1998.
- ★ Indicação de publicação diretamente relacionada a esta tese.

Lista de Símbolos e Abreviaturas

- % at.** concentração percentual atômica
- A** área; abundância isotópica natural
- ALCVD** deposição química em camadas atômicas a partir da fase vapor (*atomic layer chemical vapor deposition*)
- ARXPS** espectroscopia de elétrons excitados por raios-X resolvida em ângulo (*angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy*)
- C** capacitância
- C–V** capacitância *versus* potencial elétrico
- C_i** concentração da espécie *i*
- $C_i/(C_i)_A$** concentração de *i* em relação à sua concentração na substância *A*
- CVD** deposição química a partir da fase vapor (*chemical vapor deposition*)
- ddp** diferença de potencial elétrico
- DRAM** memória de acesso aleatório dinâmico (*dynamic random access memory*)
- E, E_p** energia cinética de prótons
- E_B** energia de ligação
- Φ** fluência iônica
- φ** ângulo de incidência
- FWHM** largura à meia altura da distribuição (*full width at half maximum*)
- I–V** corrente elétrica *versus* potencial elétrico
- IBAD** deposição assistida por feixe de íons (*ion beam assisted deposition*)
- IC** circuito integrado (*integrated circuit*)
- k** constante dielétrica
- LEED** difração de elétrons de baixa energia (*low energy electron diffraction*)

MEIS espalhamento de íons de energia intermediária (*medium energy ion scattering*)

MOS metal-óxido-semicondutor (*metal-oxide-semiconductor*)

MOS-C capacitor MOS (*MOS capacitor*)

MOSFET transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (*metal-oxide-semiconductor field effect transistor*)

$N, N_e, N_\alpha, N_\gamma$ número de prótons espalhados, fotoelétrons, partículas alfa ou raios gama detectados

\underline{N}_i número normalizado de representantes da espécie i detectados

NRA análise com reação nuclear (*nuclear reaction analysis*)

ψ ângulo de emissão

PIII implantação iônica por imersão em plasma (*plasma immersion ion implantation*)

PVD deposição física a partir da fase vapor (*physical vapor deposition*)

Q_i quantidade total da espécie i

ρ_i densidade local da espécie i

RF radiofrequência

RTP processamento térmico rápido (*rapid thermal processing*)

σ seção de choque; desvio padrão da distribuição

S parâmetro de dispersão em energia

sccm centímetros cúbicos-padrão por minuto (*standard cubic centimeters per minute*)

θ ângulo de espalhamento

T temperatura

t tempo

u.a. unidades arbitrárias

UHV ultra-alto vácuo (*ultra-high vacuum*)

V diferença de potencial elétrico

X espessura

x profundidade

XPS espectroscopia de elétrons excitados por raios-X (*X-ray photoelectron spectroscopy*)

Lista de Figuras

1.1	Esquema estrutural de um MOSFET.	2
1.2	Ilustração da Lei de Moore	3
2.1	Representação de um ciclo em ALCVD	7
2.2	Seção transversal esquemática de um módulo para RTP	9
2.3	Módulo para RTP construído no Laboratório de Superfícies e de Interfaces Sólidas	10
2.4	Contextualização do regime hipertérmico	10
2.5	Esquema comparativo dos processamentos térmico e hipertérmico	12
2.6	Esquema do sistema de deposição com feixe de íons da Ruhr-Universität Bochum	14
2.7	Esquema de um sistema para auto-polarização de um alvo submetido a tratamento em plasma	17
2.8	Seção transversal esquemática de um módulo de processamento em plasma de alta densidade	18
2.9	Seção transversal esquemática de um equipamento para PIII	20
2.10	Esquema de uma fonte de íons tipo Kaufman	21
2.11	Espectro esquemático de íons espalhados	23
2.12	Definição dos ângulos de espalhamento θ e de incidência φ	24
2.13	Esquema do conjunto de analisador e detector utilizado em MEIS	28
2.14	Seções correspondentes a O e Si num espectro de MEIS para amostra de SiO_2 sobre Si	30
2.15	Linha de NRA no Laboratório Van De Graaff da PUC-Rio	33
2.16	Linha de RBS/NRA no acelerador Tandetron do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS	34
2.17	Espectro característico dos produtos de reações nucleares induzidas por dêuterons de 810 keV numa amostra de SiO_2/Si	35
2.18	Princípio da perfilometria com NRA ressonante	36
2.19	Efeito do ângulo de incidência φ sobre as trajetórias de íons e de produtos de reação nuclear em NRA ressonante	37
2.20	Relação entre $\sigma_\theta(E)$, $C(x)$ e $N(E_0)$ em NRA ressonante	38
2.21	Ilustração do conceito de resolução em profundidade em NRA ressonante	40
2.22	Linha de implantação iônica/NRA ressonante no implantador de íons do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS	42
2.23	Esquema da variação da espessura amostrada em ARXPS	46

2.24	Equipamento para XPS no Laboratório de Superfícies e de Interfaces Sólidas da UFRGS	47
2.25	Detalhe do equipamento para XPS no Laboratório de Superfícies e de Interfaces Sólidas da UFRGS	48
3.1	Esquema de aplicação da substituição isotópica por ^{29}Si no crescimento térmico de filmes de SiO_2 sobre Si	56
3.2	Curvas de excitação da reação nuclear $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$ junto à ressonância em $E_R = 417$ keV	57
3.3	Curva de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ junto à ressonância em $E_R = 151$ keV	58
3.4	Curva de excitação da reação nuclear $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$ junto à ressonância em $E_R = 417$ keV	59
3.5	Curvas de excitação da reação nuclear $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$ junto à ressonância em $E_R = 417$ keV	59
4.1	Diagrama de fases do sistema Si-N-O	64
4.2	Curvas de excitação normalizadas da reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ junto à ressonância em $E_R = 429$ keV	72
4.3	Curvas de excitação normalizadas da reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ junto à ressonância em $E_R = 429$ keV	72
4.4	Curva de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ junto à ressonância em $E_R = 151$ keV	73
4.5	Curva de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ junto à ressonância em $E_R = 151$ keV	74
4.6	Características $I-V$ de filmes de SiO_2 de 1,1 nm de espessura nitretados em plasma	75
4.7	Quantidades de O, N e O + N em função da espessura do filme de óxido utilizado como substrato para PIII na fluência de 10^{16} cm^{-2}	79
4.8	Quantidades de O, N e O + N em função da espessura do filme de óxido utilizado como substrato para PIII na fluência de 10^{17} cm^{-2}	80
4.9	Perfis de concentração de O, N e Si nos oxinitretos amorfos produzidos por PIII sobre substrato de SiO_2 de 3 nm de espessura com fluência de 10^{16} cm^{-2}	82
4.10	Perfis de concentração de O, N e Si nos oxinitretos amorfos produzidos por PIII sobre substrato de SiO_2 de 3 nm de espessura com fluência de 10^{17} cm^{-2}	83
4.11	Perfis de concentração de O, N e Si nos oxinitretos amorfos produzidos sobre substrato de SiO_2 de 6 nm de espessura com fluência de 10^{17} cm^{-2} na ddp de PIII de 1000 V, antes (quadrados) e depois (círculos) de recozimento em UHV	85
4.12	Quantidade de N incorporada ao Si <i>versus</i> fluência de nitretação, com energia iônica como parâmetro	88
4.13	Quantidade de N incorporada ao SiO_2 <i>versus</i> fluência de nitretação, com energia iônica como parâmetro	88
4.14	Curvas de excitação normalizadas da reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ junto à ressonância em $E_R = 429$ keV	90

4.15	Curvas de excitação normalizadas da reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ junto à ressonância em $E_R = 429$ keV	90
4.16	Curva de excitação da reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ junto à ressonância em $E_R = 429$ keV	91
4.17	Curva de excitação da reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ junto à ressonância em $E_R = 429$ keV	91
4.18	Quantidade de O no substrato de SiO_2 <i>versus</i> fluência de nitretação, com energia iônica como parâmetro	92
5.1	Gap de energia e alinhamento de bandas de materiais high- k com respeito ao silício	98
5.2	Curvas de excitação da reação nuclear $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ junto à ressonância em $E_R = 405$ keV	101
5.3	Curvas de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ junto à ressonância em $E_R = 151$ keV	103
5.4	Curvas de excitação da reação nuclear $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$ junto à ressonância em $E_R = 417$ keV	104
5.5	Espectros de fotoelétrons na região correspondente aos níveis 2p de Al e Si	105
5.6	Funções densidade local calculadas para as diferentes espécies consideradas no modelo numa simulação de recozimento	110
5.7	Região correspondente a Si e Al em espectros de MEIS experimentalmente obtidos e simulados	111

Lista de Tabelas

2.1	Condições de NRA ressonante utilizadas	41
3.1	Propriedades selecionadas de filmes finos de óxido de silício	50
4.1	Parâmetros de preparação e características resultantes de filmes de oxinitreto de silício	69
4.2	Propriedades elétricas de MOS-Cs com filmes de SiO ₂ sobre Si nitretados em plasma	75
4.3	Características da implantação de íons nitrogênio de baixa energia em SiO ₂	77
5.1	Condições de recozimento em ¹⁸ O ₂ e características composicionais das estruturas Al ₂ O ₃ /SiO ₂ /Si	102

Resumo

Apresentamos mecanismos de formação e de degradação térmica de filmes finos (espessura da ordem de 10 nm) de diferentes dielétricos sobre substrato de silício monocristalino. Tendo em vista a aplicação dessas estruturas em MOSFETs (transistores de efeito de campo metal-óxido-semicondutor), estudamos o consagrado óxido de silício (SiO_2), os atuais substitutos oxinitretos de silício (SiO_xN_y) e o possível substituto futuro óxido de alumínio (Al_2O_3). Nossos resultados experimentais baseiam-se em técnicas preparativas de substituição isotópica e de caracterização física com feixes de íons (análise com reações nucleares) ou raios-X (espectroscopia de fotoelétrons). Observamos que: (a) átomos de silício não apresentam difusão de longo alcance (além de ~ 2 nm) durante o crescimento de SiO_2 por oxidação térmica do silício em O_2 ; (b) nitretação hipertérmica é capaz de produzir filmes finos de oxinitreto de silício com até dez vezes mais nitrogênio que o resultante do processamento térmico usual, sendo que esse nitrogênio tende a se acumular na interface $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$; e (c) átomos de oxigênio, alumínio e silício migram e promovem reações químicas durante o recozimento térmico de estruturas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ em presença de O_2 . Desenvolvemos um modelo de difusão-reação que poderá vir a permitir o estabelecimento de condições ótimas de processamento térmico para filmes finos de Al_2O_3 sobre silício a serem empregados na fabricação de MOSFETs.

Abstract

We present mechanisms of formation and thermal degradation of thin films (thickness about 10 nm) of different dielectrics on monocrystalline silicon substrate. Having in sight the application of such structures in MOSFETs (metal-oxide-semiconductor field effect transistors), we studied the standard silicon oxide (SiO_2), its current substitutes silicon oxynitrides (SiO_xN_y) and the possible future substitute aluminum oxide (Al_2O_3). The experimental results in this thesis are based on preparation techniques involving isotopic substitution and on physical characterization with ion beams (nuclear reaction analysis) or X-rays (photoelectron spectroscopy). We have observed that: (a) silicon atoms do not present long range diffusion (more than 2 nm) during the growth of SiO_2 by thermal oxidation of silicon in O_2 ; (b) hyperthermal nitridation can yield silicon oxynitride thin films with up to ten times more nitrogen than the resulting from conventional thermal processing, and this nitrogen tends to accumulate at the $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$ interface (c) oxygen, aluminum, and silicon atoms migrate and promote chemical reactions during thermal annealing of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ structures in the presence of O_2 . A diffusion-reaction model was developed based on these results. In the future, this model may lead to optimal thermal processing conditions for Al_2O_3 films on silicon to be used in MOSFET fabrication.

Capítulo 1

Introdução

A principal motivação deste trabalho é a aplicação que têm filmes finos dielétricos em dispositivos microeletrônicos do tipo transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET, *metal-oxide-semiconductor field effect transistor*). Dentre os muitos tipos de dispositivos microeletrônicos em uso, o MOSFET é, atualmente, o mais importante [1, 2]. Trata-se do principal constituinte de microprocessadores lógicos e de peça-chave em memórias de acesso aleatório dinâmico (DRAMs, *dynamic random access memories*). A necessidade do desenvolvimento de filmes finos dielétricos para o MOSFET torna-se aparente quando se analisa a estrutura e a evolução desse dispositivo.

A Figura 1.1 apresenta esquematicamente um MOSFET de largura W e comprimento de canal (definido abaixo) L . O dispositivo constitui-se de metal, de um filme fino de óxido de silício e de silício monocristalino. As partes metálicas fornecem os contatos elétricos designados S, G, D e B. O óxido de silício é o chamado dielétrico de porta. É especificamente a respeito desse elemento do transistor que trata esta tese. Tradicionalmente, obtém-se esse óxido por tratamento térmico do silício em ambiente contendo O_2 . O silício utilizado como substrato apresenta regiões diferentemente dopadas que constituem a fonte, o dreno e a região do canal.

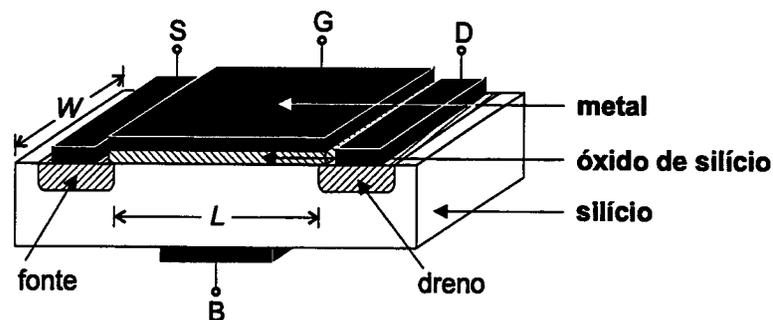


Figura 1.1: Esquema estrutural de um MOSFET, mostrando as dimensões características W e L ; os contatos S, G, D e B; e as regiões constituídas por metal, óxido de silício e silício (substrato).

O núcleo de um MOSFET é um capacitor MOS (MOS-C) de placas paralelas que tem como terminais um eletrodo metálico e o substrato de silício e, como dielétrico, o filme de óxido de silício [3]. No MOSFET, o dielétrico de porta tem duas atribuições fundamentais:

isolamento elétrico: impedir o transporte de portadores de carga entre o eletrodo metálico e o substrato semiconductor;

passivação elétrica: eliminar estados eletrônicos espacialmente localizados na superfície do substrato semiconductor (i.e. na interface entre óxido de silício e silício) e energeticamente localizados na banda proibida do silício.

O isolamento elétrico dá origem ao MOS-C e permite a existência do campo elétrico referenciado na designação FET. A passivação elétrica faz com que o transporte de cargas entre as regiões de fonte e de dreno (Fig. 1.1) se dê no volume — e não na superfície — do silício. Isso é desejável por razões de desempenho e de estabilidade [3, 4].

A estrutura do MOSFET possibilitou a construção de circuitos integrados, os ICs (*integrated circuits*). Nesses circuitos, fabricam-se muitos dispositivos lado a lado sobre uma única porção de semiconductor (o *chip*). Historicamente, vem-se fabricando dispositivos cada vez menores, resultando em maior densidade¹ nos

¹Número de dispositivos por unidade de área.

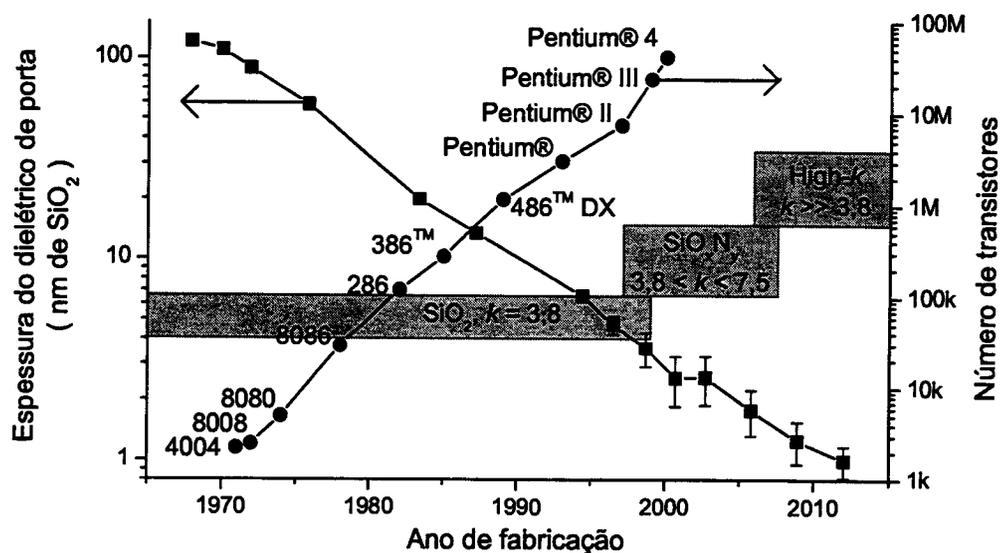


Figura 1.2: Ilustração da Lei de Moore para microprocessadores Intel (eixo vertical à direita) acompanhada da tendência de redução na espessura do dielétrico de porta (eixo vertical à esquerda). As barras de erro traduzem a dispersão de diferentes estimativas. Os retângulos compreendem o intervalo de aplicação estimado para os dielétricos indicados. (Baseado em [7, 8].)

ICs (evidentemente) e em dispositivos de melhor desempenho (um resultado que depende de análise do funcionamento do MOSFET, enunciado aqui sem demonstração); incidentalmente, produzem-se os dispositivos a menor custo por unidade. Essa miniaturização (*scaling*) [5] tem sido fator decisivo no aumento da funcionalidade (ou capacidade de processamento) e no barateamento de equipamentos eletrônicos. Ela se reflete na chamada “Lei de Moore”, uma tendência observada em 1965 [6], segundo a qual a complexidade de ICs dobra a cada intervalo de 12 a 18 meses. Na Fig. 1.2, o eixo vertical à direita (em que expressamos a complexidade como número de MOSFETs por IC) indica que essa lei tem sido obedecida desde sua formulação.

De acordo com o eixo vertical à esquerda na Fig. 1.2, a miniaturização vem sendo acompanhada de drástica redução na espessura do filme de óxido de silício utilizado como dielétrico de porta — de cerca de 100 nm no início da década de 1970 para 1,5 nm em dispositivos comerciais recentemente anunciados. Tal redução em espessura é imprescindível para o funcionamento dos dispositivos mi-

niaturizados [5]. Possivelmente a partir de 2007 ou já em 2005 [9] a miniaturização chegará a um limite, pois o filme dielétrico ultrafino deixará de cumprir suas atribuições. Embora numerosas dificuldades existam no que se refere à continuidade da miniaturização de MOSFETs [10], essa é, de acordo com diagnóstico e projeções da própria indústria microeletrônica, uma das mais fundamentais [9]. O limite tecnológico que se impõe à indústria microeletrônica somente será vencido com desenvolvimento científico, seja em filmes finos dielétricos ou em dispositivos alternativos ao MOSFET.

No que se refere a dielétricos, muito se tem feito para determinar o limite físico intrínseco de aplicação do óxido de silício [11–13]; mais ainda se tem feito na procura de materiais que possam substituí-lo permitindo a continuidade da miniaturização [14]. Nesse sentido, a Fig. 1.2 indica intervalos de tempo projetados para a aplicação de diferentes materiais como dielétrico de porta, do óxido de silício aos chamados materiais *high-k*, passando pelos oxinitretos de silício. Até o momento, contudo, não se demonstrou a viabilidade técnica de qualquer material *high-k*, e a aplicação de oxinitretos de silício é consensualmente vista como solução transitória.

Nesta tese buscamos avançar na questão das estruturas dielétrico/silício a partir da determinação de mecanismos de formação e de degradação térmica. Para tanto, realizamos essencialmente estudos de transporte atômico. Os dielétricos estudados são óxido de silício, oxinitretos de silício e um material *high-k*, o óxido de alumínio. A compreensão mecanística dos processos de formação e de degradação térmica permite ajustar o processamento de modo a otimizar as propriedades dessas estruturas dielétrico/silício. Especialmente em se tratando de materiais candidatos a substituir o óxido de silício, isso pode significar a diferença entre descartar um bom dielétrico devido à realização de experimentos sob condições desfavoráveis e chegar a uma notável inovação tecnológica.

Organizamos esta tese da seguinte maneira: no Capítulo 2 apresentamos as

técnicas experimentais mais utilizadas em nosso trabalho; no Cap. 3, o trabalho relativo ao óxido de silício; no Cap. 4, aquele relativo aos oxinitretos de silício; e, no Cap. 5, aquele relativo ao óxido de alumínio. Cada um dos capítulos de 3 a 5 tem sua própria introdução, que contextualiza o trabalho e permite um julgamento dos resultados obtidos para cada dielétrico estudado. Em particular, abordamos a excelência do óxido de silício como dielétrico de porta e os efeitos da miniaturização sobre suas propriedades, respectivamente, nas Seções 3.1 e 4.1, e a importância da constante dielétrica k para a escolha de um dielétrico alternativo (sugerida na Fig. 1.2) na Seção 5.1, em que também definimos *high-k*. Além da introdução, organizamos esses capítulos em “procedimento experimental”, “apresentação e discussão de resultados” e “conclusões parciais”. Finalizamos a tese no Cap. 6, com conclusões gerais e perspectivas de trabalho futuro.

Capítulo 2

Métodos

Nosso trabalho experimental consistiu essencialmente em, a partir de lâminas comerciais de silício monocristalino, preparar e caracterizar filmes finos dielétricos. Nesse capítulo, descrevemos as técnicas de preparação e de caracterização por nós mais utilizadas. Essa descrição é necessariamente abreviada, pois a ênfase da tese é o trabalho de pesquisa apresentado e discutido nos Caps. 3 a 5.

2.1 Técnicas de Preparação

Nesta seção apresentamos as principais técnicas utilizadas na preparação das amostras discutidas nesta tese. Resumidamente, procuramos apresentar os fundamentos, a instrumentação pertinente, algumas aplicações e o desempenho dessas técnicas frente a técnicas alternativas. Não trataremos aqui das operações de limpeza do substrato de silício. Esse relevante tema foi discutido pelo autor na Referência 15.

2.1.1 Deposição Química a Partir da Fase Vapor

CVD (*chemical vapor deposition*) trata-se de um conjunto de técnicas de deposição de filmes finos que têm em comum a ocorrência de reações químicas entre

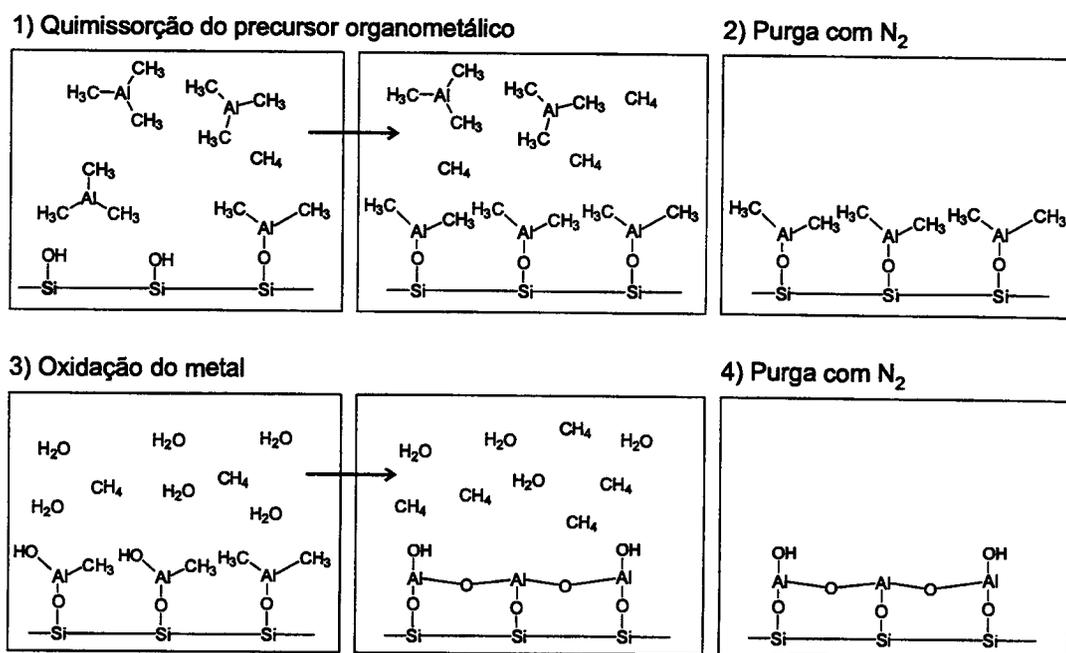


Figura 2.1: Representação de um ciclo em ALCVD. O esquema refere-se à deposição de Al_2O_3 a partir de trimetilalumínio e de vapor d'água.

precursores na fase gasosa e um substrato sólido, geralmente aquecido. Nesta tese, utilizamos CVD de camada atômica (ALCVD, *atomic layer CVD*) [16, 17] para preparar os filmes de óxido de alumínio discutidos no Cap. 5.

Em ALCVD faz-se uso da natureza auto-limitante de determinadas reações químicas ocorrendo sobre superfícies sólidas. A Fig. 2.1 apresenta um esquema do processo utilizado nesta tese. Após introdução no reator sob fluxo de gás inerte, submete-se o substrato a tratamento, sempre em fluxo, com o precursor metálico (no exemplo, trimetilalumínio). Uma reação química resulta em fixação do metal à superfície. Idealmente, cobre-se nessa etapa toda a superfície do substrato, i.e. deposita-se uma monocamada. Na prática, as condições de processamento (preparação do substrato, temperatura, fluxo e concentração do precursor metálico, etc.) podem fazer com que apenas parte da superfície seja efetivamente coberta. O contrário (i.e. a deposição de mais de uma monocamada) não ocorre porque o precursor não reage com a superfície modificada. Purga-se a câmara com gás inerte e então se admite um oxidante (no exemplo, vapor d'água). Assim completa-se um ciclo de ALCVD, produzindo, idealmente, uma monocamada de

óxido de alumínio sobre o silício. Depois de nova purga com gás inerte, reinicia-se o ciclo a partir da introdução de trimetilalumínio. Repete-se o ciclo até produzir, “camada a camada atômica”, um filme com a espessura desejada.

ALCVD é reconhecida por fornecer excelente conformabilidade, uniformidade e controle de espessura, e tem sido utilizada na produção de telas planas baseadas em filmes finos eletroluminescentes. Em geral, sua principal limitação é a reduzida taxa de deposição ($100 - 300 \text{ nm h}^{-1}$), mas essa não é uma preocupação no caso de filmes dielétricos para MOSFETs. Além disso, pode haver dificuldade em encontrar bons precursores dependendo do material que se deseja depositar. Algumas técnicas que competem com ALCVD em nível de pesquisa na área de dielétricos ultrafinos são outras variantes de CVD e várias formas de deposição física a partir da fase vapor (PVD, *physical vapor deposition*).

2.1.2 Processamento Térmico Rápido

RTP (*rapid thermal processing*) refere-se ao uso de uma gama de fontes de energia para rapidamente aquecer materiais por períodos curtos ($1 - 100 \text{ s}$) [18]. Concebeu-se RTP para recozimento de defeitos gerados por implantação iônica, mas a técnica mostrou-se útil para uma variedade de aplicações adicionais [19]; em especial, para ativação de dopantes, pois a indesejável difusão é menos significativa que no processamento térmico convencional, i.e. em forno aquecido por efeito Joule. Assim como os fornos convencionais, RTP tem sido utilizado no crescimento de filmes finos de óxido e de oxinitretos de silício.

A Fig. 2.2 apresenta a seção transversal esquemática de um dos vários tipos de módulo para RTP existentes [20]. Nesse caso, um banco de lâmpadas halógenas com filamento de tungstênio é a fonte de energia; monitora-se a temperatura com um pirômetro ótico, e controla-se a temperatura através da potência fornecida ao banco de lâmpadas. Assim como num típico forno convencional, a câmara principal é de quartzo. Geralmente, os fornos trabalham em fluxo contínuo de

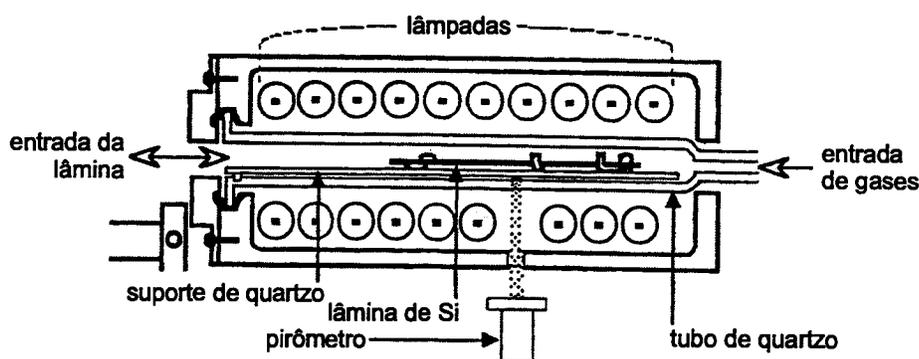


Figura 2.2: Seção transversal esquemática de um módulo para RTP. (Adaptado de [18].)

gás. Filmes finos de óxido de silício crescidos sobre silício por RTP apresentam melhores características elétricas que aqueles crescidos em fornos convencionais; apresentam maior rigidez dielétrica, menor densidade de defeitos e menor densidade de estados eletrônicos na interface entre os materiais [18].

A Fig. 2.3 mostra um módulo de RTP desenvolvido em nosso laboratório. Esse módulo não trabalha em fluxo contínuo de gás, mas em regime estático, permitindo tratamento térmico em alto vácuo ($\sim 1 \times 10^{-6}$ mbar) ou em pressão inferior à atmosférica. Em particular, realizamos tratamento em gases isotopicamente enriquecidos, como $^{18}\text{O}_2$. O tratamento estático é desejável devido ao alto custo e à dificuldade de obtenção desses gases. Sempre que possível, recuperamos os gases após o uso através de condensação sobre peneiras moleculares. Utilizamos a técnica de RTP e, em particular, o forno mostrado na Fig. 2.3 para o recozimento térmico dos filmes de óxido de alumínio discutidos no Capítulo 5.

2.1.3 Processamento Hipertérmico

Refere-se a processamento em energia superior àquela que se pode alcançar por aquecimento de um sistema. Tem-se definido o intervalo de energia correspondente ao regime hipertérmico como entre 1 e 1000 eV [21]. A Fig. 2.4 contextualiza esse regime.

A maneira mais direta de produzir espécies hipertérmicas é, por ação de um

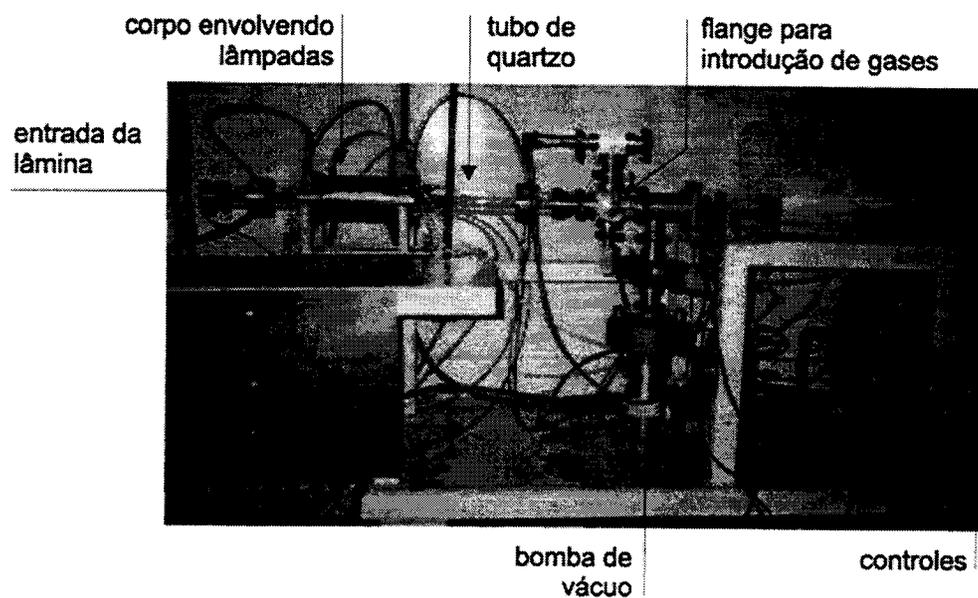


Figura 2.3: Módulo para RTP construído no Laboratório de Superfícies e de Interfaces Sólidas.

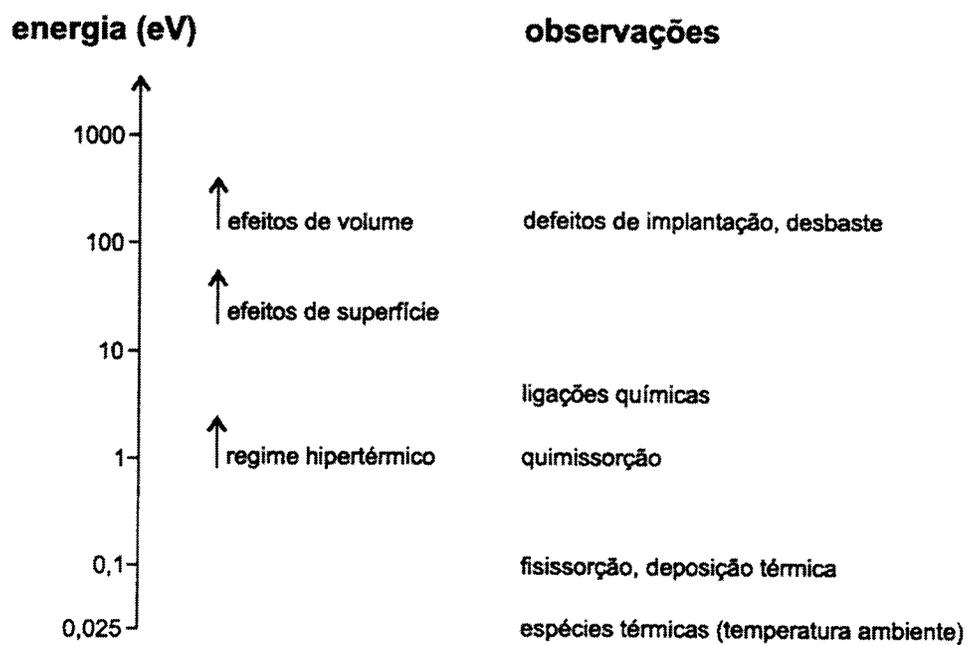


Figura 2.4: Contextualização do regime hipertérmico no que diz respeito à modificação de materiais. (Adaptado de [21].)

campo elétrico, acelerar íons até a energia cinética desejada. Feixes de íons interagem com a matéria [22] podendo originar novas fases no alvo, desbaste do mesmo, defeitos pontuais e estendidos, amorfização de alvos cristalinos, retroespalhamento, emissão de elétrons ou raios-X, plásmons, éxcitons, reações nucleares ..., i.e. pode haver modificação mesoscópica, atômica e até nuclear. Essa grande variedade de efeitos permite o uso de feixes de íons para modificação ou caracterização de materiais. A intensidade relativa dos efeitos depende essencialmente da natureza do alvo e da natureza, da energia cinética e da direção de incidência dos íons. Esses efeitos decorrem de dois processos de interação: freamento (perda de energia) dos íons na matéria e colisões íon-átomo. Aqui nos interessa a modificação de materiais com feixes de íons de baixa energia cinética — tratamos o caso da caracterização nas Seções 2.2.1 a 2.2.2. Íons muito lentos (i.e. com velocidade v muito menor que a velocidade de Bohr v_0 : $v \ll v_0 = c/137$ ou ~ 25 keV/núcleon em termos de energia cinética) interagem principalmente com os núcleos atômicos no alvo, cabendo aos elétrons a blindagem desses núcleos. Devido a colisões em cascata, esse regime é caracterizado por significativo desbaste (i.e. remoção de átomos do alvo) e criação de defeitos pontuais, com limiar na energia de deslocamento dos átomos no alvo (2–25 eV) e forte influência das energias de ligação à rede (2–15 eV) e à superfície (2–5 eV) [23]. Esse regime pode ser modelado de diferentes formas, existindo programas de computador que permitem a simulação de experimentos. Para íons de energias extremamente baixas (~ 10 eV), colisões múltiplas (i.e. simultâneas com mais de um átomo no alvo) passam a ser significativas; nesse caso, é preciso utilizar dinâmica molecular. Em todos os casos, as propriedades superficiais dos alvos modificados e a eficiência dos processos de deposição (ou implantação) dependem da taxa de desbaste do alvo por ação dos íons incidentes.

A Fig. 2.5 fornece uma comparação entre os processamentos térmico e hipertérmico. Enquanto o processamento térmico caracteriza-se pelo uso de moléculas

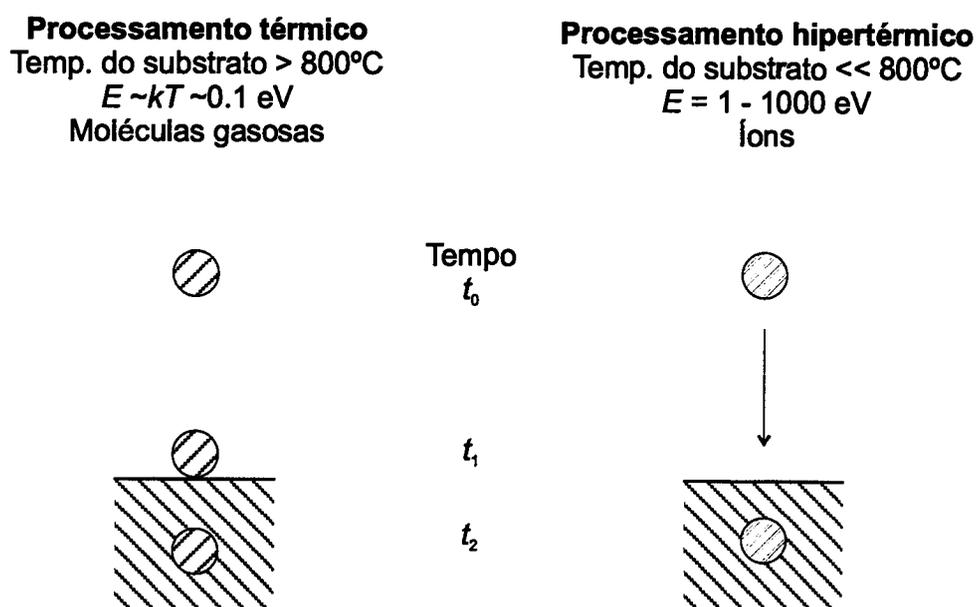


Figura 2.5: Esquema comparativo dos processamentos térmico e hipertérmico.

reativas, que têm de passar por adsorção (e dissociação, em muitos casos), difusão e reação química com o substrato, o processamento hipertérmico geralmente emprega íons lentos, eliminando a adsorção e facilitando as etapas de difusão e de reação. Nesse caso, a temperatura do substrato influi sobretudo num possível processo difusivo ocorrendo depois de os íons perderem a maior parte da energia cinética em colisões inelásticas no sólido. Evidentemente, a energia cinética primária desses íons e a fluência iônica (número total de íons que atinge o substrato) são parâmetros importantes.

Comparada ao processamento térmico, a abordagem hipertérmica apresenta algumas vantagens em potencial para a indústria microeletrônica. Tipicamente, a temperatura do substrato é relativamente baixa durante o processamento, minimizando a difusão de dopantes. Além disso, superam-se barreiras termodinâmicas para a criação de fases instáveis potencialmente úteis, como no caso dos oxinitretos de silício (Cap. 4). Íons com energia cinética de até 1000 eV, por penetrarem pouco na matéria ($< 20 \text{ nm}$), permitem a modificação de materiais em regiões muito próximas da superfície e produzem um número relativamente pequeno de defeitos pontuais, também limitados à superfície do alvo [24]. A seguir apre-

sentamos quatro diferentes técnicas de processamento hipertérmico utilizadas no desenvolvimento desta tese que fazem uso dessa abordagem. Utilizamos a primeira na preparação do substrato descrito no Cap. 3 e as demais na produção das amostras discutidas no Cap. 4.

Deposição a Partir de Feixe de Íons

Trata-se, do modo como foi utilizada nesta tese, de uma técnica de deposição de filmes finos baseada no uso de um acelerador de íons. Essa técnica é a única a permitir a preparação de filmes isotopicamente puros a partir de insumos não enriquecidos. Tais filmes podem ser necessários quando da utilização de técnicas de caracterização baseadas em reações nucleares (Seção 2.2.2) — como no trabalho descrito no Cap. 3, em que partimos da deposição de uma camada epitaxial de ^{29}Si sobre uma lâmina comercial de silício monocristalino. A deposição a partir de feixe de íons é definitivamente uma técnica de pesquisa, com uma série de dificuldades intrínsecas; filmes finos de aplicação tecnológica, em que não há necessidade de enriquecimento isotópico, são mais convenientemente produzidos por outros métodos.

Feixes de íons isotopicamente puros são regularmente produzidos em aceleradores de íons. Nesses equipamentos, a fonte de íons encontra-se separada do alvo por um analisador magnético (Fig. 2.6) com que se faz uma seleção em razão massa/carga dos íons transportados até o alvo. Analisadores desse tipo são peças-chave em aceleradores de íons (muito utilizados para modificação de materiais — especialmente dopagem — por implantação iônica), pois invariavelmente se produz uma mistura de espécies iônicas (muitas indesejadas) em qualquer fonte de íons. Analisadores de alta resolução permitem o enriquecimento isotópico.

A peculiaridade da deposição a partir de feixe de íons diz respeito à energia cinética com que os íons devem atingir o alvo. Essa energia é de no máximo poucas dezenas de elétron-volts; íons com energias superiores penetram na matéria, não

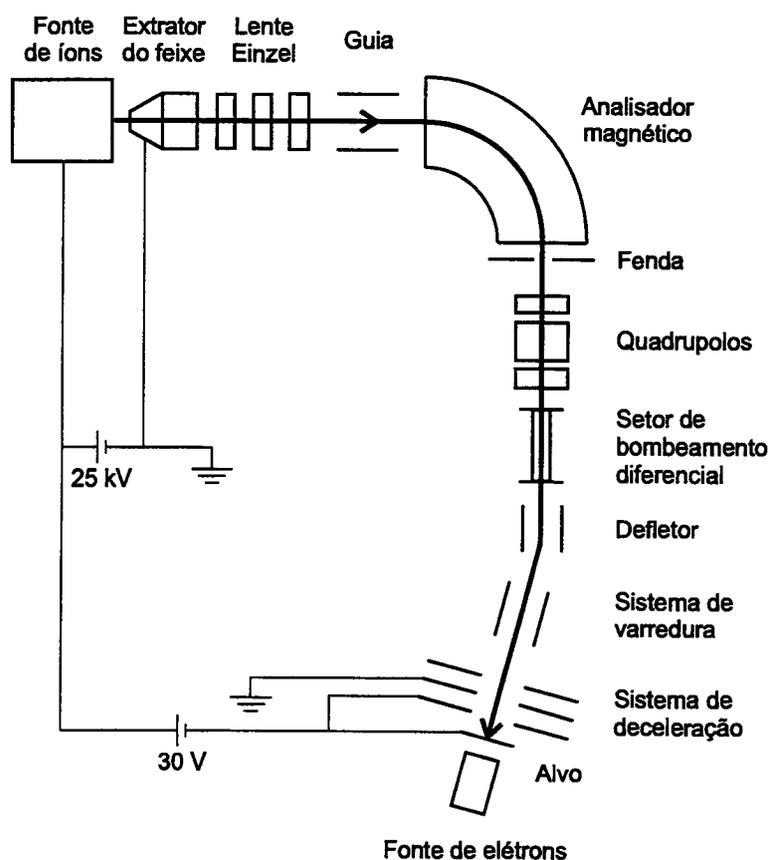


Figura 2.6: Esquema do sistema de deposição com feixe de íons da Ruhr-Universität Bochum. (Adaptado de [25].)

podendo dar origem a um filme superficial. Por outro lado, a seleção em massa no analisador magnético e o transporte dos íons na forma de feixe colimado, a salvo da divergência causada por repulsão eletrostática, exigem energia cinética de pelo menos 10 keV. Realiza-se a deposição decelerando, por efeito de uma lente eletrostática junto ao alvo, um feixe de íons com energia dessa ordem.

A Fig. 2.6 é uma representação esquemática do sistema de deposição a que tivemos acesso, no então grupo do Prof. Hartmut Schulte na Ruhr-Universität Bochum. As referências 26 e 27 fornecem uma descrição detalhada desse sistema. Seus principais componentes são: (i) uma fonte de íons de desbaste (*sputter ion source*); (ii) um analisador magnético de 90°, (iii) um setor de bombeamento diferencial; (iv) um sistema de varredura espacial do feixe de íons (*scanning sobre o alvo*) e (v) uma câmara de deposição, incluindo o sistema de deceleração.

A fonte de íons de desbaste permite a produção de feixes de íons negativos

de um grande número de espécies atômicas. Comparativamente, uma fonte de íons de plasma produz maiores correntes iônicas, mas de espécies positivas. Em muitos casos esses feixes contêm significativas quantidades de íons moleculares, que podem interferir com a espécie desejada. No caso de nosso interesse, a espécie $^{28}\text{SiH}^+$ interfere com $^{29}\text{Si}^+$, limitando não apenas a pureza isotópica dos filmes depositados, mas também introduzindo contaminação com hidrogênio [28], que poderia comprometer o processo de cristalização epitaxial do filme, originalmente amorfo.

Depois da extração dos íons (tipicamente a 25 keV) e da focalização do feixe com uma lente tipo Einzel, o analisador magnético permite a seleção em massa da espécie iônica desejada. A resolução em massa $M/\Delta M > 300$ do sistema utilizado permite a separação de isótopos de praticamente qualquer elemento. Utilizando cátodos de silício natural (i.e. não enriquecido) na fonte de íons, as correntes iônicas dos diferentes isótopos de silício (^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si) concordaram com a abundância isotópica natural,¹ indicando a ausência de íons moleculares indesejados [25]. Um conjunto de três quadropolos eletrostáticos focaliza o feixe de íons após o analisador. O setor de bombeamento diferencial separa os sistemas de vácuo do acelerador (tipicamente a 10^{-6} mbar) e da câmara de deposição (tipicamente a 10^{-9} mbar). A deposição em baixa energia requer ultra-alto vácuo para evitar contaminação do alvo a partir do gás residual na câmara, assim como processos de troca de carga — mais especificamente, a neutralização dos íons antes da deceleração completa, que causa “contaminação em energia”. O sistema de varredura desloca o feixe sobre a superfície do alvo, permitindo assim a preparação de filmes sobre alvos de até uma polegada de diâmetro [25]. Finalmente, o sistema de deceleração permite levar o feixe de íons dos 25 keV originais até energias abaixo de 100 eV. Trata-se de uma configuração de dois eletrodos separados de 28 mm entre si e a 23 mm da superfície da amostra. A proximidade

¹Respectivamente, 92,23, 4,67 e 3,10% [29].

da amostra é fundamental porque tanto os processos de troca de carga quanto a divergência do feixe acentuam-se nas baixas energias. Em particular, a divergência é proporcional a $(i/E^{3/2})^{1/2}$ (Lei de Child [30]), em que i é a corrente iônica e E é a energia cinética dos íons no feixe. Conectando o alvo ao potencial do cátodo na fonte de desbaste, reduz-se a energia dos íons a zero; uma ddp de algumas dezenas de volts introduzida nesse circuito define precisamente a energia de deposição. Esse método, portanto, permite a modificação de materiais com feixes de íons de natureza e energia muito bem definidas, ao contrário dos métodos de plasma apresentados nas seções a seguir, que sempre produzem uma mistura de íons chegando ao alvo com uma distribuição de energias relativamente larga. Completando o sistema de deposição, uma fonte de elétrons permite aquecimento do alvo *in situ* até $(700 \pm 5)^\circ\text{C}$.

Tratamento em Plasma de Alta Densidade

Trata-se da exposição direta do substrato a um plasma. A respeito desse tipo de tratamento, cabem considerações comuns ao tratamento em qualquer tipo de plasma e considerações a respeito da fonte de plasma de alta densidade utilizada.

Toda superfície em contato com um plasma polariza-se negativamente com relação a ele. Isso ocorre porque os elétrons deixam o plasma com maior velocidade que os íons positivos em direção a essas superfícies. Verifica-se um estado estacionário somente depois de se formar uma região de carga espacial (i.e. uma barreira de potencial) entre o plasma e as superfícies. Essa região recebe o nome de bainha (*sheath*), e tem o efeito de confinar eletrostaticamente os elétrons, mantendo assim a (quasi-)neutralidade de carga no volume do plasma. A variação de potencial limita-se a uma camada de alguns comprimentos de Debye em espessura.

Quando se fala da superfície de um alvo eletricamente isolado exposto ao plasma, fala-se do potencial do plasma V_p no plasma e do potencial de flutuação

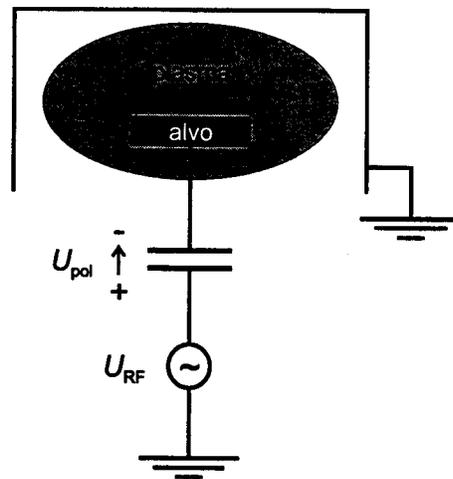


Figura 2.7: Esquema de um sistema para auto-polarização de um alvo submetido a tratamento em plasma. (Adaptado de [31].)

$V_f < V_p$ no alvo. A bainha do plasma, que é para os elétrons uma barreira de potencial, provoca aceleração de íons positivos em direção ao substrato. A queda de tensão nessa região de carga espacial determina a energia cinética dos íons que atingem a superfície de um alvo em contato com o plasma [31].

Pode-se elevar a energia cinética dos íons atingindo o substrato polarizando-o negativamente. No caso de alvos isolantes, utiliza-se uma fonte de radiofrequência (RF), de acordo com a Fig. 2.7, para fazer uso do efeito de auto-polarização. Por auto-polarização podem-se obter potenciais DC negativos U_{pol} de até algumas centenas de volts, dependendo da potência de RF P_{RF} empregada e da pressão gasosa p no plasma:

$$U_{pol} \propto \left(\frac{P_{RF}}{p} \right)^{1/2}. \quad (2.1)$$

No estado estacionário, íons de energia cinética média $E \cong eU_{pol}$ (em que e é a carga elementar) bombardeiam o alvo quasi-continuamente.

Em nosso trabalho, utilizamos uma fonte de plasma tipo “helicon”. Essa denominação decorre da aplicação de ondas do mesmo nome — essencialmente, ondas circularmente polarizadas que se propagam ao longo de um campo magnético. O nome “helicon” deve-se ao formato helicoidal da trajetória traçada pela extremidade do vetor campo elétrico à medida que essa onda se propaga [32].

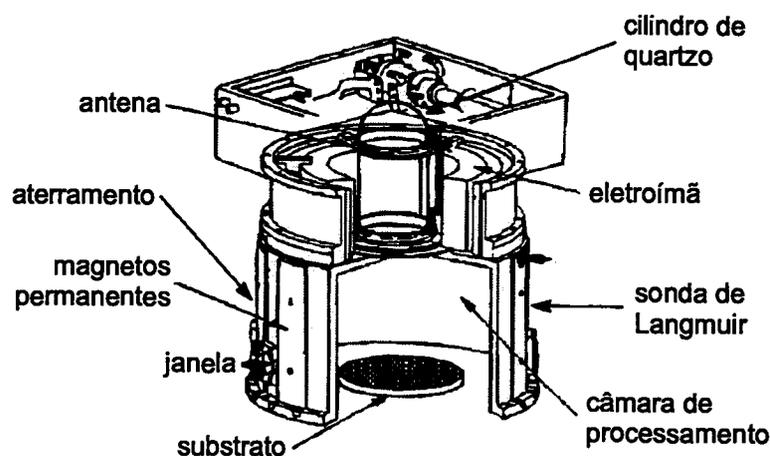


Figura 2.8: Seção transversal esquemática de um módulo de processamento em plasma de alta densidade utilizado para nitretação de filmes de óxido de silício. (Adaptado de [33].)

A fonte de plasma tipo helicon [33–35] é um dispositivo para a produção de um plasma com elevada densidade iônica. A fonte consiste de um cilindro de quartzo ou vidro em torno do qual se coloca uma antena, tipicamente operando a 13,56 MHz, e sobre o qual atua um campo magnético estático. Na prática, essa fonte tem como características elevada eficiência, baixos campos magnéticos, ausência de eletrodos internos e larga faixa de pressão de operação (0,1 mbar a 1 bar). Utilizam-se fontes helicon para corrosão (*etching*) de semicondutores como silício e arseneto de gálio, metais e outros materiais; para deposição de materiais, de recobrimentos duros a filmes finos para microeletrônica e optoeletrônica (óxido de silício, silício amorfo, silício nitrogenado e mesmo polímeros); e em fontes de íons e de luz ultravioleta.

A Fig. 2.8 mostra um equipamento utilizado para nitretação de filmes de óxido de silício baseado em uma fonte de plasma do tipo helicon. Alimenta-se a fonte com um precursor dos íons de interesse (como NH_3 ou N_2 , no caso de íons nitrogênio) e coloca-se a amostra dentro dos limites da bainha do plasma. O potencial de flutuação é de cerca de 20 V, dependendo da densidade do plasma. Utilizamos essa técnica em colaboração com o Dr. Martin Green na atual Agere Systems para a preparação das amostras apresentadas na Seção 4.2.

Implantação Iônica por Imersão em Plasma

Em PIII (*plasma immersion ion implantation*), coloca-se a amostra à distância da bainha de um plasma de alta densidade, polarizando-a negativamente de modo pulsado. Como resultado, aceleram-se massivamente íons positivos do volume do plasma em direção à amostra, produzindo implantação. O intervalo de tempo entre os pulsos permite a recomposição do plasma [36]. A energia e o ângulo de incidência dos íons dependem do caminho livre médio de espalhamento (que por sua vez depende da pressão gasosa do plasma), da ddp de aceleração e da topografia do alvo. Devido à ausência de ótica para transporte dos íons e seleção em massa, PIII é capaz de fornecer elevado fluxo iônico; por outro lado, é comum a coimplantação de contaminantes nativos ao plasma. Algumas características adicionais da PIII são:

- comumente, os íons que atingem o alvo vêm de todas as direções, ao contrário do que ocorre na implantação iônica usual;
- a instrumentação é relativamente simples e de baixo custo;
- o fluxo de implantação é extremamente elevado (até $10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$);
- a energia de implantação pode variar de 10^1 a 10^5 eV;
- as amostras podem ser isolantes, pois o carregamento do alvo é prontamente aliviado por elétrons secundários intrínsecos ao plasma.

As aplicações mais diretas de PIII são aquelas que não demandam extrema pureza, que requerem elevados fluxos iônicos ou que se aplicam a amostras de formato irregular ou muito extensas.

A Fig. 2.9 apresenta esquematicamente um equipamento para PIII. Parâmetros típicos de operação são pressão de 10^{-5} a 10^{-2} mbar, duração de pulso entre 10 e 40 μs e frequência de 100 a 1000 Hz. Nessas condições, a densidade de íons

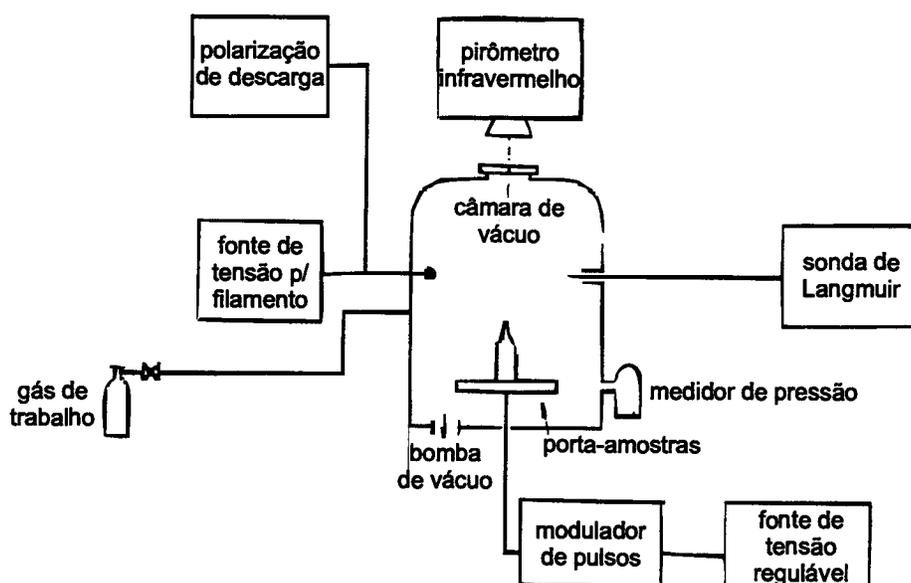


Figura 2.9: Seção transversal esquemática de um equipamento para PIII. (Adaptado de [37].)

no plasma varia de 10^7 a 10^{11} cm^{-3} . Uma densidade de corrente iônica típica em PIII é $2 \mu\text{A cm}^{-2}$.

No caso de amostras isolantes como um filme de óxido de silício sobre silício, o campo elétrico através do filme originado pelo acúmulo de carga durante um pulso de tensão pode degradar o filme. Para uma dada fluência iônica, o campo é tanto mais intenso quanto menor a espessura do filme. Pode-se amenizar esse efeito indesejado reduzindo a duração do pulso de tensão na PIII. LIEBERMAN [38, 39] e KELLERMAN et alii [40] modelaram a distribuição de energia dos íons em PIII. O modelo indica que pulsos longos dão origem a íons praticamente monoenergéticos (com energia correspondente à ddp de polarização), enquanto pulsos curtos produzem uma quantidade significativa de íons de baixa energia.

Utilizamos PIII em colaboração com as equipes do Dr. Martin Green na Agere Systems e do Dr. John Bernstein na Eaton Corporation para preparação das amostras apresentadas na Seção 4.3. No Brasil, existe pelo menos um equipamento de PIII, instalado no Instituto Brasileiro de Pesquisas Espaciais (INPE).

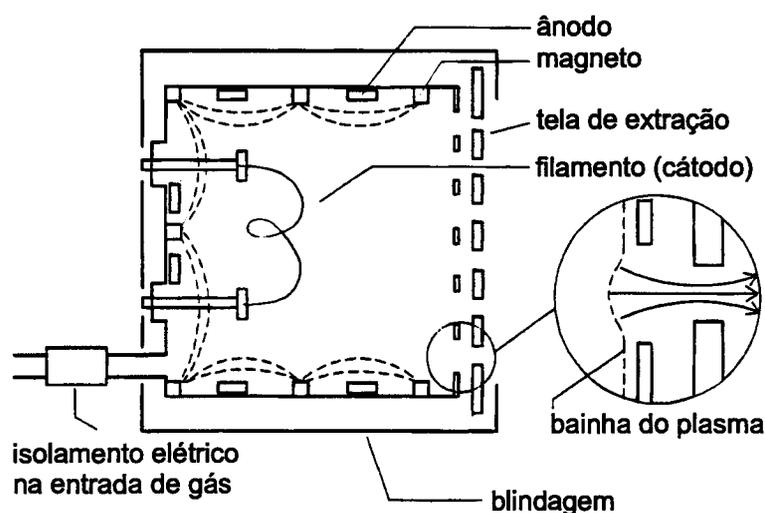


Figura 2.10: Esquema de uma fonte de íons tipo Kaufman. (Adaptado de [41].)

Tratamento com Fonte de Íons Tipo Kaufman

Fontes de íons tipo Kaufman [41] são robustas, permitem a irradiação homogênea de grandes áreas (centenas de centímetros quadrados com uma única fonte), podem ser construídas em diferentes formatos e, tipicamente, permitem a obtenção de íons com energia nominal selecionada entre 100 e 2000 eV. Nesse tipo de tratamento, expõe-se o alvo numa câmara evacuada diretamente à fonte de íons. Uma vez que não se forma um feixe colimado (e, portanto, não há análise em massa/carga), uma mistura de espécies iônicas (e neutras) atinge a amostra com uma distribuição de energia.

A Fig. 2.10 apresenta um esquema de uma fonte de íons tipo Kaufman. Um filamento aquecido emite elétrons na câmara de descarga, que é alimentada com um gás precursor dos íons que se deseja produzir. Um campo magnético fraco confina esses elétrons. Forma-se um plasma constituído por espécies neutras com uma densidade de cerca de 10^{19} m^{-3} e por íons e elétrons com uma densidade de cerca de 10% disso. O critério de Bohm para a estabilidade da bainha do plasma indica que os íons chegam ao contorno do plasma com a energia mínima $E = kT_e/2$, sendo k a constante de Boltzmann e T_e a temperatura dos elétrons no plasma. Essa condição garante uma taxa de extração superior para os íons

em relação às espécies neutras. A ddp de descarga (aplicada entre o filamento e os ânodos mostrados na Fig. 2.10) é uma variável importante porque afeta diretamente a energia dos elétrons ionizantes. Se a ddp é muito elevada, produz-se uma fração significativa de íons duplamente ionizados, que confundem medições de corrente iônica. A polarização da tela de extração define em grande parte a energia dos íons que deixam a fonte.

Utilizam-se fontes Kaufman na deposição comercial de recobrimentos óticos de alta qualidade. Em nosso trabalho, realizamos nitretação utilizando uma fonte Kaufman acoplada a uma câmara de ultra-alto vácuo junto ao grupo do Prof. Fernando Alvarez no Instituto de Física “Gleb Wataghin” da UNICAMP. Discutimos esse trabalho na Seção 4.4.

2.2 Técnicas de Caracterização

Uma variedade de técnicas analíticas têm contribuído para a caracterização de filmes finos dielétricos [13,15,42]. A seguir apresentamos as principais técnicas utilizadas nesta tese. Limitamo-nos a apresentar os fundamentos de cada técnica como aplicada em nosso trabalho, com ênfase no procedimento que leva dos dados experimentais aos resultados exibidos na tese. Em particular, mencionamos o limite de detecção, a sensibilidade e a incerteza nos resultados fornecidos por cada técnica.

Iniciamos abordando três técnicas de análise com feixes de íons: espalhamento de íons de energia intermediária e dois modos de análise com reações nucleares. A seguir, cobrimos a espectroscopia de elétrons excitados por raios-X.

2.2.1 Espalhamento de Íons de Energia Intermediária

MEIS (*medium energy ion scattering*) [43–46] aplicado ao nosso propósito (i.e. análise de filmes finos amorfos) permite caracterização elementar quantitativa e

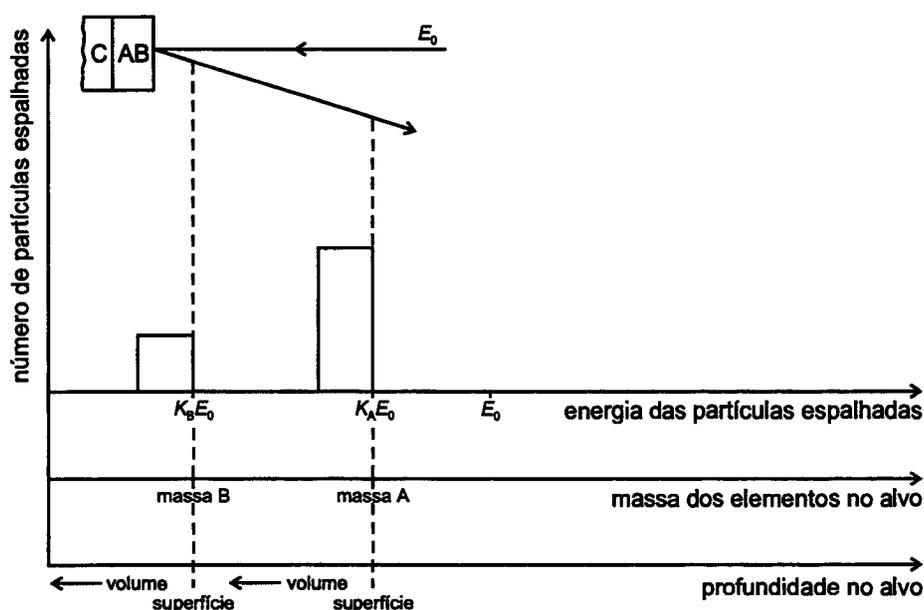


Figura 2.11: Espectro esquemático de íons espalhados para um filme fino AB sobre substrato leve C. Apresentam-se apenas os sinais correspondentes aos elementos A e B. (Adaptado de [47].)

com alta resolução em profundidade. Nessa técnica, um feixe monoenergético de íons leves (tipicamente, H^+ ou He^+ a 100 keV) atinge a amostra e a fração espalhada a um dado ângulo é analisada em energia e detectada. O espectro das partículas espalhadas, esquematicamente representado na Fig. 2.11, relaciona-se à identidade dos átomos junto à superfície da amostra, a suas concentrações e à sua distribuição em profundidade. Considerados sob as teorias de espalhamento e de perda de energia de íons na matéria, espectros desse tipo fornecem perfis de concentração com resolução em profundidade de até 0,3 nm e limite de detecção de 10^{13} cm^{-2} átomos sob condições experimentais favoráveis.

MEIS baseia-se nos dois processos básicos de interação dos íons com a matéria [22]. O primeiro é colisão elástica entre o íon incidente e os átomos no alvo. Esse processo é convenientemente discutido em termos da cinemática do espalhamento elástico e do potencial de espalhamento. Esse é o processo que permite a identificação e a quantificação dos elementos químicos que constituem o alvo.

A partir da cinemática do espalhamento (i.e. considerações de conservação de energia e de momentum na colisão elástica entre duas partículas), pode-se

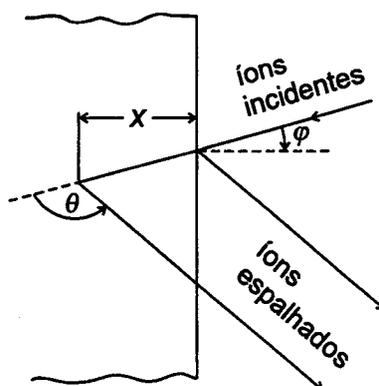


Figura 2.12: Definição dos ângulos de espalhamento θ e de incidência φ , comuns a íons espalhados na superfície do alvo e a uma profundidade x . (Baseado em [47].)

calcular a relação entre as energias cinéticas inicial e final de um íon espalhado a um dado ângulo. Para projétil e alvo de massas nuclídicas respectivamente iguais a M_1 e M_2 , e considerando um ângulo de espalhamento θ (definido no referencial de laboratório da Fig. 2.12), as energias E_0 e E de um íon, respectivamente antes e depois do evento de espalhamento, relacionam-se de acordo com [48]:

$$\frac{E}{E_0} = \left[\frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2. \quad (2.2)$$

Chama-se de “fator cinemático” a razão $K = E/E_0$. Fixando E_0 (um parâmetro experimental) e determinando E (no espectro obtido), determina-se K . Conhecendo K e os parâmetros experimentais M_1 e θ , determina-se M_2 , i.e., a identidade do alvo. De relevância para a análise de substâncias compostas é a resolução em massa da técnica, i.e., a mínima diferença de massa entre dois átomos-alvo para que sinais distintos sejam observados no espectro de projéteis espalhados. Principalmente devido à elevada resolução em energia do sistema de detecção (descrito a seguir), MEIS permite resolução isotópica — pelo menos para elementos leves, até $M_2 \approx 45$.

O potencial de espalhamento permite o cálculo da seção de choque de espalhamento, que responde pelo caráter quantitativo do MEIS. Nas energias típicas de MEIS, o potencial adequado para descrever a interação íon-alvo é do tipo Cou-

lombiano blindado, pois a mínima distância entre os núcleos na colisão não chega a ser tão reduzida a ponto de excluir os elétrons. Para que se obtenha acuradamente esse potencial, é preciso encontrar a distribuição de densidade eletrônica no alvo, o que demanda grande quantidade de cálculos. Uma aproximação de espalhamento binário em que a densidade eletrônica do átomo-alvo é avaliada sob a aproximação de Thomas-Fermi [49] é convenientemente utilizada. Há muitos diferentes potenciais blindados [50] baseados na aproximação de Thomas-Fermi. Aquele utilizado para obtenção dos resultados de MEIS nessa tese é o de Molière [43, 51].

O segundo processo ocorrendo quando um íon rápido penetra num sólido é de freamento — colisões inelásticas com elétrons no alvo, resultando em perda de energia dos íons ao longo da trajetória. Define-se o poder de freamento de um íon (*stopping power*), representado por dE/dx , como a taxa de perda de energia por unidade de distância percorrida no sólido:

$$\frac{dE}{dx}(E) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x}, \quad (2.3)$$

em que enfatizamos que dE/dx depende da energia de incidência dos íons. Geralmente, expressa-se dE/dx em unidades de $\text{keV mg}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ou eV \AA^{-1} . Flutuações estatísticas da energia transferida nos processos de colisão provocam alargamento da distribuição de energia (*energy straggling*) em um feixe de íons nominalmente monoenergético que penetra na matéria. Esse alargamento é quantificado pelo parâmetro de dispersão S , relacionado à variância σ_E^2 da distribuição de energia dos íons no alvo:

$$S^2 x = \sigma_E^2 \Big|_x = \frac{\sum_{i=1}^N (E_i - \bar{E})^2}{N - 1} \Big|_x, \quad (2.4)$$

em que x é a profundidade no alvo, E_i é a energia cinética do i -ésimo íon, \bar{E} é a energia cinética média dos íons e N é o número de íons considerados. Geralmente, expressa-se S^2 em $\text{keV}^2 \text{cm}^2 \text{mg}^{-1}$. Diferentes teorias tratam da dispersão em

energia em diferentes regimes de perda de energia [52]. Nós utilizamos uma função de distribuição Gaussiana, detalhada a seguir.

Considerar corretamente a perda de energia dos íons na matéria é fundamental para a extração de perfis de concentração a partir de espectros de MEIS. Uma discussão aprofundada dos processos de perda de energia está fora de questão nesta tese. Observamos apenas que as teorias disponíveis não cobrem adequadamente o regime de energia do MEIS, junto ao máximo do poder de freamento [45, 46]. Por essa razão, a maioria dos valores de dE/dx utilizados para a análise de espectros MEIS é experimental (como os valores tabulados de ANDERSEN & ZIEGLER [53]) ou calculada numericamente (com o programa SRIM [23]). Estima-se convenientemente o parâmetro S a partir da correção de Lindhard-Scharff [54] para a teoria de Bohr [55]. Em ambos os casos, obtêm-se os parâmetros para materiais compostos a partir da combinação dos parâmetros para alvos elementares sob a regra de Bragg [52], i.e. média ponderada pela estequiometria do composto. Desvios de poder de freamento a partir dos valores estimados pela regra de Bragg podem chegar a 10 – 20% no caso de óxidos e nitretos de elementos leves [56].

Para simular um espectro de MEIS [43], modela-se a amostra como um filme plano composto de uma série de camadas finas paralelas à superfície. O número de partículas espalhadas Y_{ij} pelo i -ésimo elemento na j -ésima camada é:

$$Y_{ij} = T\sigma_i n_{ij} \Delta x, \quad (2.5)$$

em que T é um fator de normalização (que inclui a fluência iônica), σ_i é a seção de choque de espalhamento para o i -ésimo elemento em cada camada, n_{ij} é a concentração do i -ésimo elemento na j -ésima camada e Δx é a espessura da j -ésima camada; σ é uma representação abreviada da aproximação $(d\sigma/d\Omega)_\theta$, correspondente à seção de choque média de espalhamento sobre o ângulo sólido Ω no ângulo de espalhamento θ . Escolhendo-se camadas suficientemente finas (~ 2

Å), a variação do poder de freamento dentro de cada camada pode ser desprezada tanto na entrada quanto na saída das partículas espalhadas. A variância total da distribuição em energia dos íons $\sigma_T^2 = \sigma_0^2 + (K_i \sigma_{in})^2 + \sigma_{out}^2$ inclui contribuições da função de resolução instrumental (σ_0) e a dispersão em energia para as trajetórias de entrada e de saída (σ_{in} e σ_{out} , respectivamente; K_i é o fator cinemático para o i -ésimo elemento). Introduzimos a dispersão em energia na simulação através da seguinte função de distribuição:

$$F(E) = (2\pi\sigma_T^2)^{-1/2} \exp[-(E - \langle E \rangle)^2 / 2\sigma_T^2], \quad (2.6)$$

em que $\langle E \rangle$ é a energia média dos íons (função da profundidade no alvo). Obtém-se o espectro final de espalhamento simulado integrando os espectros individuais das diferentes camadas. Os únicos parâmetros de ajuste são as concentrações dos diferentes elementos que compõem a amostra.

Em termos de instrumentação, MEIS exige um acelerador de íons e uma câmara de análise em ultra-alto vácuo (UHV) equipada com goniômetro e analisador/detector de partículas. O UHV é necessário para evitar contaminação da amostra durante a análise. Em termos de instrumentação, o que mais diferencia MEIS da mais conhecida técnica de espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) é o conjunto de analisador e detector, esquematicamente apresentado na Fig. 2.13. Em MEIS, utiliza-se um detector sensível à posição em duas dimensões acoplado a um analisador de energia eletrostático. Em uma direção o detector é sensível ao ângulo de espalhamento, e, na outra, à energia das partículas espalhadas. Esse conjunto permite uma resolução em energia da ordem de $\Delta E/E \sim 1,2 \times 10^{-3}$ (cerca de 120 eV para íons incidentes de 100 keV). Além do equipamento sofisticado, o trabalho nessa resolução exige várias horas de acumulação de sinal até se obter uma estatística que permita a determinação de perfis de concentração de elementos leves, caso de nosso interesse. Utilizamos o

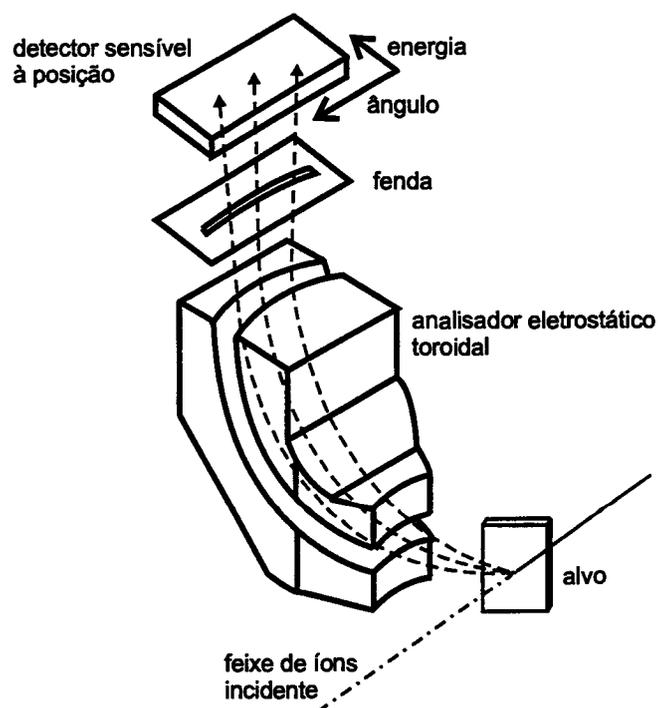


Figura 2.13: Esquema do conjunto de analisador e detector utilizado em MEIS. (Adaptado de [45].)

equipamento de MEIS da Rutgers University numa colaboração com a equipe do Prof. Torgny Gustafsson e do Prof. Eric Garfunkel. Equipamento semelhante, transferido do Forschungszentrum Jülich, deverá estar disponível no Instituto de Física da UFRGS no decorrer deste ano.

Cabe considerar a incerteza nos resultados obtidos por MEIS. Os valores de poder de freamento utilizados apresentam $\pm 10\%$ de erro, que se reflete nas escalas de comprimento obtidas após a simulação de espectros experimentais. Em particular, o programa TRIM (antecessor do SRIM) tendia a fornecer poderes de freamento maiores que os reais junto ao máximo da perda de energia [57], caso de interesse aqui. O fator que limita a resolução em profundidade da técnica é a dispersão na energia dos íons. De acordo com o parâmetro de dispersão estimado para prótons de ~ 100 keV incidindo em SiO_2 , íons espalhados a 5 nm da superfície² chegam ao detector com uma distribuição de energia Gaussiana de

²No ângulo de espalhamento de 125° , um íon espalhado a 5 nm da superfície do alvo percorre ~ 14 nm no sólido somando-se as trajetórias de entrada e de saída.

largura à meia altura ~ 710 eV, correspondente a $\sim 2,2$ nm a partir do poder de freamento. Isso limita a resolução em profundidade, i.e. a mínima distância entre duas camadas de espessura infinitesimal e concentração unitária que produz sinais distintos no espectro experimental, a pouco menos de 2,2 nm. A resolução em profundidade é um limitante à capacidade que se tem de distinguir variações de concentração num perfil; uma determinação de espessura tem erro menor que a resolução em profundidade — cerca de $\pm 0,5$ nm para um filme de 5 nm. No que se refere à determinação da estequiometria de filmes finos, maior que o erro devido às aproximações no cálculo da seção de choque é o erro devido à estimativa da fração de íons que deixa o alvo sem ser neutralizada.³ Para filmes finos compostos de elementos leves, esse erro é de $\pm 10\%$ [46]. Finalmente, observamos que o desvio padrão associado ao número de eventos de espalhamento n registrado em cada ponto de um espectro MEIS é, assim como em outras técnicas de análise com feixes de íons, \sqrt{n} .

Trabalhamos com prótons de energia correspondente ao máximo do poder de freamento nos materiais estudados, que se traduz em máxima resolução em profundidade. Nessa condição, maximiza-se a capacidade do sistema de detecção, que trabalha com resolução fixa em energia, discriminar íons que sofrem espalhamento em profundidades próximas mas distintas. Nossa resolução em profundidade é de aproximadamente 0,3 nm junto à superfície das amostras, e, como discutido acima, degrada-se em direção ao interior das amostras devido à dispersão em energia dos íons. Por fim, cabe observar que, próximo ao máximo, o poder de freamento varia relativamente pouco com a energia dos íons, tornando ainda melhor a aproximação de poder de freamento constante dentro de cada camada que compõe a amostra-modelo empregada nas simulações.

Como exemplo de aplicação de MEIS, apresentamos um típico espectro obtido para uma estrutura $\text{SiO}_2/c\text{-Si}$ e a correspondente simulação na Fig. 2.14. Nessa

³Esse é um parâmetro necessário em MEIS, já que os projéteis neutralizados sofrem espalhamento mas não chegam ao detector.

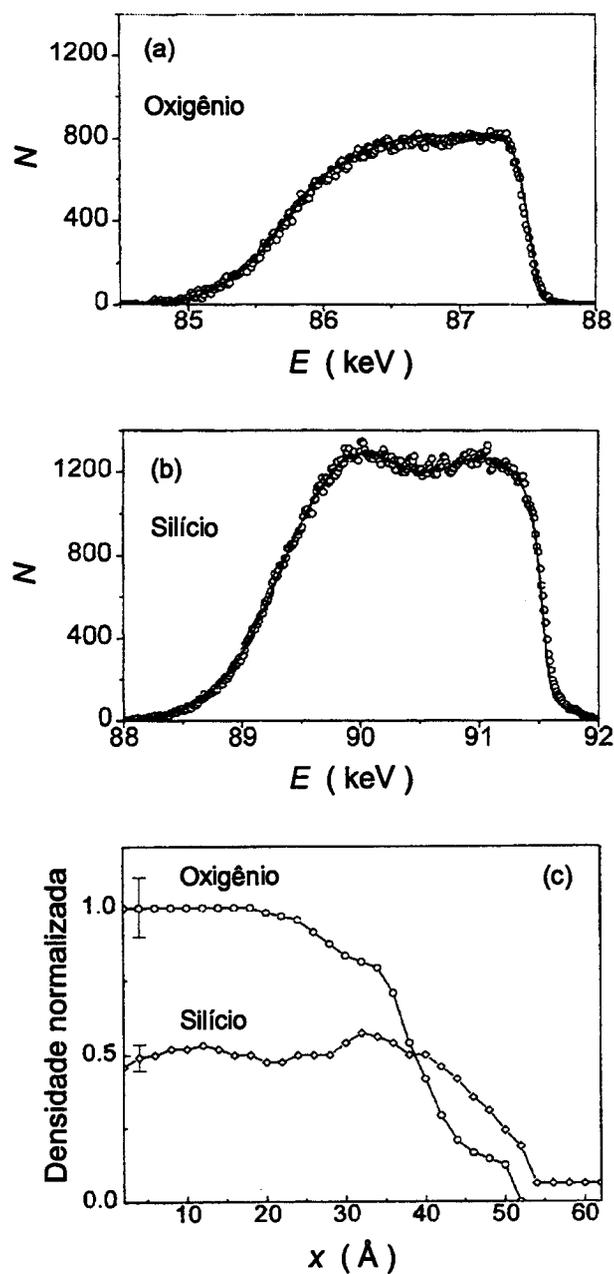


Figura 2.14: Seções correspondentes a oxigênio (a) e silício (b) num espectro de MEIS para um filme de óxido de silício sobre silício monocristalino. Os símbolos são dados experimentais e as linhas são simulações baseadas nos perfis mostrados em (c). (Adaptado de [43].)

condição em que se deseja obter o perfil de concentração de elementos mais leves que o substrato, sendo o filme superficial amorfo e o substrato monocristalino, utiliza-se a chamada geometria de dupla canalização, i.e. posicionam-se amostra e detector de modo que a incidência e a detecção se dêem alinhadas a eixos cristalográficos do substrato. Com isso, reduz-se significativamente a probabilidade de ocorrer espalhamento no monocristal, que se torna praticamente “invisível” a não ser devido à vibração térmica e a algumas camadas atômicas distorcidas junto à interface com o filme amorfo.

2.2.2 Análise com Reações Nucleares

Pode-se provocar reações nucleares sobre núclídeos estáveis bombardeando uma amostra com um feixe de íons de natureza e energia cinética adequadas. O mecanismo básico das reações nucleares [58] envolve a formação de um núcleo composto em um estado altamente excitado, que se desintegra emitindo uma partícula ou decai através da emissão de um raio gama num intervalo de tempo muito curto. A determinação do número e da distribuição em energia dos produtos gerados em reações nucleares com objetivo analítico dá origem às técnicas de análise com reações nucleares (NRA) [52, 59–61]. Reações nucleares são caracterizadas por curvas de seção de choque — a probabilidade de ocorrência da reação nuclear em função da energia cinética do íon incidente. Nessas curvas, duas regiões distintas são de interesse: os platôs e as ressonâncias estreitas, discutidas separadamente a seguir.

Análise com Reações Nucleares em Região de Platô na Curva de Seção de Choque

Os platôs [61] são convenientemente utilizados para a determinação da quantidade total de um determinado núclídeo num filme fino. Os resultados são quantitativos, tipicamente dentro de 5% de erro, com limite de detecção de até 10^{-10}

g de matéria. Suponhamos um feixe de íons de energia nominal E_0 na vizinhança de um platô da curva de seção de choque diferencial $\sigma_\theta(E)$, i.e. $\sigma_\theta(E) \approx \sigma_\theta(E_0)$ para $E_0 - \Delta E < E < E_0$. Então, nas profundidades x do alvo em que a perda de energia dos íons (Seção 2.2.1) é menor que ΔE , digamos $x < x_0$, σ_θ é constante. Se o nuclídeo a ser quantificado encontra-se todo na superfície $x < x_0$, o número de produtos da reação nuclear $N(E_0)$ a ser observado é:

$$N(E_0) = n_0 \Omega \zeta \sigma_\theta(E_0) \int_0^{x_0} C(x) dx, \quad (2.7)$$

em que n_0 é o número de partículas incidentes, Ω é o ângulo sólido de detecção, ζ é a eficiência de detecção e $\sigma_\theta(E_0)$ é a seção de choque diferencial no ângulo θ de detecção dos produtos. A quantidade total do nuclídeo na região de superfície da amostra é:

$$Q = \int_0^{x_0} C(x) dx, \quad (2.8)$$

sendo $C(x)$ o número de núcleos por unidade de volume na profundidade x ; expressa-se Q em número de átomos por unidade de área (por exemplo, 10^{15} cm^{-2} átomos de oxigênio) ou em massa por unidade de área. Para filmes finos de composição e densidade conhecidas, pode-se converter Q em espessura. Duas relações de equivalência utilizadas nesta tese são:

$$10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ O} \leftrightarrow 0,226 \text{ nm de SiO}_2 \text{ e} \quad (2.9)$$

$$10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ N} \leftrightarrow 0,188 \text{ nm de Si}_3\text{N}_4, \quad (2.10)$$

calculadas a partir de densidades respectivamente iguais a 2,21 e 3,10 g cm^{-3} para o óxido e o nitreto de silício. Uma vez que as seções de choque para reações nucleares não têm valor ou variação com a energia facilmente calculáveis [62], a interpretação de resultados experimentais depende de seções de choque tabeladas ou da comparação direta com aqueles obtidos para amostras-padrão, i.e. de

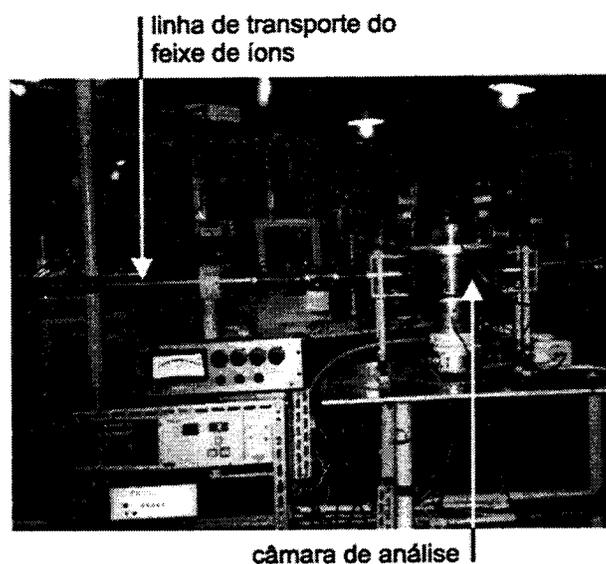


Figura 2.15: Linha de NRA no Laboratório Van De Graaff da PUC-Rio.

composição conhecida. Os resultados obtidos para as quantidades absolutas Q são independentes da forma de $C(x)$, desde que $C(x) = 0$ para $x > x_0$.

Nesta tese, utilizamos a técnica de NRA para quantificar ^{16}O , ^{18}O , ^{14}N e ^{15}N em filmes finos de diferentes materiais [63]. Para a quantificação de ^{16}O , um platô conveniente encontra-se abaixo de 810 keV para a reação⁴ $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p})^{17}\text{O}$ com detecção a $\theta = 90^\circ$ (Fig. 2.12) dos prótons emitidos com 2,47 MeV; para ^{18}O , a reação $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ apresenta seção de choque elevada e razoavelmente estacionária perto de 730 keV a $\theta = 150^\circ$ para detecção das partículas alfa emitidas com 3,4 MeV; para ^{14}N , a reação $^{14}\text{N}(\text{d},\alpha)^{12}\text{C}$ é conveniente abaixo de 1000 keV a $\theta = 150^\circ$ com detecção das partículas alfa emitidas com 9,93 MeV; e, para ^{15}N , a reação $^{15}\text{N}(\text{p},\alpha)^{12}\text{C}$ apresenta um platô conveniente igualmente abaixo de 1000 keV a $\theta = 150^\circ$ para detecção das partículas alfa emitidas com 3,98 MeV. Realizamos as medições envolvendo feixe de dêuterons junto ao grupo do Prof. Fernando Lázaro Freire Jr. no Laboratório Van De Graaff da PUC-Rio (Fig. 2.15), com $\varphi = 45^\circ$, e aquelas envolvendo feixe de prótons no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS (Fig. 2.16), com $\varphi = 30^\circ$. Em todos os casos, utilizamos detectores convencionais do tipo semiconductor para registrar os produtos de reação nuclear.

⁴Essa é uma notação compacta para $^{16}\text{O} + ^2\text{H} \rightarrow ^{17}\text{O} + ^1\text{H}$.



Figura 2.16: Linha de RBS/NRA no acelerador Tandetron do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

A título de exemplo ilustrativo da aplicação de NRA, tomemos a determinação da quantidade de ^{16}O em um filme de óxido de silício sobre silício. Apresentamos um espectro característico dos produtos de reações nucleares na Fig. 2.17, incluindo um esquema da montagem experimental. Nesse esquema, um filme absorvedor (de Mylar® aluminizado, um poliéster de fórmula mínima $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ coberto de fina camada de alumínio) aparece diante do detector. O absorvedor funciona como um “filtro”, permitindo que, dentre íons espalhados e produtos de reação, apenas os últimos cheguem ao detector. Essa técnica funciona sempre que o alcance (i.e. o comprimento da trajetória até o freamento completo) no absorvedor é menor para os íons espalhados que para os produtos de reação. Além de dois grupos de prótons produzidos pela reação desejada (p_0 e p_1), aparecem partículas devido às reações $^{28}\text{Si}(d,p)^{29}\text{Si}$, $^{28}\text{Si}(d,\alpha)^{27}\text{Al}$ (sob o mesmo pico no espectro) [63] e $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$. Em se tratando da quantificação de ^{16}O , o sinal p_1 , embora mais intenso que p_0 , sofre interferência do sinal devido a ^{28}Si ; assim, optamos por trabalhar com p_0 . Obtivemos a quantidade de ^{16}O em amostras preparadas para esta tese por comparação direta da área sob o sinal p_0 com a

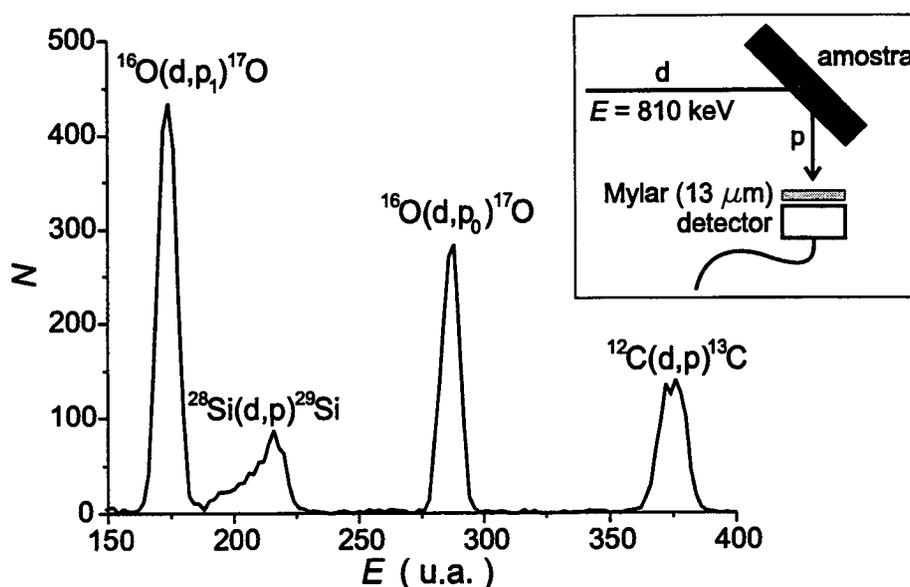


Figura 2.17: Espectro característico dos produtos de reações nucleares induzidas por dêuterons de 810 keV numa amostra de SiO_2/Si . No detalhe, um esquema da montagem experimental. O sinal correspondente a ^{28}Si deve-se ao substrato, e aquele correspondente a ^{12}C , a contaminação superficial da amostra.

área fornecida por um filme fino padrão contendo quantidade conhecida de ^{16}O . Realizamos as quantificações de ^{18}O , ^{14}N e ^{15}N de maneira análoga [63].

Análise com Reações Nucleares Junto a Ressonância Estreita na Curva de Seção de Choque

Algumas reações nucleares induzidas por prótons apresentam ressonância(s) estreita(s) na curva de seção de choque $\sigma_\theta(E)$. Nesse caso, a curva de rendimento $N(E)$ dos produtos de reação como função da energia E dos íons incidentes na proximidade da energia da ressonância E_R — chamada “curva de excitação” — contém informação detalhada sobre o perfil de concentração $C(x)$ [61, 64–67]. A Fig. 2.18 ilustra o princípio da perfilometria com NRA ressonante. Quando incidem na amostra projéteis de energia igual à energia da ressonância ($E = E_R$), o número de produtos da reação $N(E_R)$ é proporcional à concentração do nuclídeo amostrado na camada mais superficial do alvo. Essa restrição no espaço ocorre porque os íons que não provocam reação nessa camada perdem energia

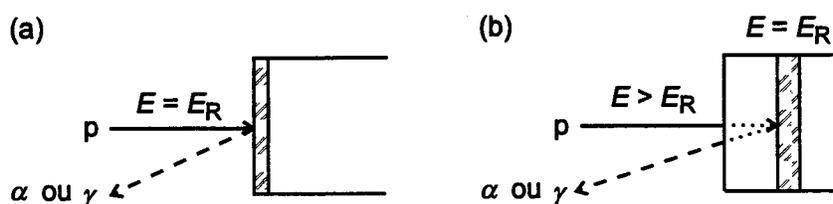


Figura 2.18: Princípio da perfilometria com NRA ressonante. “p” representa prótons incidentes; “ α ” e “ γ ” são possíveis produtos de uma reação nuclear. A área achurada representa a região analisada no alvo nas situações genéricas $E = E_R$ (a) e $E > E_R$ (b). A diferença na largura da região analisada representa o efeito da dispersão em energia dos íons incidentes.

ao penetrar no alvo (Seção 2.2.1) e, com isso, têm diminuída a probabilidade de produzir reação, pois $\sigma_\theta(E < E_R) \ll \sigma_\theta(E_R)$. Ao aumentar-se a energia nominal do feixe de íons para $E > E_R$, o rendimento da superfície tende a desaparecer (pois $\sigma_\theta(E > E_R) \ll \sigma_\theta(E_R)$) e uma nova camada passa a ser analisada, agora centrada a uma profundidade x_0 na qual o feixe perdeu a quantidade de energia $E - E_R$ por interações inelásticas com o alvo, sendo que

$$E - E_R \approx x_0 \frac{dE}{dx}, \quad (2.11)$$

em que dE/dx é o poder de freamento dos íons no alvo. Aumentando E passo a passo, pode-se “varrer” a amostra para obter $C(x)$. A ressonância estreita atua como um filtro de energia de alta resolução, permitindo “sensibilidade em profundidade” (veja definição a seguir) de até menos de 1 nm, com limite de detecção de até 10^{13} cm^{-2} núcleos [61,64]. Esses números dependem da geometria em que se realizam os experimentos, dado o efeito do ângulo de incidência φ sobre a trajetória dos íons no alvo, ilustrado na Fig. 2.19. A incidência num ângulo φ com relação à normal ao alvo faz com que um ponto na profundidade x com relação à superfície seja alcançado somente depois de um íon percorrer a distância $y = x / \cos \varphi$. As condições físicas que limitam a resolução da técnica passam a se aplicar à trajetória $x / \cos \varphi$, e a resolução em profundidade torna-se aproximadamente $1 / \cos \varphi$ vezes melhor que sob incidência normal do feixe de

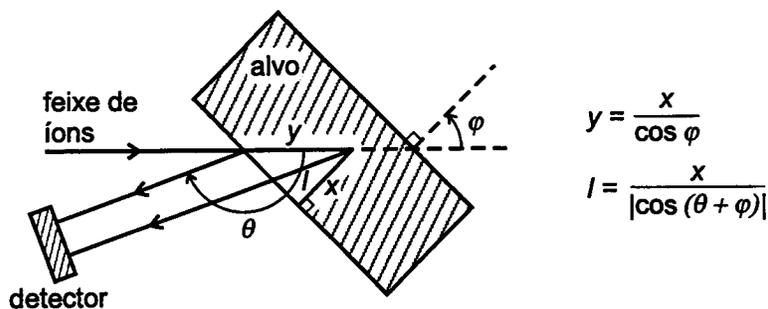


Figura 2.19: Efeito do ângulo de incidência φ sobre as trajetórias de íons e de produtos de reação nuclear em NRA ressonante. (Adaptado de [61].)

íons. A necessidade de se evitar espalhamento múltiplo [68] limita a inclinação dos alvos a pouco além dos 70° que usualmente empregamos. Uma discussão aprofundada da resolução em profundidade da técnica exige a introdução dos elementos a seguir.

Tanto em NRA ressonante [61, 64, 65, 69] quanto na determinação da quantidade total de um nuclídeo utilizando platô,

$$N(E_0) = \int_0^\infty C(x)q_0(x, E_0)dx, \quad (2.12)$$

em que $q_0(x, E_0)$ é a probabilidade de que uma partícula de energia nominal E_0 (que é o valor médio da distribuição de energia do feixe de íons) produza na profundidade x um evento detectável. O diferencial agora é que $q_0(x, E_0)$ apresenta um pico estreito na vizinhança de x_0 , e sonda-se $C(x)$ principalmente nessa região; antes, q_0 era constante em toda a região de interesse do alvo. A Fig. 2.20 ilustra a relação entre $\sigma_\theta(E)$, $C(x)$ e $N(E_0)$. Reiteramos que o resultado experimental em NRA ressonante é a curva de excitação $N(E_0)$. A resolução em profundidade na determinação de $C(x)$ deve-se à dispersão em $q_0(x, E_0)$:

$$q_0(x, E_0) = n_0\Omega\zeta \int_0^\infty \sigma_\theta(E)g_0(E, E_0, x)dE, \quad (2.13)$$

em que n_0 é o número de partículas incidentes, Ω é o ângulo sólido de detecção, ζ é a eficiência de detecção, $\sigma_\theta(E)$ é a seção de choque na energia E e $g_0(E, E_0, x)$

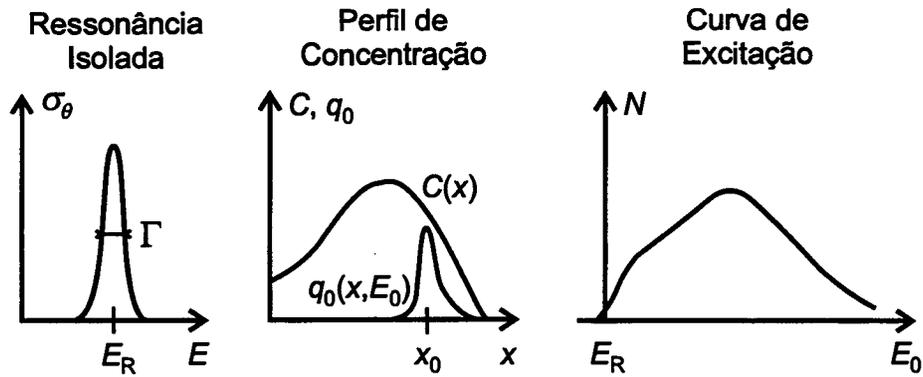


Figura 2.20: Relação entre $\sigma_\theta(E)$, $C(x)$ e $N(E_0)$ em NRA ressonante. (Adaptado de [61].)

é a probabilidade de que uma partícula apresente energia E na profundidade x do alvo, tendo incidido com energia E_0 . Se a máxima perda de energia dos íons no alvo ΔE (correspondente ao percurso de todo o filme dielétrico de interesse) é pequena comparada à sua energia de incidência E ($\Delta E/E < 5/100$), pode-se supor que a lei de perda de energia é, em todas as profundidades do alvo e para todas as partículas, a mesma que para a energia nominal na superfície [61, 65]. Nessa chamada aproximação das pequenas perdas de energia,⁵

$$N(E_0) = n_0 \Omega \zeta \sigma_\theta(E_0) * h(E_0) * \int_0^\infty C(x) g(E_0, x) dx, \quad (2.14)$$

em que $h(E)$ é uma função de dispersão instrumental e $g(E_0, x)$ contém a Física do freamento de íons na matéria. O produto $n_0 \Omega \zeta$ forma uma constante obtida experimentalmente a partir de um alvo de composição conhecida. Ressonâncias estreitas geralmente ocorrem isoladas, com forma aproximadamente descrita pela lei de Breit-Wigner:⁶

$$\sigma_\theta(E) = \sigma_\theta^m \frac{(\Gamma/2)^2}{(\Gamma/2)^2 + (E - E_R)^2}, \quad (2.15)$$

⁵O símbolo “*” denota convolução, operação definida por:

$$a(x) * b(x) = \int_{-\infty}^{\infty} a(x - \eta) b(\eta) d\eta = \int_{-\infty}^{\infty} a(\eta) b(x - \eta) d\eta.$$

⁶Em espectroscopia, costuma-se chamar a curva correspondente de “Lorentziana”.

em que σ_{θ}^m é a seção de choque na ressonância e Γ é a largura à meia altura da distribuição (FWHM). Representa-se $h(E)$ convenientemente com uma Gaussiana de largura obtida por composição quadrática das larguras correspondentes à dispersão em energia do feixe de íons (dependente do acelerador de íons em uso) e ao efeito Doppler sobre a energia de reação efetiva devido à agitação térmica dos núcleos de interesse no alvo. Estima-se esse efeito a partir da expressão clássica:

$$S_D^2 = \frac{2m}{M} E_0 kT, \quad (2.16)$$

em que m e M são as massas nucleares do íon incidente e do átomo-alvo, E_0 é a energia cinética nominal do íon, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta do alvo. Em condições usuais, a dispersão em energia aparente provocada pelo efeito Doppler é da ordem de 100 eV FWHM.

Para efeitos de obtenção do perfil de concentração $C(x)$ a partir de curvas de excitação experimentais — em última análise, o objetivo de NRA ressonante — pode-se avaliar $g(E_0, x)$ com base na teoria estocástica da perda de energia de íons na matéria [63–65]. Essa teoria encontra-se implementada para íons rápidos no programa SPACES [70, 71], que simula curvas de excitação utilizando como parâmetros o poder de freamento dE/dx e a constante de dispersão em energia S de prótons com $E_0 \approx E_R$ nos materiais de interesse. Como mencionado acima (Seção 2.2.1), estimam-se esses parâmetros dentro de $\pm 10\%$ de erro para alvos elementares; o erro pode ser duplicado quando da aplicação a alvos compostos através da regra de Bragg. O erro na estimativa do poder de freamento propaga-se praticamente inalterado na escala de profundidade de $C(x)$. Desvios na estimativa do parâmetro de dispersão em energia refletem-se na estrutura de $C(x)$ — um desvio positivo produz perfil mais abrupto que o real, e vice-versa. Finalmente, cabe considerar que a unidade “natural” de espessura em NRA ressonante é massa por unidade de área (usualmente expressa em $\mu\text{g cm}^{-2}$); a conversão para unidades de comprimento dá-se a partir da densidade do alvo. Assim, erro nas

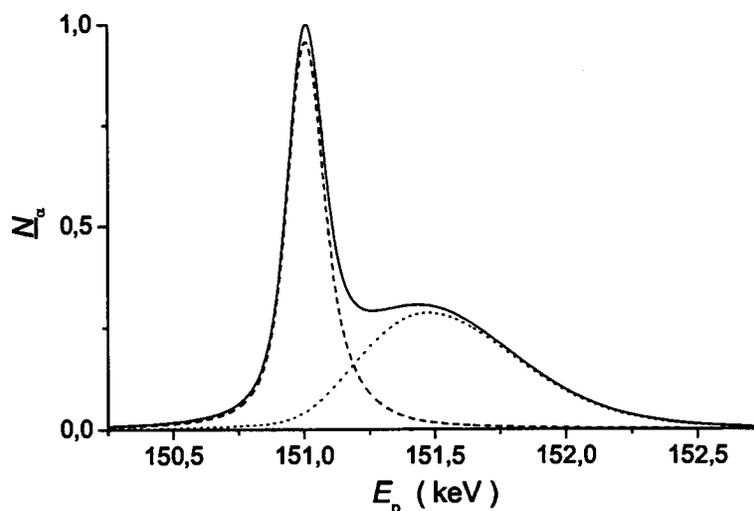


Figura 2.21: Ilustração do conceito de resolução em profundidade em NRA ressonante. Curvas de excitação normalizadas da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ junto à ressonância em $E_R = 151$ keV simuladas para amostra de SiO_2 contendo ^{18}O em camadas de $\sim 0,2$ nm de espessura na superfície (linha tracejada) ou a 4,5 nm da superfície (linha pontilhada). A curva-soma (linha contínua) mostra que 4,5 nm é aproximadamente a resolução em profundidade da técnica junto à superfície.

estimativas de densidade dos filmes dielétricos também se propaga para a escala de profundidade de $C(x)$. Estimamos esse tipo de erro em no máximo $\pm 5\%$.

Além dos erros mencionados, cabe discutir a resolução em profundidade de NRA ressonante na obtenção de $C(x)$ [71, 72]. Repetimos aqui a definição dada na Seção 2.2.1: resolução em profundidade é a mínima distância entre camadas de espessura infinitesimal e concentração unitária do nuclídeo de interesse que produz sinais definidos na curva de excitação experimental (i.e. com um mínimo entre eles ou, mais precisamente, tais que a primeira e a segunda derivadas da curva de excitação são nulas entre eles). Ilustramos o conceito para o caso da determinação do perfil de concentração de ^{18}O em SiO_2 utilizando a ressonância a $E_R = 151$ keV na reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ sob incidência perpendicular dos íons com relação à superfície do alvo. A Fig. 2.21 apresenta curvas de excitação simuladas para o caso de camadas estreitas ($\sim 0,2$ nm de espessura) contendo ^{18}O na superfície ou a $\sim 4,5$ nm da superfície, bem como sua soma. Da definição acima, nesse caso a resolução em profundidade da técnica na superfície da

Tabela 2.1: Condições de NRA ressonante utilizadas.

Reação	E_R (keV)	Γ (eV)	A (%)	Ref.
$^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	429	120	0,37	[67]
$^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$	151	100	0,200	[66]
$^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$	405	≤ 40	100	[73]
$^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$	417	≤ 350	4,67	[71, 74]

amostra é $\sim 4,5$ nm sob incidência perpendicular dos íons (ou $\sim 1,5$ nm sob incidência rasante com $\varphi = 70^\circ$). A assimetria e o significativo alargamento da curva de excitação correspondente à camada enterrada devem-se principalmente ao aumento da dispersão em energia dos íons à medida que penetram no alvo, proporcional à raiz quadrada do comprimento da trajetória. A não ser através de simulações cuidadosas que levem esse efeito em conta, não se pode extrair nenhuma conclusão significativa de curvas de excitação desse tipo [64]. Assim como em MEIS (Seção 2.2.1), a capacidade de NRA ressonante de detectar variações de espessura em camadas contínuas — que chamamos sensibilidade em profundidade [69] — é significativamente melhor que sua resolução em profundidade. Em todos os casos que tratamos nesta tese, diferenças de espessura de menos de 1 nm são perfeitamente identificáveis.

Nesta tese, realizamos NRA ressonante nas condições listadas na Tabela 2.1. A título de referência, a tabela também lista a abundância isotópica natural A dos núclídeos que sofrem as reações nucleares [29]. Nas análises de ^{15}N , ^{27}Al e ^{29}Si , registramos os fótons gama com energia centrada respectivamente em 4,43, 7,3 e 5,9 MeV emitidos na direção de incidência do feixe de prótons ($\theta = 0^\circ$) utilizando um detector convencional com cristal cintilador de BGO (germanato de bismuto, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) acoplado a uma fotomultiplicadora. Na análise de ^{18}O , registramos as partículas alfa emitidas com energia de 3,1 MeV a $\theta \approx 120^\circ$ utilizando um detector convencional do tipo semiconductor coberto por um filme de absorvedor. Nesse caso, o ângulo exato de detecção é irrelevante porque a reação é isotrópica; pela mesma razão, pode-se utilizar um detector de grande ângulo sólido, aumentando



Figura 2.22: Linha de implantação iônica/NRA ressonante no implantador de íons do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

a eficiência da análise. Curvas de excitação experimentais e simulações obtidas com o programa SPACES aparecem com frequência nos Caps. 3 a 5. Obtivemos todos os dados experimentais no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS (Fig. 2.22).

2.2.3 Espectroscopia de Elétrons Excitados por Raios-X

Chamada XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) ou espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA, *electron spectroscopy for chemical analysis*), essa técnica consiste em iluminar a amostra com raios-X e registrar o espectro em energia dos fotoelétrons emitidos [75]. XPS permite:

- identificar todos os elementos químicos⁷ presentes na amostra em concentração superior a 0,1% atômico;
- determinar semiquantitativamente a composição da superfície ($\pm 10\%$ at.);
- obter informação sobre o ambiente químico de cada elemento (estado de oxidação, elementos a ele ligados, etc.);

⁷Exceto H e He, para os quais a seção de choque de fotoionização é muito baixa.

- determinar perfis de concentração elementar nos 10 nm mais externos da amostra.

Quando um fóton incide num átomo, pode não interagir, ser espalhado por um elétron com perda parcial de energia (espalhamento Compton) ou transferir toda a sua energia para um elétron, provocando a emissão desse elétron. Esse último processo corresponde à fotoemissão, que é a base de XPS. A equação de Einstein descreve sua Física básica:

$$E_B = h\nu - E_K, \quad (2.17)$$

em que E_B é a energia de ligação do elétron ao átomo, $h\nu$ é a energia do raio-X (conhecida) e E_K é a energia cinética do fotoelétron (determinada no experimento de XPS). A energia de ligação depende majoritariamente da natureza do átomo emissor (daí a análise elementar), e secundariamente da natureza dos átomos a ele ligados. Essas pequenas variações de energia de ligação recebem o nome de deslocamentos químicos. Diferentes números de nêutrons no núcleo de isótopos ou interações fracas como aquelas associadas à cristalização não provocam deslocamentos químicos mensuráveis.

A energia de ligação de um fotoelétron é a diferença entre as energias do átomo emissor nos estados final, com $(n - 1)$ elétrons, e inicial, com n elétrons:

$$E_B = E_f(n - 1) - E_i(n). \quad (2.18)$$

Os elétrons remanescentes na amostra rearranjam-se de modo a minimizar a energia do átomo ionizado. Essa relaxação envolve tanto elétrons no átomo ionizado (relaxação atômica) quanto nos átomos vizinhos (relaxação extra-atômica). A relaxação é um efeito de estado final, e deve-se em grande parte a elétrons de valência. Uma descrição completa da energia de ligação envolve contribuições da energia orbital ϵ_k do elétron emitido, de efeitos de relaxação E_r , da correlação

eletrônica $\delta\epsilon_{\text{corr}}$ e de efeitos relativísticos $\delta\epsilon_{\text{rel}}$:

$$E_{\text{B}} = -\epsilon_{\text{k}} - E_{\text{r}} - \delta\epsilon_{\text{corr}} - \delta\epsilon_{\text{rel}}. \quad (2.19)$$

Os dois últimos termos são tipicamente pequenos e podem ser desprezados. Usualmente, assume-se que apenas efeitos de estado inicial respondem por deslocamentos químicos em XPS, de modo que a energia de ligação aumenta com o estado de oxidação de um elemento:

$$\Delta E_{\text{B}} = \Delta\epsilon_{\text{k}} \quad (2.20)$$

Essa interpretação é adequada para a maioria das amostras.

Na prática de XPS, inicia-se coletando um espectro amplo em energia de ligação (tipicamente, de 0 a 1000 eV). A partir dos picos observados e com base em tabulações de dados, identificam-se os elementos presentes na amostra. É preciso tomar uma referência de energia de ligação no espectro devido à função trabalho do espectrômetro e ao possível carregamento elétrico de amostras isolantes. Uma escolha freqüente [76] é colocar o sinal correspondente a fotoelétrons originários do nível de energia 1s do átomo de carbono (contaminante invariavelmente presente na superfície das amostras) em 285,0 eV. O número de contagens de fundo aumenta com o aumento da energia de ligação e deve-se a fotoelétrons que sofreram espalhamento inelástico ao saírem da amostra. Obtêm-se informações de deslocamento químico coletando espectros em alta resolução, como os apresentados no Cap. 5, nos intervalos de energia de ligação correspondentes aos elementos inicialmente detectados. A largura dos sinais observados no espectro é em parte intrínseca (devido ao tempo de vida da lacuna resultante da fotoionização), em parte instrumental (devido à distribuição em energia dos raios-X incidentes e à resolução em energia do analisador) e em parte dependente da natureza da amostra, que pode resultar em picos-satélite, eventualmente não separados do pico

principal de fotoemissão [75].

O fato de XPS ser restrito à superfície das amostras deve-se à elevada probabilidade de interação inelástica dos fotoelétrons com a matéria. Enquanto raios-X de 1 keV (típica ordem de grandeza em XPS) penetram 1000 nm ou mais na matéria, elétrons com essa energia cinética penetram apenas cerca de 10 nm. Logo, elétrons emitidos por excitação com raios-X abaixo dessa superfície não são capazes de deixar a amostra em direção ao detector. É preciso considerar ainda que a amostragem não é homogênea nesses cerca de 10 nm superficiais — a partir da primeira monocamada na superfície da amostra, o sinal de XPS sofre atenuação por um fator $e^{-d/\lambda \cos \psi}$, em que d é a profundidade do emissor na amostra, λ é o caminho livre médio inelástico (distância média que um elétron de dada energia percorre entre colisões inelásticas sucessivas) e ψ é o ângulo de emissão dos fotoelétrons, i.e. o ângulo entre a normal à superfície da amostra e o eixo do analisador de energia. Essa é uma expressão da Lei de Beer, que fornece a atenuação de um sinal num meio em que cada unidade de comprimento absorve a mesma fração de energia. Considera-se 3λ como a espessura de amostragem em XPS; isso corresponde à espessura de camada que emite 95% dos fotoelétrons detectados sem perda de energia. No óxido de alumínio (nosso caso de interesse no Cap. 5), elétrons de 1150 eV (correspondente à energia cinética de fotoelétrons emitidos do nível de energia 2p no átomo de alumínio excitados por raios-X $K\alpha$ do magnésio) têm $\lambda = 2,3$ nm [77]. Em geral, $1 < \lambda < 4$ nm.

Pode-se fazer variar a espessura de amostragem em XPS (e, portanto, obter informação resolvida em profundidade) utilizando raios-X de diferentes energias ou variando o ângulo de emissão dos fotoelétrons. Essa última técnica chama-se XPS resolvida em ângulo (ARXPS, *angle-resolved XPS*). À medida que aumenta o ângulo de emissão, os fotoelétrons que chegam ao detector passam a ser originários de uma região cada vez mais restrita à superfície da amostra. A Fig. 2.23 fornece uma representação esquemática da variação da espessura efetivamente

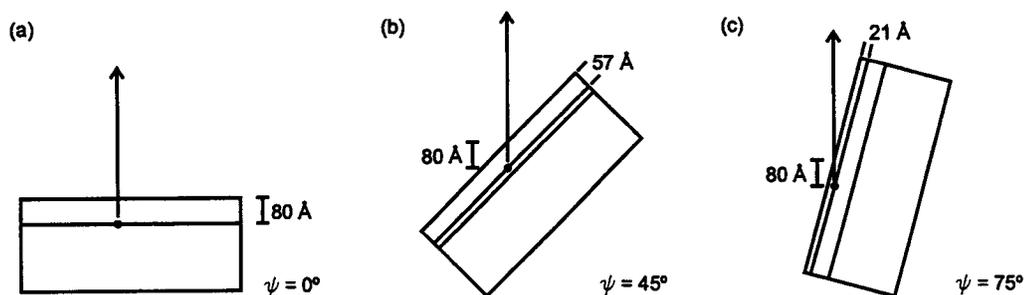


Figura 2.23: Esquema da variação da espessura efetivamente amostrada em ARXPS. (Adaptado de [75]).

amostrada em XPS com a variação do ângulo de emissão ψ para uma espessura de amostragem fixa igual a 80 Å. A espessura efetivamente amostrada X_S relaciona-se com a espessura de amostragem X_S° segundo:

$$X_S = X_S^\circ \cos \psi. \quad (2.21)$$

No que se refere a instrumentação, XPS exige fonte de raios-X, detector de elétrons acoplado a analisador de energia e uma câmara de análise em UHV. O UHV é necessário para evitar a modificação da amostra (deposição de impurezas) durante a análise. Esse cuidado é definitivamente necessário porque, como discutido acima, mesmo uma monocamada de contaminante causa significativa atenuação de sinal. Uma fonte comum de raios-X é um ânodo de magnésio bombardeado com elétrons de alta energia (~ 10 keV). Nessas circunstâncias, há significativa emissão de raios-X na linha $K\alpha$. Melhora-se a resolução em energia da fonte utilizando um monocromador. A fonte mais comum, nesse caso, é um ânodo de alumínio combinado com um ou mais cristais de quartzo. Alternativamente, pode-se realizar XPS com fontes de luz síncrotron (como a disponível no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), com alta resolução, elevado fluxo de raios-X e a possibilidade de selecionar a energia dos raios-X num contínuo. O analisador mais comum em XPS é do tipo hemisférico eletrostático [75], em que uma ddp ΔV estabelecida entre duas calotas esféricas concêntricas determina a energia de

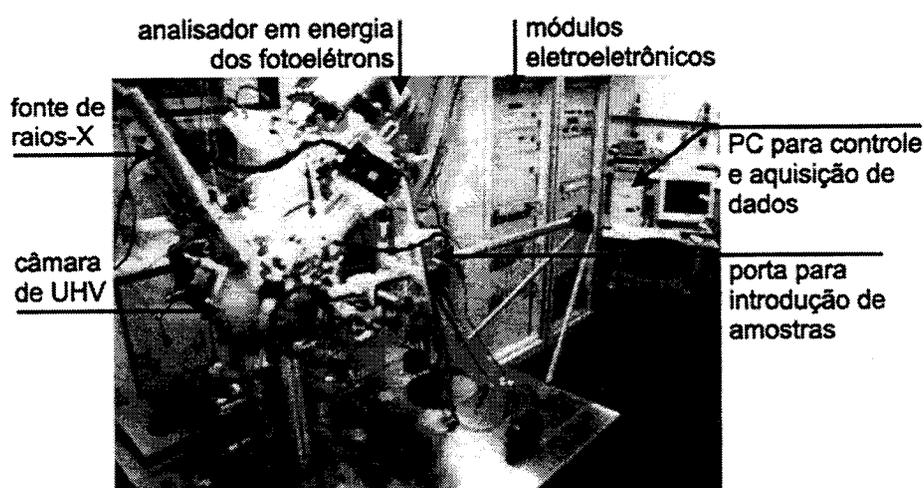


Figura 2.24: Equipamento para XPS no Laboratório de Superfícies e de Interfaces Sólidas da UFRGS.

passagem dos fotoelétrons. Esses analisadores são do tipo dispersivo em energia, i.e. apenas os elétrons com energia cinética igual à energia de passagem descrevem a trajetória que leva ao detector, perdendo-se os demais. Em geral, adquire-se um espectro variando o potencial aplicado a uma lente na entrada do analisador e mantendo a energia de passagem constante. Utiliza-se convenientemente um detector do tipo Channeltron[®]. As Figs. 2.24 e 2.25 apresentam o equipamento por nós utilizado no Laboratório de Superfícies e de Interfaces Sólidas da UFRGS.

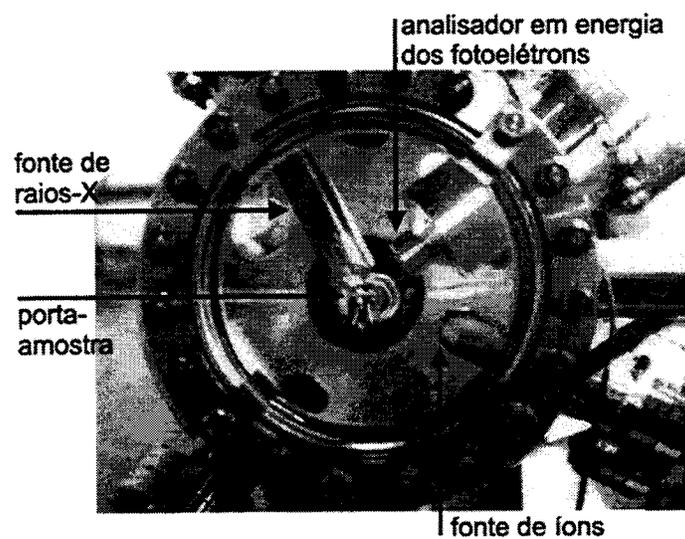


Figura 2.25: Detalhe do equipamento para XPS no Laboratório de Superfícies e de Interfaces Sólidas da UFRGS.

Capítulo 3

Óxido de Silício

3.1 Introdução

Em se tratando de MOSFETs, utiliza-se freqüentemente “óxido de silício” como sinônimo de “dielétrico de porta”, ou então misturam-se essas expressões formando “óxido de porta”. As três denominações são quase sempre intercambiáveis e esse uso é, até hoje, justificável. Utiliza-se o óxido de silício como dielétrico de porta desde a fabricação do primeiro MOSFET, em 1960, e considera-se esse material o maior responsável pelo destacado papel tecnológico do silício frente a outros semicondutores [3, 4, 13]. A interface entre óxido de silício e silício é, até o momento, a única interface conhecida que tem a qualidade exigida para a exploração comercial do MOSFET [78], com apenas um defeito eletricamente ativo para cada cem mil átomos na superfície do semicondutor [4]. As propriedades materiais (e elétricas) associadas ao óxido de silício não apenas permitiram a fabricação original do MOSFET, mas constituem o elemento-chave que permitiu sua contínua miniaturização [4].

O excepcional conjunto de propriedades do óxido de silício utilizado como dielétrico de porta encontra-se resumido na Tab. 3.1. O dióxido de silício, SiO_2 , é o único óxido estequiométrico de silício; é quimicamente estável; tem fabricação

Tabela 3.1: Propriedades selecionadas de filmes finos de óxido de silício utilizados como dielétrico de porta. (Baseado em [8, 13].)

Óxido nativo (SiO_2 é a única fase de óxido estável sobre Si)
Baixíssima densidade de defeitos na interface com o silício ($\sim 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ depois de recozimento em $\text{H}_2:\text{N}_2$)
Baixíssima densidade de cargas devido a impurezas e defeitos ($\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)
Ponto de fusão igual a 1713°C
Gap de energia igual a 9 eV
Resistividade $\sim 10^{15} \Omega \text{ cm}$
Rigidez dielétrica $\sim 1 \times 10^7 \text{ V cm}^{-1}$
Constante dielétrica igual a 3,9

a partir de processos relativamente simples; tem um elevado gap de energia, que resulta em elevadas barreiras de potencial nas interfaces SiO_2/Si tanto para elétrons quanto para lacunas; e apresenta elevada resistência à ruptura dielétrica, mesmo sob campos elétricos extremamente elevados. A confiabilidade de circuitos integrados avançados depende criticamente dessas características e de outras, como uniformidade na espessura do filme de SiO_2 e baixa rugosidade na interface SiO_2/Si [79–81].

O sistema material SiO_2/Si é provavelmente o mais intensamente explorado na história da Humanidade. Estudaram-se seus mais variados aspectos, com abordagens diversas, sempre com forte conexão entre os trabalhos experimental e teórico e em sinergia com o desenvolvimento da indústria de semicondutores [82, 83]. Historicamente, à constatação que o silício oxida em presença de O_2 (e que a estrutura resultante pode ser utilizada para a fabricação de dispositivos eletrônicos), seguiu-se uma descrição fenomenológica da cinética de oxidação [84] — um trabalho hoje com mais de 1300 citações.¹ Do sem-número de trabalhos que seguiram, destacamos as séries “The Physics and Chemistry of SiO_2 and the Si- SiO_2 Interface” (anais de conferências quadrianuais, atualmente no quarto volume) e “Instabilities in Silicon Devices” (Elsevier Science) e o livro “MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology” (de Edward H. Nicollian e John

¹De acordo com a base de dados ISI Web of Science®.

R. Brews). Um apanhado compreensivo e ao mesmo tempo conciso do atual entendimento de filmes finos de óxido de silício sobre silício é “Fundamental Aspects of Silicon Oxidation” (Springer). (Todas essas obras são citadas repetidas vezes nesta tese.) De nossa parte, elaboramos uma revisão cobrindo a caracterização elétrica e física de dielétricos de porta, originalmente publicada como capítulo de uma enciclopédia [15] e reeditada numa série [85]. Esses trabalhos são uma mostra considerável da intensidade com que se tem estudado o sistema SiO_2/Si e, portanto, dos esforços científicos necessários para a superação das sucessivas barreiras tecnológicas encontradas nessas quatro décadas de desenvolvimento do MOSFET.

Tem-se dedicado muito trabalho à compreensão, em escala atômica, do mecanismo de oxidação térmica do silício em O_2 — o processo que produz estruturas SiO_2/Si com as melhores propriedades elétricas. Utiliza-se invariavelmente o modelo fenomenológico original — o “modelo de Deal e Grove” [84] — como referência para o julgamento de novas propostas. No passado, os modelos buscaram essencialmente descrever a cinética de oxidação do silício (espessura do filme criado em função de variáveis de processamento como tempo, temperatura e pressão parcial de O_2) — um problema de evidente interesse tecnológico. Mais recentemente, busca-se compreender a estrutura da interface SiO_2/Si e a origem de defeitos nessa interface. Com base nessa compreensão, pode-se eventualmente modificar processos industriais a fim de obter estruturas SiO_2/Si com propriedades elétricas ainda melhores.

DEAL & GROVE supuseram [84] difusão intersticial de O_2 (oxigênio molecular) na matriz do óxido em crescimento e reação com Si numa interface SiO_2/Si abrupta. Obtiveram analiticamente uma lei de crescimento (espessura de óxido versus tempo de oxidação) linear-parabólica sob a imposição de estado estacionário (i.e. igualdade dos fluxos de O_2 nas interfaces O_2/SiO_2 e SiO_2/Si). A lei de crescimento tem apenas dois parâmetros, devidamente caracterizados quanto

à dependência com condições experimentais como temperatura e pressão parcial de O_2 . DEAL & GROVE demonstraram experimentalmente que seu modelo vale somente para espessuras de óxido acima de ~ 20 nm [84, 86, 87], que corresponde à situação a partir da qual se justifica a aproximação de estado estacionário. No entanto, é o regime de pequenas espessuras de óxido, originalmente chamado de “regime de crescimento anômalo” (e mais recentemente tratado como “estágios iniciais de crescimento”) que é de interesse na atualidade.² Avanços na modelagem do crescimento de óxido abaixo de 20 nm são, portanto, altamente desejáveis.

Numerosos modelos [86–95] permaneceram no cenário introduzido por DEAL & GROVE, eventualmente descrevendo a cinética dos estágios iniciais de oxidação, mas pouco adicionando à compreensão física do processo [80, 96]. STONEHAM introduziu o “modelo da camada reativa” [97, 98], baseado em numerosas observações experimentais apontando para a existência de uma camada de transição na interface SiO_2/Si . Em particular, uma variedade de experimentos de substituição isotópica de oxigênio [43, 99, 100] realizada em óxidos com espessuras bem abaixo de 20 nm suportam o modelo da camada reativa. Essa camada, formada na interface SiO_2/Si nos estágios iniciais do crescimento, contém majoritariamente silício não completamente oxidado (i.e. “subóxidos” de silício, $SiO_{x<2}$). Em contraste com o modelo de Deal e Grove, o modelo da camada reativa propõe que o filme de SiO_2 cresce na borda externa da camada reativa (limite entre o SiO_2 e a camada reativa), por reação entre moléculas de oxigênio difundindo a partir da fase gasosa e átomos de silício injetados a partir do substrato de silício. Recentemente, KAGESHIMA et alii divulgaram [101] um modelo (seguido de diversas variações [102–107]) que considera explicitamente a possibilidade de difusão de átomos de Si desde o substrato até a superfície do óxido em crescimento.

Muito embora a emissão de intersticiais de Si a partir do substrato durante

²Cabe lembrar que apenas uma parcela dos dispositivos em fabricação é do tipo “estado-da-arte”, i.e. requer óxidos de $\sim 1,5$ nm de espessura, e que filmes de óxido de ~ 5 nm continuam a desempenhar significativo papel tecnológico.

a oxidação tenha sido aceita por alguns pesquisadores [108], mais recentemente encontrando suporte em simulações baseadas em dinâmica molecular de primeiros princípios [109], esse fenômeno não foi confirmado por observação experimental direta. Apesar do relativo sucesso de modelos supondo a mobilidade de Si em descrever a cinética de oxidação, um modelo desenvolvido dentro de nossa equipe de pesquisa [110] forneceu excelente concordância com resultados experimentais — inclusive nos estágios iniciais de crescimento — tendo como uma das poucas suposições básicas a imobilidade de átomos de Si durante o processo de oxidação.

Esses e outros trabalhos demonstram interesse renovado e crescente na modelagem dos estágios iniciais do crescimento térmico em O_2 de filmes de óxido de silício. Apesar da discussão a respeito da natureza da espécie oxidante que difunde no óxido em crescimento (se oxigênio molecular (O_2) [43,97,99,100,111,112] ou atômico (O) [113,114]), a compreensão profunda dos estágios iniciais do crescimento de óxido de silício requer esclarecimentos a respeito da mobilidade de Si. A única metodologia capaz de fornecer evidência experimental direta dessa mobilidade é a substituição isotópica de Si.

Apesar do apelo científico e da relevância tecnológica, a traçagem isotópica do silício durante o crescimento térmico de filmes finos dielétricos é rara [28]. Isso se deve principalmente ao esforço necessário para a preparação de filmes epitaxiais de Si isotopicamente enriquecidos. De nosso conhecimento, há apenas um experimento prévio [115] que aplica substituição isotópica de Si ao estudo da mobilidade durante a oxidação, com resolução em profundidade de aproximadamente 50 nm, realizado com óxidos grossos (espessura maior que 300 nm) crescidos em vapor d'água. Esse trabalho indicou imobilidade do Si. Mais tarde, observação indireta utilizando substituição isotópica de oxigênio levou à mesma conclusão [116]. Aqui, realizamos uma investigação experimental da situação de interesse prático utilizando substituição isotópica de silício em associação com NRA ressonante, a fim de produzir evidência direta e de alta resolução sobre o comportamento do Si

durante o crescimento térmico de óxido de silício em O₂ seco.

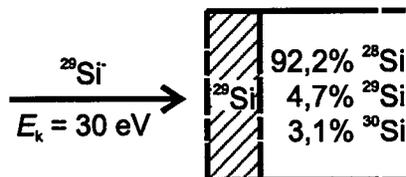
3.2 Procedimento Experimental

Realizamos a substituição isotópica de silício depositando uma camada epitaxial enriquecida em ²⁹Si no plano (111) de lâminas de silício monocristalino. Fabrica-se a maior parte dos dispositivos microeletrônicos baseados em Si sobre o plano (100) do monocristal, mas não há evidência de que os fenômenos de transporte atômico durante a oxidação dependam da orientação do cristal. Portanto, supomos que os resultados aqui obtidos para a oxidação de Si(111) se apliquem igualmente ao caso do Si(100).

Camadas epitaxiais de silício têm sido obtidas a partir do recozimento térmico de filmes amorfos depositados com feixes de íons no intervalo de energia cinética de 10 a 100 eV [117–122]. Para depositar a camada enriquecida em ²⁹Si, utilizamos um feixe de íons ²⁹Si⁻ com energia cinética de 30 eV produzido no implantador de íons de alta resolução em massa da Ruhr-Universität Bochum [25, 74, 123], descrito na Seção 2.1.3. Antes de introduzir os substratos na câmara de deposição, removemos a fina camada de óxido que naturalmente cobre as lâminas de silício expostas ao ambiente por imersão de 60 s em solução de ácido fluorídrico (HF) diluída a 4%, seguida de enxágüe de 60 s em água deionizada e secagem em fluxo de nitrogênio. A fim de remover contaminantes adicionais, aquecemos as amostras em UHV a 450°C por 10 min. Nas condições de deposição utilizadas a seguir — corrente iônica de 200 nA, área de 200 mm² exposta ao feixe e tempo de deposição de 14 h —, um filme de cerca de 6 nm de espessura seria esperado. Após a deposição, realizamos recozimento *in situ* a 600°C por 30 min para promover cristalização epitaxial da camada depositada sobre o substrato de Si(111). Crescemos então um filme de óxido de silício de aproximadamente 19 nm de espessura em 50 mbar de O₂ enriquecido a 97% no isótopo ¹⁸O (cuja abundância natural é

Traçagem isotópica de Si na oxidação térmica em O₂ seco

Etapa 1: deposição de ²⁹Si sobre Si(111)



Etapa 2: determinação do perfil de ²⁹Si

Etapa 3: cristalização epitaxial (UHV, 600°C, 30 min)

Etapa 4: determinação do perfil de ²⁹Si

Etapa 5: oxidação térmica em O₂ seco (50 mbar, 1000°C, 60 min)

Etapa 6: determinação do perfil de ²⁹Si

Etapa 7: julgamento do perfil de ²⁹Si frente aos casos-limite:

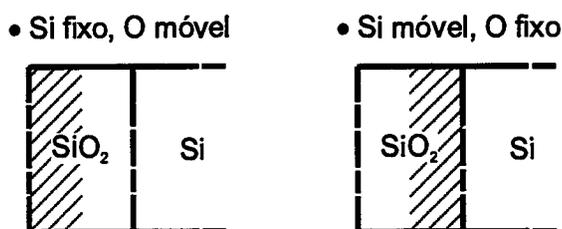


Figura 3.1: Esquema de aplicação da substituição isotópica por ²⁹Si no crescimento térmico de filmes de SiO₂ sobre Si.

de apenas 0,2%), a 1000°C, por 60 min, num forno convencional. Determinamos os perfis de concentração de ²⁹Si antes e depois da oxidação térmica e de ¹⁸O após a oxidação por NRA ressonante utilizando as ressonâncias respectivamente a 417 e 151 keV nas reações ²⁹Si(p,γ)³⁰P e ¹⁸O(p,α)¹⁵N, de acordo com a Seção 2.2.2.

3.3 Apresentação e Discussão de Resultados

Apresentamos os princípios da traçagem isotópica aplicada à situação de interesse na Fig. 3.1. Os perfis de ²⁹Si após a oxidação representam apenas os casos-limite: Si imóvel e O móvel ou Si móvel e O imóvel. O caso em que as duas espécies são móveis produziria perfis de ²⁹Si intermediários.

A Fig. 3.2 apresenta uma curva de excitação (número de fótons gama N_γ

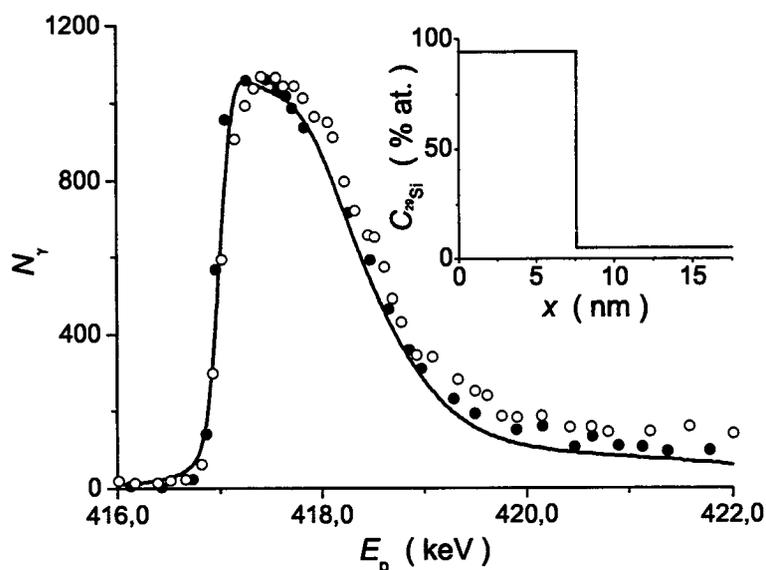


Figura 3.2: Curvas de excitação da reação nuclear $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$ junto à ressonância em $E_R = 417$ keV para as amostras antes (símbolos cheios) e após (símbolos vazados) recozimento térmico. A linha contínua é resultado de simulação com o programa SPACES supondo o perfil de ^{29}Si apresentado no detalhe.

detectados em função da energia nominal dos prótons incidentes E_p) da reação nuclear $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$ em torno de $E_R = 417$ keV para uma amostra como depositada, bem como o correspondente perfil de ^{29}Si obtido com o programa SPACES. O perfil indica a deposição de um filme homogêneo de 7,6 nm de espessura sobre o substrato Si(111), com interface abrupta, enriquecido a aproximadamente 92% no nuclídeo ^{29}Si . Acreditamos que a diferença entre essa espessura e os 6 nm estimados a partir da fluência iônica na deposição deva-se principalmente a flutuações de corrente iônica observadas durante a deposição. O fato de o enriquecimento encontrado ser menor que 100% é possivelmente resultado de mistura promovida pelo feixe de íons utilizado na deposição, já que sua energia nominal de 30 eV é superior à energia de deslocamento dos átomos no silício — cerca de 15 eV [23]. Além disso, parte desses desvios pode ser atribuída a erro nos parâmetros utilizados nas simulações com o programa SPACES. A concentração menor e constante de ^{29}Si além de 7,6 nm deve-se a ^{29}Si existente no substrato cristalino com a abundância natural de 4,67%. A curva de excitação obtida depois do recozimento para cristalização epitaxial é muito similar à original, como mostra a

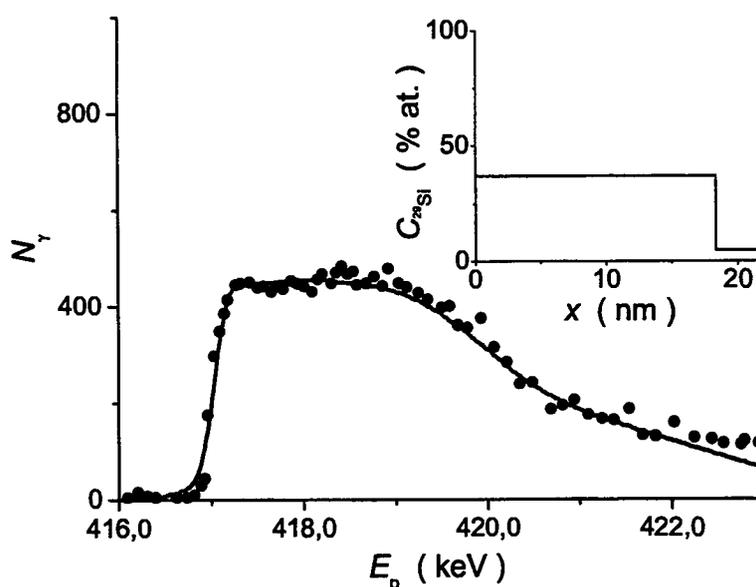


Figura 3.4: Curva de excitação da reação nuclear $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$ junto à ressonância em $E_R = 417$ keV para a amostra oxidada. A linha contínua é resultado de simulação com o programa SPACES supondo o perfil de ^{29}Si apresentado no detalhe.

amostra oxidada. Na Fig. 3.5 comparamos as curvas de excitação indicativas de ^{29}Si na amostra antes e depois de oxidada. A linha vertical indica a energia E_p correspondente à meia altura da borda das curvas de excitação. Essa é a indicação mais direta disponível da posição dos átomos de ^{29}Si mais externos em cada amostra. De acordo com a figura, a amostra oxidada é rica em ^{29}Si a partir de sua superfície mais externa, exatamente como antes da oxidação. As áreas sob as curvas de excitação nas regiões correspondentes à camada enriquecida em ^{29}Si são iguais dentro de $\pm 5\%$. Os diferentes valores de máximo e as diferentes larguras resultam das diferentes concentrações (número de átomos por unidade de volume) de ^{29}Si no Si e no SiO_2 e das diferentes espessuras ao longo das quais o ^{29}Si se distribui nas duas amostras, bem como da diferença na perda de energia de prótons de ~ 417 keV em Si ($295 \text{ keV mg}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) e em SiO_2 ($340 \text{ keV mg}^{-1} \text{ cm}^{-2}$). Considerados esses aspectos, as curvas de excitação coincidem, indicando que a camada enriquecida em ^{29}Si permaneceu homogênea a partir da superfície da amostra e com interface abrupta. De acordo com o esquema apresentado na Fig.

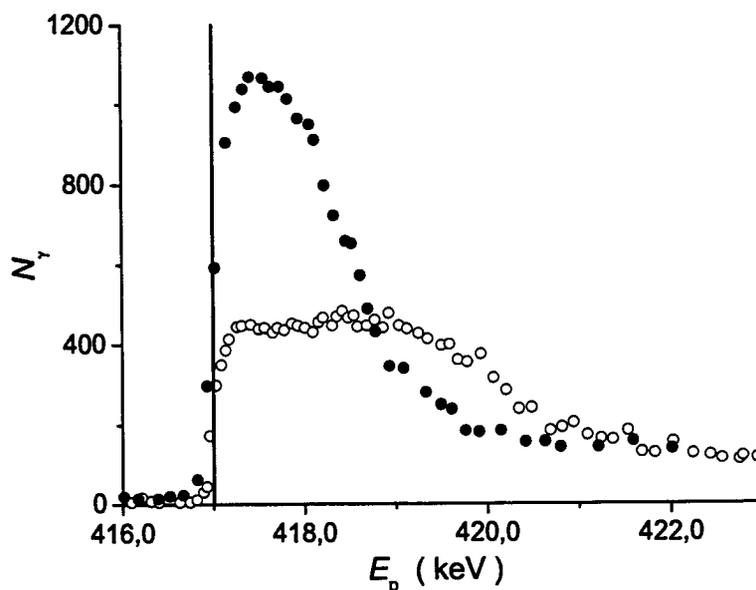


Figura 3.5: Comparação entre curvas de excitação da reação nuclear $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$ junto à ressonância em $E_R = 417$ keV para as amostras imediatamente antes (símbolos cheios) e após (símbolos vazados) oxidação. A linha vertical indica a meia altura da borda das curvas de excitação, correspondente à superfície das amostras.

3.1, isso significa que Si é imóvel durante a oxidação, no sentido de não difundir através do óxido em crescimento para reagir com O_2 na interface gás/óxido.

O resultado que obtivemos não exclui a possibilidade de transporte de Si de curto alcance do substrato para a interface óxido/Si, nos moldes do modelo da camada reativa [97, 98]. De acordo com o modelo, átomos de Si do substrato difundem (ou são injetados) através de distâncias muito curtas, tipicamente 1 a 2 nm. No experimento que realizamos, a camada de ^{29}Si é convertida em $^{29}\text{SiO}_2$, e majoritariamente $^{28}\text{SiO}_2$ cresce a partir de então. Difusão (injeção) de Si nos moldes do modelo da camada reativa causaria mistura de ^{28}Si e ^{29}Si dentro de 1 a 2 nm junto à interface $^{29}\text{SiO}_2/^{28}\text{SiO}_2$. A observação dessa mistura 19 nm abaixo da superfície do óxido está além da capacidade dos métodos experimentais disponíveis, já que NRA ressonante tem sua resolução degradada com a profundidade devido à dispersão em energia dos íons que penetram na matéria (Seção 2.2.2). Depois de os prótons de ~ 417 keV atravessarem 19 nm de óxido de silício, a sensibilidade em profundidade passa de 0,7 nm junto à superfície da amostra para

aproximadamente 1,5 nm. Cabe observar ainda que, como mencionado acima, o silício natural contém aproximadamente 4,7% de ^{29}Si , dificultando ainda mais a observação de mistura na interface SiO_2/Si .

3.4 Conclusões Parciais

Podemos afirmar que, dentro da sensibilidade em profundidade do experimento de substituição isotópica, os resultados confirmam a imobilidade de Si durante o crescimento térmico de filmes de óxido de silício sobre Si(111) em O_2 seco, no sentido de não haver difusão de Si através do filme de óxido em crescimento para reagir com O_2 na interface gás/óxido. Portanto, a suposição de O_2 ser a única espécie móvel nesse processo é justificada. Contudo, a possibilidade de difusão de curto alcance de átomos de Si do substrato através de uma camada reativa parcialmente oxidada [97] para reagir com O_2 na interface óxido/camada reativa ou de injeção de átomos intersticiais de Si do substrato para o óxido nos estágios iniciais do crescimento [109] não pode ser eliminada. Novos experimentos são necessários para esclarecer esse último aspecto, e estamos trabalhando nesse sentido [124] com a construção, em Porto Alegre, de um sistema para deposição a partir de feixe de íons semelhante ao utilizado na Ruhr-Universität Bochum.

Capítulo 4

Oxinitretos de Silício

4.1 Introdução

As propriedades da interface SiO_2/Si e numerosos avanços no projeto e na fabricação de MOSFETs possibilitaram a miniaturização desses dispositivos até os níveis atuais, em que fonte e dreno encontram-se separados por um canal de menos de 130 nm de comprimento. Projeta-se [9] que miniaturização adicional, no ritmo ditado pela Lei de Moore, esteja limitada a um intervalo de dois a quatro anos. Depois disso, a substituição do óxido de silício utilizado como dielétrico de porta será mandatória [8, 13, 125]. A seguir, descrevemos brevemente as bases físicas dessa necessidade e apresentamos uma classe de materiais alternativos ao SiO_2 abordada nesta tese: os oxinitretos de silício, já em uso na fabricação de dispositivos avançados.

A redução na espessura dos filmes de óxido de silício utilizados como dielétrico de porta altera suas características físicas a ponto de esse material não mais apresentar um desempenho aceitável [13]. Os principais fatores que limitam uma continuada aplicação do óxido de silício são [8]:

elevada corrente de fuga: devido a tunelamento quântico direto [13, 126] de portadores de carga através do óxido de porta. Esse fator tem como con-

seqüência um aumento significativo da potência dissipada em MOSFETs, aumentando seu consumo de energia e sua temperatura de operação;

confiabilidade: em parte devido à elevada corrente de fuga, diminui a vida útil dos dispositivos no que diz respeito à ruptura do dielétrico de porta [127];

difusão de boro: esse dopante, encontrado em concentrações muito elevadas em portas de silício policristalino do tipo p^+ , não encontra nos filmes ultrafinos de óxido de silício uma barreira satisfatória à difusão. Atingindo a região do canal, modifica as características elétricas dos dispositivos;

homogeneidade em espessura: o rendimento dos processos na indústria cai devido à dificuldade de produzir filmes homogêneos de ~ 2 nm de espessura sobre lâminas de até 300 mm de diâmetro. Mesmo pequenas inhomogeneidades podem comprometer a confiabilidade desses filmes submetidos a campos elétricos da ordem de 10 MV cm^{-1} .

Trabalhos recentes indicam que filmes de óxido de silício com 1,4 nm de espessura permitem a operação satisfatória de MOSFETs [128–131]. Em filmes com espessura menor que 0,7 nm, as interfaces com a porta e com o substrato se sobrepõem, determinando um “curto-circuito” através do dielétrico e tornando-o inútil como isolante [132].

Os fatores limitantes à miniaturização com óxido de silício vêm sendo enfrentados com uma classe de materiais alternativos que tem a importante característica de guardar grande similaridade com o SiO_2 . Trata-se da classe dos oxinitretos de silício — óxido de silício dopado com uma quantidade variável de nitrogênio [133, 134].

Originalmente, produziram-se filmes finos de oxinitretos de silício sobre silício por recozimento térmico de silício em óxido nítrico, N_2O . Num primeiro momento, não se detectou a incorporação de nitrogênio aos filmes, acreditando-se que o produto era puramente SiO_2 . O diagrama de fases do sistema Si-N-O, apresentado

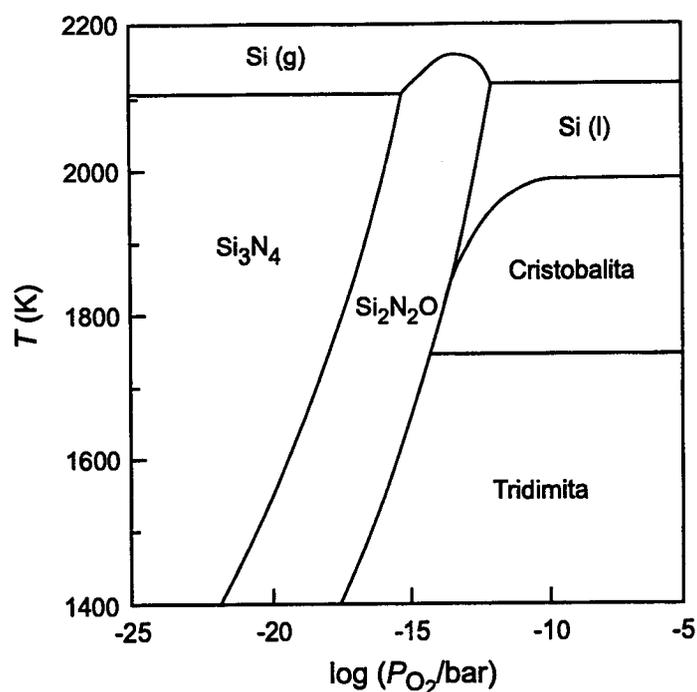


Figura 4.1: Diagrama de fases do sistema Si-N-O. (Adaptado de [133].)

na Fig. 4.1, indica que há apenas uma forma termodinamicamente estável de oxinitreto de silício, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Sob condições de equilíbrio, as fases óxido (SiO_2) e nitreto (Si_3N_4) nunca coexistem. De acordo com o diagrama, nitrogênio não deveria ser incorporado ao óxido de silício sob praticamente qualquer pressão parcial de O_2 . Duas propostas existem para explicar as observações experimentais de incorporação de nitrogênio ao óxido de silício [133]: aprisionamento cinético numa zona de reação junto à interface $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$ ou existência de contribuições de energia livre ainda não compreendidas — por exemplo, nitrogênio poderia diminuir a tensão na interface SiO_2/Si .

Filmes de oxinitretos de silício com até 5% at. de nitrogênio têm sido obtidos a partir do processamento térmico do silício em atmosfera de N_2O ou de NO , dando origem a dielétricos de porta com desempenho significativamente superior ao do óxido de silício puro [133, 135]. A incorporação de nitrogênio ao óxido de silício reduz a taxa de geração de defeitos na interface dielétrico/Si, aumentando a confiabilidade dos dispositivos [136–140]. Os oxinitretos de silício também preservam o desempenho dos dispositivos inibindo a penetração de boro a partir de

portas de poli-Si fortemente dopadas [141–143]. Além disso, a constante dielétrica do SiO_xN_y aumenta linearmente desde $k_{\text{SiO}_2} = 3,8$ até $k_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 7,5$ com o aumento da concentração de nitrogênio frente ao oxigênio [133]. Contudo, o nitrogênio introduz cargas fixas no dielétrico [135], diminui (em comparação com o óxido de silício puro) a barreira de potencial na interface com o silício e, quando incorporado através de processamento térmico, tende a segregar na interface oxinitreto/Si, onde pode degradar a mobilidade dos portadores de carga [144]. De fato, as propriedades de serviço dos filmes de oxinitreto de silício dependem da quantidade e da distribuição de nitrogênio [135]. Levando em conta o conjunto dos efeitos da incorporação de nitrogênio ao SiO_2 , chegou-se a uma distribuição “ideal” [145]: elevada concentração (5 a 20 % at.) junto à interface poli-Si/ SiO_xN_y e menor concentração (1 a 5 % at.) junto à interface SiO_xN_y /c-Si.

Do ponto de vista tecnológico, é o desejo de ajustar as propriedades de filmes de oxinitreto de silício que nos leva ao estudo dos métodos de nitretação hipertérmicos utilizados nesta tese. Métodos térmicos, baseados no tratamento de silício ou de filmes de SiO_2 em amônia (NH_3), óxido nitroso (N_2O) ou óxido nítrico (NO) já foram intensivamente estudados, a ponto de os mecanismos que atuam nesses processos serem relativamente bem compreendidos [15,133,146]. A nitretação hipertérmica de filmes ultrafinos de SiO_2 é uma abordagem de baixa temperatura para a formação de filmes tipo SiO_xN_y ricos em nitrogênio, já que é livre das limitações termodinâmicas que fixam em torno de 5% at. o máximo de nitrogênio incorporado através do processamento térmico. Tem-se produzido oxinitretos por diversas variantes de CVD [133,134], mas esses métodos não têm sido capazes de criar interfaces com a qualidade necessária para a fabricação de MOSFETs. Em se tratando de CVD, os melhores resultados práticos são obtidos pela deposição de (oxi)nitreto sobre um filme de óxido de silício produzido por oxidação térmica.

A deposição de íons no regime hipertérmico é uma alternativa altamente con-

trolável para a incorporação massiva e rasa de nitrogênio ao SiO₂ [33, 147–157]. Em óxidos de 2 nm de espessura submetidos a implantação iônica por imersão em plasma (PIII) de nitrogênio entre 20 e 500 eV, por exemplo, observou-se redução da densidade de corrente de fuga em até três ordens de grandeza com relação ao óxido não nitretado [154]. Reportaram-se resultados similares para implantação de nitrogênio atômico em SiO₂ a partir de plasma remoto [155] e para implantação direta de nitrogênio seguida de oxidação térmica do silício [156, 157]. Outras publicações indicam formação de filmes de oxinitretos por implantação de nitrogênio através de SiO₂ sacrificial seguida de dissolução química do filme e oxidação térmica do substrato modificado [150, 152], deposição de nitrogênio em silício a cerca de 20 eV seguida de oxidação térmica [153] e nitretação em plasma de filmes de SiO₂ com 4 nm de espessura a energias inferiores a 10 eV [33]. Esses estudos revelam que as implantações de menor energia — tipicamente abaixo de 50 eV — são as mais promissoras, já que provocam mínimas modificações superficiais e dano à interface dielétrico/Si. Em contraste com essas características altamente atrativas, o entendimento e o controle que se tem sobre esses processos deixam a desejar. Isso se deve principalmente a: (i) falta de descrição teórica do transporte de íons na matéria nesse regime de baixa energia e (ii) mudança de composição da amostra durante a nitretação.

Há um modelo desenvolvido por HELLMAN e colaboradores [158–161] para a nitretação hipertérmica do silício e de ligas de silício-germânio a partir de feixes de íons N₂⁺. O modelo explica a espessura de saturação e a estequiometria dos filmes em função da energia dos íons (0,1 a 1,0 keV), da fluência iônica (10¹⁵ a 10¹⁷ cm⁻²) e da temperatura de nitretação (20 a 400°C). Em síntese, consideram-se transferência de energia cinética a partir de colisões atômicas, recombinação elástica de defeitos gerados pelo feixe de íons, difusão de defeitos pontuais móveis, reação ou aprisionamento desses defeitos e dessorção a partir da superfície. Verificaram-se três regimes sucessivos de nitretação: linear, em que o crescimento

depende apenas da taxa de chegada dos íons; não-linear, dependente de difusão do nitretante com ativação térmica; e de saturação, em que a taxa de incorporação de nitrogênio é igual à taxa de remoção por desbaste com o feixe de íons. A razão entre as taxas de reação química e de difusão determina a estequiometria do filme formado e o quão abrupta é a interface com o substrato. Não temos notícia de modelo equivalente para o caso da nitretação de estruturas SiO₂/Si. PUCHNER [162] e colaboradores apresentam simulações tipo Monte Carlo da implantação de N₂⁺ em SiO₂ a energias abaixo de 100 eV. As simulações originais indicaram incorporação menor e mais superficial que a observada experimentalmente. Modificou-se então a simulação com base no mecanismo de nitretação determinado a partir de simulações com métodos de química quântica [163].

Qualquer que seja o processo não-térmico de (oxi)nitretação, uma etapa de recozimento é fundamental para elevar a qualidade dos filmes. Essa necessidade deve-se possivelmente à eliminação de defeitos a partir de transporte atômico termicamente induzido [146]. Com nossos experimentos, buscamos esclarecer os mecanismos de formação desses filmes e descrever esse transporte atômico [164]. Reportamos aqui as quantidades e os perfis de concentração de nitrogênio em Si ou em filmes ultrafinos de SiO₂ nitretados no regime hipertérmico. Submetemos amostras selecionadas a recozimento em vácuo ou em O₂. Mostramos incorporação massiva e rasa de nitrogênio, e a produção de filmes próprios para aplicação em dispositivos a partir do recozimento em O₂.

4.2 Nitretação em Plasma de Alta Densidade

Além de se enquadrar como processamento hipertérmico e assim representar o problema científico que nos propomos a estudar nesta tese, a nitretação em plasma reúne atrativos do ponto de vista tecnológico. Um plasma de baixa pressão e alta densidade gerado por acoplamento indutivo (ICP), ressonância eletro-ciclotrônica

(ECR) ou tipo helicon pode fornecer íons de baixíssima energia cinética (~ 10 eV) e a uma taxa elevada ($\sim 5 \text{ mA cm}^{-2}$) sobre grandes áreas, como lâminas de silício de 300 mm de diâmetro. Elevadas concentrações de nitrogênio podem ser alcançadas em curtos períodos de tempo, tornando esse processo adequado para produção em escala. Apresentamos aqui características composicionais e elétricas de filmes ultrafinos de óxido de silício termicamente crescidos sobre silício e nitretados em plasma de nitrogênio de alta densidade.

4.2.1 Procedimento Experimental

Crescemos filmes de óxido de silício por oxidação num módulo RTP (Seção 2.1.2) a 1000°C de lâminas de silício p/p⁺ epitaxiais até espessuras iniciais de 1,1, 1,3 e 1,7 nm. Imediatamente após a oxidação, expusemos as lâminas por 30 s, em potencial de flutuação, a um plasma produzido por uma fonte tipo helicon (Seção 2.1.3) operando a 2000 W e alimentada com $^{15}\text{N}_2$ até a pressão de 1 mbar. Com isso, extraíram-se íons nitrogênio do potencial de plasma, cerca de 10 V, depositando-os no filme de óxido. A utilização do isótopo de massa 15 u do nitrogênio, cuja abundância natural é de apenas 0,37%, deve-se à possibilidade de caracterização com NRA ressonante (Seção 2.2.2). Utilizamos potenciais de autopolarização correspondentes a potências de até 150 W para aumentar a energia de nitretação, cada 50 W de potência correspondendo a 50–100 V de polarização na densidade iônica de 10^{11} cm^{-3} no plasma. Amostras selecionadas sofreram recozimento em O_2 após a nitretação, segundo uma receita de RTP a 1000°C que cresceria 1,2 nm de SiO_2 sobre silício puro. Menos óxido forma-se durante esse tratamento devido à camada já existente, especialmente devido à presença do nitrogênio [157, 165, 166]. Alternativamente, realizamos traçagem isotópica após recozimento em 50 mbar de $^{18}\text{O}_2$, a 800°C , por 45 s. Para caracterização elétrica, depositamos por CVD uma camada de silício policristalino com 200 nm de espessura sobre os filmes dielétricos e fabricamos MOS-Cs utilizando técnicas

Tabela 4.1: Parâmetros de preparação e características resultantes de filmes de oxinitreto de silício obtidos por nitretação de SiO₂ em plasma de alta densidade.

$(Q_{^{16}\text{O}})_0$ (10 ¹⁵ cm ⁻²)	$(X_{\text{SiO}_2})_0$ (nm)	P_a (W)	$Q_{^{16}\text{O}}$ (10 ¹⁵ cm ⁻²)	$Q_{^{15}\text{N}}$ (10 ¹⁵ cm ⁻²)	X_T (nm)	X_{eq} (nm)
Amostras nitretadas						
5,0	1,1	0	5,8	4,7	2,2	1,8
5,9	1,3	0	5,9	4,6	2,2	1,8
5,9	1,3	50	7,0	7,2	2,9	2,3
7,7	1,7	0	7,0	3,8	2,3	2,0
7,7	1,7	150	7,0	10,1	3,5	2,6
Amostras nitretadas e recozidas em O ₂						
5,0	1,1	0	5,6	4,3	2,1	1,7
5,0	1,1	50	6,5	6,5	2,7	2,1
5,0	1,1	150	5,1	9,6	3,0	2,1
5,9	1,3	50	6,5	6,3	2,6	2,1
7,7	1,7	0	7,5	5,3	2,7	2,2
7,7	1,7	150	7,5	9,5	3,5	2,6

usuais [3]. Realizamos essas etapas de preparação em associação com a equipe do Dr. Martin Green na Agere Systems.

Determinamos as espessuras dos filmes de óxido de silício utilizados como substrato para a nitretação tanto por elipsometria quanto a partir da quantidade de ¹⁶O observada por NRA (Seção 2.2.2), fazendo uso da relação 2.9. Também por NRA, determinamos a quantidade de ¹⁵N incorporada aos filmes com a nitretação, a quantidade de ¹⁶O após esse processamento e após o recozimento em O₂ e, quando aplicável, a quantidade de ¹⁸O após o recozimento em ¹⁸O₂. Determinamos os perfis de concentração de ¹⁵N e de ¹⁸O por NRA ressonante (Seção 2.2.2).

4.2.2 Apresentação e Discussão de Resultados

A Tab. 4.1 apresenta os parâmetros de preparação e alguns resultados de caracterização das amostras como nitretadas e após recozimento em O₂. $(Q_{^{16}\text{O}})_0$ é a quantidade de ¹⁶O no filme de SiO₂ utilizado como substrato; $(X_{\text{SiO}_2})_0$ é a espessura desse filme calculada com a relação 2.9; P_a é a potência de auto-polarização

utilizada durante a nitretação; Q_{16O} e Q_{15N} são as quantidades de ^{16}O e de ^{15}N nos filmes dielétricos após a nitretação (e o recozimento em O_2 , quando realizado); X_T é a espessura física estimada; e X_{eq} é a espessura dielétrica equivalente em SiO_2 desses filmes, definida a seguir. Sob a relação 2.9, as espessuras fornecidas por elipsometria e NRA para os filmes de óxido utilizados como substrato concordaram dentro de $\pm 10\%$. Optamos por reportar as últimas devido à incerteza no índice de refração utilizado em elipsometria no caso de filmes ultrafinos de SiO_2 [167]. Embora nesses casos a relação 2.9 não se aplique exatamente (devido a uma camada interfacial em que o SiO_2 encontra-se comprimido [168]), o erro envolvido é menor. Supondo cada filme de oxinitreto como composto por camadas distintas de SiO_2 e de Si_3N_4 , cada uma com espessura dada por Q_{16O} e Q_{15N} através das relações 2.9 e 2.10, estimamos sua espessura física X_T :

$$X_T = X_{SiO_2} + X_{Si_3N_4} = 0,226 Q_{16O} + 0,188 Q_{15N}. \quad (4.1)$$

Calculamos a espessura dielétrica equivalente em óxido de silício X_{eq} com base nas diferentes constantes dielétricas k do SiO_2 ($k = 3,8$) e do Si_3N_4 ($k = 7,5$):

$$X_{eq} = X_{SiO_2} + \frac{3,8}{7,5} X_{Si_3N_4}. \quad (4.2)$$

A espessura dielétrica equivalente em óxido de silício corresponde à espessura de SiO_2 necessária para produzir, num capacitor de placas paralelas, a mesma capacitância produzida pelo filme dielétrico em questão [14, 135, 169]. Esse conceito é útil para situar filmes finos de dielétricos alternativos na escala de miniaturização convencionalmente apresentada em termos da espessura de SiO_2 (Fig. 1.2). Consideramos os filmes de oxinitreto de silício como formados por camadas distintas de óxido e de nitreto de silício para estimar sua espessura porque não conhecemos sua densidade; caso contrário, poderíamos chegar a relações equivalentes a 2.9 e 2.10 para cada amostra. Analisamos o erro cometido com essa aproximação

tomando por base o $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, único oxinitreto de silício termodinamicamente estável, com ocorrência natural na forma do mineral sinoíta, que apresenta densidade de $2,82 \text{ g cm}^{-3}$ na forma cristalina [170]. A julgar por esse dado, cometemos um erro de aproximadamente +2% nas estimativas de espessura. Considerando ainda que a densidade de filmes finos amorfos é menor que a dos correspondentes materiais cristalinos (cerca de 10% nos casos de SiO_2 e Si_3N_4), é muito provável que o erro efetivamente cometido seja negativo, da ordem de 10% (i.e. os filmes devem apresentar espessura 10% superior à estimada). Em resumo, a Tab. 4.1 revela: (i) massiva incorporação de nitrogênio aos filmes de óxido, resultando em 0,35 a 0,65 N/(N+O) e até dez vezes a quantidade tipicamente incorporada na nitretação térmica do SiO_2 , $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ N}$; (ii) moderada incorporação de oxigênio durante a nitretação, para $(X_{\text{SiO}_2})_0 \leq 1,3 \text{ nm}$, provavelmente devido a oxigênio residual no plasma; (iii) pequenas variações nas quantidades de oxigênio entre os filmes como nitretados e após o recozimento em O_2 ; (iv) pequenas perdas de nitrogênio durante o recozimento.

As Figs. 4.2 e 4.3 mostram curvas de excitação e os correspondentes perfis de concentração de ^{15}N em filmes de óxido de silício de 1,1 nm de espessura nitretados no plasma em potencial de flutuação ou sob $P_a = 50 \text{ W}$, antes e depois do recozimento. O filme nitretado em potencial de flutuação apresenta originalmente máxima concentração de ^{15}N em $x \approx 1,0 \text{ nm}$, frente a $x \approx 1,6 \text{ nm}$ do filme nitretado sob $P_a = 50 \text{ W}$. Esse resultado é compatível com uma maior energia cinética média dos íons nitretantes no processo conduzido com auto-polarização. Nos dois casos a distribuição de nitrogênio apresenta caudas em direção à superfície e à interface $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$, sendo que a distribuição obtida sob $P_a = 50 \text{ W}$ é significativamente mais larga, aparentemente estendendo-se além de $x = 4 \text{ nm}$. Esse resultado indica que a auto-polarização também aumenta a dispersão em energia dos íons atingindo o alvo. O recozimento altera o perfil de ^{15}N , aumentando sua largura e deslocando o máximo de concentração em

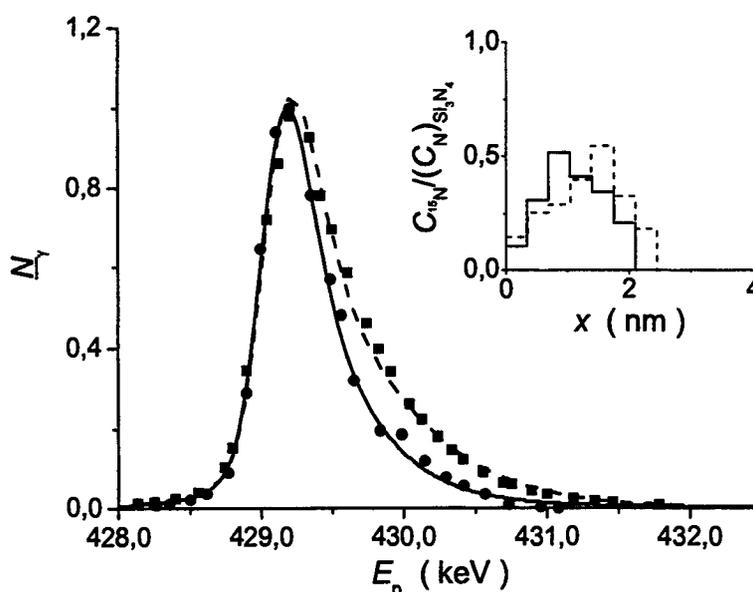


Figura 4.2: Curvas de excitação normalizadas da reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ junto à ressonância em $E_R = 429$ keV para filmes de SiO_2 de 1,1 nm de espessura nitretados em potencial de flutuação, antes (círculos, linha sólida) e depois (quadrados, linha tracejada) de recozimento térmico em O_2 . As linhas são resultado de simulações com o programa SPACES supondo os perfis de ^{15}N apresentados no detalhe.

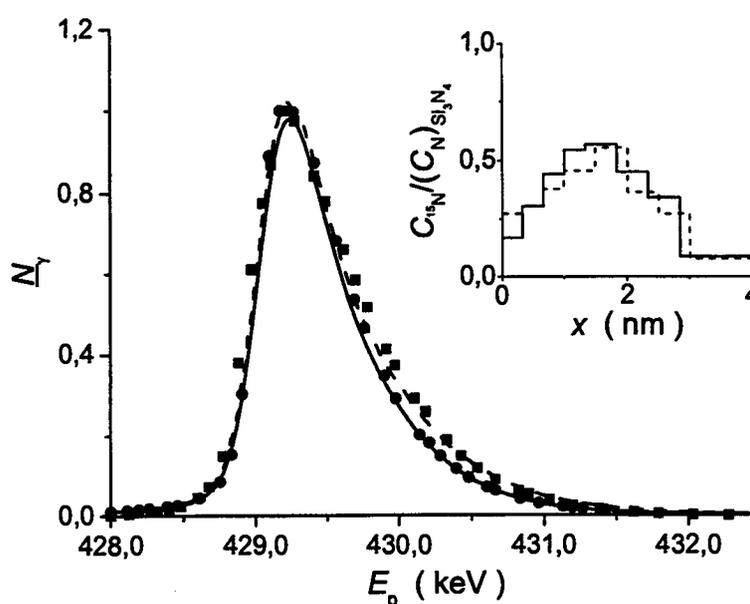


Figura 4.3: Curvas de excitação normalizadas da reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ junto à ressonância em $E_R = 429$ keV para filmes de SiO_2 de 1,1 nm de espessura nitretados em plasma sob auto-polarização correspondente a 50 W, antes (círculos, linha sólida) e depois (quadrados, linha tracejada) de recozimento térmico em O_2 . As linhas são resultado de simulações com o programa SPACES supondo os perfis de ^{15}N apresentados no detalhe.

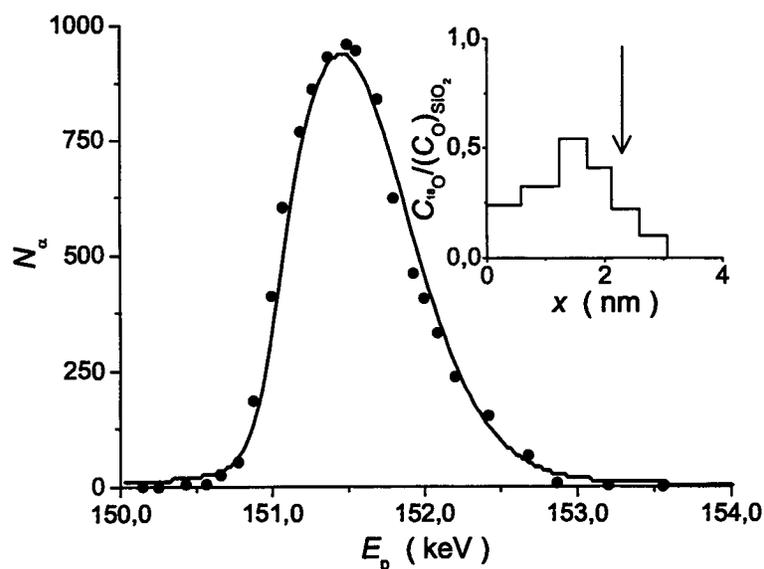


Figura 4.4: Curva de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ junto à ressonância em $E_R = 151$ keV para o filme de SiO_2 de 1,1 nm de espessura nitretado em potencial de flutuação e submetido a recozimento térmico em $^{18}\text{O}_2$. A linha é resultado de simulação com o programa SPACES supondo o perfil de ^{18}O apresentado no detalhe. A seta indica a posição da interface $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$ imediatamente após a nitretação, de acordo com a Fig. 4.2.

direção à interface $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$. A máxima concentração de nitrogênio depois do recozimento é similar para as duas amostras, aproximadamente 50% relativo à concentração de nitrogênio no Si_3N_4 .

Nas amostras submetidas a RTP em $^{18}\text{O}_2$, determinamos o perfil de concentração de ^{18}O . As Figs. 4.4 e 4.5 apresentam curvas de excitação e os correspondentes perfis de ^{18}O em amostras equivalentes às discutidas acima. O recozimento em $^{18}\text{O}_2$ após a nitretação leva principalmente à troca [171, 172] de ^{16}O por ^{18}O ao longo dos filmes, com máximo de concentração de aproximadamente 50% com relação à concentração de oxigênio no SiO_2 espacialmente localizado junto à interface $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$. Portanto, essa interface passa a apresentar, além de silício, essencialmente nitrogênio depositado e oxigênio introduzido durante o recozimento. Como regra geral, o alcance das distribuições de ^{15}N e de ^{18}O nas amostras confirma as estimativas de espessura física X_T listadas na Tab. 4.1.

A Fig. 4.6 apresenta características $I-V$ (ou $J-V_G$), i.e. densidade de corrente

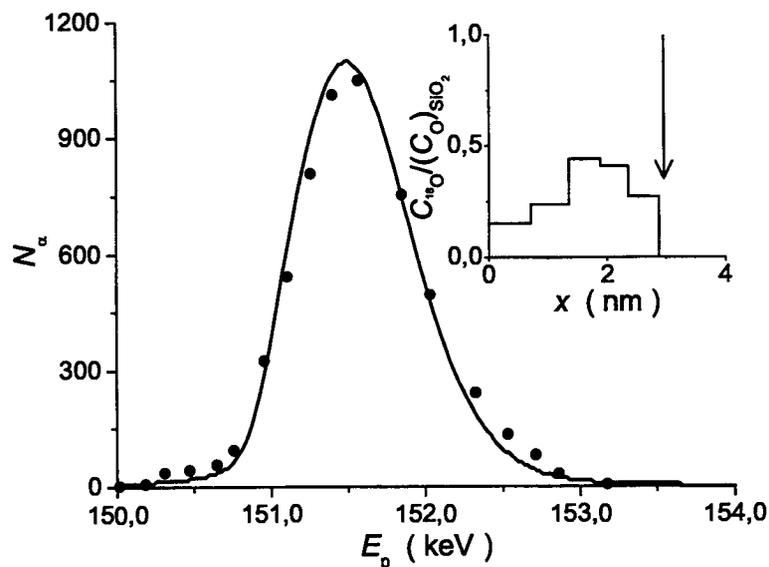


Figura 4.5: Curva de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ junto à ressonância em $E_R = 151$ keV para o filme de SiO_2 de 1,1 nm de espessura nitretado em plasma sob auto-polarização correspondente a 50 W e submetido a recozimento térmico em $^{18}\text{O}_2$. A linha é resultado de simulação com o programa SPACES supondo o perfil de ^{18}O apresentado no detalhe. A seta indica a posição da interface $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$ imediatamente após a nitretação, de acordo com a Fig. 4.3.

de fuga *versus* ddp entre os terminais,¹ para MOS-Cs tendo como dielétrico óxidos de 1,1 nm nitretados sob $P_a = 0$ (potencial de flutuação), 50 ou 150 W, como nitretados e após recozimento em O_2 . Em todos os casos, o recozimento provoca redução na corrente de fuga. Uma vez que há apenas modesto (se qualquer) crescimento do filme dielétrico durante essa etapa, a maior parte dessa melhoria deve-se a recozimento de defeitos e reconstrução da interface $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$. O aumento de P_a leva a melhores características I - V porque produz camadas mais espessas de oxinitreto. A Tab. 4.2 adiciona dados de capacitância para MOS-Cs fabricados com os dielétricos recozidos. Nessa tabela, C é capacitância, J é densidade de corrente de fuga e V_G é a ddp entre os terminais do capacitor testado. A partir dessas capacitâncias e da espessura dielétrica equivalente em SiO_2 ($X_{\text{SiO}_2})_{\text{eq}}$ indicada na Tab. 4.1, calculamos uma constante dielétrica $k = 5,0$ para ambos os filmes. Esse dado concorda com a constante dielétrica esperada a partir da

¹ $V_G < 0$ indica, na Fig. 1.1, G polarizado negativamente com relação a B.

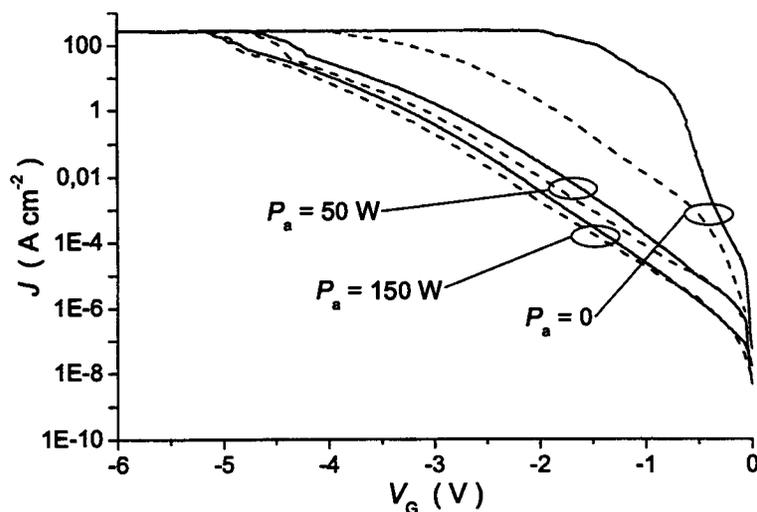


Figura 4.6: Características I - V de filmes de SiO_2 de 1,1 nm de espessura nitretados em plasma sob a auto-polarização indicada, antes (linhas sólidas) e depois (linhas tracejadas) de recozimento térmico em O_2 .

Tabela 4.2: Propriedades elétricas de MOS-Cs de área $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ construídos com filmes de SiO_2 sobre Si nitretados sob $P_a = 50 \text{ W}$ e recozidos em O_2 .

$(X_{\text{SiO}_2})_0$ (nm)	$C(V_G = -1 \text{ V})$ (pF)	$J(V_G = -1 \text{ V})$ (A cm^{-2})
1,1	838	$1,1 \times 10^{-4}$
1,3	850	$7,3 \times 10^{-5}$

razão entre Q_{15N} e Q_{16O} na Tab. 4.1 e a observação de que a constante dielétrica dos oxinitretos aumenta linearmente com a substituição de O por N [133]. No que diz respeito à supressão da corrente de fuga, nossos oxinitretos apresentam uma ordem de grandeza de redução se comparados a filmes de SiO_2 de espessura comparável [140]. A otimização dos perfis de nitrogênio e das condições de recozimento pode resultar em redução ainda maior no futuro.

4.2.3 Conclusões Parciais

Produzimos filmes finos de oxinitretos de silício com espessura dielétrica equivalente em SiO_2 de 1,7 a 2,6 nm por nitretação de filmes de SiO_2 em plasma seguida de recozimento em O_2 . O nitrogênio nessas estruturas apresentou perfil de concentração assimétrico, com um máximo de cerca de 65% com relação à concentração de N no Si_3N_4 . Características $I-V$ e $C-V$ revelaram significativa melhoria no comportamento dielétrico em comparação a filmes de SiO_2 de espessura similar. Em experimentos de traçagem isotópica durante o recozimento, detectamos principalmente troca de oxigênio originalmente presente nas amostras (^{16}O) por oxigênio proveniente da fase gasosa (^{18}O). O último distribuiu-se por toda a espessura dos filmes, com máximo de até 50% com relação à concentração de O no SiO_2 perto da interface SiO_xN_y/Si . Após o recozimento, essa interface passou a se constituir majoritariamente, além de silício, de nitrogênio introduzido a partir do plasma e de oxigênio incorporado no recozimento, mostrando que o recozimento promove transporte atômico e reações químicas no filme dielétrico. Isso origina uma interface de alta qualidade, levando a características $I-V$ adequadas para aplicações em microeletrônica.

Tabela 4.3: Características da implantação de íons N^+ de baixa energia em SiO_2 calculadas com o programa T-DYN.

E (eV)	R_p (nm)	σ (nm)	S_{Si} (átomo por íon incidente)	S_O (átomo por íon incidente)
200	1,6	0,8	0,01	0,03
500	2,8	1,4	0,03	0,08
1000	4,4	2,2	0,05	0,12

4.3 Implantação Iônica por Imersão em Plasma

A implantação iônica por imersão em plasma (PIII, Seção 2.1.3), embora originalmente desenvolvida para a implantação de íons de energia relativamente elevada (> 50 keV), pode ser conduzida no regime hipertérmico. Assim como a nitretação em plasma, apresenta como atrativo para aplicação tecnológica a capacidade de processar alvos de grande área. Apresentamos aqui estudos de PIII de nitrogênio [173,174] em Si(100) ou em filmes ultrafinos de SiO_2 crescidos termicamente sobre Si(100) com espessura de 3 a 6 nm.

4.3.1 Procedimento Experimental

Nos experimentos realizados, polarizamos as amostras com pulsos de 200, 500 ou 1000 V. De acordo com o alcance e a dispersão em profundidade calculados para íons N^+ em SiO_2 utilizando o programa Monte Carlo T-DYN [175], apresentados na Tab. 4.3, no intervalo de energia correspondente a essa polarização uma quantidade substancial do nitrogênio implantado² permanece dentro dos filmes de óxido, i.e. não alcança o substrato. Nessa tabela, R_p é o alcance projetado na direção perpendicular à superfície do alvo, definido como o valor médio da distribuição em profundidade dos íons implantados, e σ é a dispersão em profundidade

²Em se tratando de nitretação no regime hipertérmico, utilizamos “depositar” e “implantar” praticamente como sinônimos. Até agora preferimos “depositar”, mas, devido à denominação da técnica de PIII, aqui utilizamos “implantar”.

(*range stragglng*), definida como o desvio padrão dessa distribuição:

$$R_p = \sum_{i=1}^N x_i/N, \quad (4.3)$$

$$\sigma = \left(\sum_{i=1}^N x_i^2/N - R_p^2 \right)^{1/2}, \quad (4.4)$$

em que x_i é a profundidade do i -ésimo íon implantado quando chega ao repouso dentro do alvo e N é o número total de íons implantados. S_j é a eficiência de desbaste (*sputtering yield*) para o elemento j , definida como o número médio de átomos desse elemento removido do alvo por íon incidente:

$$S_j = (N_r)_j/\Phi, \quad (4.5)$$

em que $(N_r)_j$ é o número total de átomos do elemento j removidos do alvo por ação dos íons incidentes.

Realizamos as implantações com fluência de 10^{16} ou 10^{17} cm^{-2} íons nitrogênio (i.e. o equivalente a cerca de 10 a 100 monocamadas de nitrogênio), utilizando como substrato Si(100) ou filmes ultrafinos de SiO_2 crescidos termicamente sobre Si(100) com espessura entre 3 e 6 nm. Preparamos essas amostras numa colaboração com as equipes do Dr. Martin Green na Agere Systems e do Dr. John Bernstein na Eaton Corporation. Determinamos as quantidades de nitrogênio e de oxigênio nos filmes por NRA (Seção 2.2.2). Amostras selecionadas passaram por recozimento em módulo de RTP a 925°C por 10 s em alto vácuo. Determinamos os perfis de concentração de nitrogênio, oxigênio e silício nos filmes amorfos com resolução em profundidade de $\sim 0,5$ nm na superfície das amostras por MEIS (Seção 2.2.1) utilizando um feixe de prótons de 97,2 keV e sob geometria de dupla canalização nos substratos Si(100). Utilizamos MEIS numa colaboração com a equipe do Prof. Torgny Gustafsson e do Prof. Eric Garfunkel na Rutgers University.

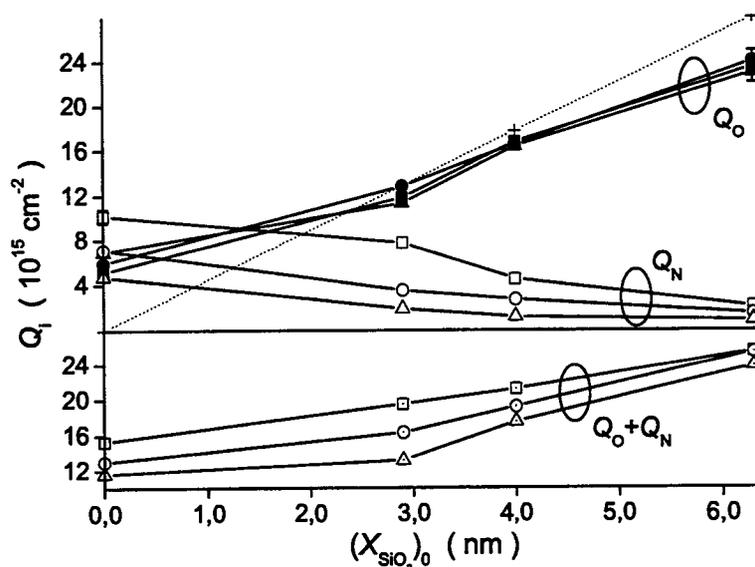


Figura 4.7: Quantidades Q_i de O, N e O + N em função da espessura do filme de óxido utilizado como substrato para PIII $(X_{\text{SiO}_2})_0$ na fluência $\Phi = 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ com as ddps de pulso V_{max} como parâmetro: 1000 V (quadrados), 500 V (círculos) e 200 V (triângulos). Os símbolos “+” ligados pela linha tracejada indicam a quantidade de oxigênio no substrato antes da nitretação.

4.3.2 Apresentação e Discussão de Resultados

As Figs. 4.7 e 4.8 apresentam as quantidades de oxigênio Q_O e de nitrogênio Q_N nos filmes nitretados como função da espessura do óxido original $(X_{\text{SiO}_2})_0$ para as três diferentes ddps de pulso em PIII ($V_{\text{max}} = 200, 500$ ou 1000 V), e, respectivamente, para as duas fluências de implantação ($\Phi = 10^{16}$ ou 10^{17} cm^{-2}). Os dados apresentados indicam que a fração de nitrogênio retido (razão entre dose e fluência) permaneceu entre 1/100 e praticamente 1. A soma das quantidades de oxigênio e nitrogênio permitiu a estimativa, dentro da aproximação discutida entre os resultados da Seção 4.2, da espessura dos filmes nitretados.

As Figs. 4.7 e 4.8, indicam que: (i) Q_O aumenta mais acentuadamente com o aumento de $(X_{\text{SiO}_2})_0$ para $\Phi = 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, independentemente de V_{max} ; e (ii) a soma $Q_O + Q_N$ (proporcional à espessura dos filmes) aumenta com o aumento de $(X_{\text{SiO}_2})_0$ para todas as implantações com $\Phi = 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ e para a implantação a $V_{\text{max}} = 200 \text{ V}$ com $\Phi = 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, permanecendo praticamente constante para as implantações a $V_{\text{max}} = 500$ ou 1000 V com $\Phi = 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Pode-se compreender

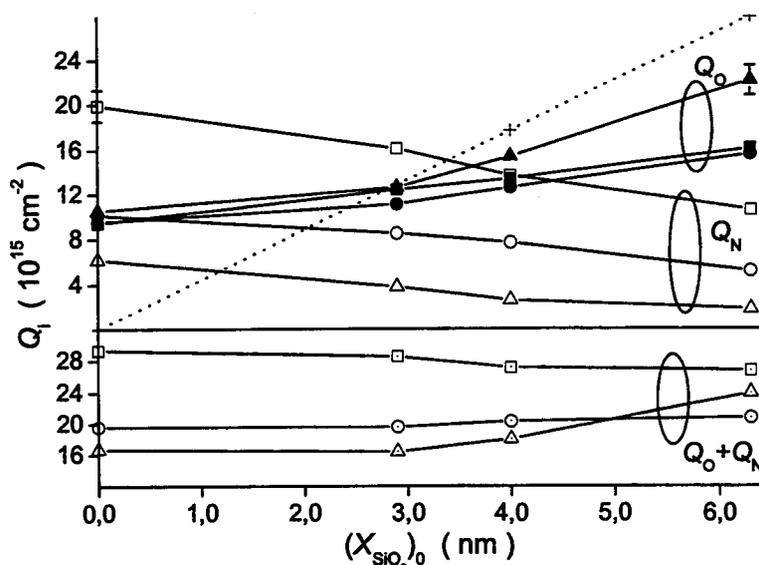


Figura 4.8: Quantidades Q_i de O, N e O + N em função da espessura do filme de óxido utilizado como substrato para PIII $(X_{\text{SiO}_2})_0$ na fluência de $\Phi = 10^{17}$ cm^{-2} com as ddps de pulso V_{max} como parâmetro: 1000 V (quadrados), 500 V (círculos) e 200 V (triângulos). Os símbolos “+” ligados pela linha tracejada indicam a quantidade de oxigênio no substrato antes da nitretação.

essas observações com base na composição das camadas superficiais das amostras e na razoavelmente bem conhecida dependência da taxa de desbaste com a energia cinética dos íons incidentes. A Tab. 4.3 indica remoção preferencial de O frente a Si e taxas de desbaste combinadas $\mathcal{S}_{\text{O}} + \mathcal{S}_{\text{Si}}$ entre 0,04 e 0,17 átomo por íon incidente. Para $\Phi = 10^{16}$ cm^{-2} , estima-se a remoção de $(0,3 - 1,2) \times 10^{15}$ cm^{-2} O, que representa uma pequena fração da quantidade de oxigênio nos substratos de SiO_2 (que é, por exemplo, de $1,4 \times 10^{16}$ cm^{-2} O para $(X_{\text{SiO}_2})_0 = 3$ nm); portanto, as espessuras dos filmes utilizados como substrato não são significativamente alteradas pelo desbaste que acompanha a nitretação. Contudo, para $\Phi = 10^{17}$ cm^{-2} o número total de átomos removidos — $(0,3 - 1,2) \times 10^{16}$ cm^{-2} O — é comparável à quantidade de oxigênio nos substratos. As observações (i) e (ii), assim, resultam da competição entre $(X_{\text{SiO}_2})_0$ e o produto $\Phi \times \mathcal{S}_{\text{O}}$.

Os efeitos estimados para o desbaste, contudo, não explicam outra observação: (iii) Q_{N} aumenta com V_{max} , que é proporcional à energia de implantação. Julgando somente a partir da dependência das taxas de desbaste com a energia

dos íons incidentes (Tab. 4.3), espera-se o contrário. A explicação para o observado pode vir de outro resultado aparente nas Figs. 4.7 e 4.8: (iv) Q_N decresce com o aumento de $(X_{\text{SiO}_2})_0$ para qualquer V_{max} ou Φ . A Tab. 4.3 indica que, à medida que $(X_{\text{SiO}_2})_0$ aumenta (ou V_{max} decresce), uma fração maior do nitrogênio implantado permanece na região originalmente correspondente ao filme de óxido. Contudo, os precursores para incorporação de nitrogênio ao óxido de silício não são nitrogênio atômico (N) ou molecular (N_2) [171, 176–178]. Esses precursores reagem sim com silício, formando um nitreto estável [179]. Assim, dentro do intervalo de energias de implantação por nós utilizadas, Q_N deveria aumentar com o aumento da razão entre átomos de nitrogênio implantados no silício e no óxido dos substratos. No caso de $(X_{\text{SiO}_2})_0 = 3$ nm, essas razões podem ser estimadas como 0,30, 0,25 e 0,03 para $\Phi = 10^{16}$ cm^{-2} (Fig. 4.9), e 0,50, 0,40 e 0,17 para $\Phi = 10^{17}$ cm^{-2} (Fig. 4.10), respectivamente para $V_{\text{max}} = 1000, 500$ e 200 V. Embora a taxa de desbaste S_j aumente com a energia dos íons primários nesse intervalo, o efeito químico domina e Q_N aumenta com o aumento de V_{max} .

Apresentamos os perfis de concentração de oxigênio, nitrogênio e silício determinados por MEIS nos filmes produzidos sobre substratos de SiO_2 de 3 nm de espessura nas Figs. 4.9 e 4.10, respectivamente para $\Phi = 10^{16}$ e 10^{17} cm^{-2} . Concentrações máximas de nitrogênio próximas a 40% at. aparecem junto à original interface SiO_2/Si , diminuindo em direção à superfície e ao substrato. Os perfis de concentração de silício não apresentam sinal para o substrato monocristalino (i.e. ele aparece com concentração nula) devido à geometria de dupla canalização empregada em MEIS (Seção 2.2.1). Nas figuras, o aumento na concentração de silício além da interface $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$ revela amorfização do substrato devido à nitretação. Recozimento térmico rápido em UHV resulta em recristalização epitaxial da região amorfizada, com mínimas alterações nas quantidades e distribuições de oxigênio e de nitrogênio. Isso é ilustrado na Fig. 4.11 para um substrato de SiO_2 de 6 nm de espessura nitretado com $\Phi = 10^{17}$ cm^{-2} e recozido

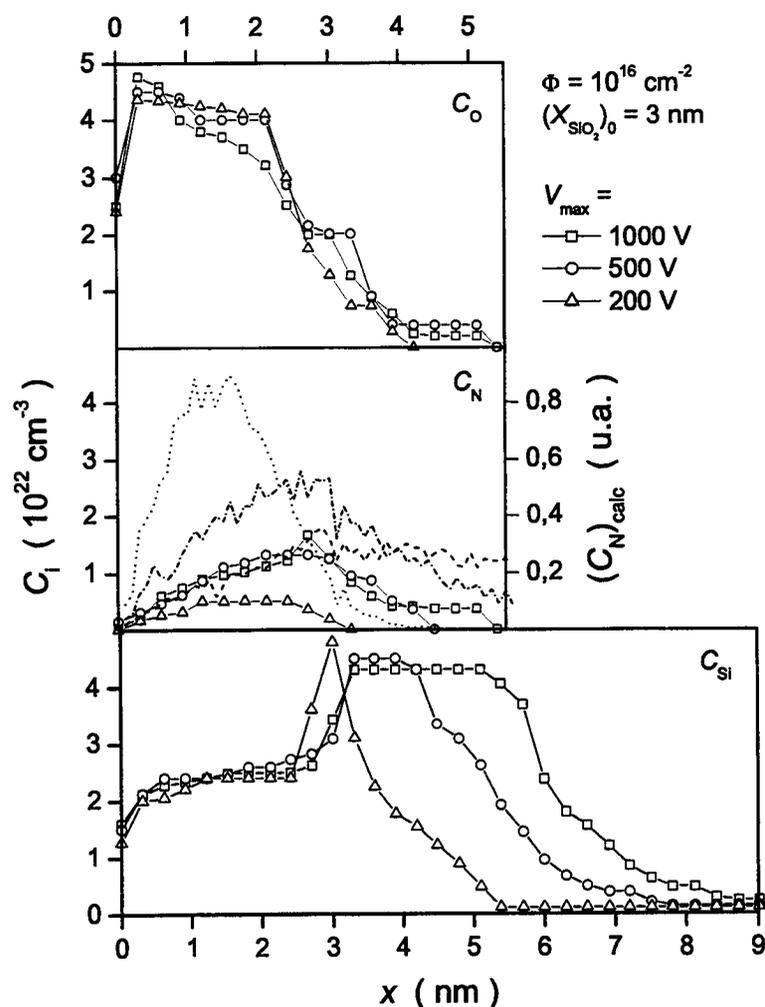


Figura 4.9: Perfis de concentração de oxigênio, nitrogênio e silício nos oxinitretos amorfos produzidos sobre substrato de SiO_2 de espessura $(X_{\text{SiO}_2})_0 = 3 \text{ nm}$ com fluência $\Phi = 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ nas três diferentes ddps de PIII: $V_{\text{max}} = 200 \text{ V}$ (triângulos), 500 V (círculos) ou 1000 V (quadrados). Para comparação, apresentamos também os perfis de concentração calculados por simulações Monte Carlo com o programa TRIM versão 1998.4 [23] para íons N^+ implantados na estrutura SiO_2/Si com as seguintes energias: 200 eV (linha pontilhada), 500 eV (linha traço-pontilhada) e 1000 eV (linha tracejada).

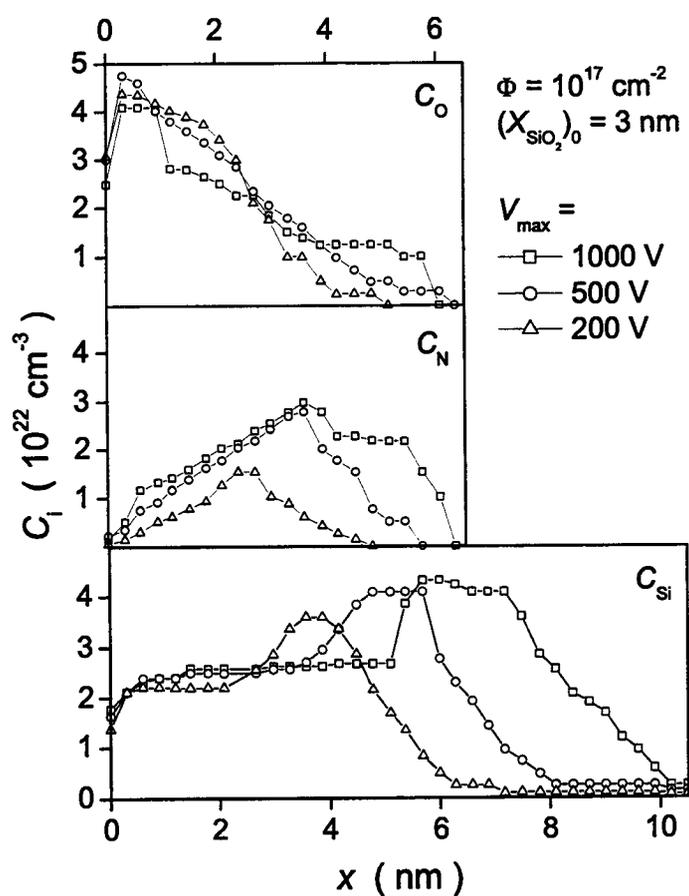


Figura 4.10: Perfis de concentração de oxigênio, nitrogênio e silício nos oxinitretos amorfos produzidos sobre substrato de SiO_2 de espessura $(X_{\text{SiO}_2})_0 = 3 \text{ nm}$ com fluência $\Phi = 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ nas três diferentes ddps de PIII: $V_{\text{max}} = 200 \text{ V}$ (triângulos), 500 V (círculos) ou 1000 V (quadrados).

em UHV a 925°C por 10 s.

A Fig. 4.9 permite uma comparação entre os perfis de concentração determinados experimentalmente por MEIS e calculados com simulações Monte Carlo utilizando o programa TRIM versão 1998.4 [23]. Embora esse programa não leve em conta os efeitos químicos mencionados acima, os perfis concordam qualitativamente. Uma vez que as simulações supõem íons monoenergéticos, essa concordância na distribuição em profundidade do nitrogênio indica que, nas condições em que realizamos PIII, a distribuição em energia dos íons concentra-se significativamente nas energias nominais de 200, 500 e 1000 eV. Uma vez que os perfis de concentração não se alteram significativamente devido a recozimento térmico (pelo menos em UHV, Fig. 4.11), pode-se utilizar os resultados das simulações para estimar a distribuição final de nitrogênio nos filmes de oxinitreto.

A Fig. 4.11 também mostra os perfis de vacâncias obtidos a partir de simulações com o programa TRIM versão 1998.4, ilustrando o potencial de PIII no controle de dano ao substrato de Si, bem como à interface entre o filme dielétrico e o silício. De fato, no caso de óxidos originais de 6 nm de espessura, mesmo as implantações na energia mais elevada (correspondente a $V_{\max} = 1000$ V) criam a maior parte do dano dentro do filme amorfo de oxinitreto. Ajustando os parâmetros $(X_{\text{SiO}_2})_0$, V_{\max} e Φ , pode-se obter filmes de oxinitreto de silício sob demanda, com mínimo dano na interface e no substrato cristalino.

4.3.3 Conclusões Parciais

Nitretamos Si(100) e filmes ultrafinos de óxido de silício crescidos termicamente sobre Si(100) por PIII no intervalo de ddps de pulso de 200 a 1000 V, nas fluências de 10^{16} e 10^{17} cm^{-2} íons. Analisamos resultados de caracterização por NRA e MEIS com base em simulações Monte Carlo com o programa TRIM versão 1998.4 e em considerações do desbaste que acompanha a nitretação e da química de incorporação de nitrogênio ao SiO_2 e ao Si. Verificamos que a

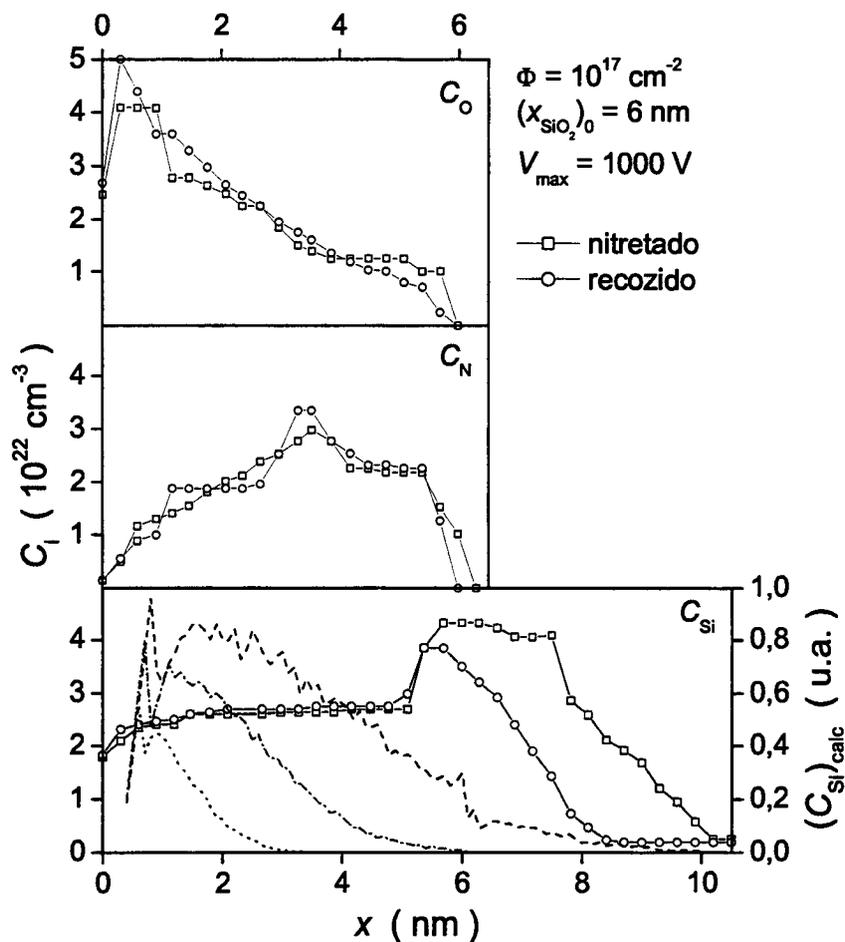


Figura 4.11: Perfis de concentração de oxigênio, nitrogênio e silício nos oxinitretos amorfos produzidos sobre substrato de SiO_2 de espessura $(X_{\text{SiO}_2})_0 = 6 \text{ nm}$ com fluência $\Phi = 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ na ddp de PIII $V_{\text{max}} = 1000 \text{ V}$, antes (quadrados) e depois (círculos) de recozimento em UHV a 925°C por 10 s. Para comparação, apresentamos também os perfis de concentração de vacâncias calculados por simulações Monte Carlo com o programa TRIM versão 1998.4 [23] para íons N^+ implantados na estrutura SiO_2/Si com as seguintes energias: 200 eV (linha pontilhada), 500 eV (linha traço-pontilhada) ou 1000 eV (linha tracejada).

composição dos oxinitretos obtidos é resultado de competição entre espessura do óxido utilizado como substrato, taxas de desbaste, alcance dos íons implantados e química de incorporação de nitrogênio. Obtivemos elevadas concentrações de nitrogênio nos oxinitretos formados, porém sempre deslocadas para junto da interface $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$. Reduzimos a amorfização do substrato de Si(100) devido à implantação iônica por recozimento térmico rápido em UHV, sem significativa redistribuição de oxigênio ou nitrogênio nos filmes dielétricos. Os perfis de concentração de nitrogênio puderam ser qualitativamente obtidos com o programa TRIM.

4.4 Nitretação com Fonte de Íons Tipo Kaufman

De acordo com a Seção 2.1.3, fontes de íons tipo Kaufman apresentam uma série de características que as tornam atrativas para aplicações industriais — em particular, são bastante simples e podem tratar substratos de grande área. De interesse para nós é sua capacidade de produzir íons no regime hipertérmico, que utilizamos para estudar a nitretação do silício e do óxido de silício.

4.4.1 Procedimento Experimental

Utilizamos lâminas de Si(100) limpas imediatamente antes do processamento em solução 4% vol. de HF em etanol por 30 s e enxaguadas em etanol absoluto por 30 s para remoção do óxido nativo. Nitretamos parte das amostras nesse estágio; submetemos outras amostras a oxidação térmica em O_2 enriquecido a 97,5% no isótopo ^{18}O , produzindo filmes de SiO_2 de ~ 8 nm de espessura. Realizamos a nitretação tanto do silício quanto dos filmes de óxido de silício num sistema para deposição assistida por feixe de íons (IBAD, *ion beam assisted deposition*) equipado com uma fonte Kaufman de 3 cm de diâmetro. Alimentamos a fonte com $^{15}\text{N}_2$ a uma vazão de 1 sccm, que resultou em pressão total de 10^{-4} mbar

para uma pressão de base de 2×10^{-7} mbar na câmara de deposição. Expusemos silício e filmes finos de óxido de silício sobre silício a fluências iônicas de até $300 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (o equivalente a cerca de 300 monocamadas de nitrogênio). Mantivemos uma corrente constante de 10 mA no filamento da fonte de íons e um potencial de extração de 75 V. Aplicamos potenciais retardadores entre 75 e 0 V ao porta-amostras, produzindo assim íons de energia cinética nominal entre 0 e 75 eV. Nesse intervalo de energias, o filme fino de SiO_2 comporta-se como um substrato semi-infinito, pois os íons nitrogênio não chegam a atingir o silício. Diferentes espécies iônicas (N_2^+ , N^+ e outras) compuseram o feixe, com uma densidade de corrente iônica total de aproximadamente $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ íons. Durante a nitretação, mantivemos a temperatura dos substratos constante a cerca de 30°C . Realizamos esse trabalho de preparação em associação com a equipe do Prof. Fernando Alvarez no Instituto de Física “Gleb Wataghin” da UNICAMP. Determinamos as quantidades resultantes de ^{15}N (e de ^{18}O , no caso do substrato SiO_2) por NRA, e os perfis de concentração de ^{15}N por NRA ressonante (Seção 2.2.2).

4.4.2 Apresentação e Discussão de Resultados

Apresentamos nas Figs. 4.12 e 4.13 a quantidade de nitrogênio $Q_{^{15}\text{N}}$ incorporada às amostras em função da fluência iônica Φ na nitretação, com a energia nominal dos íons E_{max} como parâmetro. Essas figuras apresentam, respectivamente, os resultados obtidos para os substratos $\text{Si}(100)$ e $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$. As figuras indicam: (i) aumento de $Q_{^{15}\text{N}}$ com aumento de Φ e E_{max} , à exceção dos experimentos em mais baixa energia (4 eV no substrato de Si e 3 eV no substrato de SiO_2) e (ii) $Q_{^{15}\text{N}}$ 4 a 5 vezes maior no substrato de Si se comparada ao substrato de SiO_2 . Também a partir das Figs. 4.12 e 4.13, a fração de nitrogênio incorporado (i.e. $Q_{^{15}\text{N}}/\Phi$) decresceu de 1/10 para 1/120 (alvo de Si) e de 1/50 para 1/600 (alvo de SiO_2) com aumento de Φ . Dados publicados [153, 160] variam de 1/3 a

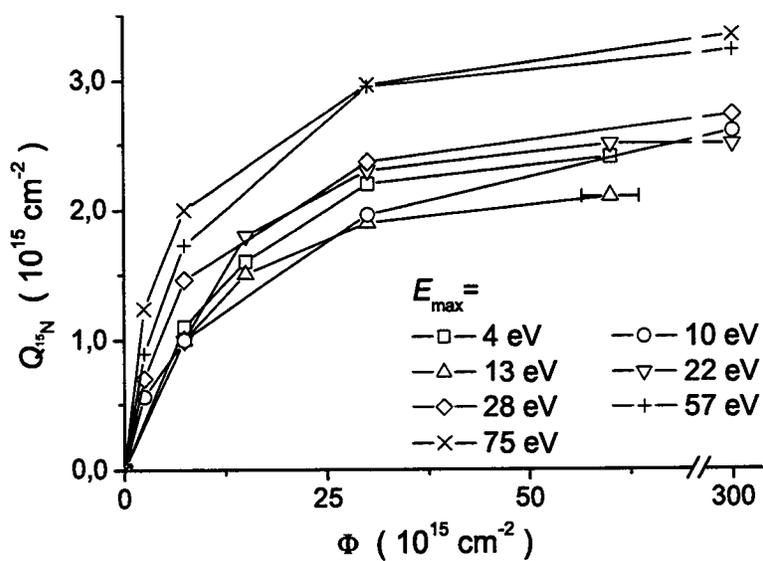


Figura 4.12: Quantidade de N incorporada ao Si *versus* fluência de nitretação, com energia iônica como parâmetro. A barra de erro indica incerteza na fluência.

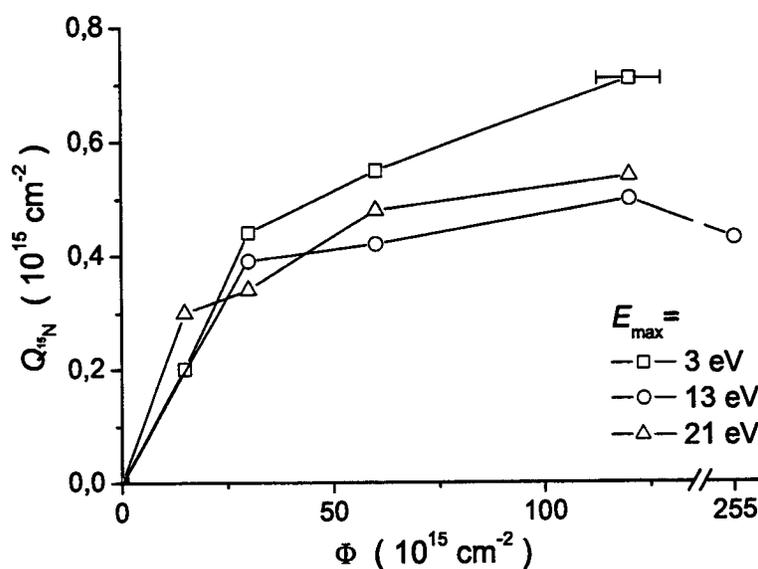


Figura 4.13: Quantidade de N incorporada ao SiO_2 *versus* fluência de nitretação, com energia iônica como parâmetro

1/10 (alvo de Si) para fluências de até 10^{17} cm^{-2} íons no intervalo de energias utilizado em nosso trabalho. As exceções em (i) acima são mais provavelmente devido ao grande aumento na proporção de neutros extraídos da fonte Kaufman quando o potencial de deceleração torna-se comparável à ddp de extração; como a neutralização ocorre dentro da fonte de íons, a deceleração é apenas parcial, resultando numa larga distribuição de energia desde aquela correspondente à tensão de extração, 75 eV, até alguns elétron-volts. A maior razão $Q_{^{15}\text{N}}/\Phi$ observada no Si quando comparado ao SiO_2 pode ser compreendida com base em: (i) nitrogênio reagindo diretamente com silício para formar nitreto de silício ($\text{Si}_3\text{N}_{x \leq 4}$), enquanto ligações de hidrogênio (como na nitretação com NH_3 [176]) ou moléculas de NO (como na nitretação com NO ou N_2O [177, 178]) são necessárias para a incorporação de nitrogênio ao óxido de silício e (ii) repulsão dos íons devido ao acúmulo de cargas na superfície do alvo, que se espera ser maior para o dielétrico SiO_2 que para o semicondutor Si.

As Figs. 4.14 e 4.15 apresentam curvas de excitação normalizadas referentes a amostras nitretadas sob diferentes E_{max} , respectivamente para substrato Si(100), $\Phi \approx 7,5 \times 10^{15}$ cm^{-2} e substrato SiO_2 , $\Phi \approx 60 \times 10^{15}$ cm^{-2} . Na Fig. 4.14, percebe-se significativo alargamento das curvas de excitação com o aumento da energia de nitretação, enquanto na Fig. 4.15 esse efeito é menos pronunciado. Interpretamos esse resultado começando por considerar as Figs. 4.16 e 4.17. Elas apresentam, respectivamente para as Figs. 4.14 e 4.15, a simulação da curva de excitação mais estreita e o correspondente perfil de concentração de ^{15}N . As amostras correspondentes apresentam as menores concentrações médias de nitrogênio nos 4 nm superficiais de cada substrato — aproximadamente 6% at. no Si(100) e 1,5% at. no SiO_2 . Dado que as simulações dependem fortemente do parâmetro poder de freamento (dE/dx) e que ele varia significativamente com a natureza do alvo (291 keV mg^{-1} cm^{-2} para prótons de 429 keV em Si amorfo, 334 keV mg^{-1} cm^{-2} em SiO_2 e 335 keV mg^{-1} cm^{-2} em Si_3N_4), utilizamos um

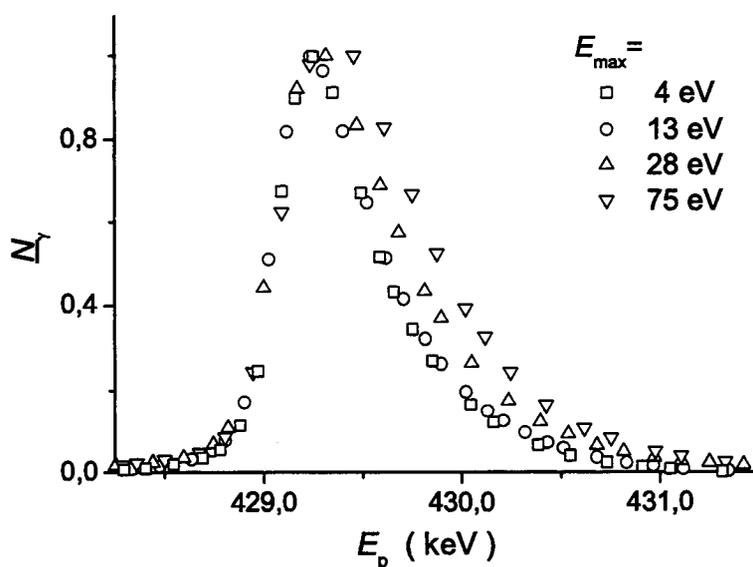


Figura 4.14: Curvas de excitação normalizadas da reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ junto à ressonância em $E_R = 429$ keV para os substratos de Si nitretados a diferentes energias com $\Phi \approx 7,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

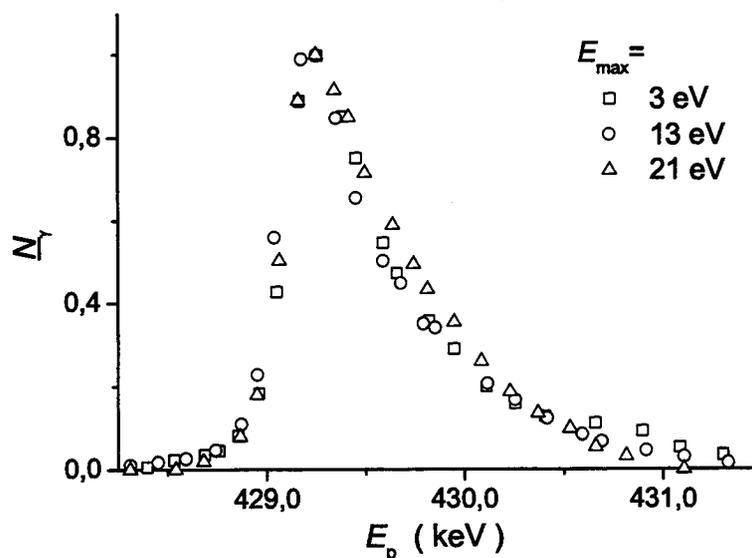


Figura 4.15: Curvas de excitação normalizadas da reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ junto à ressonância em $E_R = 429$ keV para os substratos de SiO_2 nitretados a diferentes energias com $\Phi \approx 60 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

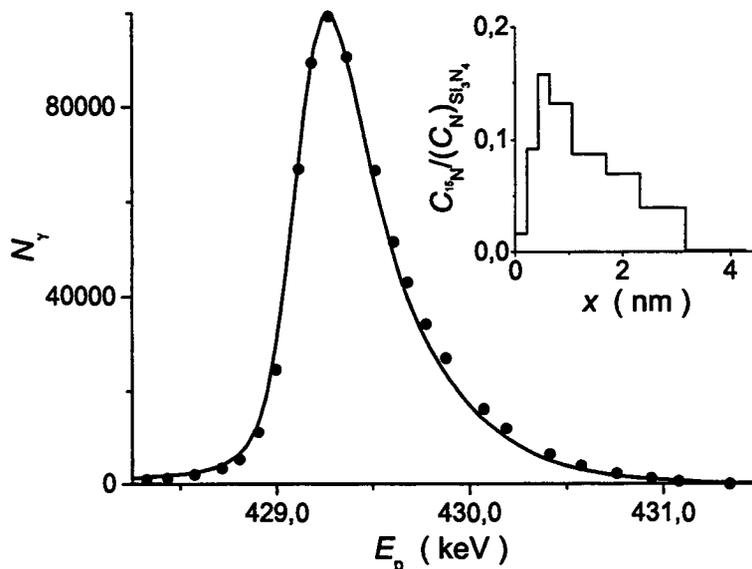


Figura 4.16: Curva de excitação da reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ junto à ressonância em $E_R = 429$ keV para o substrato de Si nitretado a $E_{\text{max}} = 4$ eV com $\Phi \approx 7,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. A linha contínua é resultado de simulação com o programa SPACES supondo o perfil de ^{15}N apresentado no detalhe.

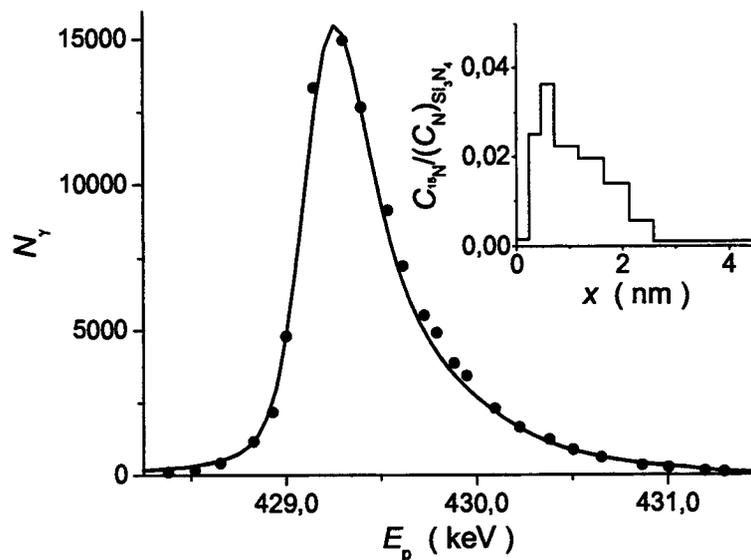


Figura 4.17: Curva de excitação da reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ junto à ressonância em $E_R = 429$ keV para o substrato de SiO_2 sobre Si nitretado a $E_{\text{max}} = 3$ eV com $\Phi \approx 60 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. A linha contínua é resultado de simulação com o programa SPACES supondo o perfil de ^{15}N apresentado no detalhe.

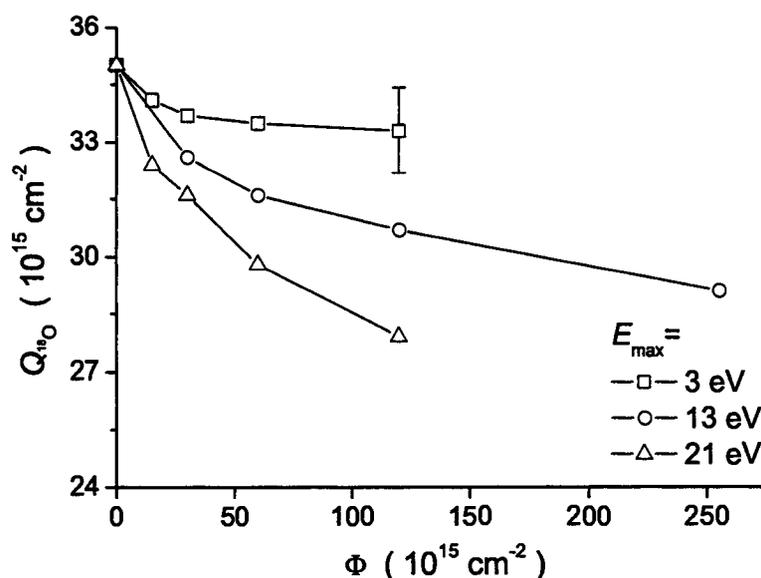


Figura 4.18: Quantidade de O no substrato de SiO_2 versus fluência de nitretação, com energia iônica como parâmetro.

procedimento auto-consistente [180]. Iniciamos as simulações supondo o poder de freamento dos prótons em silício amorfo ou em SiO_2 , dependendo do substrato, corrigindo-o após ajuste dos dados experimentais com base na concentração média de nitrogênio encontrada, até alcançar a convergência. Observamos que muito do alargamento nas sucessivas curvas de excitação das Figs. 4.14 e 4.15 pode ser atribuído a aumento no poder de freamento dos prótons com aumento da concentração de nitrogênio nos filmes. De fato, o alargamento das curvas de excitação (para aumentos comparáveis na energia de deposição) é maior para o substrato Si, que incorpora mais nitrogênio se comparado ao SiO_2 .

Avaliamos o desgaste dos alvos devido à nitretação determinando a quantidade de oxigênio Q_{18O} no substrato $\text{Si}^{(18O)}_2$ antes e depois do processamento. Apresentamos os resultados na Fig. 4.18 em função da fluência Φ , tendo a energia nominal de nitretação E_{max} como parâmetro. Considerando a incerteza experimental, essencialmente não observamos desgaste na nitretação a 3 eV; os dados para energias maiores indicam que o desgaste aumenta com a energia nominal dos íons nitretantes. Estimativas de taxas de desgaste balístico a partir de simulações Monte Carlo com o programa TRIM-cascade [181, 182] permanecem

entre 10^{-2} e 10^{-3} átomo por íon incidente, com valores iguais para Si e O apesar da estequiometria “SiO₂”. Esses números são menores que as taxas observadas experimentalmente — aproximadamente 10^{-2} átomo de O por íon incidente na energia nominal de 22 eV. Contudo, as simulações são muito sensíveis aos valores de energia de ligação de superfície utilizados [181,183], que por sua vez dependem da energia de incidência dos íons e não são bem conhecidos no intervalo de energias de nosso interesse. Notamos ainda que: (i) há evidência experimental [183] de que o desgaste devido ao bombardeamento com dímeros — como N₂⁺ — é maior que duas vezes aquele devido ao bombardeamento com espécies isoladas — como N⁺; como a razão N₂⁺/N⁺ em fontes de íons como a utilizada nesse trabalho varia de 4 a 12 [184], espera-se uma taxa de desgaste substancialmente maior que a esperada para a incidência exclusiva de N⁺ e (ii) íons N₂⁺ e N⁺ de energia muito baixa podem produzir ataque químico (desgaste reativo) além do desgaste balístico. Nesse sentido, a não ocorrência de desgaste na nitretação a 3 eV pode ser graças à maior proporção de neutros deixando a fonte Kaufman (como discutido acima). Esses neutros devem apresentar energia significativamente maior que a nominal, já que não são afetados pelo potencial retardador aplicado ao porta-amostras. Portanto, se a nitretação na energia nominal de 3 eV corresponde na verdade a bombardeio com partículas neutras de energia superior e não produz desgaste significativo, acreditamos que o desgaste químico é mais importante que o balístico no intervalo de energias estudado.

4.4.3 Conclusões Parciais

Apresentamos quantidades crescentes de nitrogênio incorporado a Si(100) e ao SiO₂ com o aumento da energia nominal (abaixo de 100 eV) e da fluência (até $300 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) dos íons nitretantes. Sob condições semelhantes de nitretação, a razão Q_N/Φ é sempre maior em Si que em SiO₂ — como esperado a partir de resultados de nitretação térmica — e decrescem para ambos com fluência cres-

cente. Perfis de concentração obtidos por NRA ressonante indicam a produção de oxinitretos ultrafinos com significativas quantidades de nitrogênio, requerendo cuidado especial no processamento dos dados experimentais. Não houve correlação estrita entre a espessura da camada nitretada e a energia nominal dos íons nitretantes porque: (i) esses íons apresentam larga distribuição de energia; (ii) a fonte produz uma mistura de diferentes íons e de espécies neutras e (iii) a perda de energia dos projéteis nos alvos e o efeito de desbaste ainda não podem ser calculados de maneira acurada no regime hipertérmico. Nossos resultados sugerem um papel-chave para o desbaste reativo (químico) frente ao processo balístico.

Capítulo 5

Óxido de Alumínio

5.1 Introdução

A busca por um dielétrico alternativo ao óxido de silício constitui uma nova e ativa área de pesquisa, necessária do ponto de vista tecnológico devido aos limitantes à miniaturização do MOSFET [8, 14, 135, 169]. À medida que se avança para espessuras de SiO_2 e de SiO_xN_y abaixo de 1,5 nm, a densidade de corrente de fuga através do dielétrico de porta torna-se excessivamente elevada ($> 1 \text{ A cm}^{-2}$). Dentre os fatores limitantes à aplicação do óxido de silício citados na Seção 4.1, esse é o mais sério, aplicando-se também aos oxinitretos a partir de uma dada espessura. Além de prejudicar a operação e a confiabilidade dos dispositivos, elevadas correntes de fuga representam consumo de energia inaceitável em equipamentos portáteis como computadores do tipo *notebook*.

Iniciou-se a exploração de dielétricos alternativos ao óxido de silício pelo óxido de alumínio (Al_2O_3) e pelo óxido de tântalo (Ta_2O_5), conhecidos na indústria eletrônica desde a aplicação em capacitores eletrolíticos. Em comum entre esses e todos os demais materiais recentemente estudados está o fato de apresentarem permissividade relativa (ou constante dielétrica, expressão aqui preferida) significativamente superior à do óxido de silício. No meio científico, materiais de

constante dielétrica duas ou mais vezes maior que a do óxido de silício têm sido designados por “high- k ”. Utilizamos o símbolo k para a constante dielétrica de um material, i.e. o quociente entre as permissividades do material ϵ e do vácuo ϵ_0 . Estima-se [185] que no futuro próximo, em MOSFETs com comprimento de canal entre 70 e 50 nm, o óxido de silício deva ser substituído por um dielétrico com $k > 8$, passando para $k > 15$ na miniaturização posterior.

A razão de, dentre numerosas propriedades físicas, se ter escolhido a constante dielétrica k para dar início à seleção de um substituto para o óxido de silício está diretamente relacionada à necessidade de supressão da corrente de fuga. Pensou-se em reduzir a corrente de fuga — devida a tunelamento quântico de portadores de carga — aumentando a espessura do dielétrico, o que, para correto funcionamento do MOSFET, exige aumento proporcional na constante dielétrica do material. A figura de mérito aqui relevante é a capacitância no MOS-C:

$$C = \frac{\epsilon A}{X}, \quad (5.1)$$

em que A é a área de interface entre os terminais e o dielétrico de porta (i.e. a área das placas do capacitor) e X é a espessura do dielétrico. Sob capacitância constante, pode-se aumentar de um fator n a espessura do isolante desde que sua constante dielétrica torne-se n vezes superior à do dielétrico original. Esse raciocínio, embora correto, é supersimplificado. Para que desempenhe suas funções adequadamente (Cap. 1), um dielétrico de porta deve preencher os seguintes requisitos fundamentais ou práticos [169, 185], discutidos a seguir:

- estabilidade termodinâmica sobre o silício;
- estrutura amorfa;
- baixa condutância;
- elevada mobilidade de portadores de carga na interface com o silício;

- elevada resistência à ruptura dielétrica e confiabilidade aceitável;
- compatibilidade de processamento com a tecnologia atual.

A estabilidade termodinâmica faz-se necessária com respeito à formação de óxido de silício ou silicetos metálicos nas altas temperaturas e diversos ambientes de processamento dos dispositivos. Cálculos realizados para os óxidos binários de todos os elementos da tabela periódica [186,187] indicaram que apenas os seguintes são termodinamicamente estáveis em contato com o silício a 1000 K: Li_2O , a maioria dos óxidos alcalino-terrosos (BeO , MgO , CaO e SrO), os óxidos da coluna 3 (Sc_2O_3 , Y_2O_3 e Re_2O_3 , em que Re é um terra-rara), ThO_2 , UO_2 , ZrO_2 , HfO_2 e Al_2O_3 . Cada um desses materiais deve ser caracterizado com respeito, por exemplo, à difusão de oxigênio [188] ou à evolução de espécies residuais contendo hidrogênio durante o processamento térmico. Um caso particular é o recozimento em atmosfera oxidante, que comumente leva à oxidação do substrato de silício na interface high- k /Si. Essa oxidação é indesejável, pois reduz a constante dielétrica efetiva no MOS-C; ao mesmo tempo, a mobilidade atômica no dielétrico e mesmo uma suave oxidação da interface podem ser benéficos. Há evidências de que recozimento em O_2 em temperatura moderada reduza a corrente de fuga e a densidade de estados de interface a níveis desejáveis sem significativa redução da constante dielétrica [135, 189, 190]. A compreensão da Física do transporte atômico termicamente induzido nesses materiais pode significar a diferença entre descartar um bom dielétrico devido à escolha infeliz de parâmetros de processamento e atingir um grande avanço tecnológico depois de uma otimização de processos cientificamente orientada.

Filmes policristalinos apresentam inhomogeneidade na distribuição espacial da corrente de fuga. A difusão de dopantes e impurezas em contornos de grão [157] também pode ter efeitos nocivos. Além disso, alterações de tamanho e de orientação dos grãos podem causar significativas variações na constante dielétrica. Descartada a estrutura policristalina, restariam como opções as estruturas amorfa

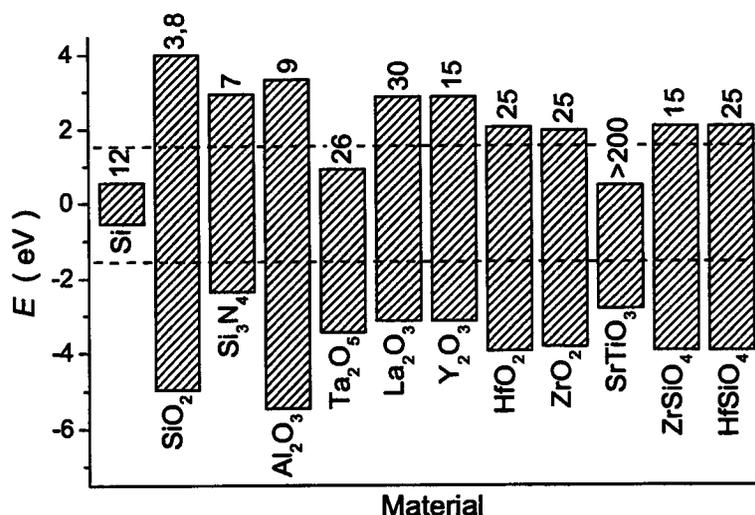


Figura 5.1: Gap de energia e alinhamento de bandas de materiais high- k com respeito ao silício. As linhas tracejadas indicam 1 eV acima da base da banda de condução e abaixo do topo da banda de valência. A constante dielétrica de cada material aparece no topo da barra correspondente. (Adaptado de [191–193].)

e monocristalina. Esta última, contudo, introduziria significativas complicações em termos de processamento, devido à necessidade de heteroepitaxia. Ao que parece, portanto, deve-se preferir um substituto ao óxido de silício que seja amorfo.

Por definição, um dielétrico é um material de baixa condutância. Essa propriedade deve traduzir-se em reduzida corrente de fuga e, portanto, baixa dissipação de potência *standby* nos dispositivos. A fuga por tunelamento é função da massa efetiva dos portadores no dielétrico, da barreira de potencial na interface dielétrico/Si e da largura da barreira (i.e. espessura do filme dielétrico). Para evitar fuga significativa por emissão térmica, uma barreira de potencial superior a 1 V faz-se necessária tanto para portadores negativos (elétrons) como positivos (lacunas) [191]. A Fig. 5.1 apresenta a constante dielétrica e o alinhamento de bandas de alguns dielétricos alternativos em potencial com relação ao silício.

Elevada mobilidade de portadores de carga no plano definido pela interface dielétrico/Si é indispensável para uma contínua melhora no desempenho dos dispositivos. Isso se traduz nas necessidades de baixa densidade de estados eletrônicos de interface ($D_{it} < 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ [185]) e baixa quantidade de carga fixa efetiva na interface dielétrico/Si. A compreensão da natureza, da origem e da

possibilidade de passivação desses defeitos pode ser decisiva para a escolha de um dielétrico alternativo. Também defeitos estruturais como ilhas e cavidades podem degradar seriamente a mobilidade dos portadores, na medida em que contribuem para espalhamento. Uma interface dielétrico/Si abrupta é, portanto, necessária.

Em dispositivos avançados, o óxido de porta suporta campos elétricos da ordem de 10 MV cm^{-1} . O requisito de elevada rigidez dielétrica também se aplica a qualquer dielétrico alternativo. Além dessa propriedade, facilmente verificável, o substituto do SiO_2 deve apresentar confiabilidade com respeito à ruptura dielétrica [127], cuja avaliação pode ser difícil. Em princípio, evitar preocupações com confiabilidade também depende de redução da corrente de fuga, mas essa é uma área aberta a contribuições. Mesmo no caso do SiO_2 , intensamente estudado há 4 décadas, persiste o debate sobre o mecanismo de degradação elétrica em escala atômica [127]; além disso, mesmo o que se encontra bem estabelecido para o SiO_2 (como a lei de distribuição estatística da ruptura dielétrica) pode não se aplicar a materiais alternativos.

Do ponto de vista tecnológico, um dielétrico alternativo ao SiO_2 deve apresentar compatibilidade de processamento [194] porque a produção comercial depende de critérios econômicos. O grau de compatibilidade com a tecnologia atual afeta o tempo necessário à implementação do dielétrico alternativo, que deve ser tão curto quanto possível.

Todos os materiais apresentados na Fig. 5.1 têm sido estudados em maior ou menor detalhe [195] — muitos deles no Laboratório de Superfícies e de Interfaces Sólidas da UFRGS. Além do óxido de alumínio, aqui abordado [196–198], caracterizaram-se, até o momento, silicato [199] e aluminato de zircônio [200], óxido [201] e silicato de háfnio [202] e silicato de gadolínio [203]. A partir dos requisitos expostos acima, o óxido de alumínio é um excelente candidato a dielétrico de porta. Há indicações de que seja estável em contato com o silício, e pode ser preparado na forma de filme fino amorfo sobre o silício monocristalino utili-

zando técnicas familiares à indústria microeletrônica. Em óxidos metálicos [204] e nos potenciais dielétricos alternativos em geral (Fig. 5.1), o gap de energia (e a barreira de potencial na interface com o silício) diminui com o aumento da constante dielétrica. O óxido de alumínio é uma exceção, dado que apresenta gap de energia similar ao do óxido de silício e constante dielétrica mais de duas vezes maior ($k_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 9$, $k_{\text{SiO}_2} = 3,8$). Quanto às características eletrônicas da interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(100)$, características C - V apontam na direção de uma factível integração desse material na tecnologia do silício [205]. A seguir, apresentamos nossa investigação experimental e teórica do transporte atômico em filmes ultrafinos de Al_2O_3 depositados sobre $\text{Si}(100)$ quando submetidos a recozimento térmico rápido em O_2 ou em vácuo.

5.2 Procedimento Experimental

Produzimos filmes de óxido de alumínio com 6,5 nm de espessura por ALD (Seção 2.1.1) sobre uma camada ultrafina (< 1 nm de espessura) de óxido de silício crescido termicamente em O_2 sobre substrato $\text{Si}(100)$. A camada ultrafina de óxido de silício no substrato teve por objetivo prevenir oxidação posterior à deposição do óxido de alumínio, sobre a qual não se teria controle preciso. Depositamos os filmes de óxido de alumínio em colaboração com a equipe do Dr. Evgeni Gusev na IBM Corporation.

Avaliamos a estabilidade térmica das estruturas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ realizando recozimento em módulo para RTP (Seção 2.1.2) entre 600 e 800°C, por 30 ou 60 s, tanto em vácuo (5×10^{-7} mbar) quanto sob 70 mbar de O_2 enriquecido a 98,5% no isótopo de massa 18 u. Determinamos por NRA (Seção 2.2.2) as quantidades de ^{16}O e de ^{18}O nas amostras como depositadas e após o recozimento. Obtivemos por NRA ressonante (Seção 2.2.2) os perfis de concentração de ^{27}Al , ^{18}O e ^{29}Si , com sensibilidade em profundidade de $\sim 0,5$ nm [205, 206] para ^{27}Al e $\sim 0,7$

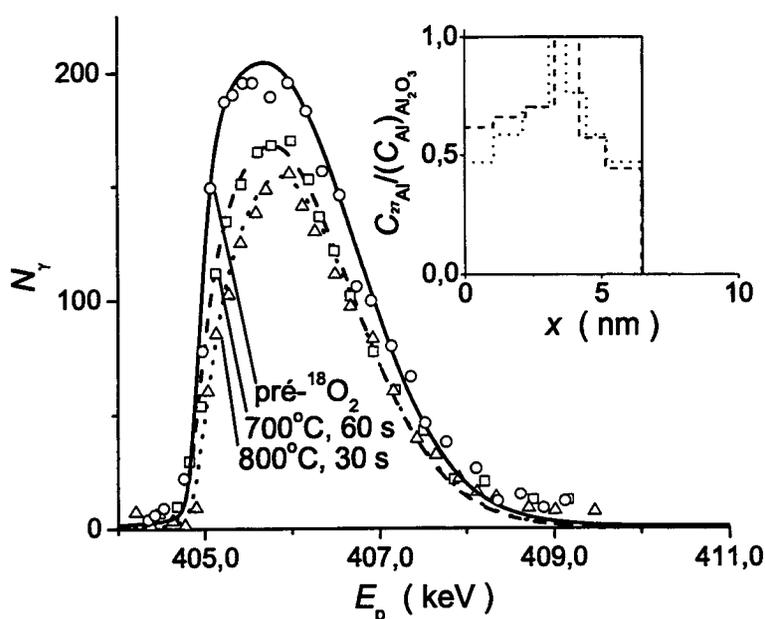


Figura 5.2: Curvas de excitação da reação nuclear $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ junto à ressonância em $E_R = 405$ keV para estruturas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$, antes (círculos, linha sólida) e depois de recozimento térmico em $^{18}\text{O}_2$ nas condições indicadas. As linhas são resultado de simulações com o programa SPACES supondo os perfis de ^{27}Al apresentados no detalhe.

nm para ^{18}O e ^{29}Si [146] junto à superfície das amostras. Caracterizamos ainda por ARXPS (Seção 2.2.3) as espécies químicas presentes nos filmes finos antes e após o tratamento térmico.

5.3 Apresentação, Discussão e Modelagem de Resultados

Apresentamos os perfis de concentração de ^{27}Al nas amostras como depositada e após recozimento em $^{18}\text{O}_2$ sob diferentes condições na Fig. 5.2, evidenciando: (i) distribuição homogênea de alumínio no filme como depositado, em concentração correspondente a Al_2O_3 , bem como uma interface abrupta com o substrato, dentro da sensibilidade em profundidade da NRA ressonante e (ii) perda progressiva de alumínio na superfície e na interface sólida dos filmes de Al_2O_3 com temperatura e tempo de recozimento crescentes. Observamos essa degradação exclusivamente

Tabela 5.1: Condições de recozimento em $^{18}\text{O}_2$ e características composicionais das estruturas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

T ($^{\circ}\text{C}$)	t (s)	$Q_{^{16}\text{O}}$ (10^{15} cm^{-2})	$Q_{^{18}\text{O}}$ (10^{15} cm^{-2})	$Q_{^{16}\text{O}} + Q_{^{18}\text{O}}$ (10^{15} cm^{-2})
600	30	40,6	0,17	40,8
600	60	39,8	0,40	40,2
700	30	39,6	0,62	40,2
700	60	38,1	1,36	39,5
800	30	36,5	3,65	40,2

após recozimento em $^{18}\text{O}_2$; o recozimento em vácuo, em condições de tempo e de temperatura equivalentes, não resultou em qualquer alteração das amostras. Recozimento por até 30 s a 700°C praticamente não altera a distribuição original de alumínio. Para tempo e temperatura superiores, acreditamos que a perda de alumínio se dê através da superfície (uma vez que não há sinal de sua presença no substrato), embora não possamos apontar a espécie volátil derivada do óxido de alumínio responsável pelo observado. Segundo os perfis determinados por NRA ressonante, depois de recozimento a 800°C por 30 s em $^{18}\text{O}_2$ ocorre perda de $\sim 25\%$ do alumínio originalmente nas amostras.

A Tab. 5.1 apresenta as quantidades de ^{18}O e de ^{16}O nas amostras recozidas em $^{18}\text{O}_2$. Os resultados evidenciam progressiva substituição do ^{16}O originalmente nos filmes por ^{18}O proveniente da fase gasosa à medida que aumentam temperatura e tempo de recozimento. Apresentamos o perfil de concentração de ^{18}O nessas amostras na Fig. 5.3. Os resultados indicam incorporação de ^{18}O principalmente na região próxima à superfície do filme de óxido de alumínio. A concentração de ^{18}O nessa região é relativamente baixa — menor que 10% da concentração de oxigênio no óxido de alumínio estequiométrico. Recozimento nas temperaturas mais elevadas também leva à incorporação de ^{18}O no substrato de silício (i.e., ocorre oxidação do substrato), mas em quantidades menores que no filme de óxido de alumínio.

A Fig. 5.4 apresenta perfis de concentração de ^{29}Si em amostras selecionadas.

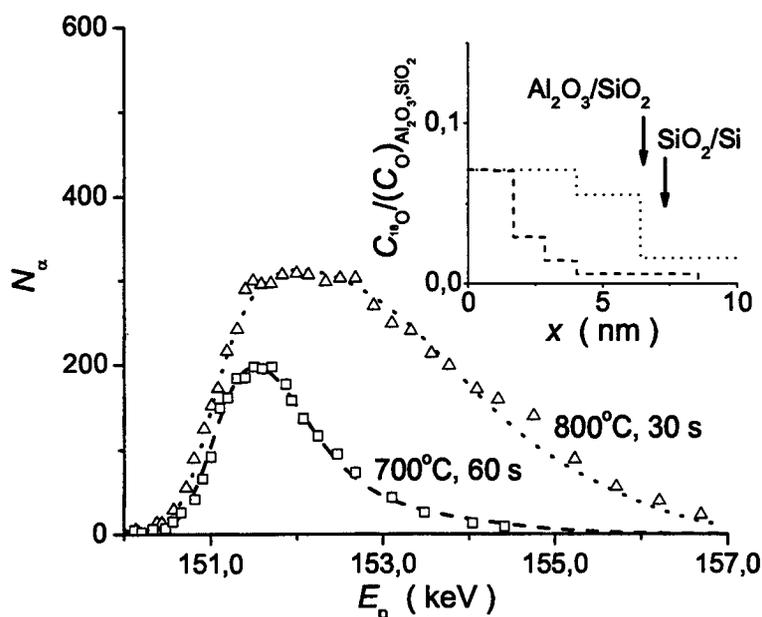


Figura 5.3: Curvas de excitação da reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ junto à ressonância em $E_R = 151$ keV para estruturas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ depois de recozimento térmico em $^{18}\text{O}_2$ nas condições indicadas. As linhas são resultado de simulações com o programa SPACES supondo os perfis de ^{18}O apresentados no detalhe. As setas indicam as posições originais das interfaces $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ e SiO_2/Si .

Os resultados indicam migração de silício do substrato em direção ao original filme de Al_2O_3 . Observamos essa migração depois de recozimento em $^{18}\text{O}_2$ a 700 e 800°C, enquanto a 600°C o movimento de silício é insignificante ou nulo. As distribuições de ^{18}O e de ^{29}Si aqui apresentadas evidenciam um mecanismo de oxidação distinto para estruturas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ em comparação com SiO_2/Si (Cap. 3).

A Fig. 5.5 apresenta espectros de fotoelétrons obtidos a diferentes ângulos de emissão ψ (Seção 2.2.3) para as amostras submetidas a recozimento em $^{18}\text{O}_2$. A um ângulo de emissão fixo, o aumento na temperatura de recozimento leva a diminuição na intensidade do sinal Al 2p. Essa diminuição é mais pronunciada a maiores ângulos de emissão, indicando perda de alumínio principalmente a partir da região mais superficial e assim corroborando os resultados de NRA ressonante. Em todos os espectros o sinal aparece na energia de ligação característica do alumínio em Al_2O_3 ($E_B \approx 75$ eV). À medida que o sinal Al 2p perde intensidade,

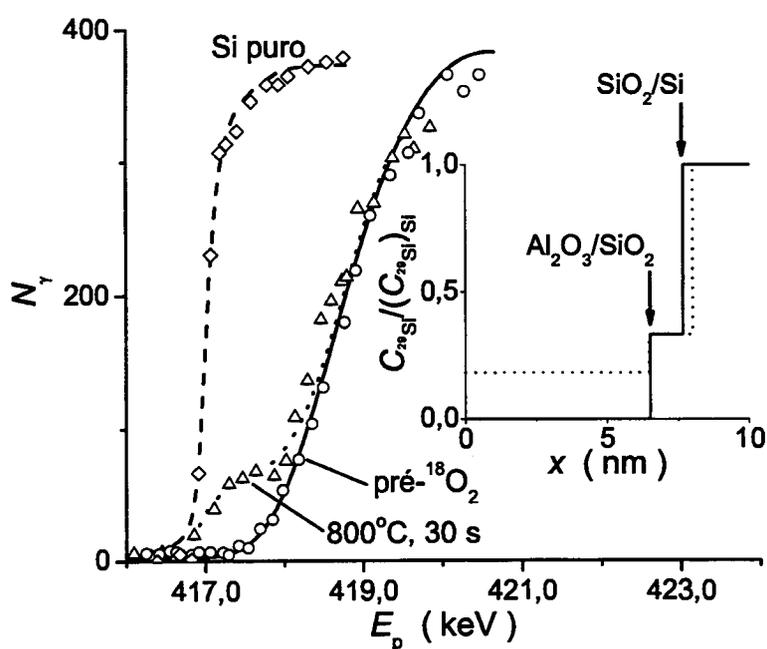


Figura 5.4: Curvas de excitação da reação nuclear $^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$ junto à ressonância em $E_R = 417$ keV para estruturas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$, antes (círculos, linha sólida) e depois (triângulos, linha pontilhada) de recozimento térmico em O_2 a 800°C por 30 s. As linhas são resultado de simulações com o programa SPACES supondo os perfis de ^{29}Si apresentados no detalhe. As setas indicam as posições originais das interfaces $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ e SiO_2/Si . Como referência, apresentamos os dados experimentais e a simulação (losangos, linha tracejada) correspondentes a uma amostra de silício puro.

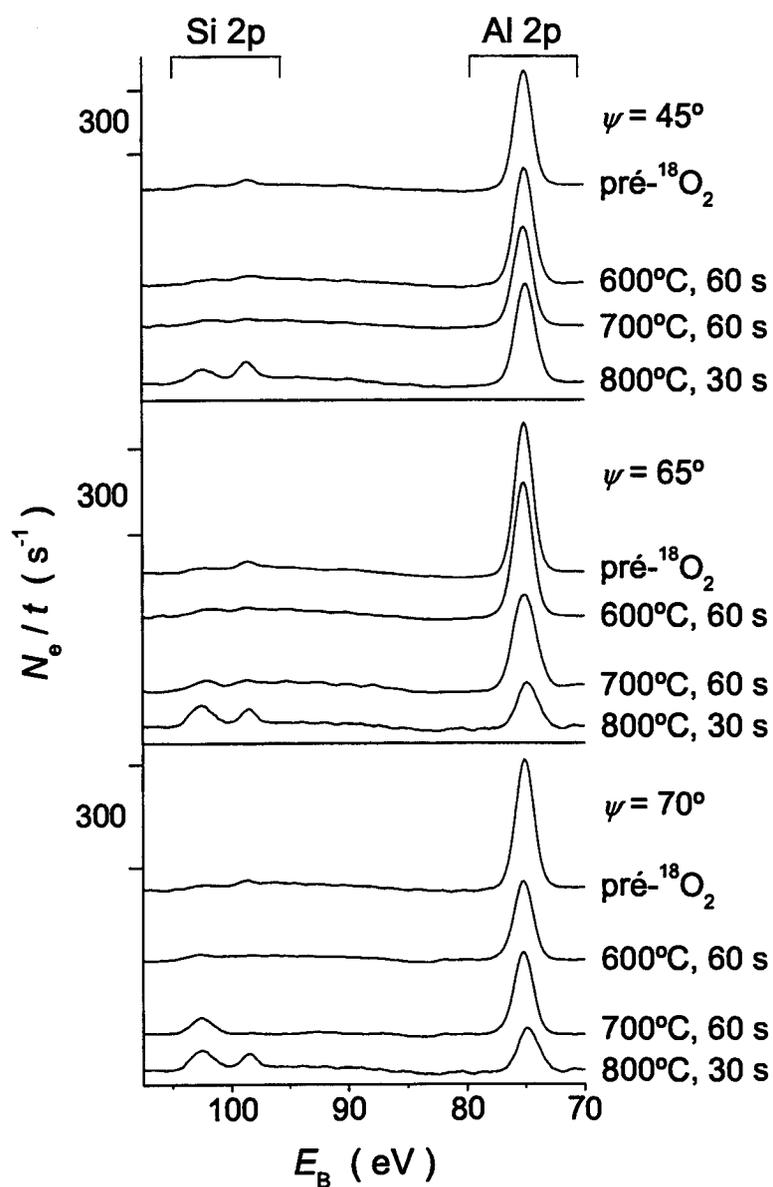


Figura 5.5: Espectros de fotoelétrons na região correspondente aos níveis 2p de Al e Si obtidos a diferentes ângulos de emissão para estruturas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ submetidas ou não a tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$.

dois picos tornam-se mais pronunciados na região de Si 2p, um correspondendo a Si ligado a outros átomos de Si ($E_B \approx 99$ eV) e outro indicando Si ligado a O, como no SiO₂ ($E_B \approx 103$ eV). Esse segundo pico, largo, não corresponde exatamente a Si ligado somente a O. Sua colocação a $E_B < 103$ eV indica que o Si encontra-se sob efeito de um elemento com menor eletronegatividade — nesse caso, por eliminação, Al. Assim, atribuímos esse sinal centrado em $E_B = 102,5$ eV a um silicato de alumínio [206] ou a uma mistura de fases SiO₂ e Al₂O₃.

Em resumo, obtivemos as seguintes evidências experimentais em experimentos de recozimento térmico rápido de estruturas Al₂O₃/SiO₂/Si em ¹⁸O₂: (i) há troca de até ~10% do ¹⁶O originalmente nas amostras por ¹⁸O originário da fase gasosa; (ii) alumínio move-se em direção à superfície, deixando a amostra em quantidade superior à perda de ¹⁶O e (iii) silício migra em direção à superfície reagindo na região que originalmente se tratava de um filme de Al₂O₃ puro. Submetemos as mesmas amostras de Al₂O₃/SiO₂/Si a RTP em alto vácuo, nas mesmas condições de temperatura e tempo. Em nenhum dos casos houve perda de ¹⁶O, e os perfis de ²⁷Al e de ²⁹Si antes e depois do recozimento sempre se mostraram superponíveis, evidenciando imobilidade dessas espécies. Além disso, uma amostra recozida em vácuo (700°C, 120 s) e então em ¹⁸O₂ (800°C, 30 s) reproduziu os resultados observados na amostra recozida somente em ¹⁸O₂ (800°C, 30 s). Portanto, oxigênio da fase gasosa é essencial para promover transporte atômico e reações químicas.

Com base nas evidências acima, propomos um modelo tipo difusão-reação [110, 188, 207] que nos permita explorar o comportamento de estruturas Al₂O₃/SiO₂/Si submetidas a recozimento em O₂. Consideramos O, Al e Si em dois estados distintos: móvel e fixo. Acreditamos que, no caso de O, o estado móvel corresponda essencialmente a O₂ difundindo na fase sólida, enquanto no caso de Al ou Si corresponda a átomos intersticiais. Descrevemos as densidades locais ρ

dessas espécies em qualquer instante por suas concentrações atômicas relativas:

$$\rho_i(x, t) = \frac{C_i(x, t)}{C_{Si}^{\text{bulk}}}, \quad (5.2)$$

em que $C_i(x, t)$ é a concentração em átomos por centímetro cúbico da i -ésima espécie (O fixo ou difusivo, Al fixo ou intersticial e Si fixo ou intersticial) e C_{Si}^{bulk} é a concentração de Si no silício monocristalino; x indica a profundidade a partir da superfície e t indica o tempo decorrido no recozimento. As funções densidade local são adimensionais e correspondem a uma aproximação de campo médio, já que espacialmente são função apenas da profundidade na amostra.

Supomos um filme inicial de Al_2O_3 que se estende da superfície até uma profundidade x_1 sobre uma camada de SiO_2 que se estende de x_1 a x_2 sobre um substrato de Si. Antes do recozimento, as seguintes densidades locais de espécies fixas são diferentes de zero:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{Al}}^f(x, 0) &= 1,0 \quad \text{para } 0 \leq x \leq x_1 \\ \rho_{\text{O}}^f(x, 0) &= \begin{cases} 1,5 & \text{para } 0 \leq x \leq x_1 \\ 1,0 & \text{para } x_1 \leq x \leq x_2 \end{cases} \\ \rho_{\text{Si}}^f(x, 0) &= \begin{cases} 0,5 & \text{para } x_1 \leq x \leq x_2 \\ 1,0 & \text{para } x \geq x_2 \end{cases} \end{aligned} \quad (5.3)$$

em que o sobrescrito f indica que tratamos das espécies fixas. Aqui tomamos a concentração de Si no SiO_2 como metade do valor da concentração de Si no silício monocristalino ou da concentração de Al no Al_2O_3 , em acordo com as densidades desses materiais (2,21, 2,33 e 3,98 g cm^{-3} , respectivamente, para SiO_2 , Si e Al_2O_3). Tomamos as concentrações de O fixo supondo que ambas as camadas de óxido são estequiométricas. A condição de normalização, que reflete a

conservação de volume em cada camada, é:

$$\rho_{\text{Al}}^f + 2\rho_{\text{Si}}^f - \rho_{\text{Si}}^s = 1, \quad (5.4)$$

em que ρ_{Si}^s representa a fração não oxidada do silício fixo (i.e. o substrato).

Tomamos as observações experimentais como representativas do seguinte cenário (na linguagem do modelo agora introduzido): expomos a estrutura inicial $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ a O_2 numa dada pressão p_{O} . O_2 da fase gasosa difunde através da estrutura original, com eventual troca por oxigênio originalmente nos filmes. Ao atingir o substrato de Si, o O_2 reage formando SiO_2 . A expansão volumétrica promovida pela oxidação resulta na formação de intersticiais de Si, móveis [109]. A oxidação do Si, portanto, tem duplo efeito: transforma O móvel em fixo e algum Si fixo em móvel. O Si móvel distribui-se na amostra em direção ao substrato e à superfície; contudo, não permanece na matriz de SiO_2 [208]. Quando no filme de Al_2O_3 , supomos que o Si móvel reage com Al_2O_3 formando SiO_2 , Al e O. Essa reação implica fixação de Si naquilo que foi originalmente um filme de Al_2O_3 e conversão de Al e O fixos em espécies móveis. Al e O móveis que alcançam a superfície da amostra desorvem para a fase gasosa. Uma vez que todo o processo tem início com a oxidação do substrato de Si, o modelo está de acordo com a observação de que sob recozimento em vácuo não há degradação da amostra.

O cenário exposto pode ser matematicamente descrito pela seguintes equações diferenciais:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{\text{O}}^d}{\partial t} &= D_{\text{O}} \frac{\partial^2 \rho_{\text{O}}^d}{\partial x^2} - 2k_1 \rho_{\text{Si}}^s \rho_{\text{O}}^d + k_2 \rho_{\text{Si}}^i \rho_{\text{Al}}^f \\ \frac{\partial \rho_{\text{O}}^f}{\partial t} &= 2k_1 \rho_{\text{Si}}^s - k_2 \rho_{\text{Si}}^i \rho_{\text{Al}}^f \\ \frac{\partial \rho_{\text{Si}}^i}{\partial t} &= D_{\text{Si}} \frac{\partial^2 \rho_{\text{Si}}^i}{\partial x^2} + k_1 \rho_{\text{Si}}^s \rho_{\text{O}}^d - k_2 \rho_{\text{Si}}^i \rho_{\text{Al}}^f \\ \frac{\partial \rho_{\text{Si}}^f}{\partial t} &= -k_1 \rho_{\text{Si}}^s \rho_{\text{O}}^d + k_2 \rho_{\text{Si}}^i \rho_{\text{Al}}^f \end{aligned} \quad (5.5)$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho_{Al}^i}{\partial t} &= D_{Al} \rho_{Al}^f \frac{\partial^2 \rho_{Al}^i}{\partial x^2} - D_{Al} \rho_{Al}^i \frac{\partial^2 \rho_{Al}^f}{\partial x^2} + 2k_2 \rho_{Si}^i \rho_{Al}^f \\ \frac{\partial \rho_{Al}^f}{\partial t} &= -2k_2 \rho_{Si}^i \rho_{Al}^f\end{aligned}$$

em que os sobrescritos d e i indicam espécies móveis — respectivamente, espécies difusivas e intersticiais. D_O e D_{Si} são, respectivamente, as difusividades de oxigênio e de silício (supostamente constantes em toda a amostra), enquanto D_{Al} é a difusividade de Al no Al_2O_3 . A origem das derivadas de segunda ordem na equação para ρ_{Al}^i acima encontra-se na sua versão de diferenças finitas. Para $x > 0$:

$$\begin{aligned}\rho_{Al}^i(x, t + \Delta t) - \rho_{Al}^i(x, t) &= \\ D_{Al} \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \{ \rho_{Al}^f(x, t) [\rho_{Al}^i(x - \Delta x, t) + \rho_{Al}^i(x + \Delta x, t)] - & \quad (5.6) \\ \rho_{Al}^i(x, t) [\rho_{Al}^f(x - \Delta x, t) + \rho_{Al}^f(x + \Delta x, t)] \} + \\ 2k_2 \Delta t \rho_{Si}^i(x, t) \rho_{Al}^f(x, t)\end{aligned}$$

i.e. Al intersticial somente pode se mover para onde há Al fixo, de acordo com nossa observação experimental. k_1 e k_2 são, respectivamente, as taxas de reação para a oxidação do silício e para o deslocamento do Al no Al_2O_3 por ação do Si intersticial.

Para efeitos de simulação, as Eqs. 5.3 fornecem as condições iniciais do sistema juntamente com:

$$\rho_O^d(x, 0) = \rho_{Si}^i(x, 0) = \rho_{Al}^i(x, 0) = 0. \quad (5.7)$$

As condições de contorno são tais que se mantém uma pressão constante de oxigênio sobre a superfície da amostra:

$$\rho_O^d(0, t) = p_O \quad (5.8)$$

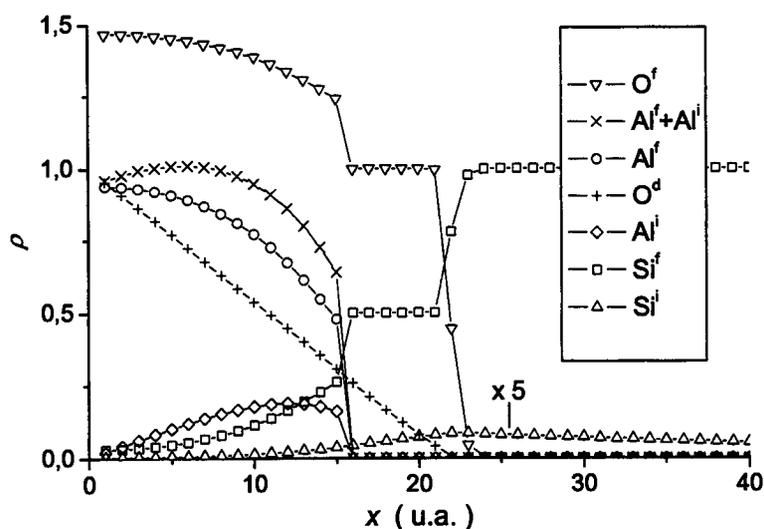


Figura 5.6: Funções densidade local calculadas para as diferentes espécies consideradas no modelo numa simulação de recozimento.

e o fluxo de Al intersticial é livre através da superfície:

$$\rho_{Al}^i(0, t) = 0. \quad (5.9)$$

Considerando valores tentativos para os parâmetros p_O , D_O , D_{Si} , D_{Al} , k_1 e k_2 , resolvemos as Eqs. 5.5 por diferenças finitas, produzindo o resultado apresentado na Fig. 5.6. Os perfis calculados reproduzem qualitativamente os resultados experimentais, observando-se: (i) perda de Al, com máximo da distribuição restante (Al fixo mais intersticial) entre a superfície e a original interface Al_2O_3/SiO_2 ; (ii) migração de Si para a região antes correspondente a um filme puro de Al_2O_3 e (iii) suave crescimento da camada de óxido de silício. A obtenção de resultados quantitativos a partir desse modelo depende de correta parametrização, que exige maior quantidade de perfis de concentração experimentais que o agora disponível. Esse modelo não leva em conta a simples troca entre oxigênio proveniente da fase gasosa e oxigênio originalmente na amostra, que foi objeto de estudo de outro membro de nossa equipe [198].

Nossa publicação original desse trabalho [196] deu origem a um comentário [209]. Nele, COPEL apresenta novos dados experimentais de XPS e de MEIS,

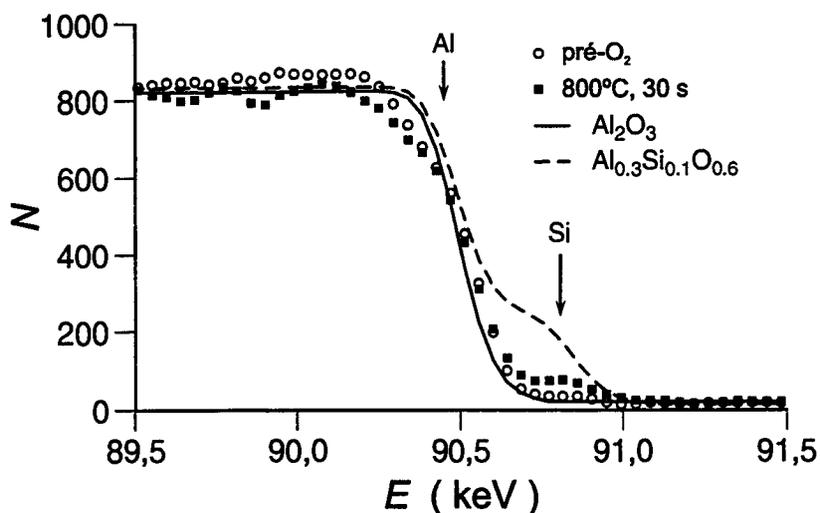


Figura 5.7: Região correspondente a Si e Al em espectros de MEIS experimentalmente obtidos (feixe de prótons, $E_0 = 100$ keV, $\varphi = 0^\circ$, $\theta = 110^\circ$) para a amostra como depositada (círculos) e após recozimento em O_2 (quadrados) e simulados para Al_2O_3 puro (linha contínua) e tendo 25% do Al substituído por Si (linha tracejada). (Adaptado de [209].)

levanta a hipótese da existência de inomogeneidades na espessura de nossos filmes recozidos na condição mais drástica ($800^\circ C$, 30 s) e critica a fenomenologia do modelo proposto. Em seus experimentos, COPEL utilizou um filme de Al_2O_3 de 4 nm de espessura depositado por ALD sobre uma camada de SiO_2 equivalente àquela em nossas amostras. COPEL realizou recozimento em UHV ($600^\circ C$, 30 min) antes de expor sua amostra a 1 atm de uma mistura contendo 10% vol. de O_2 em N_2 , por 30 s a $800^\circ C$. Através de XPS aplicada ao nível 2p de Si e Al, COPEL não observa perda de Al nem o sinal correspondente a Si ligado a Si ($E_B \approx 99$ eV), mas apenas cerca de 6% at. (em relação à quantidade de Al) de Si oxidado ($E_B \approx 103$ eV). Num trabalho posterior [198], nossa equipe observou que de fato nosso recozimento a $800^\circ C$ por 30 s provoca inomogeneidades (*pinholes*) nos filmes, a ponto de expor o substrato, razão pela qual observamos Si ligado a Si em XPS. A partir dos resultados de MEIS apresentados na Fig. 5.7, COPEL revela $\sim 5\%$ de Si na região originalmente correspondente a Al_2O_3 puro. Ao demonstrar que seus resultados experimentais são incompatíveis com a substituição de 25% do Al originalmente no filme de Al_2O_3 por Si, COPEL questiona o modelo

que propomos. Uma vez que a perda de 25% do Al e o perfil de concentração de ^{29}Si relevante apresentado na Fig. 5.4 referem-se às amostras com inhomogeneidades na espessura — e, portanto, não contempladas sob o modelo proposto —, entendemos que o resultado de COPEL é na verdade uma significativa afirmação de nosso modelo, por demonstrar de maneira independente que recozimento em O_2 provoca migração de Si nas estruturas em questão. O assinalamento das inhomogeneidades nas amostras recozidas a 800°C por 30 s e a reafirmação do nosso modelo com base na migração de Si observada por COPEL formaram a tônica de nossa réplica [197]. Entendemos que o recozimento em UHV promovido por COPEL antes do tratamento em O_2 aumentou a estabilidade de sua amostra em relação às nossas.

Discutiram-se os possíveis efeitos desse recozimento num *workshop* promovido por nossa equipe em Porto Alegre. Nele, GOSSET et alii reportaram [210], a partir de uma variedade de técnicas experimentais, que filmes de Al_2O_3 depositados por ALD apresentam contaminação com hidrogênio e carbono, e que recozimento em vácuo provoca eliminação desses contaminantes, densificação e, sob determinadas condições, cristalização. Ao que tudo indica, a presença de grupos OH é de grande relevância no que diz respeito à degradação do filme e oxidação do substrato. Nosso modelo pode ser facilmente modificado de modo a incorporar essas evidências; de qualquer forma, continuamos acreditando que ele guarda a essência dos fenômenos ocorrendo durante o recozimento térmico de estruturas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ em O_2 .

5.4 Conclusões Parciais

Nossos experimentos evidenciam mobilidade de Al, O e Si, bem como reações químicas os envolvendo, durante recozimento térmico rápido de estruturas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ em O_2 . Um modelo de difusão-reação é capaz de reproduzir

qualitativamente os perfis de concentração das espécies envolvidas. Para que obtenhamos valores realistas dos parâmetros do modelo, assim como resultados quantitativos, mais experimentos são necessários, especialmente no que diz respeito à dependência dos perfis com o tempo de recozimento. Nossas observações contribuem para a discussão em torno da possibilidade de uso do óxido de alumínio como dielétrico de porta. Apesar das instabilidades observadas. Uma vez parametrizado, nosso modelo pode indicar condições ótimas de processamento térmico para filmes finos de Al_2O_3 a serem aplicados em MOSFETs.

Capítulo 6

Conclusões Gerais e Perspectivas

Investigamos os mecanismos de formação e de degradação térmica de filmes finos dielétricos utilizados (óxido e oxinitretos de silício) ou com potencial de utilização (óxido de alumínio) na tecnologia do silício. Para isso, estudamos o transporte atômico nas estruturas de interesse, combinando técnicas de preparação permitindo substituição isotópica e diferentes técnicas de caracterização de superfícies, com destaque para NRA ressonante. Essa abordagem, que tanto já contribuiu para a compreensão dos mecanismos relevantes no crescimento térmico de filmes dielétricos sobre o silício [146,211], mais uma vez se mostrou produtiva, revelando significativos aspectos das técnicas de preparação e dos materiais estudados.

Em se tratando do óxido de silício, fornecemos evidência experimental direta e de alta resolução mostrando que, durante a oxidação térmica do silício, átomos de Si não difundem através do óxido em crescimento em direção à interface gás/sólido. Esse resultado é particularmente importante por permitir o julgamento de modelos propostos para a oxidação do silício, alguns deles propondo explicitamente a difusão de Si. O conhecimento que adquirimos no trabalho de deposição com feixes de íons está permitindo a construção, na UFRGS, de um sistema similar ao utilizado na Ruhr-Universität Bochum, com que já obtivemos

resultados preliminares [124].

No estudo dos oxinitretos de silício, caracterizamos três métodos hipertérmicos de nitretação, numa faixa de energia que vai de ~ 3 a 1000 eV. Obtivemos grandes concentrações de nitrogênio junto aos primeiros nanômetros superficiais de substratos de Si(100) e de SiO₂/Si(100); no último caso, os perfis tenderam a se estender até o substrato de Si. Verificamos efeitos químicos que levam à maior incorporação de nitrogênio em Si que em SiO₂ e mostramos que, assim como nos filmes produzidos por nitretação térmica, o nitrogênio tende a se acumular junto à interface SiO₂/Si, sugerindo estabilização em termos de energia livre interfacial. Recozimento em O₂ leva à troca do oxigênio originalmente nos filmes por oxigênio proveniente da fase gasosa, com pequena redistribuição de nitrogênio. Do ponto de vista tecnológico, a julgar pelo dano causado ao substrato monocristalino, a nitretação deve ser conduzida a baixíssimas energias, favorecendo o processamento em plasma frente às demais alternativas apresentadas. Nesse trabalho tivemos a oportunidade de interagir com vários grupos de pesquisa na Universidade e na Indústria.

O trabalho com filmes de óxido de alumínio mostrou instabilidades em estruturas Al₂O₃/SiO₂/Si quando do recozimento em O₂. Esse estudo foi especialmente produtivo a partir do estabelecimento de um modelo de difusão-reação contemplando as evidências experimentalmente obtidas. A contestação desse modelo tem levado a uma discussão aprofundada na comunidade científica internacional. Dentre os trabalhos que compõe esta tese, este é, por seu estágio de desenvolvimento e apelo tecnológico, o que mais deve receber atenção no futuro. Novos dados experimentais deverão permitir a parametrização de nosso modelo. Com isso, poderemos estimar condições ótimas de processamento térmico para as estruturas de interesse.

Referências

- [1] SEDRA, A. S.; SMITH, K. C. *Microelectronic circuits*. Oxford: Oxford University Press, 1997.
- [2] WARNER, R. M.; GRUNG, B. L. *MOSFET: theory and design*. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- [3] NICOLLIAN, E. H.; BREWS, J. R. *MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology*. New York: John Wiley, 1982.
- [4] FELDMAN, L. C. Introduction. In: CHABAL, Y. J. (Ed.). *Fundamental aspects of silicon oxidation*. Berlin: Springer-Verlag, 2001. cap. 1, p. 1–11. (Springer series in materials science, v. 46).
- [5] FRANK, D. J.; DENNARD, R. H.; NOWAK, E.; SOLOMON, P. M.; TAUR, Y.; WONG, H.-S. P. Device scaling limits of Si MOSFETs and their application dependencies. *Proceedings of the IEEE*, New York, v. 89, n. 3, p. 259–288, Mar. 2001.
- [6] MOORE, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, New York, v. 38, n. 8, p. 114–117, Apr. 1965.
- [7] INTEL CORP. Moore's law. Disponível em: <<http://www.intel.com/research/silicon/mooreslaw.htm>>. Acesso em: 22 dez. 2002.
- [8] GUSEV, E. P. Ultrathin oxide films for advanced gate dielectrics applications: current progress and future challenges. In: PACCHIONI, G. et al. (Eds.). *Defects in SiO₂ and related dielectrics: science and technology*. Dordrecht: Kluwer, 2000. p. 557–579. (NATO science series. 2. Mathematics, physics and chemistry, v. 2)
- [9] INTERNATIONAL SEMICONDUCTOR INDUSTRY ASSOCIATION. International technology roadmap for semiconductors. Disponível em: <<http://public.itrs.net/>>. Acesso em: 22 dez. 2002.
- [10] SOLOMON, P. M. E. Scaling CMOS to the limit. *IBM Journal of Research and Development*, Armonk, v. 46, n. 2/3, p. 119–120, Mar. 2002. Special issue.

- [11] HIROSE, M.; KOH, M.; MIZUBAYASHI, W.; MURAKAMI, H.; SHIBAHARA, K.; MIYAZAKI, S. Fundamental limit of gate oxide thickness scaling in advanced mosfets. *Semiconductor Science and Technology*, Bristol, v. 15, n. 5, p. 471–477, May 2000.
- [12] STATHIS, J. H. Reliability limits for the gate insulator in CMOS technology. *IBM Journal of Research and Development*, Armonk, v. 46, n. 3, p. 265–286, Mar. 2002.
- [13] GREEN, M. L.; GUSEV, E. P.; DEGRAEVE, R.; GARFUNKEL, E. L. Ultrathin (<4 nm) SiO₂ and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: understanding the processing, structure, and physical and electrical limits. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 90, n. 5, p. 2057–2121, Sept. 2001.
- [14] WILK, G. D.; WALLACE, R. M.; ANTHONY, J. M. High-*k* gate dielectrics: current status and materials properties considerations. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 89, n. 10, p. 5243–5275, May 2001.
- [15] KRUG, C.; BAUMVOL, I. J. R. Ultrathin gate dielectric films for Si-based microelectronic devices. In: NALWA, H. S. (Ed.). *Handbook of thin film materials*. San Diego: Academic Press, 2002. v. 3, cap. 3, p. 169–229.
- [16] SUNTOLA, T. Surface chemistry of materials deposition at atomic layer level. *Applied Surface Science*, Amsterdam, v. 100/101, n. 1, p. 391–398, July 1996.
- [17] RITALA, M.; LESKELÄ. Atomic layer deposition. In: NALWA, H. S. (Ed.). *Handbook of thin film materials*. San Diego: Academic Press, 2002. v. 1, cap. 2, p. 103–159.
- [18] BALLAND, B.; GLACHANT, A. Silica, silicon nitride and oxynitride thin films: an overview of fabrication techniques, properties and applications. In: BARBOTTIN, G.; VAPAILLE, A. (Eds.). *Instabilities in silicon devices*. Amsterdam: Elsevier, 1999. v. 3, cap. 1, p. 3–144.
- [19] FUKUDA, H.; ARAKAWA, T.; OHNO, S. Thin-gate SiO₂-films formed by insitu multiple rapid thermal-processing. *IEEE Transactions on Electron Devices*, New York, v. 39, n. 1, p. 127–133, Jan. 1992.
- [20] FIORY, A. T. Methods in microelectronics for rapid thermal annealing of implanted dopants. In: SOPORI, B. L. (Ed.). *Workshop on crystalline silicon solar cell materials and processes proceedings*. Golden: U.S. National Renewable Energy Laboratory, 2001. v. 11, p. 102–114.
- [21] ENSINGER, W. Low energy ion assist during deposition: an effective tool for controlling thin film microstructure. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 127/128, p. 796–808, May 1997.

- [22] GRANDE, P. L. *Interação de íons com a matéria: colisões atômicas*, 1998/2. Porto Alegre: Curso de Pós-Graduação em Física — UFRGS, 1998. Notas de aula.
- [23] ZIEGLER, J. F. Particle interactions with matter. Disponível em: <<http://www.srim.org/>>. Acesso em: 21 jan. 2003.
- [24] AL-BAYATI, A.; TANDON, S.; DOHERTY, R.; MURRELL, A.; WAGNER, D.; FOAD, M.; ADIBI, B.; MICKEVICIUS, R.; MENIAILENKO, V.; SIMEONOV, S.; JAIN, A.; SING, D.; FERGUSON, C.; MURTO, R.; LARSON, L. Junction profiles of sub-keV ion implantation for deep sub-quarter micron devices. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION IMPLANTATION TECHNOLOGY, 2000, Alpbach, Austria. RYSEL, H. et al. (Eds.). *Ion implantation technology — 2000*. Piscataway: IEEE, 2000. p. 87–90.
- [25] GORRIS, F.; KRUG, C.; KUBSKY, S.; BAUMVOL, I. J. R.; SCHULTE, W. H.; ROLFS, C. Production of thin epitaxial films using ion beam deposition. *Physica Status Solidi A*, Berlin, v. 173, n. 1, p. 167–173, May 1999.
- [26] GRUNWALD, C. *Konzeption, aufbau und charakterisierung eines ionenstrahl-depositions-systems*. 1997. 97f. Dipl.-Arb. — Bochum Fakultät für Physik und Astronomie, Ruhr-Universität, Bochum, 1997.
- [27] GORRIS, F. *Eine ionendepositionsanlage für untersuchungen der mobilität von siliziumatomen bei oxidationsprozessen*. 1998. 88f. Diss. — Bochum Fakultät für Physik und Astronomie, Ruhr-Universität, Bochum, 1999.
- [28] BAUMVOL, I. J. R.; BORUCKI, L.; CHAUMONT, J.; GANEM, J.-J.; KAYTASOV, O.; PIEL, N.; RIGO, S.; SCHULTE, W. H.; STEDILE, F. C.; TRIMAILLE, I. Isotopic tracing of Si during thermal growth of Si₃N₄ ultrathin films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 118, n. 1/4, p. 499–504, Sept. 1996.
- [29] SEELMANN-EGGEBERT, W.; PFENNIG, G.; MÜNDEL, H.; KLEWENEBENIUS, H. *Karlsruher nuklidkarte*. 5. ed. Karlsruhe: Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1981.
- [30] BROWN, I. *The physics and technology of ion sources*. New York: John Wiley, 1989.
- [31] GRÖNING, P. Cold plasma processes in surface science and technology. In: NALWA, H. S. (Ed.). *Handbook of thin film materials*. San Diego: Academic Press, 2001. v. 1, cap. 4, p. 219–260.
- [32] SMITH, D. L. *Thin-film deposition: principles and practice*. New York: McGraw-Hill, 1995. p. 518–521.

- [33] KRAFT, R.; SCHNEIDER, T. P.; DOSTALIK, W. W.; HATTANGADY, S. Surface nitridation of silicon dioxide with a high density nitrogen plasma. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Woodbury, v. 15, n. 4, p. 967–970, July 1997.
- [34] CHENF, F. F. Experiments on helicon plasma sources. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Woodbury, v. 10, n. 4, p. 1389–1401, July 1992.
- [35] AUSTRALIAN SCIENTIFIC INSTRUMENTS. Helicon plasma source. Disponível em: <<http://www.anutech.com.au/asi/helicon.htm>>. Acesso em: 2 jan. 2003.
- [36] CHU, P. K.; QIN, S.; CHAN, C.; CHEUNG, N. W.; LARSON, L. A. Plasma immersion ion implantation: a fledgling technique for semiconductor processing. *Materials Science and Engineering R*, Lausanne, v. 17, n. 6/7, p. 207–280, Nov. 1996.
- [37] CONRAD, J. R.; RADTKE, J. L.; DODD, R. A.; WORZALA, F. J.; TRAN, N. C. Plasma source ion-implantation technique for surface modification of materials. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 62, n. 11, p. 4591–4596, Dec. 1987.
- [38] LIEBERMAN, M. A. Model of plasma immersion ion implantation. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 66, n. 7, p. 2926–2929, Oct. 1989.
- [39] STEWART, R. A.; LIEBERMANT, M. A. Model of plasma immersion ion implantation for voltage pulses with finite rise and fall times. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 70, n. 7, p. 3481–3487, Oct. 1991.
- [40] KELLERMAN, P. L.; BERNSTEIN, J. D.; BRADLEY, M. P. Ion energy distributions in plasma immersion ion implantation: theory and experiment. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION IMPLANTATION TECHNOLOGY, 2000, Alpbach, Austria. RYSSEL, H. et al. (Eds.). *Ion implantation technology — 2000*. Piscataway: IEEE, 2000. p. 484–487.
- [41] JOLLY, T. Characterization of ion sources. In: WOLF, B. H. (Ed.). *Handbook of ion sources*. Boca Raton: CRC Press, 1995. cap. 2.14, p. 209–237.
- [42] BUSCH, B. W.; PLUCHERY, O.; CHABAL, Y. J.; MULLER, D. A.; OPILA, R. L.; KWO, J. R.; GARFUNKEL, E. Materials characterization of alternative gate dielectrics. *MRS Bulletin*, Pittsburgh, v. 27, n. 3, p. 206–211, Mar. 2002.
- [43] GUSEV, E. P.; LU, H. C.; GUSTAFSSON, T.; GARFUNKEL, E. Growth mechanism of thin silicon oxide films on Si(100) studied by medium-energy ion scattering. *Physical Review B*, Woodbury, v. 52, n. 3, p. 1759–1775, July 1995.

- [44] COPEL, M. Medium-energy ion scattering for analysis of microelectronic materials. *IBM Journal of Research and Development*, Armonk, v. 44, n. 4, p. 571–582, July 2000.
- [45] LU, H.-C. *The growth mechanisms of ultrathin gate dielectrics on silicon*. 1997. 155f. Thesis (Doctor of Philosophy) — Department of Physics and Astronomy, Rutgers University, New Brunswick, 1997.
- [46] BUSCH, B. W. *Metal and alloy surface structure studies using medium-energy ion scattering*. 2000. 208f. Thesis (Doctor of Philosophy) — Department of Physics and Astronomy, Rutgers University, New Brunswick, 2000.
- [47] GRANT, W. A. Rutherford backscattering spectrometry. In: WALLS, J. M. (Ed.). *Methods of surface analysis*. Cambridge: Cambridge University Press, 1989. cap. 9, p. 299–337.
- [48] GOLDSTEIN, H. *Classical mechanics*. 2. ed. Reading: Addison-Wesley, 1980.
- [49] BETHE, H. A.; JACKIW, R. *Intermediate quantum mechanics*. Menlo Park: Benjamin/Cummings, 1986.
- [50] KUMAKHOV, M. A.; KOMAROV, F. F. *Energy loss and ion ranges in solids*. New York: Gordon and Breach, 1981.
- [51] MOLIERE, G. von. Theorie der streuung schneller teilchen 1. *Zeitschrift für Naturforschung A*, Tübingen, v. 2, n. 3, p. 133–145, Mar. 1947.
- [52] BIRD, J. R.; WILLIAMS, J. S. (Eds.). *Ion beams for materials analysis*. San Diego: Academic Press, 1989.
- [53] ZIEGLER, J. P.; BIERSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon Press, 1985.
- [54] YANG, Q.; O'CONNOR, D. J.; WANG, Z. Empirical formulae for energy loss straggling of ions in matter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 61, n. 2, p. 149–155, Aug. 1991.
- [55] FELDMAN, L. C.; MAYER, J. W. *Fundamentals of surface and thin film analysis*. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1986.
- [56] ZIEGLER, J. F.; MANOYAN, J. M. The stopping of ions in compounds. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 35, n. 3/4, p. 215–228, Dec. 1988.
- [57] SEMRAD, D.; BAUER, P. Formulae and theories to predict proton stopping powers around the maximum. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 12, n. 1, p. 24–33, Aug. 1985.

- [58] AMSEL, G.; HEITZ, C.; MENU, M. MeV ion beam techniques: an outline. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 14, n. 1, p. 30–37, Jan. 1986.
- [59] LIEB, K.-P. Thin film analysis with nuclear methods. *Contemporary Physics*, London, v. 40, n. 6, p. 385–413, Nov. 1999.
- [60] TESMER, J. R.; NASTASI, M. (Eds.). *Handbook of modern ion beam material analysis*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995.
- [61] AMSEL, G.; NADAI, J. P.; D'ARTEMARE, E.; DAVID, D.; GIRARD, E.; MOULIN, J. Microanalysis by the direct observation of nuclear reactions using a 2 MeV Van De Graaff. *Nuclear Instruments and Methods*, Amsterdam, v. 92, n. 4, p. 481–498, Apr. 1971.
- [62] EARWAKER, L. G. Rutherford backscattering and nuclear reaction analysis. *Vacuum*, Oxford, v. 45, n. 6/7, p. 783–803, June 1994.
- [63] STEDILE, F. C. *Análise por feixes de íons de filmes finos dielétricos depositados por sputtering reativo e crescidos termicamente*. 1993. 171f. Tese (Doutorado em Ciências) — Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1993.
- [64] MAUREL, B.; AMSEL, G.; NADAI, J. P. Depth profiling with narrow resonances of nuclear reactions: theory and experimental use. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Amsterdam, v. 197, n. 1, p. 1–13, June 1982.
- [65] MAUREL, B. *Theorie stochastique de la perte d'énergie dans la matière des particules chargées rapides: application aux courbes d'excitation autour de resonances nucléaires étroites et à la mesure de profils de concentration près de la surface des solides*. 1980. 162f. These (Docteur en Sciences Physiques) — Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, Université Paris VII, Paris, 1980.
- [66] BATTISTIG, G.; AMSEL, G.; d'ARTEMARE, E.; VICKRIDGE, I. A very narrow resonance in $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ near 150 keV: application to isotopic tracing. 2. High-resolution depth profiling of ^{18}O . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 66, n. 1/2, p. 1–10, Mar. 1992.
- [67] AMSEL, G.; COHEN, C.; MAUREL, B. A new measurement of the 429 keV $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ resonance: applications of the very narrow width found to ^{15}N and ^1H depth location. 2. Applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 14, n. 2, p. 226–233, Feb. 1986.
- [68] BATTISTIG, G.; AMSEL, G.; D'ARTEMARE, E.; L'HOIR, A. Multiple scattering induced resolution limits in grazing incidence resonance

- depth profiling. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 85, n. 1/4, p. 572–578, Mar. 1994.
- [69] AMSEL, G.; MAUREL, B. High resolution techniques for nuclear reaction narrow resonance width measurements and for shallow depth profiling. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Amsterdam, v. 218, n. 1/3, p. 183–196, Dec. 1983.
- [70] VICKRIDGE, I.; AMSEL, G. SPACES: a PC implementation of the stochastic theory of energy loss for narrow-resonance depth profiling. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 45, n. 1/4, p. 6–11, Jan. 1990.
- [71] VICKRIDGE, I. *Théorie stochastique de la perte d'énergie des ions rapides et sa mise en oeuvre pour le profilage à haute résolution en profondeur par résonances nucléaires étroites: applications à des expériences de traçage par isotopes stables en sciences des matériaux*. 1990. 103f. These (Docteur en Sciences des Matériaux) — Groupe de Physique des Solides, Université Paris VII, Paris, 1990.
- [72] SZILÁGYI, E.; PÁSZTI, F.; AMSEL, G. Theoretical approximations for depth resolution calculations in IBA methods. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 100, n. 1, p. 103–121, May 1995.
- [73] ROSA, E. B. O. da; KRUG, C.; STEDILE, F. C.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R. Narrow nuclear resonance profiling of Al with subnanometric depth resolution. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 190, n. 1, p. 538–542, May 2002.
- [74] BAUMVOL, I. J. R.; KRUG, C.; STEDILE, F. C.; GORRIS, F.; SCHULTE, W. H. Isotopic substitution of Si during thermal growth of ultrathin silicon-oxide films on Si(111) in O₂. *Physical Review B*, Woodbury, v. 60, n. 3, p. 1492–1495, July 1999.
- [75] RATNER, B. D.; CASTNER, D. G. Electron spectroscopy for chemical analysis. In: VICKERMAN, J. C. (Ed.). *Surface analysis: the principal techniques*. Chichester: John Wiley, 1997. cap. 3, p. 43–98.
- [76] BARR, T. L.; SEAL, S. Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Woodbury, v. 13, n. 3, p. 1239–1246, Mar. 1995.
- [77] POWELL, C. J.; JABLONSKI, A. *NIST electron inelastic-mean-free-path database: version 1.1*. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2000.
- [78] DIMITRIJEV, S. *Understanding semiconductor devices*. New York: Oxford University Press, 2000.

- [79] FELDMAN, L. C.; GUSEV, E. P.; GARFUNKEL, E. Ultrathin dielectrics in silicon microelectronics: an overview. In: GARFUNKEL, E. L. et al. (Eds.). *Fundamental aspects of ultrathin dielectrics on Si-based devices*. Dordrecht: Kluwer, 1998. p. 1–24.
- [80] PLUMMER, J. D. Oxidation kinetics: from Deal-Grove to VLSI process models. In: MASSOUD, H. Z. et al. (Eds.). *The physics and chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface*. Pennington: The Electrochemical Society, 1996. v. 3, p. 129–142.
- [81] BUCHANAN, D. A.; LO, S.-H. Growth, characterization and the limits of ultrathin SiO₂-based dielectrics for future CMOS applications. In: MASSOUD, H. Z. et al. (Eds.). *The physics and chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface*. Pennington: The Electrochemical Society, 1996. v. 3, p. 3–14.
- [82] WELDON, M. K.; QUEENEY, K. T.; ENG Jr., J.; RAGHAVACHARI, K.; CHABAL, Y. J. The surface science of semiconductor processing: gate oxides in the ever-shrinking transistor. *Surface Science*, Amsterdam, v. 500, n. 1/3, p. 859–878, Mar. 2002.
- [83] SCHUEGRAF, K. F.; HU, C. Reliability of thin SiO₂. *Semiconductor Science and Technology*, London, v. 9, n. 5, p. 989–1004, May 1994.
- [84] DEAL, B. E.; GROVE, A. S. General relationship for the thermal oxidation of silicon. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 36, n. 12, p. 3770–3778, Dec. 1965.
- [85] KRUG, C.; BAUMVOL, I. J. R. Ultrathin gate dielectric films for Si-based microelectronic devices. In: FRANCOMBE, M. H. et al. (Eds.). *Non-crystalline films for device structures*. San Diego: Academic Press, 2002. p. 1–133. (Physics of thin films series, v. 29).
- [86] MASSOUD, H. Z.; PLUMMER, J. D.; IRENE, E. A. Thermal oxidation of silicon in dry oxygen growth-rate enhancement in the thin regime. *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 132, n. 11, p. 2685–2700, Nov. 1985.
- [87] HAN, C.-J.; HELMS, C. R. Parallel oxidation mechanism for Si oxidation in dry O₂. *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 134, n. 5, p. 1297–1302, May 1987.
- [88] PENG, K.-Y.; WANG, L.-C.; SLATTERY, J. C. A new theory for silicon oxidation. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Woodbury, v. 14, n. 5, p. 3316–3320, Sept. 1996.
- [89] MHETAR, V. R.; ARCHER, L. A. Perturbation solution for the interfacial oxidation of silicon. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Woodbury, v. 16, n. 4, p. 2121–2124, July 1998.

- [90] CHIOU, Y. L.; SOW, C. H.; PORTS, K. Generalized linear-parabolic law: a mathematical-model for thermal-oxidation of silicon. *IEEE Electron Device Letters*, New York, v. 10, n. 1, p. 1-3, Jan. 1989.
- [91] VERDI, L.; MIOTELLO, A.; KELLY, R. Oxide-growth at a Si surface. *Thin Solid Films*, Amsterdam, v. 241, n. 1/2, p. 383-387, Apr. 1994.
- [92] WHIDDEN, T. K.; THANIKASALAM, P.; RACK, M. J.; FERRY, D. K. Initial oxidation of silicon(100): a unified chemical-model for thin and thick oxide-growth rates and interfacial structure. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Woodbury, v. 13, n. 4, p. 1618-1625, July 1995.
- [93] THANIKASALAM, P.; WHIDDEN, T. K.; FERRY, D. K. Oxidation of silicon (100): experimental data versus a unified chemical model. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Woodbury, v. 14, n. 4, p. 2840-2844, July 1996.
- [94] DIMITRIJEV, S.; HARRISON, H. B. Modeling the growth of thin silicon oxide films on silicon. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 80, n. 4, p. 2467-2470, Aug. 1996.
- [95] CEROFOLINI, G. F.; LABRUNA, G.; MEDA, L. Anomalous oxygen diffusivity and the early stages of silicon oxidation. *Materials Science and Engineering B*, Lausanne, v. 36, n. 1/3, p. 104-107, Jan. 1996.
- [96] DEAL, B. E. The physics and chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface. In: DEAL, B. E.; HELMS, C. R. (Eds.). *The physics and chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface*. New York: Plenum, 1988. v. 1, p. 5-16.
- [97] STONEHAM, A. M.; GROVENOR, C. R. M.; CEREZO, A. Oxidation and the structure of the silicon/oxide interface. *Philosophical Magazine B*, London, v. 55, n. 2, p. 201-210, Feb. 1987.
- [98] MOTT, N. F.; RIGO, S.; ROCHET, F.; STONEHAM, A. M. Oxidation of silicon. *Philosophical Magazine B*, London, v. 60, n. 2, p. 189-212, Aug. 1989.
- [99] ROCHET, F.; RIGO, S.; FROMENT, M.; D'ANTERROCHES, C.; MAILLOT, C.; ROULET, H.; DUFOUR, G. The thermal oxidation of silicon: the special case of the growth of very thin films. *Advances in Physics*, London, v. 35, n. 3, p. 1297-1302, May 1986.
- [100] STEDILE, F. C.; BAUMVOL, I. J. R.; GANEM, J.-J.; RIGO, S.; TRIMAILLE, I.; BATTISTIG, G.; SCHULTE, W. H.; BECKER, H. W. IBA studies of the growth mechanisms of very thin silicon oxide films: the effect of wafer cleaning. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 85, n. 1/4, p. 248-254, Mar. 1994.

- [101] KAGESHIMA, H.; SHIRAISHI, K.; UEMATSU, M. Universal theory of Si oxidation rate and importance of interfacial Si emission. *Japanese Journal of Applied Physics*, Tokyo, v. 38, n. 9A/B, p. L971–L974, Sept. 1999.
- [102] UEMATSU, M.; KAGESHIMA, H.; SHIRAISHI, K. Unified simulation of silicon oxidation based on the interfacial silicon emission model. *Japanese Journal of Applied Physics*, Tokyo, v. 39, n. 7B, p. L699–L702, July 2000.
- [103] UEMATSU, M.; KAGESHIMA, H.; SHIRAISHI, K. Oxidation simulation of (111) and (100) silicon substrates based on the interfacial silicon emission model. *Japanese Journal of Applied Physics*, Tokyo, v. 39, n. 11B, p. L1135–L1137, Nov. 2000.
- [104] UEMATSU, M.; KAGESHIMA, H.; SHIRAISHI, K. Simulation of wet oxidation of silicon based on the interfacial silicon emission model and comparison with dry oxidation. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 89, n. 3, p. 1948–1953, Feb. 2001.
- [105] UEMATSU, M.; KAGESHIMA, H.; SHIRAISHI, K. Oxidation simulation of heavily phosphorus-doped silicon based on the interfacial silicon emission model. *Japanese Journal of Applied Physics*, Tokyo, v. 40, n. 9A, p. 5197–5200, Sept. 2001.
- [106] KAGESHIMA, H.; UEMATSU, M.; SHIRAISHI, K. Theory of thermal Si oxide growth rate taking into account interfacial Si emission effects. *Microelectronics Engineering*, Amsterdam, v. 59, n. 1/4, p. 301–309, Nov. 2001.
- [107] UEMATSU, M.; KAGESHIMA, H.; SHIRAISHI, K. Interfacial silicon emission in dry oxidation: the effect of H and Cl. *Japanese Journal of Applied Physics*, Tokyo, v. 41, n. 4B, p. 2455–2458, Apr. 2002.
- [108] FAHEY, P.; GRIFFIN, P. B.; PLUMMER, J. D. Point defects and dopant diffusion in silicon. *Reviews of Modern Physics*, Woodbury, v. 61, n. 2, p. 289–384, Apr. 1989.
- [109] PASQUARELLO, A.; HYBERTSEN, M. S.; CAR, R. Interface structure between silicon and its oxide by first-principles molecular dynamics. *Nature*, London, v. 396, n. 6706, p. 58–60, Nov. 1998.
- [110] ALMEIDA, R. M. C. de; GONÇALVES, S.; BAUMVOL, I. J. R. Dynamics of thermal growth of silicon oxide films on Si. *Physical Review B*, Woodbury, v. 61, n. 19, p. 12992–12999, May 2000.
- [111] HAN, C.-J.; HELMS, C. R. ^{18}O tracer study of Si oxidation in dry O_2 using SIMS. *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 135, n. 7, p. 1824–1832, July 1988.

- [112] TRIMAILLE, I.; STEDILE, F. C.; GANEM, J.-J.; BAUMVOL, I. J. R.; RIGO, S. Mechanisms of thermal growth of very thin films of SiO₂ on Si(001) in dry O₂. In: MASSOUD, H. Z. et al. (Eds.). *The physics and chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface*. Pennington: The Electrochemical Society, 1996. v. 3, p. 59–71.
- [113] ÅKERMARK, T. Molecular or atomic oxygen as the transported species in oxidation of silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 147, n. 5, p. 1882–1887, May 2000.
- [114] HAMANN, D. R. Diffusion of atomic oxygen in SiO₂. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 81, n. 16, p. 3447–3450, Oct. 1998.
- [115] PRETORIUS, R.; STRYDOM, W.; MAYER, J. W.; COMRIE, C. ³¹Si tracer studies of the oxidation of Si, CoSi₂, and PtSi. *Physical Review B*, New York, v. 22, n. 4, p. 1885–1891, Aug. 1980.
- [116] MURRELL, M. P.; SOFIELD, C. J.; SUGDEN, S. Silicon transport during oxidation. *Philosophical Magazine B*, London, v. 63, n. 6, p. 1277–1287, June 1991.
- [117] YAGI, K.; TAMURA, S.; TOKUYAMA, T. Germanium and silicon film growth by low-energy ion beam deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, Tokyo, v. 16, n. 2, p. 245–251, Feb. 1977.
- [118] ZALM, P. C.; BECKERS, L. J. Ion beam epitaxy of silicon on Ge and Si at temperatures of 400 K. *Applied Physics Letters*, New York, v. 41, n. 2, p. 167–169, July 1982.
- [119] APPLETON, B. R.; PENNYCOOK, S. J.; ZUHR, R. A.; HERBOTS, N.; NOGGLE, T. S. Low-temperature epitaxial growth of Si and Ge and fabrication of isotopic heterostructures by direct ion beam deposition. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 19/20, n. 2, p. 975–982, Feb. 1987.
- [120] ORRMAN-ROSSITER, K. G.; AL-BAYATI, A. H.; ARMOUR, D. G.; DONNELLY, S. E.; VAN DEN BERG, J. A. Ion beam deposited epitaxial thin silicon films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 59/60, n. 1, p. 197–202, July 1991.
- [121] AL-BAYATI, A. H.; TODOROV, S. S.; BOYD, K. J.; MARTON, D.; RABALAIS, J. W.; KULIK, J. Homoepitaxy and controlled oxidation of silicon at low temperatures using low-energy ion beams. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Woodbury, v. 13, n. 4, p. 1639–1644, July 1995.
- [122] RABALAIS, J. W.; AL-BAYATI, A. H.; BOYD, K. J.; MARTON, D.; KULIK, J.; ZHANG, Z.; CHU, W. K. Ion-energy effects in silicon ion-beam epitaxy. *Physical Review B*, Woodbury, v. 53, n. 16, p. 10781–10792, Apr. 1996.

- [123] KUBSKY, S.; BORUCKI, L.; GORRIS, F.; BECKER, H. W.; ROLFS, C.; SCHULTE, W. H.; BAUMVOL, I. J. R.; STEDILE, F. C. Interconnected UHV facilities for materials preparation and analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, Amsterdam, v. 435, n. 3, p. 514–522, Oct. 1999.
- [124] KRUG, C.; RADTKE, C.; STEDILE, F. C.; BAUMVOL, I. J. R. Isotope-beam modification of materials at eV energies. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 175, n. 1, p. 705–710, Apr. 2001.
- [125] KINGON, A. I.; MARIA, J.-P.; STREIFFER, S. K. Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices. *Nature*, London, v. 406, n. 6799, p. 1032–1038, Aug. 2000.
- [126] McPHERSON, J. W.; KHAMANKAR, R. B. Molecular model for intrinsic time-dependent dielectric breakdown in SiO₂ dielectrics and the reliability implications for hyper-thin gate oxide. *Semiconductor Science and Technology*, Bristol, v. 15, n. 5, p. 462–470, May 2000.
- [127] DEGRAEVE, R.; KACZER, B.; GROESENEKEN, G. Degradation and breakdown in thin oxide layers: mechanisms, models and reliability prediction. *Microelectronics Reliability*, Oxford, v. 39, n. 10, p. 1445–1460, Oct. 1999.
- [128] TIMP, G.; BUDE, J.; BAUMANN, F.; BOURDELLE, K. K.; BOONE, T.; GARNO, J.; GHETTI, A.; GREEN, M.; GOSSMANN, H.; KIM, Y.; KLEIMAN, R.; KORNBLIT, A.; KLEMENS, F.; MOCCIO, S.; MULLER, D.; ROSAMILIA, J.; SILVERMAN, P.; SORSCH, T.; TIMP, W.; TENNANT, D.; TUNG, R.; WEIR, B. The relentless march of the MOSFET gate oxide thickness to zero. *Microelectronics Reliability*, Oxford, v. 40, n. 4/5, p. 557–562, Apr. 2000.
- [129] ALAM, M. A.; WEIR, B.; SILVERMAN, P.; BUDE, J.; GHETTI, A.; MA, Y.; BROWN, M. M.; HWANG, D.; HAMAD, A. Physics and prospects of sub-2 nm gate oxides. In: MASSOUD, H. Z. et al. (Eds.). *The physics and chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface*. Pennington: The Electrochemical Society, 2000. v. 4, p. 365–376.
- [130] TIMP, G.; BUDE, J.; BOURDELLE, K. K.; GARNO, J.; GHETTI, A.; GOSSMANN, H.; GREEN, M.; FORSYTH, G.; KIM, Y.; KLEIMAN, R.; KLEMENS, F.; KORNBLIT, A.; LOCHSTAMPFOR, C.; MANSFIELD, W.; MOCCIO, S.; SORSCH, T.; TENNANT, D. M.; TIMP, W.; TUNG, R. The ballistic nano-transistor. In: INTERNATIONAL ELECTRON DEVICES MEETING, 1999, Washington. *Technical digest*. New York: IEEE, 1999. p. 55–58.
- [131] WEIR, B. E.; SILVERMAN, P. J.; ALAM, M. A.; BAUMANN, F.; MONROE, D.; GHETTI, A.; BUDE, J. D.; TIMP, G. L.; HAMAD, A.;

- OBERDICK, T. M.; ZHAO, N. X.; MA, Y.; BROWN, M. M.; HWANG, D.; SORSCH, T. W.; MADIC, J. Gate oxides in 50 nm devices: thickness uniformity improves projected reliability. In: INTERNATIONAL ELECTRON DEVICES MEETING, 1999, Washington. *Technical digest*. New York: IEEE, 1999. p. 437-440.
- [132] MULLER, D. A.; SORSCH, T.; MOCCIO, S.; BAUMANN, F. H.; EVANS-LUTTERODT, K.; TIMP, G. The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides. *Nature*, London, v. 399, n. 6738, p. 758-761, June 1999.
- [133] GUSEV, E. P.; LU, H.-C.; GARFUNKEL, E. L.; GUSTAFSSON, T.; GREEN, M. L. Growth and characterization of ultrathin nitrided silicon oxide films. *IBM Journal of Research and Development*, Armonk, v. 43, n. 3, p. 265-286, May 1999.
- [134] HABRAKEN, F. H. P. M.; KUIPER, A. E. T. Silicon nitride and oxynitride films. *Materials Science and Engineering R*, Lausanne, v. 12, n. 3, p. 123-175, July 1994.
- [135] BUCHANAN, D. A. Scaling the gate dielectric: materials, integration, and reliability. *IBM Journal of Research and Development*, Armonk, v. 43, n. 3, p. 245-264, May 1999.
- [136] FUKUDA, H.; ARAKAWA, T.; OHNO, S. Highly reliable thin nitrided SiO₂-films formed by rapid thermal-processing in an N₂O ambient. *Japanese Journal of Applied Physics*, Tokyo, v. 29, n. 12, p. L2333-L2336, Dec. 1990.
- [137] HWANG, H.; TING, W.; KWONG, D.-L.; LEE, J. Electrical and reliability characteristics of ultrathin oxynitride gate dielectric prepared by rapid thermal processing in N₂O. In: INTERNATIONAL ELECTRON DEVICES MEETING, 1990, San Francisco. *Technical digest*. New York: IEEE, 1990. p. 421-424.
- [138] OKADA, Y.; TOBIN, P. J.; RUSHBROOK, P.; DEHART, W. L. The performance and reliability of 0.4 micron MOSFETs with gate oxynitrides grown by rapid thermal-processing using mixtures of N₂O and O₂. *IEEE Transactions on Electron Devices*, New York, v. 41, n. 2, p. 191-197, Feb. 1994.
- [139] FUKUDA, H.; MURAI, S.; ENDOH, T.; NOMURA, S. Effect of oxynitridation on charge trapping properties of ultrathin silicon dioxide films. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 81, n. 4, p. 1825-1828, Feb. 1997.
- [140] TIMP, G.; BOURDELLE, K.; BOWER, J.; BAUMANN, F.; BOONE, T.; CIRELLI, R.; EVANS-LUTTERODT, K.; GARNO, J.; GHETTI, A.; GOSSMANN, H.; GREEN, M.; JACOBSON, D.; KIM, Y.; KLEIMAN, R.; KLEMENS, F.; KORNBLIT, A.; LOCHSTAMPFOR, C.;

- MANSFIELD, W.; MOCCIO, S.; MULLER, D. A.; OCOLLA, L. E.; O'MALLEY, M. L.; ROSAMILIA, J.; SAPJETA, J.; SILVERMAN, P.; SORSCH, T.; TENNANT, D. M.; TIMP, W.; WEIR, B. E. Progress toward 10 nm CMOS devices. In: INTERNATIONAL ELECTRON DEVICES MEETING, 1998, San Francisco. *Technical digest*. New York: IEEE, 1998. p. 615–618.
- [141] ELLIS, K. A.; BUHRMANN, R. A. Time-dependent diffusivity of boron in silicon oxide and oxynitride. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 74, n. 7, p. 967–969, Feb. 1999.
- [142] KRISCH, K. S.; GREEN, M. L.; BAUMANN, F. H.; BRASEN, D.; FELDMAN, L. C.; MANCHANDA, L. Thickness dependence of boron penetration through O₂- and N₂O-grown gate oxides and its impact on threshold voltage variation. *IEEE Transactions on Electron Devices*, New York, v. 43, n. 6, p. 982–990, June 1996.
- [143] MA, Z. J.; CHEN, J. C.; LIU, Z. H.; CRICK, J. T.; CHENG, Y. C.; HU, C.; KO, P. K. Suppression of boron penetration in p+ polysilicon gate P-MOSFETs using low-temperature gate-oxide N₂O anneal. *IEEE Electron Device Letters*, New York, v. 15, n. 3, p. 109–111, Mar. 1994.
- [144] HORI, T. Inversion layer mobility under high normal field in nitrated-oxide MOSFETs. *IEEE Transactions on Electron Devices*, New York, v. 37, n. 9, p. 2058–2069, Sept. 1990.
- [145] GREEN, M. L.; BRASEN, D.; FELDMAN, L. C.; GARFUNKEL, E.; GUSEV, E. P.; GUSTAFSSON, T.; LENNARD, W. N.; LU, H. C.; SORSCH, T. Thermal routes to ultrathin oxynitrides. In: GARFUNKEL, E. L. et al. (Eds.). *Fundamental aspects of ultrathin dielectrics on Si-based devices*. Dordrecht: Kluwer, 1998. p. 181–190.
- [146] BAUMVOL, I. J. R. Atomic transport during growth of ultrathin dielectrics on silicon. *Surface Science Reports*, Amsterdam, v. 36, n. 1/8, p. 1–166, Nov. 1999.
- [147] HATTANGADY, S. V.; KRAFT, R.; GRIDER, D. T.; BROWN, G. A.; TINER, P. A.; KUEHNE, J. W.; NICOLLIAN, P. E.; PAS, M. F. Ultrathin nitrogen-profile engineered gate dielectric films. In: INTERNATIONAL ELECTRON DEVICES MEETING, 1996, San Francisco. *Technical digest*. New York: IEEE, 1996. p. 495–498.
- [148] MIZOKURO, T.; YONEDA, K.; TODOKORO, Y.; KOBAYASHI, H. Mechanism of low temperature nitridation of silicon oxide layers by nitrogen plasma generated by low energy electron impact. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 85, n. 5, p. 2921–2928, Mar. 1999.
- [149] BAUMVOL, I. J. R.; KRUG, C.; STEDILE, F. C.; GREEN, M. L.; JACOBSON, D. C.; EAGLESHAM, D.; BERNSTEIN, J. D.; SHAO, J.;

- DENHOLM, A. S.; KELLERMAN, P. L. Ultrathin silicon oxynitride film formation by plasma immersion nitrogen implantation. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 74, n. 6, p. 806–808, Feb. 1999.
- [150] LIN, C.; CHOU, A. I.; CHOUDHURY, P.; LEE, J.; KUMAR, K.; DOYLE, B.; SOLEIMANI, H. R. Reliability of gate oxide grown on nitrogen-implanted Si substrates. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 69, n. 24, p. 3701–3703, Dec. 1996.
- [151] KUROI, T.; SHIRAHATA, M.; OKUMURA, Y.; SHIMIZU, S.; TERAMOTO, A.; ANMA, M.; INUISHI, M.; MIYOSHI, H. Clarification of nitridation effect on oxide formation methods. *Japanese Journal of Applied Physics*, Tokyo, v. 35, n. 2B, p. 1454–1459, Feb. 1996. pt. 1.
- [152] SOLEIMANI, H. R.; DOYLE, B. S.; PHILIPPOSIAN, A. Formation of ultrathin nitrided SiO₂ oxides by direct nitrogen implantation into silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 142, n. 8, p. L132–L134, Aug. 1995.
- [153] BAUMVOL, I. J. R.; SALGADO, T. D. M.; STEDILE, F. C.; RADTKE, C.; KRUG, C. Effects of the surface deposition of nitrogen on the thermal oxidation of silicon in O₂. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 83, n. 10, p. 5579–5581, May 1998.
- [154] ONO, Y.; MA, Y.; HSU, S.-T. Ultrathin gate oxides with shallow nitrogen implants as effective barriers to boron diffusion. In: HUFF, H. R. et al. (Eds.). *Ultrathin SiO₂ and high-K materials for ULSI gate dielectrics*. Warrendale: Materials Research Society, 1999. p. 39–44. (MRS Symposium proceedings, v. 567).
- [155] SAITO, Y.; MORI, U. Low damage nitridation of silicon oxide surfaces by remote-plasma-excited nitrogen. In: HUFF, H. R. et al. (Eds.). *Ultrathin SiO₂ and high-K materials for ULSI gate dielectrics*. Warrendale: Materials Research Society, 1999. p. 33–37. (MRS Symposium proceedings, v. 567).
- [156] KURINEC, S. K.; JACKSON, M. A.; CAPASSO, K. C.; ZHUANG, K.; BRAUNSTEIN, G. Enhanced reliability of thin silicon dioxide grown on nitrogen implanted silicon. In: HUFF, H. R. et al. (Eds.). *Ultrathin SiO₂ and high-K materials for ULSI gate dielectrics*. Warrendale: Materials Research Society, 1999. p. 265–270. (MRS Symposium proceedings, v. 567).
- [157] LIU, C. T.; LLOYD, E. J.; MA, Y.; DU, M.; OPILA, R. L.; HILLENIUS, S. F. High performance 0.2 μm CMOS with 25 Å gate oxide grown on nitrogen implanted Si substrates. In: INTERNATIONAL ELECTRON DEVICES MEETING, 1996, San Francisco. *Technical digest*. New York: IEEE, 1996. p. 499–502.

- [158] HELLMAN, O. C.; VANCAUWENBERGHE, O.; HERBOTS, N.; OLSON, J.; CULBERTSON, R. J.; CROFT, W. J. Structure and properties of silicon nitride and $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ nitride prepared by direct low energy ion beam nitridation. *Materials Science and Engineering B*, Lausanne, v. 12, n. 1/2, p. 53–59, Jan. 1992.
- [159] HELLMAN, O. C.; HERBOTS, N.; VANCAUWENBERGHE, O.; CULBERTSON, R. J.; CROFT, W. J. Microstructure and stoichiometry dependence of ion beam nitrides as a function of energy and temperature: a comparative study between Si and SiGe. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Woodbury, v. 10, n. 4, p. 1631–1636, July 1992.
- [160] HELLMAN, O. C.; HERBOTS, N.; VANCAUWENBERGHE, O. Kinetics of ion beam nitridation (IBN) of Si and of MBE-grown Ge and $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ alloys: the role of ion energy, ion dose, and substrate temperature. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 67, n. 1/4, p. 301–307, Apr. 1992.
- [161] HERBOTS, N.; VANCAUWENBERGHE, O.; HELLMAN, O. C. Atomic collisions, elastic recombination, and thermal diffusion during thin-film growth from low-energy ion beams. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 59/60, n. 1/4, p. 326–331, July 1991.
- [162] PUCHNER, H.; SUKHAREV, V.; ARONOWITZ, S. Simulation of ultra-low energy ion implantation from a remote plasma source using Monte Carlo techniques. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION IMPLANTATION TECHNOLOGY, 2000, Alpbach, Austria. RYSSEL, H. et al. (Eds.). *Ion implantation technology — 2000*. Piscataway: IEEE, 2000. p. 224–227.
- [163] SUKHAREV, V.; ARONOWITZ, S.; ZUBKOV, V.; PUCHNER, H.; HAYWOOD, J.; KIMBALL, J. Plasma-induced nitridation of gate oxide dielectrics: linked equipment-feature atomic scale simulations. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Melville, v. 17, n. 4, p. 1356–1363, July 1999.
- [164] SALGADO, T. D. M. *Estudo experimental de filmes ultrafinos de oxinitretos de silício por substituição isotópica e perfilometria com resolução subnanométrica*. 1999. 204f. Tese (Doutorado em Ciências) — Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.
- [165] LU, H. C.; GUSEV, E. P.; GUSTAFSSON, T.; GREEN, M. L.; BRASEN, D.; GARFUNKEL, E. Compositional and mechanistic aspects of ultrathin oxynitride film growth on Si(100). *Microelectronic Engineering*, Amsterdam, v. 36, n. 1/4, p. 29–32, June 1997.

- [166] GREEN, M. L.; BRASEN, D.; FELDMAN, L. C.; LENNARD, W.; TANG, H. T. Effect of incorporated nitrogen on the kinetics of thin rapid thermal N₂O oxides. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 67, n. 11, p. 1600–1602, Sept. 1995.
- [167] COLE, D. A.; SHALLENBERGER, J. R.; NOVAK, S. W.; MOORE, R. L.; EDGELL, M. J.; SMITH, S. P.; HITZMAN, C. J.; KIRCHHOFF, J. F.; PRINCIPE, E.; NIEVEEN, W.; HUANG, F. K.; BISWAS, S.; BLEILER, R. J.; JONES, K. SiO₂ thickness determination by X-ray photoelectron spectroscopy, Auger electron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry, Rutherford backscattering, transmission electron microscopy, and ellipsometry. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Melville, v. 18, n. 1, p. 440–444, Jan. 2000.
- [168] KOSOWSKY, S. D.; PERSHAN, P. S.; KRISCH, K. S.; BEVK, J.; GREEN, M. L.; BRASEN, D.; FELDMAN, L. C.; ROY, P. K. Evidence of annealing effects on a high-density Si/SiO₂ interfacial layer. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 70, n. 23, p. 3119–3121, June 1997.
- [169] WALLACE, R. M.; WILK, G. Alternative gate dielectrics for microelectronics. *MRS Bulletin*, Pittsburgh, v. 27, n. 3, p. 186–191, Mar. 2002.
- [170] MINERALOGY DATABASE. Sinoite. Disponível em: <<http://webmineral.com/data/Sinoite.shtml>>. Acesso em: 07 fev. 2003.
- [171] BAUMVOL, I. J. R.; STEDILE, F. C.; GANEM, J.-J.; RIGO, S.; TRIMAILLE, I. Thermal nitridation of SiO₂ in ammonia: isotopic tracing of nitrogen and oxygen in the initial stages. *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 143, n. 9, p. 2938–2945, Sept. 1996.
- [172] BAUMVOL, I. J. R.; STEDILE, F. C.; GANEM, J.-J.; RIGO, S.; TRIMAILLE, I. Thermal nitridation of SiO₂ films in ammonia: isotopic tracing of nitrogen and oxygen in further stages and in reoxidation. *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 143, n. 9, p. 2946–2952, Sept. 1996.
- [173] MANTESE, J. W.; BROWN, I. G.; CHEUNG, N. W.; COLLINS, G. A. Plasma-immersion ion implantation. *MRS Bulletin*, Pittsburgh, v. 21, n. 8, p. 52–56, Aug. 1996.
- [174] MÄNDL, S.; BRUTSCHER, J.; GUNZEL, R.; MÖLLER, W. Inherent possibilities and restrictions of plasma immersion ion implantation systems. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Woodbury, v. 14, n. 4, p. 2701–2706, July 1996.
- [175] BIERSACK, J. P.; BERG, S.; NENDER, C. T-DYN Monte-Carlo simulations applied to ion assisted thin-film processes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 59/60, n. 1, p. 21–27, July 1991.

- [176] OUDE-ELFERINK, J. B.; HABRAKEN, F. H. P. M.; VANDERWEG, W. F.; DOOMS, E.; HEYNS, M.; DE KEERSMAECKER, R. Rapid thermal nitridation of SiO₂-films. *Applied Surface Science*, Amsterdam, v. 39, n. 1/4, p. 219–226, Oct. 1989.
- [177] TOBIN, P. J.; OKADA, Y.; AJURIA, S. A.; LAKHOTIA, V.; FEIL, W. A.; HEDGE, R. Furnace formation of silicon oxynitride thin dielectrics in nitrous oxide (N₂O): the role of nitric oxide (NO). *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 75, n. 3, p. 1811–1817, Feb. 1994.
- [178] HEGDE, R. I.; TOBIN, P. J.; REID, K. G.; MAITI, B.; AJURIA, S. A. Growth and surface-chemistry of oxynitride gate dielectric using nitric-oxide. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 66, n. 21, p. 2882–2884, May 1995.
- [179] BAUMVOL, I. J. R.; STEDILE, F. C.; GANEM, J.-J.; RIGO, S.; TRIMAILLE, I. Mechanisms of thermal nitridation of silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 142, n. 4, p. 1205–1214, Apr. 1995.
- [180] GOSSET, L. G.; GANEM, J.-J.; TRIMAILLE, I.; RIGO, S.; ROCHET, F.; DUFOUR, G.; JOLLY, F.; STEDILE, F. C.; BAUMVOL, I. J. R. High resolution depth profiling in silicon oxynitride films using narrow nuclear reaction resonances. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 137, n. 1/4, p. 521–527, Mar. 1998.
- [181] BIERSACK, J. P. 3-Dimensional distributions of ion range and damage including recoil transport. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 19, n. 2, p. 32–39, Feb. 1987.
- [182] LIFSHITZ, Y.; KASI, S. R.; RABALAIS, J. W.; ECKSTEIN, W. Subplantation model for film growth from hyperthermal species. *Physical Review B*, Woodbury, v. 41, n. 15, p. 10468–10480, May 1990.
- [183] ANDERSEN, H. H.; BRUNELLE, A.; DELLA-NEGRA, S.; DEPAUW, J.; JACQUET, D.; LE BEYEC, Y.; CHAUMONT, J.; BEMAS, H. Giant metal sputtering yields induced by 20–5000 keV atom gold clusters. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 80, n. 24, p. 5433–5436, June 1998.
- [184] VECHTEN, D. van; HUBLER, G. K.; DONOVAN, E. P. Characterization of a 3-cm Kaufman ion-source with nitrogen feed gas. *Vacuum*, Oxford, v. 36, n. 11/12, p. 841–845, Nov. 1986.
- [185] MANCHANDA, L.; MORRIS, M. D.; GREEN, M. L.; DOVER, R. B. van; KLEMENS, F.; SORSCH, T. W.; SILVERMAN, P. J.; WILK, G.; BUSCH, B.; ARAVAMUDHAN, S. Multi-component high-*k* gate dielectrics for the silicon industry. *Microelectronic Engineering*, Amsterdam, v. 59, n. 1/4, p. 351–359, Nov. 2001.

- [186] HUBBARD, K. J.; SCHLOM, D. G. Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon. *Journal of Materials Research*, Pittsburgh, v. 11, n. 11, p. 2757–2776, Nov. 1996.
- [187] SCHLOM, D. G.; HAENI, J. H. A thermodynamic approach to selecting alternative gate dielectrics. *MRS Bulletin*, Pittsburgh, v. 27, n. 3, p. 198–204, Mar. 2002.
- [188] ALMEIDA, R. M. C. de; BAUMVOL, I. J. R. Reaction-diffusion in high-*k* dielectrics on Si. *Surface Science Reports*, Amsterdam, v. 49, n. 1, p. 1–114, Feb. 2003.
- [189] GILMER, M. C.; LUO, T.-Y.; HUFF, H. R.; JACKSON, M. D.; KIM, S.; BERSUKER, G.; ZEITZOFF, P.; VISHNUBHOTLA, L.; BROWN, G. A.; AMOS, R.; BRADY, D.; WATT, V. H. C.; GALE, G.; GUAN, J.; NGUYEN, B. Process and manufacturing challenges for high-*k* gate stack systems. In: HUFF, H. R. et al. (Eds.). *Ultrathin SiO₂ and high-*K* materials for ULSI gate dielectrics*. Warrendale: Materials Research Society, 1999. p. 323–342. (MRS Symposium proceedings, v. 567).
- [190] CHANELIERE, C.; AUTRAN, J. L.; DEVINE, R. A. B.; BALLAND, B. Tantalum pentoxide (Ta₂O₅) thin films for advanced dielectric applications. *Materials Science and Engineering R*, Lausanne, v. 22, n. 6, p. 269–322, May 1998.
- [191] WONG, H.-S. P. Beyond the conventional transistor. *IBM Journal of Research and Development*, Armonk, v. 46, n. 2/3, p. 133–168, Mar. 2002.
- [192] ROBERTSON, J. Electronic structure and band offsets of high-dielectric-constant gate oxides. *MRS Bulletin*, Pittsburgh, v. 27, n. 3, p. 217–221, Mar. 2002.
- [193] ROBERTSON, J. Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Melville, v. 18, n. 3, p. 1785–1791, May 2000.
- [194] GUHA, S.; GUSEV, E.; COPEL, M.; RAGNARSSON, L.-Å.; BUCHANAN, D. A. High-*k* materials integration into CMOS technology. *MRS Bulletin*, Pittsburgh, v. 27, n. 3, p. 226–229, Mar. 2002.
- [195] PLUMMER, J. D.; GRIFFIN, P. B. Material and process limits in silicon VLSI technology. *Proceedings of the IEEE*, New York, v. 89, n. 3, p. 240–258, Mar. 2001.
- [196] KRUG, C.; ROSA, E. B. O. da; ALMEIDA, R. M. C. de; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; SALGADO, T. D. M.; STEDILE, F. C. Atomic transport and chemical stability during annealing of Al₂O₃ films on Si. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 85, n. 19, p. 4120–4123, Nov. 2000.

- [206] KLEIN, T. M.; NIU, D.; EPLING, W. S.; LI, W.; MAHER, D. M.; HOBBS, C. C.; HEGDE, R. I.; BAUMVOL, I. J. R.; PARSONS, G. N. Evidence of aluminum silicate formation during chemical vapor deposition of amorphous Al_2O_3 thin films on Si(100). *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 75, n. 25, p. 4001–4003, Dec. 1999.
- [207] KRUG, C.; BASTOS, K. P.; STEDILE, F. C.; ALMEIDA, R. M. C. de; BAUMVOL, I. J. R. Modeling the growth kinetics of silicon oxynitride films and the behavior of high- k films on Si upon annealing in O_2 . In: MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R. (Eds.). *Alternatives to SiO_2 as gate dielectrics for future Si-based microelectronics*. Warrendale: Materials Research Society, 2002. Irregular page.
- [208] WALKUP, R. E.; RAIDER, S. I. *In situ* measurements of $\text{SiO}(\text{g})$ production during dry oxidation of crystalline silicon. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 53, n. 10, p. 888–890, Sept. 1988.
- [209] COPEL, M. Comment on Atomic transport and chemical stability during annealing of ultrathin Al_2O_3 films on Si. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 86, n. 20, p. 4713–4713, May 2001.
- [210] GOSSET, L. G.; GANEM, J.-J.; RENAULT, O.; HOLLIGER, P.; DAMLECOURT, F.; ROLLAND, G.; VON BARDELEBEN, H. J.; PIERRE, F.; JALABERT, D.; TRIMAILLE, I.; CANTIN, J.-L.; RIGO, S.; ERMOLIEFF, A.; MARTIN, F.; SEMERIA, M.-N. Physico-chemical and electrical characterization of thin Al_2O_3 layers grown by atomic layer deposition. In: MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R. (Eds.). *Alternatives to SiO_2 as gate dielectrics for future Si-based microelectronics*. Warrendale: Materials Research Society, 2002. Irregular page.
- [211] GANEM, J.-J.; BAUMVOL, I. J. R. The study of thermal nitridation and reoxidation mechanisms using isotopic tracing methods. In: BARBOTTIN, G.; VAPAILLE, A. (Eds.). *Instabilities in silicon devices*. Amsterdam: Elsevier, 1999. v. 3, cap. 7, p. 111–175.

Índice Remissivo

- C-V*
 - características, 76
- I-V*
 - características, 75
- ALCVD, 8
- ARXPS, 46
- CVD, 7
- Desbaste
 - eficiência de, 78
 - Fonte de íons de, 15
- Dielétrico de porta, 1
 - atribuições, 2
- Dispersão em energia, 26
- DRAM, 1
- Einstein
 - equação de, 44
- Espessura dielétrica equivalente em SiO_2 , 71
- Feixe de íons
 - deposição a partir de, 14
 - instrumentação, 15
 - interação com a matéria, 12
- Fluência iônica
 - definição, 13
- Helicon
 - fonte de plasma tipo, 18
- High-*k*
 - definição, 96
- Hipertérmico
 - processamento, 10
- IC, 2
- Kaufman
 - fonte de íons tipo, 22
- Lei de Moore, 3
- MEIS, 23
 - instrumentação, 28
- MOS-C, 2, 75
 - capacitância, 96
- MOSFET, 1
 - miniaturização, 3
- NRA, 32
- PIII, 20
 - instrumentação, 20
- Plasma
 - tratamento em, 17
- Poder de freamento, 26
- PVD, 9
- Reações nucleares
 - análise com, 32
- RTP, 9
 - módulo para, 9, 10
- Trimetilalumínio, 8
- XPS, 43



Rua Ramiro Barcelos, 2705 - 2º andar
E-mail: grafica@ufrgs.br