

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

SILMA ALBERTON CORRÊA

**SOLUBILIDADE DOS OXICARBETOS DE SILÍCIO FORMADOS
NA REGIÃO DE INTERFACE SiC/SiO₂**

Porto Alegre, julho de 2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

SILMA ALBERTON CORRÊA

**SOLUBILIDADE DOS OXICARBETOS DE SILÍCIO FORMADOS NA REGIÃO DE
INTERFACE SiC/SiO₂**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado junto à Disciplina de Estágio QUI 99998 do
Curso de Química, como requisito parcial para a
obtenção do grau de Bacharel em Química

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

Porto Alegre, julho de 2007

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Fernanda Stedile, pela oportunidade de ingressar no laboratório e estar sob sua orientação.

Ao professor Israel Baumvol pelo apoio e incentivo constantes.

A todos os colegas de laboratório, pelo acolhida e pelo convívio tão agradável e motivador. Em especial ao Claudião e ao Gabriel, pela paciência, pelo auxílio e pelas muitas sugestões, todos indispensáveis ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos técnicos do Laboratório de Implantação Iônica.

Aos companheiros de universidade, sem os quais teria sido muito mais difícil chegar até aqui.

À minha família, estrutura sólida na qual pude encontrar apoio, carinho e compreensão, mesmo em meio às circunstâncias mais difíceis.

Aos meus amigos, dos quais obtive incentivo e não cobrança, apesar da minha ausência.

Ao meu Deus, sem o qual nada disso teria acontecido.

A todos eles minha expressão sincera de agradecimento.

RESUMO

No âmbito da Físico-Química de Materiais para a Microeletrônica, a pesquisa de materiais alternativos ao silício, para aplicações onde ele apresenta limitações, representa uma prioridade. Dentre os semicondutores possíveis, o carbeto de silício encontra-se em destaque, porque além de apresentar propriedades adequadas, é o único sobre o qual é possível crescer termicamente um filme dielétrico de dióxido de silício. Desse modo, permite que toda a tecnologia já desenvolvida para a utilização de SiO₂ em dispositivos a base de silício possa ser adaptada para os dispositivos à base de carbeto de silício.

Apesar das suas vantagens, alguns problemas inviabilizam a produção em escala comercial de dispositivos a base de SiC. Um desses problemas, que prejudica o funcionamento dos dispositivos, é a alta densidade de defeitos eletricamente ativos na interface formada entre o substrato de SiC e o filme de SiO₂ crescido termicamente. Esses defeitos têm sido atribuídos a vários problemas estruturais e composicionais, dentre eles, à presença de compostos carbonados na região da interface SiC/SiO₂, denominados oxicarbeto de silício, gerados pela incompleta oxidação do C do substrato à CO.

No presente trabalho, a solubilidade desses compostos em ambientes químicos líquidos e gasosos foi investigada. Para obter o filme de SiO₂, foram realizados tratamentos térmicos em reator clássico, aquecido pelo efeito Joule, sob pressão estática. Atmosfera de oxigênio seco enriquecido isotopicamente em ¹⁸O foi empregada, a fim de que as densidades superficiais de oxigênio fossem determinadas por Análise por Reação Nuclear (NRA). Os resultados de NRA, após as tentativas de dissolução dos oxicarbeto de silício, demonstraram a extrema estabilidade química desses compostos, que não puderam ser removidos pela ação de ambientes líquidos ou por processos de reoxidação.

ÍNDICE

RESUMO.....	3
1 INTRODUÇÃO.....	5
1.1 Estrutura cristalográfica do SiC.....	6
1.2 Propriedades físico-químicas do SiC e dos oxicarbeto de silício	8
1.3 Crescimento térmico do filme dielétrico e a interface SiO ₂ /SiC formada.....	10
2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR REAÇÃO NUCLEAR	12
2.1 Dosagem de ¹⁸ O.....	12
2.2 Detalhes experimentais.....	13
3 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	16
3.1 Limpeza das lâminas de SiC e Si	16
3.2 Crescimento térmico do filme de dióxido de silício sobre SiC e Si.....	17
3.3 Remoção controlada dos filmes de dióxido de silício	19
3.4 Ambientes de ataque aos oxicarbeto de silício	19
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	22
4.1 Determinação da taxa de ataque em HF ao filme de SiO ₂ crescido termicamente sobre substratos de SiC e Si e da quantidade de ¹⁸ O remanescente	22
4.2 Investigação da solubilidade dos oxicarbeto de silício	24
4.2.1 Em ambientes líquidos	25
4.2.2 Em ambientes gasosos.....	28
5 CONCLUSÕES	31
6 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	32
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

1 INTRODUÇÃO

O carbeto de silício natural é extremamente raro, tendo sido isolado pela primeira vez em 1905 pelo químico francês Ferdinand Henri Moissan [1] de um meteorito encontrado no *Canyon Diabolo*, no estado norte-americano do Arizona, razão pela qual esse mineral é conhecido como moissanita. No entanto, ainda em 1892 um método industrial para a fabricação desse material havia sido desenvolvido por Acheson, que fundou a *The Carborundum Company*. Na época, o material comercializado sob o nome *carborundum* era utilizado como abrasivo, devido a sua alta dureza, que fica entre a do rubi e a do diamante [2], 9 e 10 na escala Mohs, respectivamente.

Além da dureza, outras características despertam o interesse na utilização do SiC, tais como: excelente condutividade térmica, estabilidade térmica e inércia química [1, 2]. Essas propriedades permitem sua aplicação como material refratário, na fabricação de filtros e membranas cerâmicas, como fundente de metais e vidros e como revestimento em reatores nucleares. Porém, é no emprego como material semiconductor que o SiC apresenta atualmente maior destaque, pois além de sua alta banda proibida, também possui alta tensão de ruptura dielétrica e alta velocidade de deriva dos elétrons [1].

A altura de banda adequada do SiC reduz a densidade de corrente de fuga em altas temperaturas e sua alta condutividade térmica lhe confere eficiência na transferência de calor para o ambiente. Dessa forma, ele torna-se um material compatível para o emprego em circuitos microeletrônicos que operam em altas temperaturas (350°C a 500°C), condição necessária na instrumentação para aviação, nuclear e em satélites, para citar alguns exemplos, assim como em aplicações que exijam alta frequência e/ou potência. Ele é o substituto natural, nessas aplicações, ao Si monocristalino (c-Si), material utilizado na maioria dos dispositivos em microeletrônica, mas que não suporta operação em temperaturas superiores a 250°C [3].

Embora outros materiais semicondutores apresentem algumas características semelhantes às do SiC, a opção por esse material dá-se, principalmente, por ele ser o único sobre o qual é possível crescer termicamente um filme dielétrico de dióxido de silício [4], permitindo que toda a tecnologia já desenvolvida para a utilização de SiO₂ em dispositivos a base de Si possa ser adaptada para os dispositivos à base de SiC.

A tecnologia empregada para o Si baseia-se principalmente na fabricação de transistores de efeito de campo metal-óxido-semiconductor, os MOSFETs, na sigla em inglês. Eles são as estruturas mais empregadas em circuitos microeletrônicos [5], sejam eles analógicos ou digitais.

Esses dispositivos são compostos por um substrato semiconductor, (usualmente, c-Si ou c-SiC), sobre o qual é crescido termicamente ou depositado um filme dielétrico (usualmente, SiO₂) chamado de dielétrico de porta ou óxido de porta. A principal função do óxido de porta é isolar eletricamente o substrato do eletrodo de porta, ou metal de porta, que fica exatamente sobre o óxido de porta. Porém, o sucesso do MOSFET baseado em Si, que é a baixa densidade de estados eletricamente ativos na interface SiO₂/Si, ainda não é possível nos dispositivos a base de SiC. A maior densidade de defeitos na interface entre os filmes de dióxido de silício crescidos termicamente e o SiC (SiO₂/SiC) faz com que suas propriedades elétricas sejam inferiores às da interface SiO₂/Si [6, 7], sendo essa a principal razão pela qual dispositivos com interface SiO₂/SiC ainda não sejam uma realidade comercial [8, 9].

A incorporação de um terceiro elemento à estrutura, o carbono, cria fenômenos que não ocorriam no sistema SiO₂/Si. O primeiro deles é a geração de compostos carbonados na região da interface, denominados oxicarbeto de silício [10], devido à incompleta oxidação do C do substrato a CO. Um segundo empecilho à formação de um óxido de alta qualidade é a presença de aglomerados (*clusters*) de carbono nessa interface [11, 12].

A presença deletéria dos oxicarbeto de silício na região interfacial entre o filme dielétrico e o semiconductor é o tema principal deste trabalho, que investigou o seu grau de solubilidade em diferentes solventes químicos líquidos e gasosos. Para tanto, foram realizadas oxidações térmicas de lâminas de SiC em atmosfera de oxigênio seco enriquecido no isótopo ¹⁸O, seguidas pela dissolução do filme de SiO₂ em solução aquosa de ácido fluorídrico e pela posterior submissão da amostra a um tratamento químico em solução ou em fase gasosa. A presença remanescente de ¹⁸O, associada à de oxicarbeto de silício nas amostras foi monitorada através de Análise por Reação Nuclear (NRA). O texto a seguir começa com uma introdução ao material SiC, sendo abordados os aspectos cristalográficos, algumas de suas propriedades relevantes a este trabalho e as reações químicas que ocorrem na interface durante sua oxidação térmica. Após, as metodologias de análise e de preparo das amostras são descritas e os resultados obtidos e suas respectivas conclusões são apresentados. Por fim, são descritas as perspectivas de trabalhos futuros.

1.1 Estrutura cristalográfica do SiC

O carbeto de silício é o único composto estável do sistema silício-carbono. Ele apresenta uma forte tendência a cristalizar sob inúmeras formas diferentes, chamadas politipos. A unidade

básica dos politipos é um tetraedro constituído por um átomo de C ligado a quatro átomos de Si, conforme pode ser observado na figura 1. Cada átomo de Si, por sua vez, está rodeado por quatro átomos de C.

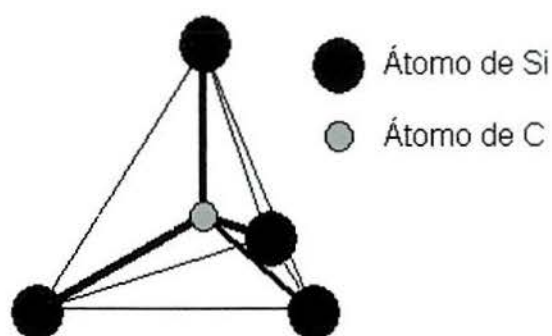


Figura 1 – Tetraedro elementar do SiC.

Nos monocristais, os tetraedros estão dispostos de tal forma que os átomos de cada elemento estão em planos paralelos, formando uma rede hexagonal. Os diferentes politipos são determinados pelas diferentes seqüências de empilhamento, intercalando planos de Si e de C. A sua diferenciação é feita pela posição de empilhamento dos planos considerando-se apenas os de um elemento. Dessa forma, a repetição de planos de átomos de silício (ou carbono) em um único eixo dá origem aos diferentes politipos. Alguns exemplos de politipos podem ser observados na figura 2, onde **C** e **H** representam os cristais cúbico e hexagonais, respectivamente. Algumas das propriedades do SiC estão relacionadas com o politipo. Dentre elas, a altura da banda proibida apresenta grande variação: enquanto no politipo 3C é de 2,3 eV, no 4H é de 3,3 eV, sendo ambas muito maiores que no Si (1,1 eV) [1].

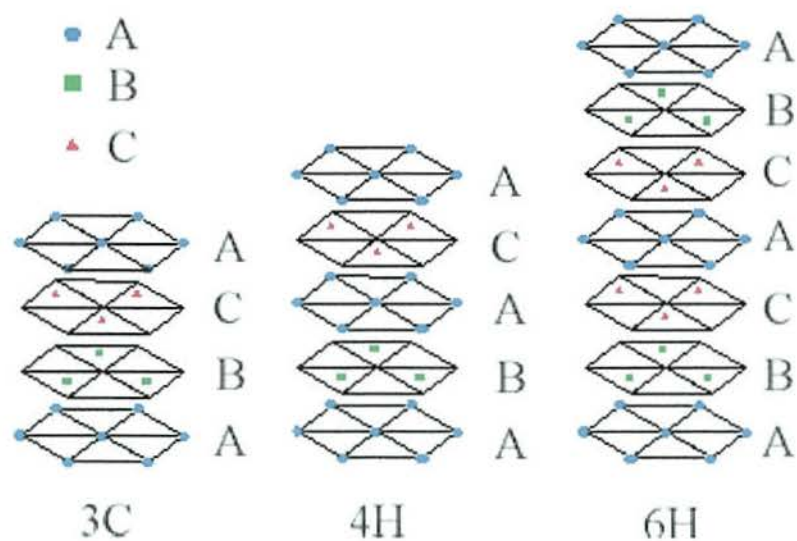


Figura 2 – Seqüências de empilhamento dos planos A, B e C nos politipos 3C-, 4H- e 6H-SiC.

A definição dos índices de Miller para as estruturas H-SiC é dada no sistema de eixos hexagonal, com os três primeiros índices referentes aos eixos a , b e d do plano, que formam um ângulo de 120° entre eles, e o último dado pelo eixo c perpendicular a esses (ver figura 3). Nessa representação, as faces compostas exclusivamente por átomos de Si ou C são dadas pelos vetores (0001) ou $(000\bar{1})$, respectivamente.

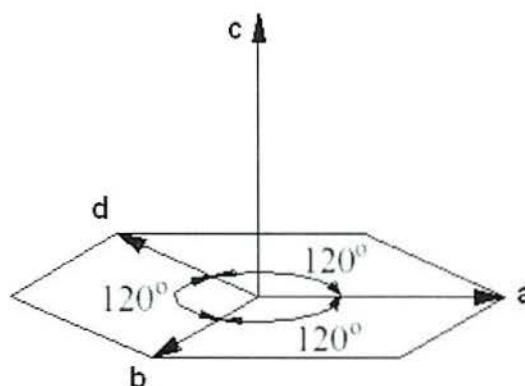


Figura 3 – Sistema hexagonal de eixos utilizado na definição dos índices de Miller do SiC.

Na maior parte deste trabalho, foram utilizados pedaços de lâminas de 6H-SiC polidas na face Si (0001) , além de uma amostra de 4H-SiC polida nas duas faces (Si e C), uma amostra de 3C-SiC e de lâminas de Si (001) , para fins de comparação.

1.2 Propriedades físico-químicas do SiC e dos oxicarbeto de silício

Além das características de semicondutor, o SiC apresenta alta estabilidade térmica, sendo infusível à pressão atmosférica [1]. Quando aquecido a altas temperaturas (acima de 1800°C), inicia-se o processo de decomposição em C e num vapor rico em silício, que pode estar na forma de Si, Si_2C e SiC_2 [1, 13]. Sua inércia química também é elevada, sendo reativo a um número restrito de agentes químicos e apenas sob condições drásticas de temperatura. Não reage ao ataque ácido, tendo como melhores agentes para a decomposição compostos alcalinos fundidos, como os hidróxidos que, na presença de oxigênio do ar, formam peróxidos alcalinos que atuam como oxidantes [14]. Além dos meios fortemente alcalinos, o SiC também apresenta reatividade mediante a ação de halogênios. Quando aquecido com uma mistura de dicromato de

potássio e cromato de chumbo, uma reação violenta é relatada [15]. Um resumo da reatividade química do SiC pode ser observado na tabela 1.

Tabela 1 – Reatividade do SiC com diferentes reagentes e condições de temperatura. Adaptada de [13].

Reagente	Condição de temperatura	Reação
Ácido Clorídrico	Em ebulição	Nenhuma
Ácido Fluorídrico	Em ebulição	Nenhuma
Ácido Sulfúrico	Em ebulição	Nenhuma
Ácido Nítrico fumegante	Aquecido	Nenhuma
Ar atmosférico	1000°C	Oxidação lenta
Cromato de Chumbo	Fundido	Oxidação lenta, mas completa
Óxido de Cálcio	1000°C	É atacado
Óxido de Magnésio	1000°C	É atacado
Silicato de Sódio	1300°C	É atacado*
Carbonato de Potássio	Fundido	Decomposição
Sulfatos Alcalinos	Fundidos	Decomposição
Bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	Fundido	Decomposição
Criolita (Na_3AlF_6)	Fundido	Decomposição
Hidróxido de Potássio	Fundido	Formam-se carbonato de potássio e sílica
Cloro	900°C	Formam-se tetracloreto de silício e carbono
Óxido de Cobre	800°C	Forma-se um siliceto metálico

* Principalmente na presença de gases oxidantes ou sais.

A baixa reatividade do SiC também é observada durante o seu processo de oxidação. Para crescer um filme de SiO_2 sobre SiC com espessura adequada às aplicações em microeletrônica, uma condição de temperatura de 1100°C ou superior é requerida. Entretanto, mesmo nessas condições, a taxa de crescimento do óxido é bem inferior à observada no caso do Si [16]. Há ainda outros parâmetros que influenciam no processo de oxidação do SiC, tais como: o politipo, a concentração de dopantes no semicondutor, a face terminal do cristal e a pressão parcial de oxigênio utilizados [4, 16, 17].

A reatividade dos oxicarbeto de silício, entretanto, não se encontra relatada com muitos detalhes na literatura. Sua oxidação ocorre segundo a equação (1) [2]. Experiências com reoxidações de lâminas de SiC indicaram melhorias nas propriedades elétricas do filme dielétrico, associadas à redução da camada interfacial [18, 19]. Embora esse efeito seja normalmente atribuído à redução dos *clusters* de carbono presentes na interface [11], a ação das

reoxidações sobre os oxicarbeto é que será investigada neste trabalho, conforme detalhes que serão apresentados na seção 3.4.



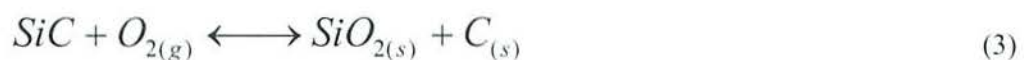
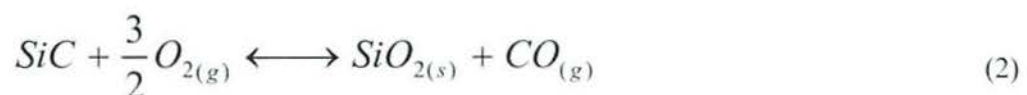
onde:

n : um número inteiro de 2 a 7

Ainda com relação à reatividade dos oxicarbeto de silício, a única técnica de remoção encontrada na literatura consiste em submeter a amostra que os contém a um gás contendo oxigênio (O_3 , H_2O , H_2O_2 , etc.), enquanto ela é aquecida a temperaturas inferiores a 400°C sob a ação de um plasma [20]. O filme de SiO_2 resultante assim formado é então removido por sua exposição a um plasma contendo flúor.

1.3 Crescimento térmico do filme dielétrico e a interface SiO_2/SiC formada

O crescimento térmico é a metodologia mais empregada pela indústria microeletrônica na obtenção do filme dielétrico de SiO_2 , pois metodologias como a deposição química ou física a partir de vapor geram uma maior densidade de defeitos eletricamente ativos na interface, além de terem custos mais elevados [21]. Filmes de SiO_2 podem ser obtidos expondo o substrato a uma atmosfera de O_2 (oxidação seca) ou H_2O (oxidação úmida). Neste trabalho, só serão realizadas oxidações em ambiente seco, na qual as principais reações químicas que ocorrem na interface são [4]:



A presença de C na composição do substrato de SiC gera como subprodutos de sua oxidação carbono e monóxido de carbono, os quais desencadeiam as reações secundárias (4) e (5), que determinarão um equilíbrio na quantidade de C na interface [4].



Como existe uma correlação entre os produtos e reagentes das reações (2) a (5), aliada à falta de informações na literatura a respeito das energias de ativação de cada uma das reações, torna-se extremamente difícil determinar uma condição ideal de temperatura, pressão e tempo para o crescimento térmico do filme de SiO_2 sobre SiC com uma interface livre de carbono.

O carbono gerado na interface é capaz de formar uma ligação estável com outros átomos de C, originando um complexo estável na forma de aglomerado (*cluster*) [4, 10]. As moléculas de CO, por sua vez, difundem através da rede e podem formar diferentes compostos contendo carbono. Estudos teóricos demonstraram que a formação de uma camada interfacial não-estequiométrica composta de Si, C e O, denominada oxicarbeto de silício é termodinamicamente favorável [22] e geometricamente inevitável na transição entre o SiC e o SiO_2 [23]. Além disso, investigações por espectroscopia de fotoelétrons induzida por raio-x (XPS) identificaram a presença dessas espécies [10, 24].

A formação dos compostos carbonados acima mencionados durante o processo de crescimento térmico do óxido sobre o SiC foi relacionada com a existência de uma maior densidade de defeitos eletricamente ativos na interface SiO_2/SiC [6], que é o fator limitante na sua utilização em dispositivos MOS. Dessa forma, faz-se necessário um melhor entendimento de como são formados os produtos carbonados na região interfacial e procedimentos que permitam a sua remoção. No presente trabalho, diferentes ambientes químicos e processos de reoxidação com O_2 foram investigados como meios possíveis para a remoção desses oxicarbeto de silício.

2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR REAÇÃO NUCLEAR

Os filmes de dióxido de silício foram crescidos termicamente em atmosfera de oxigênio seco enriquecido no isótopo ^{18}O . A utilização desse isótopo raro (0,2% de abundância natural) permitiu o emprego da técnica de Análise por Reação Nuclear (NRA, na sigla em inglês) garantindo que as densidades superficiais determinadas não apresentem influência da possível incorporação do oxigênio proveniente da exposição ao ar, no qual o isótopo mais abundante é o ^{16}O .

Uma reação nuclear ocorre quando um alvo é irradiado com energia suficientemente alta que penetre a barreira coulombiana do núcleo atômico. A escolha do feixe de íons incidente, no caso de reações induzidas por partículas, é feita de forma a gerar reação no núcleo de interesse, enquanto que a detecção de um dos produtos da reação possibilita a quantificação desse núcleo. A representação de uma reação nuclear desse tipo é dada por (6):

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

onde:

A_1 : partícula incidente;

A_2 : elemento alvo;

A_3 : partícula ou radiação emitida;

A_4 : elemento resultante.

Para cada conjunto íon-alvo-produtos há uma curva de seção de choque e uma energia de reação, liberada ou consumida, que é dada pela diferença de energia entre os produtos e os reagentes e é específica para um único isótopo-alvo, por exemplo. Porém, é importante observar que esses parâmetros também podem depender do ângulo de espalhamento.

2.1 Dosagem de ^{18}O

O isótopo ^{18}O apresenta a reação nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ que resulta na formação de um núcleo de ^{15}N e emissão de partículas α que são detectadas. A seção de choque diferencial para essa reação, com dois ângulos de detecção, pode ser observada na figura 4. Nota-se que as curvas são praticamente sobreponíveis em vários intervalos de energia, evidenciando a distribuição angular isotrópica da reação para grande parte das energias. Na faixa de energia

próxima a 730 keV, além da reação ser isotrópica [25], a curva de seção de choque diferencial em função da energia dos prótons incidentes apresenta um platô. Essa região foi escolhida para a realização das análises, pois dessa forma assegura-se que, apesar de os prótons perderem energia ao penetrarem no material, a seção de choque seja constante para qualquer profundidade da amostra analisada. Portanto, desde que a espessura máxima do filme seja menor que a largura em energia da região de platô, toda a sua espessura pode ser analisada com igual probabilidade.

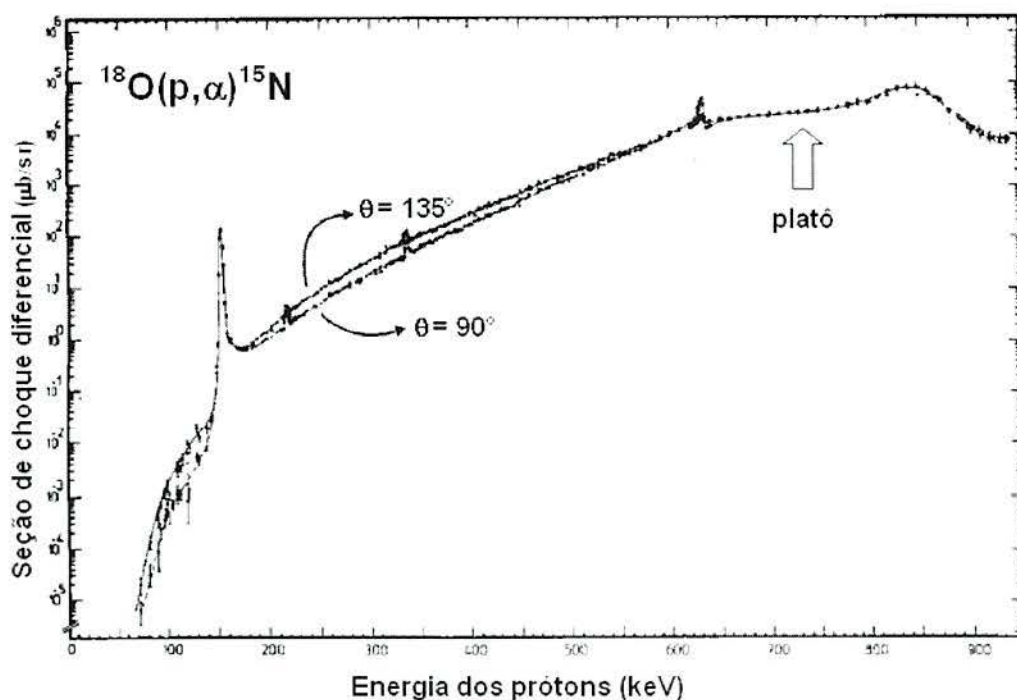


Figura 4 – Curva de seção de choque diferencial em função da energia de incidência dos prótons da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ para dois ângulos de detecção: 90° e 135° . O ângulo de detecção é definido entre a direção de incidência do feixe e o eixo de detecção. Adaptada de [25].

2.2 Detalhes experimentais

As reações nucleares foram induzidas por feixe de íons de 730 keV no acelerador Tandetron de 3MV – High Voltage Engineering Europa – do Laboratório de Implantação Iônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, com corrente entre 50 e 200 nA. Um detector de estado sólido tipo diodo de 1200 mm^2 – ORTEC – centrado a 150° com relação à direção de incidência do feixe foi utilizado. Em frente ao detector foi colocado um absorvedor de Mylar aluminizado de $10\text{ }\mu\text{m}$ que impede a detecção de prótons retroespalhados com energias menores

que 638 keV (energia correspondente aos prótons retroespalhados pelos átomos de Si da amostra). O absorvedor não impede, no entanto, que as partículas α geradas, que têm energia de 3,4 MeV, atinjam o detector [26], mas as contagens de fundo são dessa forma sensivelmente reduzidas. As partículas detectadas geram um sinal que é analisado por um analisador multicanal, dando origem a um gráfico do número de contagens em função do canal (energia), que é denominado espectro. Nessas condições experimentais, a sensibilidade da técnica é de cerca de 10^{12} átomos/cm², o que corresponde a um milésimo de monocamada [27]. A incerteza relativa à estatística de contagens e à precisão do padrão é de 5%.

Na figura 5, pode ser observado um espectro típico das partículas α detectadas e o arranjo experimental utilizado nas análises. Note a quase ausência de fundo e o pico de interesse isolado de qualquer outro.

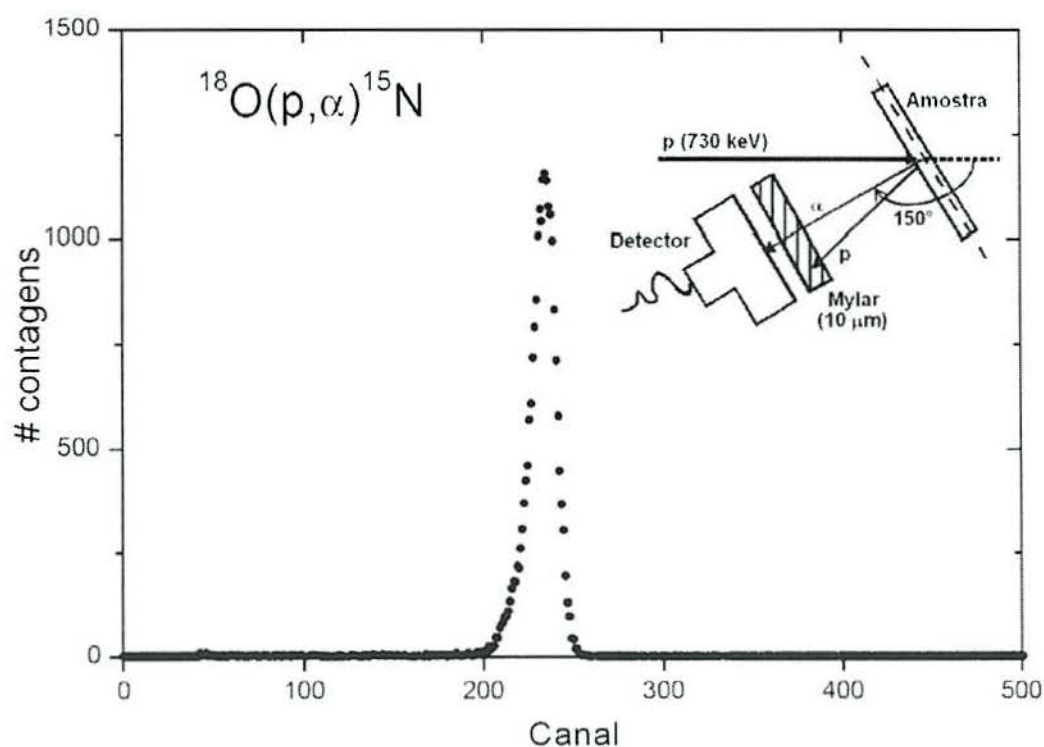


Figura 5 – Espectro de partículas α detectadas da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$. Os prótons incidentes têm energia de 730 keV e as α geradas 3,4 MeV antes de atravessarem o absorvedor de Mylar de 10 μm . O ângulo entre o detector e a direção de incidência do feixe é de 150°.

A quantidade de ^{18}O na amostra é obtida integrando a curva do pico das partículas α detectadas, para um dado número de prótons incidentes, e comparando-a com a área do pico de um filme padrão de dióxido de silício crescido termicamente sobre silício com

$106 \times 10^{15} \text{ }^{18}\text{O}/\text{cm}^2$. Uma vez que a densidade do dióxido de silício crescido termicamente é $2,21 \text{ g}/\text{cm}^3$, a relação entre a densidade superficial de átomos de ^{18}O e a espessura de um filme homogêneo de óxido é dada por (7):

$$10^{15} \text{ át. } ^{18}\text{O} / \text{cm}^2 = 0,226 \text{ nm de SiO}_2 \quad (7)$$

No entanto, como na região interfacial das amostras deste trabalho o filme de óxido também contém C, o que altera sua densidade, as quantidades de ^{18}O detectadas serão expressas em densidade superficial, que é uma grandeza independente de eventuais flutuações na densidade do material analisado.

3 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após limpeza das lâminas de Si e SiC (veja seção 3.1), esses substratos foram expostos a uma atmosfera oxidante em altas temperaturas, com o intuito de crescer termicamente filmes de dióxido de silício. As oxidações e reoxidações foram realizadas em atmosferas de oxigênio seco enriquecido a 98,5% no isótopo 18 ($^{18}\text{O}_2$). Tais procedimentos estão descritos na seção 3.2. Após, os filmes de SiO_2 foram removidos utilizando uma solução de ácido fluorídrico, conforme detalhado seção 3.3 e, em seguida, diferentes ambientes químicos líquidos foram testados para remover os oxicarbeto de silício da região interfacial SiO_2/SiC . Reoxidações também foram testadas na remoção dos oxicarbeto de silício, tanto antes da remoção do filme de SiO_2 quanto após a sua remoção. O monitoramento da quantidade de oxigênio, associada à espessura do filme dielétrico remanescente, foi realizado através da Análise por Reação Nuclear (NRA) $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ a 730 keV, de acordo com a metodologia descrita na seção anterior.

Foram utilizadas lâminas de 6H-SiC polidas na face-Si (0001) e uma amostra de 4H-SiC polida em ambas as faces (0001) e (000 $\bar{1}$) adquiridas da *Cree Inc.*, uma amostra de 3C-SiC depositada sobre Si fornecida pela *Novasic Inc.* e lâminas de Si (001) adquiridas da *Virginia Semiconductor Inc.* O gás enriquecido isotopicamente foi adquirido da *Isotec Inc.* e os demais reagentes, todos P.A., da Merck.

3.1 Limpeza das lâminas de SiC e Si

O processo de limpeza prévia das amostras é de extrema importância, pois a manipulação das lâminas durante suas etapas de polimento e armazenamento é uma fonte de contaminação. Além disso, a exposição ao ar promove a oxidação natural da superfície dos semicondutores. O procedimento utilizado foi a limpeza RCA (*Radio Corporation of America*) [28, 29], padrão na indústria de microeletrônica, que consiste numa seqüência de três etapas, nas quais o substrato foi mergulhado e aquecido a 85°C em diferentes soluções, durante 10 minutos, para remover diferentes contaminações, a saber:

- $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (4:1): essa solução remove principalmente as gorduras depositadas na superfície das lâminas;
- $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:4): essa solução remove principalmente contaminantes orgânicos e metais como Cu, Ag, Ni, Co e Cd;

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

Após cada etapa de limpeza, as amostras foram enxaguadas em água deionizada. Na seqüência, as amostras foram submetidas a um ataque com uma solução aquosa 5% de ácido fluorídrico durante 1 minuto, à temperatura ambiente, a fim de remover o óxido nativo, de acordo com a reação (8). Finalmente, as amostras foram enxaguadas com água deionizada e secas com fluxo de nitrogênio gasoso.



Após essas etapas, as amostras foram imediatamente introduzidas no reator e este foi imediatamente evacuado, a fim de evitar novas contaminações e oxidações.

3.2 Crescimento térmico do filme de dióxido de silício sobre SiC e Si

Para crescer termicamente um filme de óxido sobre o substrato de SiC ou Si, foi utilizado um reator de atmosfera estática (figura 6), aquecido por efeito Joule, do Laboratório de Traçadores Isotópicos do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Esse reator consiste basicamente num forno tubular, no interior do qual é introduzido um tubo de quartzo fechado em uma das extremidades que, por sua vez, tem a outra extremidade conectada a um sistema de bombeamento que produz uma pressão de base da ordem de 10⁻⁷ mbar. Para ter precisão na temperatura dos tratamentos, uma calibração prévia foi necessária, pois o sensor de temperatura do reator encontra-se próximo aos resistores elétricos do mesmo e não em contato com a amostra. Assim, um termopar foi colocado sobre um substrato padrão e os valores de temperatura obtidos foram comparados com aqueles indicados pelo sensor do reator, sendo construída uma reta de calibração. A incerteza nas temperaturas é de ±1°C. De posse desses dados, ao realizar os tratamentos térmicos, os materiais metálicos do termopar não precisaram ser novamente introduzidos no tubo, evitando novas contaminações das amostras. Para garantir a homogeneidade lateral no aquecimento das amostras, o perfil de temperatura ao longo do tubo de quartzo também foi determinado, sendo localizada uma região onde há um patamar de temperatura de ~2 cm, bem maior que o tamanho das amostras, que apresentam dimensões típicas de 5 × 10 mm².

O procedimento geral para os tratamentos térmicos consistiu em introduzir a amostra no interior do tubo de quartzo com a ajuda de uma haste e, após o fechamento do tubo, iniciar o

processo de bombeamento, esperando até que a pressão de base desejada fosse atingida. Como as oxidações e reoxidações devem ser realizadas em atmosfera seca de $^{18}\text{O}_2$, uma armadilha criogênica foi instalada, utilizando nitrogênio líquido para condensar as moléculas de vapor d'água que, por ventura, estivessem no interior do tubo. Quando a pressão de base desejada foi atingida, uma válvula gaveta que conecta o tubo de quartzo ao sistema de bombeamento foi fechada. Então, o gás $^{18}\text{O}_2$ foi introduzido até que o sensor indicasse a pressão de 100 mbar e o reator, que já estava na temperatura de tratamento, foi deslocado sobre trilhos até que amostra se encontrasse na região do patamar de temperatura.

Ao término do tratamento, o reator de pressão estática permite que o gás seja recuperado. O procedimento adotado é imergir em nitrogênio líquido o reservatório com zeólita previamente ativada conectado à garrafa. Desse modo, o gás isotopicamente enriquecido, de custo elevado, é adsorvido na zeólita, voltando para o interior de seu recipiente, cuja válvula é, então, fechada.

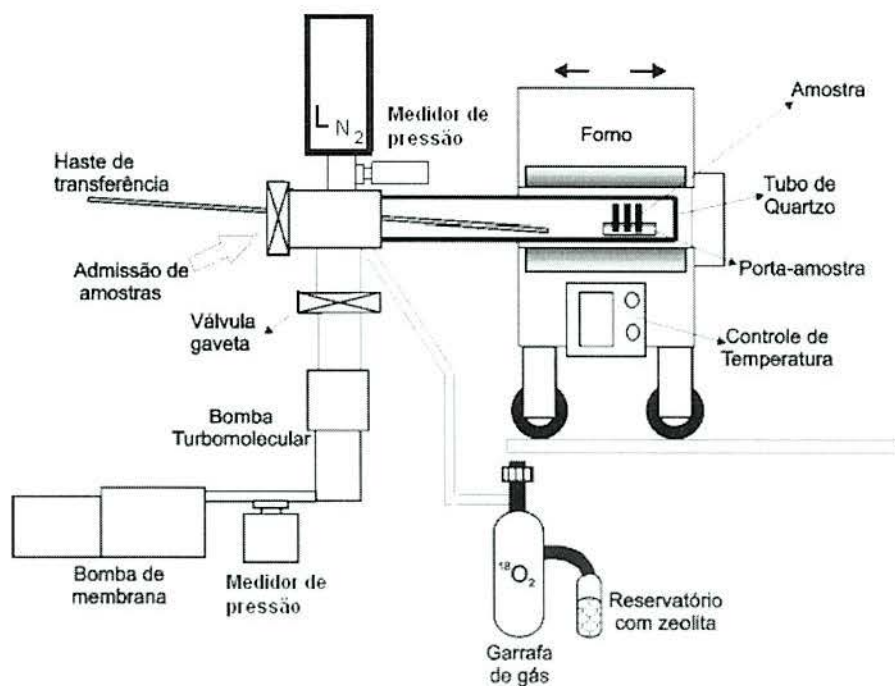


Figura 6 – Representação esquemática do reator de atmosfera estática.

Foram preparados dois conjuntos de amostras: o primeiro de 6H-SiC (0001) e o segundo de Si (001), para fins de comparação. Todas as amostras foram oxidadas a 1100°C sob pressão de 100 mbar de $^{18}\text{O}_2$ seco, de acordo com os procedimentos descritos acima, sendo o tempo de oxidação para as amostras de SiC de uma hora e para as amostras de Si de vinte minutos,

visando a obtenção de espessuras semelhantes dos filmes de SiO_2 , devido às diferentes taxas de crescimento do óxido apresentadas pelos substratos (ver seção 1.2). Além desses conjuntos de amostras, foram oxidados nas mesmas condições (1100°C , 100 mbar de $^{18}\text{O}_2$ seco, 1h): pedaços de lâminas de 6H-SiC polidas na face-Si (0001), uma amostra de 4H-SiC polida em ambas as faces (0001) e (000 $\bar{1}$) e uma amostra de 3C-SiC depositada sobre Si, a fim de comparar a quantidade de oxicarbeto de silício formada em cada polítipo. Reoxidações de amostras de 6H-SiC também foram realizadas, com temperaturas e tempos de oxidação variáveis que serão detalhados na seção 3.4. Três amostras de 6H-SiC (0001) também foram preparadas em temperaturas mais baixas de oxidação: 550 , 750 e 950°C . Os tempos de tratamento para essas amostras foram de 2h e a pressão empregada foi de 100 mbar de $^{18}\text{O}_2$ seco.

3.3 Remoção controlada dos filmes de dióxido de silício

Conjuntos de amostras de SiC e Si com filmes de óxidos de espessuras idênticas foram mergulhados por tempos distintos em uma solução aquosa de ácido fluorídrico 1% a $23\pm 0,2^\circ\text{C}$. A solução foi termalizada num banho termostático e a temperatura monitorada com um pirômetro. Dessa forma, foi determinada, para essas condições, a taxa de ataque ao filme de SiO_2 crescidos sobre os dois tipos de substratos.

3.4 Ambientes de ataque aos oxicarbeto de silício

Os oxicarbeto presentes nas amostras sobre 6H-SiC (0001), após a remoção completa do filme de SiO_2 (10 minutos em HF 1%, a $23\pm 0,2^\circ\text{C}$), foram atacados por diferentes ambientes químicos. Após cada ataque, as densidades superficiais de ^{18}O foram determinadas por NRA (ver seção 2). As quantidades de oxigênio em algumas amostras (explicitadas abaixo) também foram determinadas após um novo tratamento com ácido fluorídrico, a fim de remover um possível óxido formado no ambiente utilizado.

O primeiro meio testado foi o próprio ácido fluorídrico:

- amostras HF10 e HF40: ataques por 10 minutos em soluções de HF 10% e HF 40%, respectivamente, à temperatura ambiente;
- amostra HF4030: ataque por 30 minutos em uma solução de HF 40% à temperatura ambiente;
- amostra HF4060: ataque por 10 minutos em uma solução de HF 40% a 60°C .

A reação ao peróxido de hidrogênio 30% em volume foi testada em duas condições de temperatura:

- amostra H2O2: ataque por 10 minutos em solução de peróxido de hidrogênio 30% em volume, à temperatura ambiente. Teve sua densidade superficial de ^{18}O determinada e após foi submetida a um novo ataque por 10 minutos em uma solução de HF 1% a $23\pm 0,2^\circ\text{C}$ (amostra H2O2HF);
- amostra H2O260: ataque por 10 minutos em solução de peróxido de hidrogênio 30% em volume, a 60°C .

Outros meios ácidos foram testados, sendo o primeiro deles o ácido fosfórico:

- amostra PO17HF: ataque por 10 minutos com ácido fosfórico 1,7%, à temperatura ambiente e durante 10 minutos com ácido fluorídrico 1% a $23\pm 0,2^\circ\text{C}$;
- amostra PO42: ataque por 10 minutos com ácido fosfórico 42%, à temperatura ambiente;
- amostra PO85: ataque por 10 minutos com ácido fosfórico 85%, à temperatura ambiente. Teve sua densidade superficial de ^{18}O determinada e após foi submetida a um novo ataque de 10 minutos com HF 1% a $23\pm 0,2^\circ\text{C}$ (amostra PO85HF);
- amostra PO8560: ataque por 10 minutos em uma solução de ácido fosfórico 85% a 60°C .

O ácido nítrico foi utilizado em três condições:

- amostra NO65: ataque por 10 minutos em ácido nítrico concentrado (65%) à temperatura ambiente;
- amostra NO405¹: amostra deixada em refluxo ($\sim 120^\circ\text{C}$) durante cinco horas em uma solução de ácido nítrico 40% [30]. Teve sua densidade superficial de ^{18}O determinada e após foi submetida a um novo ataque por 10 minutos com HF 1% a $23\pm 0,2^\circ\text{C}$ (amostra NO405HF);
- amostra NOHFSO: tratamento de seis horas, à temperatura ambiente, numa solução de ácido nítrico 65%, ácido fluorídrico 40% e ácido sulfúrico 95-97% na proporção 2:2:1 [2].

A última solução ácida preparada foi água régia (HCl/ HNO₃ concentrados 3:1) que foi testada com e sem aquecimento:

- amostra RÉGIA: ataque por 10 minutos em água régia à temperatura ambiente;
- amostra RÉGIA60: ataque por 30 minutos em água régia a 60°C . Teve sua densidade superficial de ^{18}O determinada e após foi submetida a um ataque por 10 minutos com HF 1% a $23\pm 0,2^\circ\text{C}$ (amostra RÉGIA60HF).

¹ Essas condições foram empregadas na oxidação de SiC em baixas temperaturas.

Amostras também foram atacadas nas condições da primeira e da segunda etapa da limpeza padrão RCA:

- amostra RCA1: ataque por 10 minutos em uma solução de ácido sulfúrico/peróxido de hidrogênio na proporção 4:1 a 85°C. Teve sua densidade superficial de ^{18}O determinada e após foi submetida a um novo ataque por 10 minutos com HF 1% a $23\pm 0,2^\circ\text{C}$ (amostra RCA1HF).
- amostra RCA2HF: ataque por 10 minutos em $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ na proporção 1:1:4 a 85°C e durante 10 minutos com ácido fluorídrico 1% a $23\pm 0,2^\circ\text{C}$.

Soluções contendo íons metálicos não foram testadas, apesar de haver alguma possibilidade de dissolução dos oxicarbeto de silício (ver seção 1.2), pois essas espécies difundem rapidamente nos materiais das amostras e sua presença prejudica o desempenho dos circuitos preparados a partir delas [31]. Num dispositivo do tipo MOSFET, por exemplo, a presença de Na^+ altera a tensão limiar de operação desse transistor [29]. Portanto, tratamentos que contaminem o substrato com esses íons não são tecnologicamente aceitáveis.

Ambientes gasosos foram utilizados em procedimentos que consistiram basicamente em reoxidar as amostras em diferentes temperaturas, antes e após a remoção do óxido de silício com solução de ácido fluorídrico. As seguintes amostras foram preparadas:

- amostra 950: foi submetida a três horas de reoxidação a 950°C sem que o óxido formado inicialmente fosse removido. Teve sua densidade superficial de ^{18}O determinada e só então foi submetida a um ataque de 10 minutos com HF 1% a $23\pm 0,2^\circ\text{C}$;
- amostra HF950: teve o filme de SiO_2 removido e então foi submetida a uma reoxidação de três horas a 950°C. Teve sua densidade superficial de ^{18}O determinada e após foi submetida a um novo ataque de 10 minutos com HF 1% a $23\pm 0,2^\circ\text{C}$;
- amostra HF350: teve o filme de SiO_2 removido e então foi submetida a uma reoxidação de três horas a 350°C. Teve sua densidade superficial de ^{18}O determinada e após foi submetida a um novo ataque de 10 minutos com HF 1% a $23\pm 0,2^\circ\text{C}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Determinação da taxa de ataque em HF ao filme de SiO₂ crescido termicamente sobre substratos de SiC e Si e da quantidade de ¹⁸O remanescente

Conforme procedimento descrito na seção 3.3, conjuntos de amostras de 6H-SiC (0001) e Si (001) foram preparados com o intuito de determinar a taxa de ataque ao filme de SiO₂ para os dois substratos. Essas amostras tiveram suas densidades superficiais de ¹⁸O determinadas por NRA (ver seção 2), gerando os resultados da tabela 2.

Tabela 2 – Densidades superficiais de ¹⁸O nas amostras de SiC e Si, após diferentes tempos de imersão numa solução de HF 1% a 23±0,2°C.

6H-SiC (0001)		Si (001)	
Tempo (s)	¹⁸ O (10 ¹⁵ át./cm ²)	Tempo (s)	¹⁸ O (10 ¹⁵ át./cm ²)
0	23,5	0	99,6
20	11,3	30	74,7
30	7,45	60	63,3
40	3,91	90	44,0
50	2,61	120	35,1
60	2,39	150	20,1
90	2,06	180	0,453
150	1,51	240	0,164
250	1,31	300	0,042
400	1,20		
600	1,26		

Conhecidas as densidades superficiais, a espessura do filme de dióxido de silício presente em cada amostra foi calculada, utilizando a relação (7), apresentada na seção 2.2. Os resultados calculados para SiC e Si estão apresentados no gráfico da figura 7. As taxas de ataque para os filmes de SiO₂ foram obtidas pelo método dos mínimos quadrados, com o auxílio do programa Origin 7.0 e também estão apresentadas.

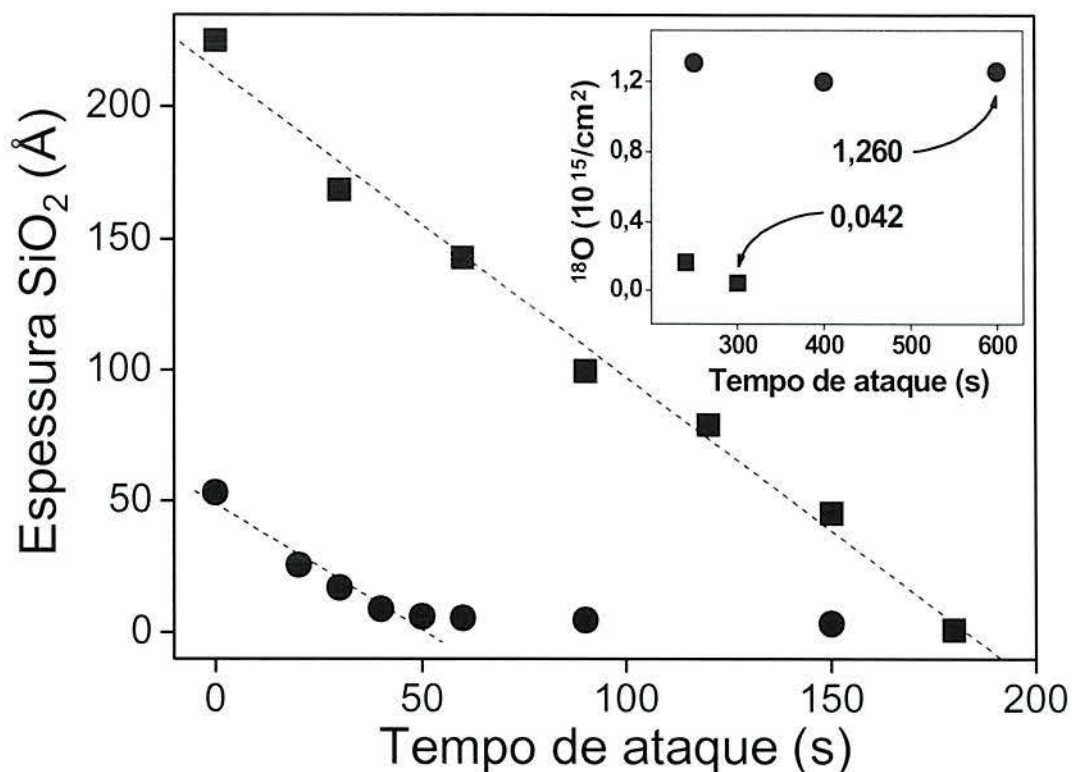


Figura 7 – Espessura do filme de SiO₂ crescido termicamente sobre substratos de (■) Si (001) e (●) 6H-SiC (0001) em função do tempo de ataque com solução de HF 1%, a 23±0,2°C. As taxas de ataque nas regiões do filme de SiO₂ assim obtidas foram de 0,96 Å/s para o filme crescido sobre 6H-SiC (0001) e de 1,17 Å/s para o filme crescido sobre Si (001).

Desse modo, foi verificado que para os filmes de SiO₂ crescidos sobre SiC o ataque ocorre linearmente até espessuras de aproximadamente 5 Å (veja equação 7), e para espessuras menores do que 3 Å o ataque não é mais observado. Já para os filmes de SiO₂ crescidos sobre Si, o ataque ocorre com taxa linear até espessuras inferiores a 1 Å. Com relação à densidade superficial de ¹⁸O remanescente nas amostras, ela é duas ordens de grandeza superior nas amostras de SiC do que nas de Si. No caso do Si, esse ¹⁸O residual equivale à camada de SiO₂ nativo, proveniente de sua exposição ao ar. Como mencionado na seção 2.2, a existência dos oxycarbeto de silício não permite que as espessuras das camadas que os contêm sejam calculadas corretamente, pois a densidade desses compostos ainda não foi determinada. Logo, as espessuras não mais serão apresentadas na seqüência deste trabalho: somente serão reportadas as densidades superficiais de ¹⁸O.

Os resultados obtidos foram comparados com a análise de amostras de 6H-SiC (0001) e Si (001) limpas de acordo com o procedimento RCA (veja seção 3.1) e não-oxidadas, a fim de avaliar as hipóteses sugeridas. A densidade de ^{18}O determinada para SiC e Si foi de $2,2 \times 10^{13}$ átomos/cm² para ambas. Portanto, é coerente atribuir à presença dos oxicarbeto de silício o remanescente de 10^{15} ^{18}O /cm² observado nas amostras de SiC oxidadas e ao óxido nativo a presença de 10^{13} ^{18}O /cm² nas amostras de SiC e Si que não sofreram oxidação térmica.

A existência de oxicarbeto de silício também foi verificada nos politipos 4H-SiC e 3C-SiC. Essas amostras foram oxidadas de maneira análoga às de 6H-SiC e tiveram o filme de SiO₂ removido com solução de HF 1%, a $23 \pm 0,2^\circ\text{C}$ durante 10 minutos. Usando como base a taxa de ataque em HF acima determinada para filmes de SiO₂ crescidos sobre SiC, essa condição de ataque é capaz de remover filmes de até 57,6 nm, muito mais espessos, portanto, do que qualquer um dos filmes crescidos no presente trabalho.

Conforme pode ser observado na tabela 3, embora as taxas de oxidação dependam do politipo e da face que está sendo oxidada, após a remoção do filme de SiO₂ as densidades de ^{18}O encontradas são semelhantes entre si, dentro de uma variação de 17%.

Tabela 3 – Densidades superficiais de ^{18}O em amostras de 6H-SiC (0001), 4H-SiC (0001) e (000 $\bar{1}$) e 3C-SiC depositado sobre Si oxidadas durante 1h a 1100°C , sob pressão de 100 mbar de $^{18}\text{O}_2$ seco, antes e após ataque de 10 minutos em HF 1% a $23 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

Amostra	Densidade superficial de ^{18}O (10^{15} átomos de ^{18}O /cm ²) após a oxidação	Densidade superficial de ^{18}O (10^{15} átomos de ^{18}O /cm ²) após a oxidação e o ataque com HF
6H-SiC (0001)	23,5	1,26
4H-SiC (0001)	18,2	1,43
4H-SiC (000 $\bar{1}$)	49,6	1,26
3C-SiC	36,1	1,49

4.2 Investigação da solubilidade dos oxicarbeto de silício

Após determinar por NRA (veja seção 2) a existência dos oxicarbeto de silício em amostras de SiC tratadas termicamente, a remoção dos mesmos foi testada em amostras de 6H-SiC (0001) submetidas a ambientes químicos líquidos e gasosos. Vale lembrar que a densidade superficial de ^{18}O remanescente na amostra de 6H-SiC (0001) oxidada em atmosfera de $^{18}\text{O}_2$ seco, após a remoção completa do filme de SiO₂ (10 minutos em HF 1%, a

$23\pm 0,2^\circ\text{C}$) foi de 126×10^{13} átomos de $^{18}\text{O}/\text{cm}^2$, enquanto na amostra não-oxidada foi de $2,2 \times 10^{13}$ átomos de $^{18}\text{O}/\text{cm}^2$.

4.2.1 Em ambientes líquidos

Na tabela 4, são apresentadas as densidades superficiais de ^{18}O remanescentes nas amostras de 6H-SiC (0001) oxidadas em atmosfera de $^{18}\text{O}_2$ seco, após a remoção completa do filme de SiO_2 e após o ataque com diferentes soluções de ácido fluorídrico.

Tabela 4 – Densidades superficiais de ^{18}O remanescente em amostras de 6H-SiC (0001) oxidadas em atmosfera de $^{18}\text{O}_2$ seco, após a remoção completa do filme de SiO_2 e após ataque com soluções de ácido fluorídrico em diferentes condições de concentração, temperatura e tempo de ataque.

Amostra	Concentração de HF (%)	Temperatura da solução	Tempo de ataque (min)	Densidade superficial ^{18}O (10^{15} átomos de $^{18}\text{O}/\text{cm}^2$)
HF10	10	Ambiente	10	1,29
HF40	40	Ambiente	10	1,26
HF4030	40	Ambiente	30	1,56
HF4060	40	60°C	10	1,14

Foi observado que, apesar das modificações nas condições de ataque, o ácido fluorídrico não foi capaz de remover os oxicarbeto de silício formados.

Na seqüência, peróxido de hidrogênio foi testado como um ambiente de ataque. As amostras de 6H-SiC (0001) foram oxidadas em $^{18}\text{O}_2$ seco e tiveram o filme de SiO_2 totalmente removido, sendo, então, submetidas a ataques com peróxido de hidrogênio e tendo as densidades superficiais de ^{18}O remanescentes determinadas por NRA. A amostra H_2O_2 teve sua densidade superficial de ^{18}O determinada e a seguir foi submetida a um novo ataque de 10 minutos em HF 1% a $23\pm 0,2^\circ\text{C}$, sendo, então, denominada $\text{H}_2\text{O}_2\text{HF}$. Esse último ataque em HF visava a dissolução de um eventual composto gerado no processo de ataque dos oxicarbeto de silício pelo peróxido. Os resultados obtidos para as amostras tratadas com peróxido de hidrogênio encontram-se na tabela 5.

Tabela 5 – Densidades superficiais de ^{18}O remanescente em amostras de 6H-SiC (0001) oxidadas em atmosfera de $^{18}\text{O}_2$ seco, após completa remoção do filme de SiO_2 com ácido fluorídrico e ataques com peróxido de hidrogênio.

Amostra	Concentração de H_2O_2 (%)	Temperatura da solução	Tempo de ataque (min)	Densidade superficial de ^{18}O (10^{15} átomos de $^{18}\text{O}/\text{cm}^2$)
H2O2	30	Ambiente	10	1,28
H2O2HF	30	Ambiente	10 + 10	1,27
H2O260	30	60°C	10	1,89

O ataque com peróxido de hidrogênio também não se mostrou eficiente na remoção dos oxicarbeto, então, outros meios ácidos foram testados. Os resultados de NRA dessas amostras encontram-se na tabela 6.

Tabela 6 – Densidades superficiais de ^{18}O remanescente em amostras de 6H-SiC (0001) oxidadas em atmosfera de $^{18}\text{O}_2$ seco, após completa remoção do filme de SiO_2 com ácido fluorídrico e ataques em meios ácidos.

Amostra	Solução	Temperatura da solução	Tempo de ataque (min)	Densidade superficial de ^{18}O (10^{15} át. de $^{18}\text{O}/\text{cm}^2$)
PO17HF	H_3PO_4 1,7% + HF 1%	Ambiente	10 + 10	1,74
PO42	H_3PO_4 42%	Ambiente	10	1,47
PO85	H_3PO_4 85%	Ambiente	10	1,80
PO85HF	H_3PO_4 85% + HF 1%	Ambiente	10 + 10	1,49
PO8560	H_3PO_4 85%	60°C	10	1,30
NO65	HNO_3 65%	Ambiente	10	1,55
NO405	HNO_3 40%	~120°C	300	1,39
NO405HF	HNO_3 40% + HF 1%	~120°C + Ambiente	300 + 10	1,15
NOHFSO	HNO_3 :HF: H_2SO_4 (2:2:1)	Ambiente	360	1,06
REGIA	HCl: HNO_3 (3:1)	Ambiente	10	1,34
REGIA60	HCl: HNO_3 (3:1)	60°C	30	1,77
REGIA60HF	HCl: HNO_3 (3:1) + HF	60°C + Ambiente	30 + 10	1,73

Analisando os resultados expressos na tabela 6, verificou-se que nem mesmo os ataques em meios ácidos foram capazes de dissolver os oxicarbeto de silício. Também não tiveram influência significativa a sua concentração, a temperatura e o tempo de ataque, resultando num remanescente de ordem nunca inferior a 10^{15} átomos de $^{18}\text{O}/\text{cm}^2$ nas amostras.

Na seqüência, a combinação de meio ácido e peróxido de hidrogênio foi testada, utilizando as condições da primeira etapa da limpeza padrão RCA (veja seção 3.1). Além disso, o ataque em meio básico também foi testado nas mesmas condições da etapa 2 da limpeza padrão, que utiliza o hidróxido de amônio. Em meio ácido, a densidade superficial de ^{18}O foi determinada após o ataque e um novo ataque de 10 minutos com solução de HF 1% a $23\pm 0,2^\circ\text{C}$ foi realizado, sendo determinada novamente a densidade superficial remanescente de ^{18}O . No caso da amostra preparada em meio básico, a densidade de ^{18}O foi determinada somente após o tratamento com ácido fluorídrico. Os resultados obtidos para as amostras assim tratadas encontram-se na tabela 7.

Tabela 7 – Densidades superficiais de ^{18}O remanescente em amostras de 6H-SiC (0001) oxidadas em atmosfera de $^{18}\text{O}_2$ seco, após remoção total do filme de SiO_2 com ácido fluorídrico e ataques com peróxido de hidrogênio e solução ácida ou básica.

Amostra	Solução	Temperatura da solução ($^\circ\text{C}$)	Tempo de ataque (min)	Densidade superficial de ^{18}O (10^{15} át. de $^{18}\text{O}/\text{cm}^2$)
RCA1	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$	85	10	1,20
RCA1HF	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF } 1\%$	85	10 + 10	1,17
RCA2HF	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF } 1\%$	85	10 + 10	1,04

Dessa forma, verificou-se que apesar do alto poder oxidante apresentado por essas soluções ser efetivo na limpeza das amostras de SiC, elas não foram eficientes na remoção dos oxicarbeto de silício.

Na figura 8, estão resumidos os resultados dos ataques em ambientes líquidos realizados neste trabalho. Nenhum deles foi capaz de remover os oxicarbeto de silício gerados na interface SiC/ SiO_2 durante o processo de oxidação.

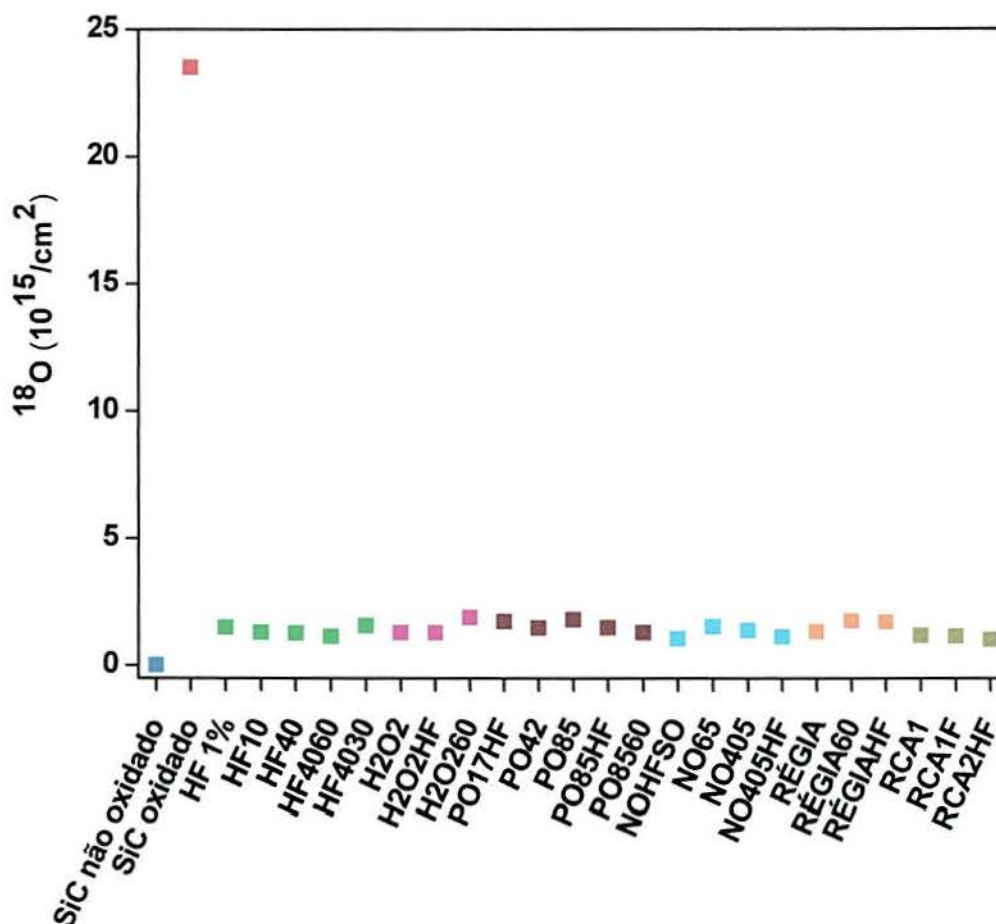


Figura 8 – Densidades superficiais de ^{18}O determinadas por NRA numa amostra de 6H-SiC (0001) não-oxidada e em amostras oxidadas durante 1h a 1100°C , sob pressão de 100 mbar de $^{18}\text{O}_2$ seco antes e após ataques químicos em ambientes líquidos. Consulte texto acima sobre nomes das amostras.

4.2.2 Em ambientes gasosos

A idéia de reoxidar as amostras a temperaturas mais baixas surgiu de resultados reportando melhoria nas características elétricas de dispositivos após esse tipo de tratamento [18]. Três pedaços de lâmina de 6H-SiC (0001) foram oxidados durante 1h a 1100°C , sob pressão de 100 mbar de ^{18}O seco. Após, duas amostras tiveram o filme de SiO_2 removido com HF 1% a $23\pm 0,2^\circ\text{C}$ durante 10 minutos. A amostra que não teve o SiO_2 removido e uma das amostras que teve o óxido removido foram submetidas a 3h de reoxidação a 950°C sob pressão de 100 mbar de ^{18}O seco, gerando as amostras 950 e HF950, respectivamente. A outra amostra que teve o óxido removido foi reoxidada durante 3h a 350°C sob pressão de 100 mbar de ^{18}O

seco, sendo denominada HF350. Os filmes de SiO₂ que, por ventura, tenham sido formados no processo de reoxidação foram removidos com ataque de 10 minutos em solução de HF 1% a 23±0,2°C e as densidades superficiais de ¹⁸O foram determinadas por NRA. Os resultados dessas análises encontram-se na tabela 8.

Tabela 8 – Densidades superficiais de ¹⁸O em amostras de 6H-SiC (0001) oxidadas durante 1h a 1100°C em atmosfera de ¹⁸O₂ seco e submetidas à reoxidação, após ataque final de 10 minutos em HF 1% a 23±0,2°C.

Amostra	Densidade superficial de ¹⁸ O (10 ¹⁵ át. de ¹⁸ O/cm ²) após a reoxidação e ataque com HF
950	1,26
HF950	1,39
HF350	1,11

As densidades superficiais de ¹⁸O determinadas para as amostras submetidas a reoxidação e atacadas pelo ácido fluorídrico indicam que não houve redução significativa na quantidade de oxicarbeto de silício nessas condições. Portanto, a interface de melhor qualidade elétrica apresentada após a reoxidação e que foi atribuída à remoção dos *clusters* de carbono [11, 18] não pode ser atribuída à remoção simultânea dos oxicarbeto de silício.

Finalmente, foi investigado se a presença dos oxicarbeto de silício está ou não associada à temperatura da oxidação inicial. Para isso, lâminas de 6H-SiC (0001) foram oxidadas em três temperaturas: 550, 750 e 950°C. As densidades superficiais de ¹⁸O assim incorporadas foram determinadas por NRA antes e após o ataque de 10 minutos em solução de HF 1% a 23±0,2°C. Os resultados dessas análises encontram-se na tabela 9.

Tabela 9 – Densidades superficiais de ¹⁸O em amostras de 6H-SiC (0001) oxidadas durante 2h, sob pressão de 100 mbar de ¹⁸O₂ seco em três temperaturas.

Temperatura de oxidação (°C)	Densidade superficial de ¹⁸ O (10 ¹⁵ át. de ¹⁸ O/cm ²)	Densidade superficial de ¹⁸ O (10 ¹⁵ át. de ¹⁸ O/cm ²) após o ataque com HF
550	2,10	1,29
750	3,80	1,19
950	9,40	1,00

Foi novamente verificado que, independente da taxa de oxidação dos processos empregados, que aumenta com a temperatura, a quantidade de oxicarbeto de silício presente, após o ataque com ácido fluorídrico, é uma constante da ordem de 10^{15} átomos/cm², não estando, portanto, relacionada com a etapa inicial de oxidação a 1100°C.

5 CONCLUSÕES

A oxidação térmica de SiC e Si produz filmes de SiO₂ que são similares em sua constituição, o que lhes confere taxas de ataque semelhantes quando submetidos a ação do ácido fluorídrico. No entanto, a presença de oxicarbeto de silício na interface SiC/SiO₂ modifica a taxa de ataque nessa região. Investigações complementares confirmaram que esses compostos não estão presentes na superfície de lâminas de SiC que não sofreram oxidação térmica.

As investigações realizadas neste trabalho permitiram verificar que oxicarbeto de silício apresenta estabilidade química extremamente elevada, não podendo ser removidos nem mesmo sob a ação de meios líquidos fortemente oxidantes ou quando submetidos à reoxidações a temperaturas mais baixas. Além disso, a quantidade remanescente desses compostos foi observada como sendo constante após os diversos tipos de ataque químico independente da temperatura inicial de oxidação, do polítipo e da face cristalina utilizada como substrato. Portanto, o efeito de melhoria nas propriedades elétricas apresentadas na literatura para amostras reoxidadas não deve ser atribuído à diminuição na quantidade de oxicarbeto de silício presentes na interface SiO₂/SiC.

6 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Quanto às perspectivas de continuação deste trabalho, pretende-se:

- Redigir um artigo que deverá ser submetido à publicação no início do segundo semestre de 2007.
- Obter os perfis de oxigênio em amostras reoxidadas, utilizando uma ressonância da reação nuclear, a fim de verificar se há modificações composicionais na região da interface, apesar da quantidade total constante dos oxicarbeto de silício.
- Investigar a influência da pressão de O_2 na formação/remoção dos oxicarbeto de silício.
- Investigar a presença dos oxicarbeto de silício utilizando espectroscopia de absorção no infravermelho com múltipla reflexão interna.
- Realizar oxidações em $^{18}O_2$, seguida de reoxidações em $^{16}O_2$ e verificar se no processo de reoxidação em temperaturas mais baixas co-existem as reações de remoção/formação dos oxicarbeto de silício.
- Investigar a cinética de ataque aos oxicarbeto, realizando ataques químicos na presença de catalisadores.
- Quantificar a formação dos oxicarbeto em oxidações em atmosfera úmida, comparando-a com os resultados em atmosfera seca.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] WESCH, W. Silicon Carbide: synthesis and processing. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 116, n. ¼, p. 305-321, 1996.
- [2] CALAS, R.; PASCAL, P.; WYART, J. "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Paris: Masson, 1965. p. 570-579.
- [3] CASADY, J.B.; JOHNSON, R.W. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: a review. *Solid-State Electronics*, v. 39, n. 10, p. 1409-1422, 1996.
- [4] HARRIS, C.I.; AFANAS'EV, V.V. SiO₂ as an insulator for SiC devices. *Microelectronic Engineering*, v. 36, p.167-174, 1997.
- [5] DIMITRIJEV, S. "Understanding Semiconductor Devices", New York: Oxford University Press, 2000. p. 211.
- [6] AFANAS'EV, V.V.; BASSLER, M.; PENSL, G.; SCHULZ, M. Intrinsic SiC/SiO₂ Interface States. *Physica Status Solidi A*, v. 162, p. 321-337, 1997.
- [7] CHUNG, G.Y.; TIN, C.C.; WILLIAMS, J.R.; MCDONALD, K.; VENTRA, M.D.; PANTELIDES, S.T.; FELDMAN, L.C.; WELLER, R.A. Effect of nitric oxide annealing on the interface trap densities near the band edges in the 4H polytype of silicon carbide. *Applied Physics Letters*, v. 76, n. 13, p. 1713-1715, 2000.
- [8] AFANAS'EV, V.V. Electronic Properties of SiO₂/SiC interfaces. *Microelectronic Engineering*, v. 48, p. 241-248, 1999.
- [9] ZHAO, J.H. Silicon carbide power field-effect transistors. *MRS Bulletin*, v. 30, p. 293-298, 2005.
- [10] ÖNNEBY, C.; PANTANO, C.G. Silicon oxycarbide formation on SiC surfaces and at the SiC/SiO₂ interface. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, v. 15, n. 3, p. 1597-1602, 1997.
- [11] AFANAS'EV, V.V.; STESMANS, A.; BASSLER, M.; PENSL, G.; SCHULZ, J.; HARRIS, C.I. Elimination of SiC/SiO₂ interface states by preoxidation ultraviolet-ozone cleaning. *Applied Physics Letters*, v. 68, n. 15, p. 2141-2143, 1996.
- [12] CHANG, K.C.; NUHFER, N.T.; PORTER, L.M.; WAHAB, Q. High-carbon concentration at the silicon dioxide-silicon carbide interface identified by electron energy loss spectroscopy. *Applied Physics Letters*, v. 77, n.14, p. 2186-2188, 2000.
- [13] KIRK, R.E.; OTHMER, D.F. "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 2, New York: The Interscience Encyclopedia, 1948, p. 854-866.
- [14] EPHRAIM, F. "Inorganic Chemistry" 2nd ed. rev. New York: Interscience Publishers, 1954, p. 885.
- [15] MÜHLHAEUSER, O. On Carborundum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 15, n. 7, p. 411-414, 1893.
- [16] COSTELLO, J.A.; TRESSLER, R.E. Oxidation Kinetics of Silicon Carbide Crystals and Ceramics: I. In Dry Oxygen. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 69, n. 9, p. 674-681, 1986.
- [17] ZHENG, Z.; TRESSLER, R.E.; SPEAR, K.E. Oxidation of Single-Crystal Silicon Carbide: Part I. Experimental Studies. *Journal of Electrochemical Society*, v. 137, n. 3, p. 854-858, 1990.

-
- [18] LIPKIN, L.A.; PALMOUR, J.W. Improved oxidation procedures for reduced SiO₂/SiC defects. *Journal of Electronic Materials*, v. 25, n. 5, p. 909-915, 1996.
- [19] JERNIGAN, G.G.; STAHLBUSH, R.E.; SAKS, N.S. Effect of oxidation and reoxidation on the oxide-substrate interface of 4H- and 6H-SiC. *Applied Physics Letters*, v. 77, n. 10, p. 1437-1439, 2000.
- [20] VEPA; KRISHNA; BHATNAGAR; YASHRAJ; RAYANDAYAN; RONALD; BALAGANI; VENKATA. Removal of silicon oxycarbide from substrates. *United States Patent*, n. 20060240675, 2006.
- [21] 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*, v. 90, n. 5, p. 2057-2121, 2001.
- [22] DA SILVA, C.R.S.; JUSTO, J.F.; PEREYRA, I. Crystalline silicon oxycarbide: Is there a native oxide for silicon carbide? *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 24, p. 4845-4847, 2004.
- [23] BUCZKO, R.; PENNYCOOK, S.J.; PANTELIDES, S.T. Bonding Arrangements at the Si-SiO₂ and SiC-SiO₂ interfaces and a possible origin of their contrasting properties. *Physical Review Letters*, v. 84, n. 5, p. 943-946, 2000.
- [24] HORNETZ, B.; MICHEL, H.-J.; HALBRITTER, J. ARXPS studies of SiO₂-SiC interfaces and oxidation of 6H SiC single crystal Si-(001) and C-(001) surfaces. *Journal of Materials Research*, vol. 9, n. 12, p. 3088-3094, 1994.
- [25] LORENZ-WIRZBA, H.; SCHMALBROCK, P.; TRAUTVETTER, H.P.; WIESCHER, M.; ROLFS, C.; RODNEY, W.S. The ¹⁸O(p,α)¹⁵N reaction at stellar energies. *Nuclear Physics A*, v. 313, p. 346-362, 1979.
- [26] TESMER, J.; TASTASI, M. "Handbook of Modern ion beam analysis", Pittsburg: MRS, 1995.
- [27] 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*, v. 92, p. 481-498, 1971.
- [28] KERN, W.; PUOTINEN, D.A. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. *RCA Review*, v. 31, n. 2, p. 187-206, 1970.
- [29] NICOLLIAN, E.H.; BREWS, J.R. "MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology". New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.
- [30] IMAI, S.; FUJIMOTO, M.; ASUHA; TAKAHASHI, M.; KOBAYASHI, H. Formation of atomically smooth SiO₂/SiC interfaces at ~120°C by use of nitric acid oxidation method. *Surface Science*, v. 600, p. 547-550, 2006.
- [31] SNOW, E.H.; GROVE, A.S.; DEAL, B.E.; SAH, C.T. Ion transport in insulating films. *Journal of Applied Physics*, v. 36, n. 5, p. 1664-1673, 1965.