

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FEEC - FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE
COMPUTAÇÃO
DMCSI - DEPARTAMENTO DE MÁQUINAS, COMPONENTES E
SISTEMAS INTELIGENTES

Investigação sobre a Formação e Estabilidade Térmica dos Silicetos de Ni e Ni(Pt) em Substratos de Si (100)

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Autor: Regis Eugenio dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Ioshiaki Doi

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Jacobus W. Swart

Prof. Dr. Sebastião G. dos Santos Filho

Prof. Dr. José Alexandre Diniz

**Campinas – SP, Brasil
Fevereiro - 2003**

RESUMO

Nesta dissertação são investigadas a formação e a estabilidade térmica dos filmes de silicetos de Ni e Ni(Pt). As amostras foram preparadas depositando uma fina camada sequencial de Ni(30 nm) ou Pt(15 nm) e Ni(30 nm) por evaporadora *e-beam* em substratos previamente limpos. Para a reação de silicetização foi utilizado um forno RTP em ambiente de gás verde ou nitrogênio, na faixa de temperatura de 450 a 820°C para o Ni e de 450 a 900°C para o Ni(Pt). Para a comparação de suas características foi também formado o siliceto de Ti em duas etapas de temperatura, primeira reação a 550 e 600°C e segundo reação a 820°C. As amostras de silicetos fabricados exibiram rugosidades rms de 1.6 nm para o filme de siliceto de Ni(Pt) e 5-10 nm para o filmes de silicetos de Ni e Ti, medidas por AFM. As medidas feitas utilizando o método de quatro pontas, mostraram baixas resistências de folha de 5–20 $\Omega/\square$ para NiSi, 3-8 $\Omega/\square$ para Ni(Pt)Si e de 4-8 $\Omega/\square$ para TiSi₂, apropriadas para utilização em dispositivos VLSI. As medidas de RBS indicaram que todo o Ni e Ni(Pt) depositados foram consumidos na reação de formação do siliceto, enquanto que somente 30 nm de 40 nm depositados foram consumidos na formação de TiSi₂. Dos espectros de XRD foi observado que a mudança de fase completa de NiSi e Ni(Pt)Si para NiSi₂ e Ni(Pt)Si₂ ocorrem em temperaturas mais altas que 600°C e 820°C, respectivamente. No caso do TiSi₂, a transição de fase C49-C54 (alta para baixa resistência de folha) foi verificada ocorrer em temperaturas acima de 700°C. Estes resultados são consistentes com as medidas de resistência de folha, onde um significativo acréscimo foi observado nas resistências de folha desses filmes de silicetos em torno desse valor. Em altas temperaturas de recozimento, os filmes de silicetos de Ni e Ti apresentaram formações de aglomerados, conseqüentemente variações nas resistências, enquanto que esta formação não foi observada ocorrer em Ni(Pt)Si até temperaturas de 820°C, apesar de apresentarem degradações no filme em temperaturas de recozimento em torno de 900°C. Medidas de SEM/EDS foram feitas para análise de composição do aglomerado formado. Finalmente, a camada de Pt introduzida no siliceto aumentou a janela de formação e estabilidade térmica do Ni(Pt)Si em comparação ao NiSi, de 600°C para 820°C, e com isso melhorando as propriedades elétricas e características superficiais dos filmes de Ni(Pt)Si em relação aos outros dois filmes de silicetos investigados.

ABSTRACT

In this dissertation, formation and thermal stability of Ni and Ni/Pt silicides thin films have been investigated. The samples were prepared depositing a thin layer of Ni(30 nm) or Pt(15 nm) and Ni(30 nm) sequentially by e-beam evaporation on the cleaned Si substrate. For silicidation reaction, rapid thermal annealing (RTA) in a forming gas or dry nitrogen ambient was carried out at temperatures from 450 to 820°C for the Ni and from 450 to 900°C for the Ni(Pt) silicide formation. To make a comparison of the properties, a Titanium silicide was also formed with two step annealing temperature, first reactions at temperatures of 550 to 600°C and the second silicide reactions accomplished at the fixed temperature of 800°C. The fabricated silicide samples exhibited rms roughness of 1.6 nm for the Ni(Pt) and 5-10 nm for the Ni and Ti silicide films, measured by AFM, showing an even surface characteristics. The electrical properties measured by the four probe method, showed low sheet resistance values of 5–20 $\Omega/\square$ for NiSi, 3-8 $\Omega/\square$ for Ni(Pt)Si and 4-8 $\Omega/\square$ for TiSi₂, appropriate for the VLSI devices. The RBS measurements indicate that all Ni and Ni(Pt) deposited layers were entirely consumed in the silicide formation reactions, while only 30 nm of deposited 40 nm thick layer, was consumed in the TiSi₂ silicidation. From the XRD spectra, a complete crystalline phase change from NiSi and Ni(Pt)Si to the phase NiSi₂ and Ni(Pt)Si₂, it was found to occur at the temperatures higher than 600°C and 820°C, respectively. In the case of TiSi₂, the transition C49-C54 phases (high-to-low sheet resistance silicide) was verified that occurs at the annealing temperatures above 700°C. These results are consistent with the resistance measurements, where a sharp increase was noticed in the sheet resistance of these silicides films around these temperatures. At high annealing temperatures, Ni and Ti silicide films exhibited agglomerates formation, consequently the resistance variations, while this formation was not observed to occur for the Ni(Pt)Si up to 820°C and degradations of the films until the annealing temperatures around 900°C. EDS/SEM composition analysis revealed that the deposited metals are the primarily constitutive element of these agglomerates with some quantities of Si. Finally, the Ni/Pt/Si bilayer system allowed to increase the window of the silicide phase stability, in comparison to NiSi, from 600°C to 820°C of Ni(Pt)Si silicide, beside improving the electrical properties and surface characteristics of the films in relation to others two investigated silicides.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me concedeu saúde, que possibilitou a realização deste trabalho.

A minha amada esposa que agüentou todas as minhas dificuldades.

Ao orientador, Prof. Dr. Ioshiaki Doi, pela excelente orientação, total apoio e profissionalismo.

Aos professores Doutores Jacobus W. Swart, José Alexandre Diniz e Sebastião G. dos Santos Filho, pelos auxílios e sugestões.

Aos colegas Godoy, Regina, Mara, Eudócio, Daniel, Totó, Celso e Emílio pelo auxílio nos processos e manuseio de equipamentos.

Aos meus amigos Roberto, Marcus, Leonardo, Leandro, Keops, Ricardo, Rogério, Gustavo, Cláudia, Marcelo, e outros que me ajudaram com apoio, incentivo e conversas descontraídas.

Aos funcionários do CCS que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Difração de Raio-X(IFGW-UNICAMP), pelas análises XRD.

Ao funcionários do LPD(IFGW-UNICAMP).

Ao LSI-EPUSP pelas medidas de RBS.

Ao LNLS pelas análises de SEM e EDS.

Dedico este trabalho

A minha querida esposa e companheira
Luciana Claudia Leite Flosi dos Santos pelo
apoio compreensão e acima de tudo pelo amor
recíproco.

A minha mãe Lourdes Eugenio dos Santos que
trabalhou bastante a fim de me proporcionar
uma educação e todas as condições
indispensáveis para a concretização deste
trabalho.

Ao meu irmão Alex Eugenio dos Santos, no
qual desejo a mesma sorte.

Aos meus familiares que torcem e me
incentivam a seguir em frente.

A Deus que me deu saúde e paz de espírito
para entender seus designos.

Índice

Capítulo 1- Introdução	1
1.2 Objetivos	7
1.3-Organização da Dissertação	8
Capítulo 2- Características Gerais dos Silicetos	10
2.1 - Introdução	10
2.2. Silicetos de Titânio (TiSi ₂)	12
2.3- Silicetos de Cobalto (CoSi ₂)	14
2.4-Silicetos de Níquel e Níquel com Platina (NiSi e Ni(Pt)Si)	16
Capítulo 3 – Métodos de Formação dos Silicetos	18
3.1 Introdução	18
3.2 Métodos de Deposição de Metais para Formação de Silicetos	18
3.2 Métodos de Formação de Silicetos	21
3.2.1- Camadas de Barreiras para Contatos	24
Capítulo 4- Formação e Caracterização dos Silicetos	26
4.1 Introdução	26
4.2-Silicetos de Titânio (TiSi ₂)	26
4.3-Silicetos de Níquel (NiSi)	30
4.4-Silicetos de Níquel com Camada de Interface de Platina (Ni(Pt)Si)	32
4.5 Recozimento por Processamento Térmico Rápido (RTP)	33
4.6 Caracterização dos Silicetos	36
4.6.1-Caracterização Elétrica dos Silicetos	36
4.6.2 Medidas de espessura(Perfilômetro)	37
4.6.3 Medidas RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)	38
4.6.4 Difratoograma de Raio-X (XRD)	40
4.6.5 Microscópio de Força Atômica (AFM)	43
4.6.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	44
Capítulo 5– Resultados e Discussão	49
5.1- Introdução	49
5.2- Silicetos de Titânio	49
5.2 Silicetos de Níquel	67
5.3-Silicetos de Níquel com Camada de Platina	73
Capítulo 6- Conclusões	84
Referências Bibliográficas:	87

Índice de Figuras

<i>Figura 1.1 - Dimensões Básicas de um Transistor.</i>	1
<i>Figura 1.3 - Efeito da resistência série nas características $I_d \times V_d$ de um transistor canal n de comprimento 0,5 micrômetros e largura de 19 micrômetros[7].</i>	3
<i>Figura 1.4 - Ganho do transistor MOS em função da escala, com e sem formação de silicetos na fonte e dreno[8].</i>	3
<i>Figura 1.5 - Ilustração do contato Al/Si mostrando a formação de spikes de Al e precipitados de Si em janelas de 10x10 micrometros e de 1.5x1.5 micrometros[13].</i>	5
<i>Figura 1.6 - Ilustração do fenômeno de eletromigração do alumínio no contato Al/Si(a) e na degradação de linhas de interconexão de Al(b)[13].</i>	6
<i>Figura 2.1 Comparação de estruturas MOS com e sem a formação de Silicetos enfocando a diminuição da resistência série no primeiro caso[20].</i>	10
<i>Figura 2.2 - Formação do $TiSi_2$ por RTP, para várias temperaturas, onde $T1 \cong 600^\circ C$, $T2 \cong 700^\circ C$ e $T3 \cong 900^\circ C$[24]</i>	13
<i>Figura 2.3-Resistência de folha do $CoSi_2$ em função da temperatura do primeiro recozimento feito em um forno RTP depois de um segundo RTP(750°C em ambiente de N_2 por 60 segundos), para vários tamanhos de grãos de Si-poli[28].</i>	15
<i>Figura-3.1 - Diagrama esquemático de uma Evaporadora [21]</i>	19
<i>Figura-3.2-Diagrama esquemático de um Sputerring DC[21]</i>	20
<i>Figura 3.3 - Ilustração do efeito de crescimento lateral do siliceto sobre o óxido espaçador, devido à difusão do Si [39]</i>	22
<i>Figura 3.4 - Etapas intermediárias de processo e estrutura final SALICIDE [4].</i>	23
<i>Figura 3.5-Tipos de barreiras de difusão: a) barreira passiva; b) barreira sacrificial; c) barreira recheada [41]</i>	25
<i>Figura 4.1 – Etapas de processos utilizados na formação dos silicetos de Titânio, em uma etapa de temperatura de recozimento.</i>	27
<i>Figura 4.2 – Etapas de processos utilizados na formação dos silicetos de Titânio, em duas etapas de temperatura de recozimento.</i>	29
<i>Figura-4.3- Seqüência das etapas de processos e procedimentos utilizados na formação dos silicetos de Níquel.</i>	31
<i>Figura 4.4 - Etapas de processos de formação dos silicetos de Níquel com camada de Platina.</i>	32
<i>Figura 4.5 -Diagrama esquemático da câmara do forno RTP do CCS [45].</i>	35
<i>Figura 4.6 -Diagrama esquemático do procedimento de medidas de espessuras de um filme fino por um Perfilômetro.</i>	37
<i>Figura 4.7 - Diagrama esquemático de um experimento de RBS.</i>	39
<i>Figura 4.8 – Diagrama esquemático de um difratômetro de Raio-X [50].</i>	40
<i>Figura-4.9- Difratograma de uma amostra de Tungstênio, usando um tubo de cobre com 25 kV e 20mA[50].</i>	42

<i>Figura-4.10 - difração de Bragg.</i>	42
<i>Figura 4.11-Esquema de um AFM(Atomic Force microscopy)[51].</i>	44
<i>Figura-4.12- Diagrama de blocos simplificado de um SEM [52].</i>	46
<i>Figura 4.13 - Micrografias feitas no SEM LNLS, influência da potência na nitidez dos micrográficos[53] _</i>	48
<i>Figura-5.1 – Comportamento da resistência de folha em função da temperatura de formação dos silicetos com tempo de patamar de recozimento fixo em 30 s.</i>	51
<i>Figura-5.2 – Gráfico de resistência de folha final do filme de siliceto de Titânio versus tempo de patamar de recozimento da primeira etapa, com temperatura de 550°C, com temperatura de recozimento da segunda etapa de 800°C e tempo de patamar de recozimento de 30s.</i>	53
<i>Figura-5.3 – Gráfico de resistência de folha final do filme de siliceto de Titânio versus tempo de patamar de recozimento da segunda etapa, com temperatura do primeiro recozimento de 600°C, com tempo de patamar de recozimento de 90s e temperatura de recozimento da segunda etapa de 800°C.</i>	54
<i>Figura-5.4 – Gráfico de resistência de folha final do filme de siliceto de Titânio versus tempo de patamar de recozimento da primeira etapa, com temperatura de 550°C, com temperatura de recozimento da segunda etapa de 800°C e tempo de patamar de recozimento de 30s das amostras da Tab. 5.3.</i>	56
<i>Figura-5.5 – Gráfico de resistência de folha final do filme de siliceto de Titânio versus tempo de patamar de recozimento da segunda etapa, com temperatura do primeiro recozimento de 600°C, com tempo de patamar de recozimento de 90s e temperatura de recozimento da segunda etapa de 800°C das amostras da Tab. 5.3.</i>	57
<i>Figura-5.6-XRD das amostras de titânio para temperaturas de 550, 600, 700, 800 e 900°C.</i>	58
<i>Figura-5.7-Amostra 1.54 - Superfície 2D e 3D, e rugosidade rms da superfície de 10µm (Formado em uma etapa de temperatura a 900° C com tempo de 10 segundos de patamar).</i>	60
<i>Figura-5.8- Amostra b2-15 - Superfície 2D e 3D, cálculo de rugosidade e da superfície de 1µm, 5µm e 10µm (formado em duas etapas de temperatura, sendo a primeira etapa de 550°C com um tempo de patamar de 150 segundos e a segunda etapa em 800° C com um tempo de 30 segundos de patamar).</i>	60
<i>Figura-5.9- Amostra b2-25 - Superfície 2D e 3D, cálculo de rugosidade e da superfície de 1µm, 5µm e 10µm(formado em duas etapas de temperatura, a primeira a 600°C com um patamar de 90 segundos e a segunda à 800° C por 60 segundos de patamar).</i>	61
<i>Figura-5.10-Superfície 2D de medidas SEM, onde pode ser ver a superfície rugosa e com aglomerados de uma amostra formada em duas etapas de temperatura, sendo a primeira a 600°C com um tempo de patamar de 90 segundos e a segunda a 800°C com um tempo de patamar 60 segundos.</i>	62
<i>Figura-5.11-Amostra b2-14 -Superfície 2D de medidas SEM(onde se vê a superfície com aglomerado para a amostra formada em duas etapas de temperatura, sendo a primeira etapa de temperatura de 550°C com tempo de patamar de 150s e a segundo etapa de 800°C com tempo de patamar de 30s.</i>	63
<i>Figura-5.12- Amostra B2-22 - Superfície 2D de medidas SEM e análises de EDS na superfície e no aglomerado. O b2221 corresponde ao espectro da região1 e b2222 ao espectro da região 2.</i>	64
<i>Figura-5.13-Gráfico de RBS da amostra 2-23(1° 600°C/90s e 2° 800°C/20s).</i>	65
<i>Figura-5.14 – Perfil de RBS da amostra b2-24 (1° 600°C/90s e 2° 800°C/40s).</i>	66
<i>Figura-5.15 - Perfil de RBS da amostra b2-22 (1° 600°C/90s e 2° 800°C/20s).</i>	67

<i>Figura 5.16 - Gráfico das resistências de folha versus temperatura de formação dos silicetos no RTP para os diferentes tempos de patamar de recozimento.</i>	68
<i>Figura-5.17 - Medidas de XRD , onde em (a) as amostras foram formadas a 500°C e 600°C, (b) 700°C, 820°C em 60s e 820°C em 120s.</i>	70
<i>Figura-5.18 - Superfície 2D de medidas feitas no SEM(Scanning Electron Microscopy) da amostra D1-41, seguida por análises de EDS na superfície e no aglomerado de acordo com o número da região. Na região 1(aglomerado) e na região 2(superfície do filme).</i>	71
<i>Figura-5.19 - Superfície 2D de medidas feitas no SEM(Scanning Electron Microscopy) da amostra D1-61, seguida por análises de EDS na superfície e no aglomerado de acordo com o número da região. Na região 1(aglomerado) e na região 2(superfície do filme).</i>	72
<i>Figura-5.20 - Gráfico da resistência de folha versus temperatura, com o tempo de patamar de 30s, 60s 90s , extraído dos parâmetros da tabela-5.6.</i>	75
<i>Figura-5.21 - XRD das amostras C1-23(500°C/60s) e C1-41(600°C/30s) em (a); e C1-62(820°C/60s), C1-72(900°C/60s) e C1-73(900°C/90s) em (b), onde se observa as orientações cristalinas para NiSi₂ com maior intensidade nas amostra C1-72 e C1-73, formadas a temperaturas de 900°C.</i>	76
<i>Figura-5.22 - Superfície 2D, 3D e cálculo de rugosidade das superfícies de 1µm, 2µm, 5µm e 10µm da amostra C1-14 formada a temperatura de 450°C.</i>	77
<i>Figura-5.23 - Superfície 2D,3D e cálculo de rugosidade das superfícies de 1µm e 5µm da amostra C1-31 formada a temperatura de 550°C.</i>	78
<i>Figura-5.24 - Superfície 2D, 3D e cálculo de rugosidade da superfície de 10µm da amostra C1-62 formada a temperaturas de 820°C.</i>	78
<i>Figura-5.25 - Medidas SEM(Scanning Electron Microscopy) de uma amostra recozida a 600°C com 30s de patamar.</i>	79
<i>Figura-5.26 - Medida feita no SEM da amostra recozida a 900°C por 30 s patamar(RTP), com zoom de 1200 vezes, apresentam degradações e aglomerados.</i>	80
<i>Figura-5.27 – Perfil de RBS da amostra C1-13 formada a temperatura de 450°C, apresentando a composição do filme de siliceto de Níquel com camada de Platina.</i>	81
<i>Figura-5.28 – Perfil de RBS da amostra C1-21 formado a temperatura de 500°C, apresentando a composição do filme de siliceto de Níquel com camada de Platina.</i>	81
<i>Figura-5.29 - Perfil de RBS da amostra C1-33 formada a temperatura de 550°C, mostrando a composição do filme de siliceto de Níquel com camada de Platina.</i>	82

Capítulo 1- Introdução

Desde o surgimento dos primeiros circuitos integrados em 1962, a tecnologia de sua fabricação tem se evoluído de forma constante, reduzindo-se cada vez mais as dimensões mínimas empregadas nos dispositivos. Ao mesmo tempo houve um aumento no tamanho dos substratos(*wafers*) na fabricação, com conseqüente incremento contínuo e acelerado do número de dispositivos por *wafers*. Com a diminuição constante dos tamanhos dos dispositivos aumentamos o desempenho dos mesmos e a velocidade de chaveamento, além de menor consumo de potência[1].

A redução de dimensões em dispositivos segue algumas regras de escalamento[2-3]. A Fig.1.1 ilustra as dimensões básicas de um transistor. A diminuição na escala lateral (L) necessariamente segue uma redução na escala vertical (X_j), a fim de manter a integridade do dispositivo.

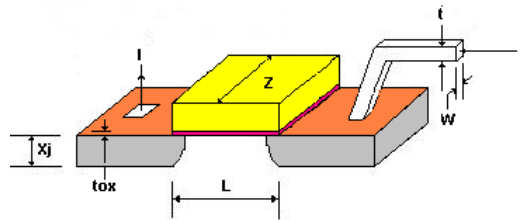


Figura 1.1 - Dimensões Básicas de um Transistor.

Como o objetivo é sempre obter dispositivos cada vez menores com integração maior, VLSI(*Very Large Scale Integration*) e GSI(*Giga Scale Integration*), temos vários fatores a serem considerados para conseguir-se obter melhor desempenho destes dispositivos. Um desses fatores são as resistências de contatos de porta e de regiões de fonte e dreno em CMOS e as suas resistências parasitárias, que levam à redução do desempenho dos dispositivos[4]. As principais resistências parasitárias num transistor MOS estão mostradas na Fig. 1.2, onde R_c (resistência de contato metal silício na região de fonte e dreno), R_s (resistência série da difusão de fonte e dreno) e R_e (resistência de espalhamento na transição da corrente de canal para a difusão de fonte) são as resistências de contato, resistência série da difusão e resistência de espalhamento, respectivamente.

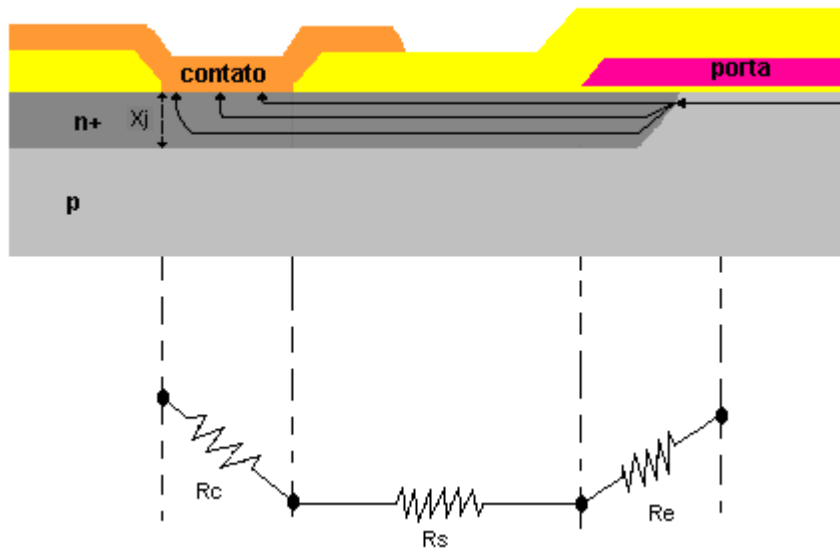


Figura 1.2 - Indicação das resistências parasitárias em um transistor MOS. R_c - resistência de contato metal silício na região de fonte e dreno; R_s - resistência série da difusão na região de fonte e dreno; R_e - resistência de espalhamento na transição da corrente de canal para a difusão de fonte[5].

Com a redução da profundidade de junção, a resistência de folha das difusões de fonte e dreno aumentam, principalmente no caso de junção tipo P+ com baixa concentração superficial de dopantes. Isto, além de aumentar a resistência de folha da junção, aumenta ainda mais a resistividade de contato metal-Si [6].

O efeito das resistências parasitárias sobre o desempenho de transistores MOS de reduzido comprimento pode ser visto na Fig. 1.3, onde se compara as curvas características $I_d \times V_d$ medidas, com as calculadas sem as resistências parasitárias[7]. A degradação introduzida pela resistência parasitária mostra a necessidade da utilização de novos materiais e processos, capazes de reduzir a mesma. Na Fig. 1.4, o gráfico de Ganho x comprimento do canal do transistor e fator de escalamento, mostra que o ganho do dispositivo pode ser melhorada com a utilização de silicetos.

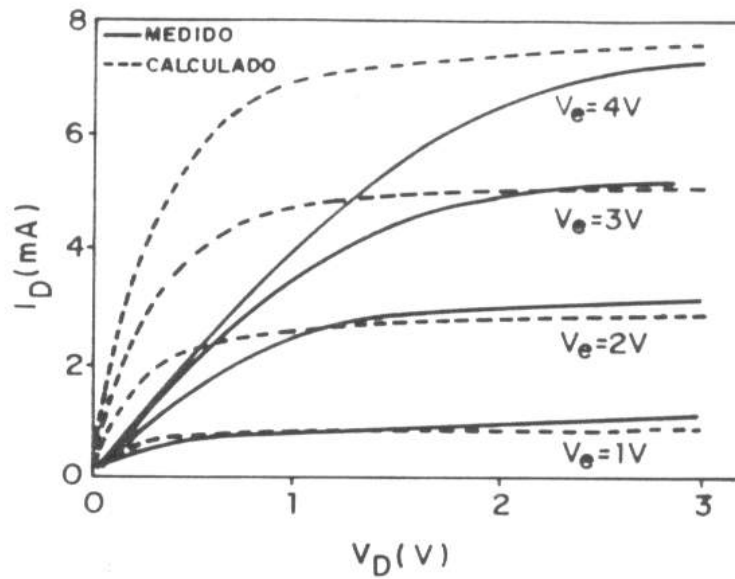


Figura 1.3 - Efeito da resistência série nas características $I_d \times V_d$ de um transistor canal n de comprimento 0,5 micrômetros e largura de 19 micrômetros[7].

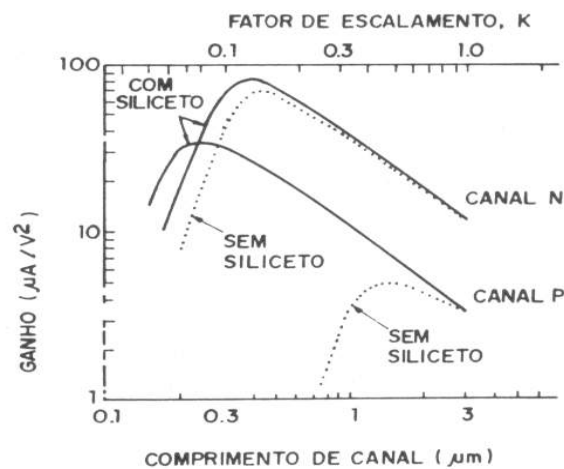


Figura 1.4 - Ganho do transistor MOS em função da escala, com e sem formação de silicetos na fonte e dreno[8].

Outro efeito que afeta significativamente o desempenho do dispositivo está relacionado com o aumento do nível de integração e a crescente área de pastilha. A maior parte desta área não é ocupada por dispositivos, mas sim, pelas linhas de interconexões [9], sendo comum atingir de 50 a 80% da área total da pastilha. Assim, a utilização de um maior número de níveis de interconexão sobrepostas permite reduzir significativamente a área total da pastilha, conforme a relação abaixo[10] ;

$$\sqrt{A} = \frac{PG^a}{n}$$

onde $\underline{A}$ é a área da pastilha, $\underline{P}$ é a largura total da linha de metalização(incluindo espaçamento), $\underline{G}$ é o número de portas, $\underline{n}$ é o número de níveis de metalização e $\underline{a}$ é um expoente com valor entre 0,2 e 0, 6[11].

A constante redução da área da pastilha, além dos benefícios do ponto de vista produtivo, apresenta a vantagem de reduzir o comprimento das interconexões, resultando em menor tempo de propagação de sinais.

Assim, as interconexões e contatos em circuitos integrados apresentam as seguintes características, com a contínua redução de escalamento de dimensões e aumento de níveis de integração:

- Redução da velocidade de propagação (produto RC);
- Aumento da densidade de corrente nas linhas(Confiabilidade);
- Aumento das resistências parasitárias e de contato(Diminui o ganho dos transistores);
- Aumento das áreas ocupadas pelas interconexões.

Estas limitações devem ser superadas e requerem o emprego de novos materiais e processos que resultem em linhas de interconexão menos resistivas e com boa resistência a eletromigração; multi-níveis de metalização e contatos sobre porta, fonte e dreno com menores resistências parasitárias.

O material predominante utilizado para contatos e interconexões de dispositivos é o alumínio, por causa de sua baixa resistividade ($2,7 \mu\Omega.cm$), boa aderência sobre o silício e óxido de silício, e habilidade de reduzir o óxido nativo sobre o contato durante a sinterização, que se dá pela reação:



O filme formado Al_2O_3 dissolve-se no filme de Al, porém a reação é auto-limitante, garantindo assim a estabilidade do Al em SiO_2 espesso. Entretanto, o Al apresenta baixa temperatura de fusão ($660^\circ C$) que limita os processos sub-sequentes à metalização e alta solubilidade em contato com o Si. A solubilidade do silício no alumínio é uma das restrições do seu uso, sendo de 0,5% em peso a máxima solubilidade sólida do Si no Al a temperatura de $450^\circ C$. Assim, durante a sinterização do contato, ocorre a migração de

átomos de Si para o Al, que podem alcançar 20 micrômetros a partir da borda do contato[12], formando vacâncias no substrato que são preenchidos pelo Al. A migração não é uniforme e sim preferencial em alguns pontos, formando-se crateras e nas regiões preenchidas pelo alumínio os *spikes*(cravos). A Fig. 1.5 ilustra a formação de *spikes* que ocorrem na sinterização de contato Al/Si. No caso de junções rasas, a formação de *spikes* de alumínio pode perfurar a junção aumentando com isso a corrente de fuga da mesma.

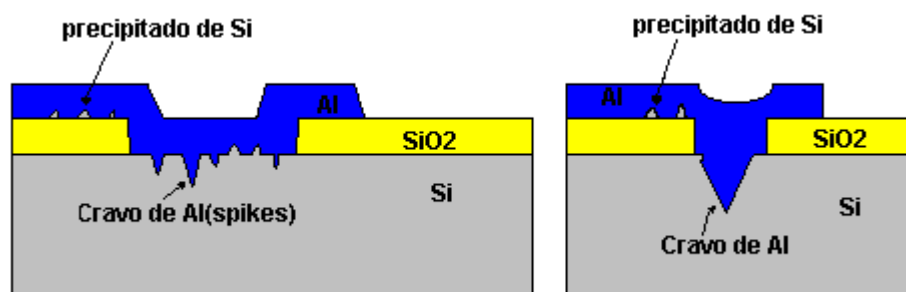


Figura 1.5 - Ilustração do contato Al/Si mostrando a formação de spikes de Al e precipitados de Si em janelas de 10x10 micrometros e de 1.5x1.5 micrometros[13].

O problema da migração do alumínio pode ser minimizado adicionando-se uma pequena quantidade de Silício no alumínio (1% em peso), mas esse procedimento faz com que a concentração introduzida de Si no filme de Al apresente tendências de formação de precipitados de Si durante o seu resfriamento (Fig. 1.5). Outra limitação associada ao contato Al/Si é o fenômeno de eletromigração[14]. Este fenômeno é causado pela migração de átomos de Al induzidos pela transferência de momentum dos elétrons de condução para densidades de corrente superiores a 10^5 Acm^{-2} [8]. As conseqüências de aumento de corrente de fuga no contato e a degradação de linhas de interconexão causadas pela eletromigração do alumínio, podem ser vistos na Fig. 1.6.

Devido a estas características do alumínio e as constantes reduções de tamanho dos dispositivos, diversas técnicas têm sido utilizadas para minimizar as resistências parasitárias, conseguir contatos de baixa resistividade, junções rasas sem degradação e reduzir o fenômeno de eletromigração, tais como: aprofundamento da junção no contato; interposição de Si-poli entre o Al e o substrato; crescimento epitaxial seletivo/deposição seletiva de Si-poli[15]; formação de silicetos sobre a difusão; silicetos de metais quase nobres; silicetos de metais refratários; ternários, silicetos de metais quase nobres e refratários; camadas de barreira para contatos.

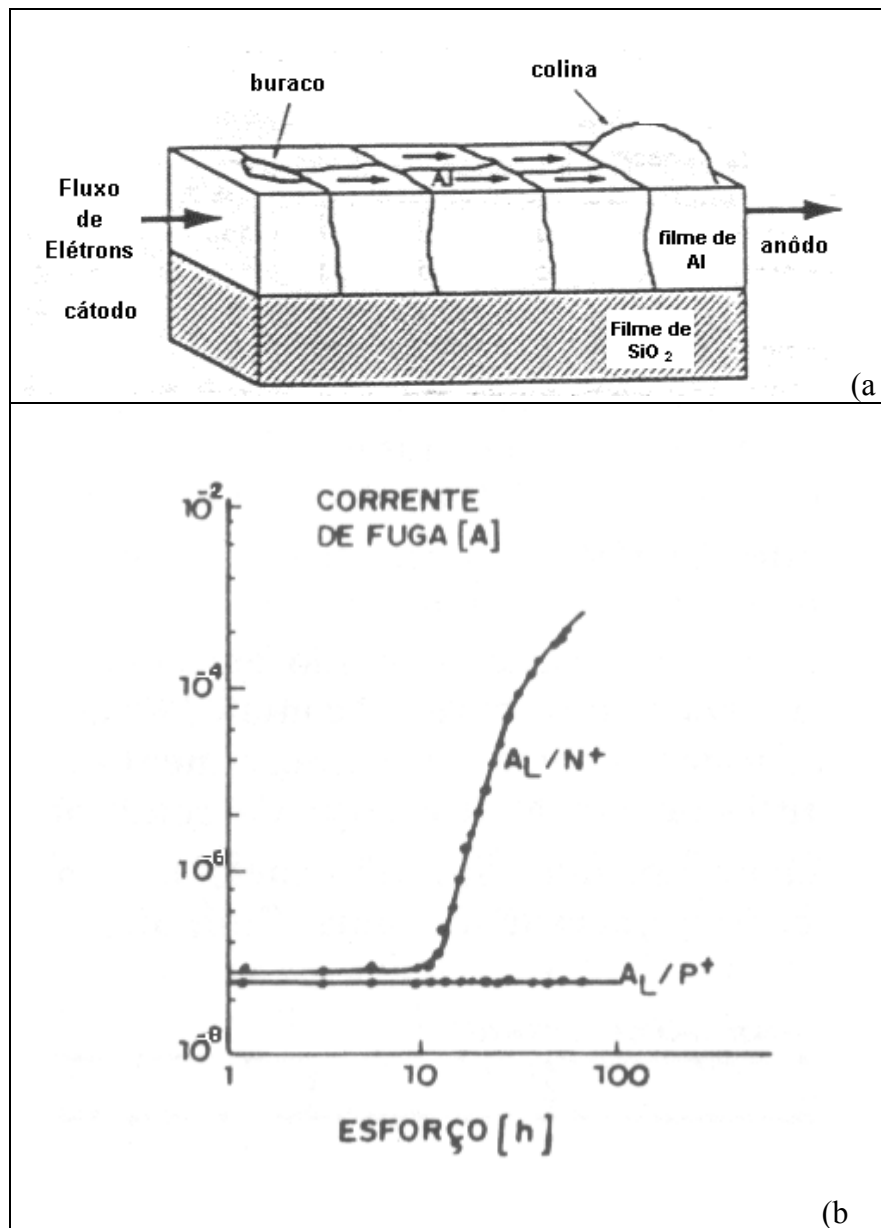


Figura 1.6 - Ilustração do fenômeno de eletromigração do alumínio no contato Al/Si(a) e na degradação de linhas de interconexão de Al(b)[13].

Entre as técnicas acima citadas, os silicetos de Ti e de Co vêm sendo largamente utilizados na fabricação de dispositivos[16-18]. Esses silicetos apresentam baixa resistividade e compatibilidade com os demais processos de fabricação. No entanto, ambos são formados em duas etapas de silicetização a altas temperaturas para obtenção dos silicetos com fase de resistividade mais baixa, apresentando neste processo um elevado consumo de

Si. Este fato, restringe a utilização da maioria dos silicetos de metal, em particular o siliceto de Ti para as tecnologias de dimensões sub-micrométricas, menores que 0,25 μm . Atualmente, os silicetos de Cobalto e de Níquel são dois materiais que têm apresentado propriedades promissoras para utilização nesta tecnologia. O siliceto de Cobalto praticamente não apresenta dependência da resistividade com a redução das dimensões das linhas, porém, apresenta susceptibilidade bastante grande quanto as impurezas, além do consumo de Si na sua formação ser alta, que limita a sua utilização, podendo levar a formação de *spikes* e perfurar a junção prejudicando o desempenho do dispositivo[19]. O siliceto de Níquel, por sua vez, devido ao diferente princípio de formação, sendo o silício o agente difusor, não apresenta o problema de alto consumo de silício na reação, a sua formação é feita em uma etapa de recozimento a temperaturas relativamente baixas (<500°C) e mostra apenas uma pequena dependência da resistividade com a diminuição das dimensões das estruturas. Porém a sua janela de temperatura de formação, sem que ocorra a transição para a fase do siliceto de resistividade mais alta (NiSi_2), é relativamente pequena (350 - 700°C), o que limita a sua utilização em processos que requerem temperaturas mais altas. Para melhorar e/ou solucionar este problema de estabilidade térmica e aumentar a janela de temperatura de formação, têm-se atualmente pesquisado intensamente a formação de silicetos de Níquel com a introdução de uma pequena quantidade de Pt (aproximadamente de 5 at%). Com isso, têm-se conseguido melhorar significativamente a estabilidade térmica ampliando a janela de formação para temperaturas de até 800°C.

1.2 Objetivos

Nesta dissertação investigou-se a formação e a estabilidade térmica dos silicetos de Níquel e de Níquel com camada de Platina, e também do siliceto de Titânio para fins de suas comparações. Analisou-se as características de formação (tempo e temperatura de recozimento), propriedades dos silicetos obtidos (fases e orientações cristalinas, e características elétricas), estabilidade térmica e degradação dos silicetos, a partir das medidas efetuadas utilizando diversas técnicas de caracterizações.

As principais diretrizes para o desenvolvimento das pesquisas foram:

- a) Deposição dos metais, Ti, Ni e Ni/Pt por técnica de evaporação;

- b) Formação de silicetos de titânio, níquel e níquel com platina por processo de recozimento térmico rápido (RTP);
- c) Caracterização das amostras produzidas utilizando diversas técnicas.

1.3-Organização da Dissertação

Esta dissertação foi organizada em 6 capítulos, sendo este o de **Introdução**, onde apresentamos os problemas de contatos e interconexões, seus efeitos com o escalamento da tecnologia, e uma rápida visão dos silicetos de Ti, Co, Ni e Ni(Pt) atualmente pesquisados que podem ser utilizados na redução das resistências parasitárias e de contato em dispositivos.

Capítulo 2: Neste capítulo são apresentados as características gerais dos silicetos de Ti, Co, Ni e Ni/Pt investigados nesta dissertação;

Capítulo 3: As principais técnicas de deposição de metais (Evaporação e *Sputtering*) e métodos de formação de silicetos são abordados neste capítulo. São também discutidas de forma bastante resumidas o processo de SALICIDE(*self-aligned silicide*) e a necessidade de utilização de barreiras em contatos Al/Si.

Capítulo 4: Os procedimentos experimentais empregados na deposição dos metais e na formação dos silicetos são apresentados neste capítulo. Adicionalmente são discutidas as técnicas de caracterizações empregadas como o método de quatro pontas, difração de raio-X (XRD), *Rutherford Backscattering Spectroscopy* (RBS), microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (SEM) juntamente com a técnica de espectroscopia de dispersão de energia (EDS).

Capítulo 5: Neste capítulo são apresentados os resultados das caracterizações realizadas nas amostras de filmes de silicetos produzidos e realizadas as respectivas discussões das análises, quanto as propriedades elétricas (resistência de folha), estabilidade térmica, composição dos filmes, fases cristalinas, transição de fases, rugosidades RMS do filme formado, formação de aglomerados e degradação dos filmes de silicetos.

Capítulo 6: Por fim, são apresentados neste capítulo as principais conclusões dos resultados obtidos para cada tipo de siliceto estudado, bem como a conclusão final desta

pesquisa baseada na comparação das propriedades apresentadas pelos silicetos. Ainda neste capítulo são também abordados as sugestões para os trabalhos futuros.

Capítulo 2- Características Gerais dos Silicetos

2.1 - Introdução

O emprego de silicetos na estrutura auto-alinhada conhecida como **SALICIDE**, tem sido uma das componentes principais para alcançar o alto desempenho dos dispositivos CMOS, em tecnologias avançadas de circuitos integrados de dimensões sub-micrométricas. O SALICIDE possibilita resistência baixa de porta e áreas de fonte e dreno, minimizando o atraso RC e em consequência disso, permitindo a alta velocidade de operação do dispositivo. Adicionalmente, o SALICIDE constitui estrutura estável de contato de resistência baixa, auxiliando minimizar as resistências séries de fonte/dreno e otimizando o desempenho do dispositivo.

Diversos silicetos têm sido pesquisados para utilização na fabricação de circuitos integrados tais como os de metais refratários(Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo e W), de metais nobres e quase-nobres(Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt). A vantagem em utilizar silicetos de metais refratários para contatos, consiste na habilidade que estes materiais apresentam para a formação de estruturas de contato auto-alinhadas. A Fig. 2.1 ilustra estrutura MOS com e sem a utilização do siliceto. Pode-se notar facilmente a redução da resistência série com a estrutura SALICIDE, pois faz um contato maior do siliceto com as regiões de fonte e dreno, se comparado com a estrutura de contato normal. O aumento da área de contato entre o siliceto/Si melhora também a resistência de contato.

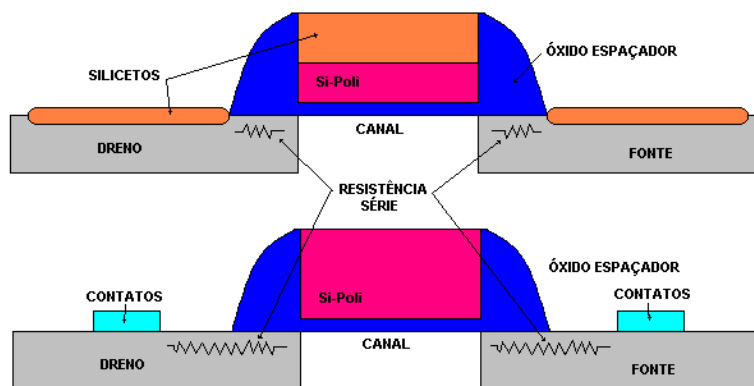


Figura 2.1 Comparação de estruturas MOS com e sem a formação de Silicetos enfocando a diminuição da resistência série no primeiro caso[20].

A utilização do siliceto é muito ampla, não sendo somente utilizado para contatos de fonte e dreno. Pode-se utilizar silicetos também sobre o silício poli-cristalino como material de porta de dispositivos MOS para melhorar o seu desempenho, bem como, em linhas de interconexão e em áreas difundidas e de silício poli-cristalino, simultaneamente, para reduzir a resistência série[4].

Em contatos, os silicetos são utilizados para reduzir a resistência de contato e manter a integridade da junção. A aplicação dos silicetos em contatos data de 1966 sendo utilizado tanto em contatos ôhmicos(reduzindo a resistência de contato) quanto em contatos Schottky (fornecendo uma altura de barreira e característica I-V desejada). O uso dos silicetos se tornou mais desejável com a redução de escala dos dispositivos, para melhorar o desempenho e aumentar a densidade de integração, em razão da diminuição simultânea das dimensões tanto verticais como horizontais.

Na tabela-2.1 listamos os silicetos mais comuns usados na tecnologia de Si com as respectivas propriedades principais como as temperaturas necessárias para a sua formação e as resistividades dos filmes obtidos.

Tabela 2.1 – Propriedades dos Silicetos mais comuns empregados na tecnologia de Si [21,22]

Silicetos	Resistividade do filme ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	Temperatura. de recozim. ($^{\circ}\text{C}$)	Estabilidade. no Si até ($^{\circ}\text{C}$)	nm de Si consumido por nm de metal	nm resultantes de silicetos por nm de metal	Altura. da barreira. para n-Si
PtSi	28-35	250-400	≈ 750	1-12	1.97	0.84
TiSi ₂ (C54)	13-16	700-900	≈ 900	2.27	2.51	0.58
TiSi ₂ (C49)	60-70	500-700		2.27	2.51	
WSi ₂	30-70	1000	≈ 1000	2.53	2.58	0.67
Co ₂ Si	≈ 70	300-500		0.91	1.47	
CoSi	100-150	400-600		1.82	2.02	
CoSi ₂	14-20	600-800	≈ 950	3.64	3.52	0.65
NiSi	14-20	400-600	≈ 650	1.83	2.34	
NiSi ₂	40-50	600-800		3.65	3.63	0.66
MoSi ₂	40-100	800-1000	≈ 1000	2.56	2.59	0.64
TaSi ₂	35-55	800-1000	≈ 1000	2.21	2.41	0.59

No aspecto somente da resistividade a maioria dos silicetos da tabela acima estão qualificados para aplicações em CIs. Considerando as duas principais aplicações dos silicetos que são como material de porta em transistores MOS e como metal de contato sobre as regiões de fonte e dreno desses transistores, a escolha do siliceto para estas utilizações requer a observação dos seguintes requisitos:

- Baixa resistividade;
- Facilidade de formação;
- Resistente a oxidação;
- Existência de processo de corrosão seletiva do metal evaporado em relação ao siliceto;
- Boa estabilidade térmica;
- Baixa rugosidade;
- Baixa resistência de contato;
- Mínima penetração na junção; e
- Não reagir com o SiO_2 durante as temperaturas de silicetização.

Nos itens que seguem descrevemos as características gerais dos silicetos de Titânio (TiSi_2), de Cobalto (CoSi_2), de Níquel (NiSi) e de Níquel com Platina (Ni(Pt)Si).

2.2. Silicetos de Titânio (TiSi_2)

Os silicetos de Titânio são bem conhecidos e também muito utilizados para contatos das regiões de fonte e dreno. Estes silicetos são formados a altas temperaturas ($>700^\circ\text{C}$) e apresentam baixa resistividade ($13\text{-}16\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$), boa estabilidade a altas temperaturas, e alta resistência a eletromigração, além de apresentar facilidade na formação de TiN que pode ser utilizado como barreira de difusão ou mesmo para interconexão local[23]. Normalmente os silicetos de Titânio (TiSi_2) são formados em 2 etapas de temperaturas, sendo a primeira até 600°C onde ocorre a formação do siliceto de fase ortorrômbica de base centrada (C49) com resistividade alta da ordem de $60\text{-}70\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$, e na segunda etapa realizada a temperaturas maiores que 700°C , a formação do siliceto de fase ortorrômbica de face

centrada (C54), que apresenta mais baixa resistividade na faixa de 13-16 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ e resistência de folha da ordem 2-5 $\Omega/\square$.

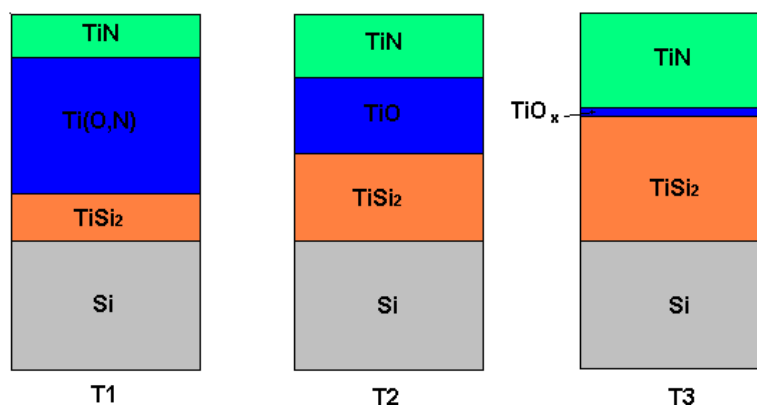


Figura 2.2 - Formação do TiSi₂ por RTP, para várias temperaturas, onde T1 $\cong$ 600 °C, T2 $\cong$ 700 °C e T3 $\cong$ 900 °C[24]

A formação do TiSi₂ utilizando o RTP em três diferentes temperaturas pode ser vista na Fig. 2.2 em ambiente de nitrogênio. Na temperatura de 600°C temos a formação de silicetos de Titânio de fase C49 (TiSi₂), encontrando-se ainda uma pequena quantidade de TiSi. Nessa ordem de temperatura temos maior formação de TiO e uma pequena quantidade de TiN. A temperaturas de 700°C o siliceto formado já se encontra na fase C54 verificando-se já a formação significativa com camadas de espessuras praticamente iguais de TiN e TiO. Elevando-se a temperatura para valores da ordem de 900°C, o siliceto formado é mais espesso que nas temperaturas de formação mais baixas, e o siliceto formado se encontra na fase C54. As formações de TiO é pequena e a camada de TiN, espessa. Uma das principais desvantagens dos silicetos de titânio é a sua fácil oxidação e incorporação do oxigênio no filme, o que requer uma escolha cuidadosa do gás a ser utilizado como ambiente de recozimento. Como pode ser visto na Tab. 2.2, mesmo a presença de uma pequena quantidade de oxigênio no gás ambiente, a sua influência na resistência de folha do siliceto pode ser considerável. A presença de apenas 10 partículas por milhão de oxigênio contidas no gás ambiente pode elevar a resistência de folha para valores da ordem de 100 $\Omega/\square$. O oxigênio presente no ambiente é absorvido durante o processo de formação e com o aumento da temperatura, distribuído sobre o filme de siliceto de titânio formando compostos TiO_x, responsável pelo aumento de sua resistência de folha.

Tabela 2.2 – Influência do Oxigênio contido no gás utilizado no ambiente de recozimento na resistência de folha do filme obtido[25,26]

GÁS AMBIENTE	IMPUREZAS	RESISTÊNCIA DE FOLHA
Argônio	<0,1 ppm de oxigênio	1,8($\Omega/\square$)
Nitrogênio	0,1 ppm de oxigênio	2,6($\Omega/\square$)
Nitrogênio	1ppm de oxigênio	3,4($\Omega/\square$)
Nitrogênio	10 ppm de oxigênio	100($\Omega/\square$)

2.3- Silicetos de Cobalto (CoSi₂)

Na fabricação de CI's, outro metal muito empregado na formação dos silicetos é o cobalto. Estes silicetos podem ser usados para contatos de fonte e dreno, apresentando características melhores que a do Titânio. Em termos de estabilidade térmica, a imunidade ao ciclo de calor do Cobalto é maior que a do Titânio[27]. Mas, de forma similar ao TiSi₂ o consumo de Silício é relativamente alto. A formação do CoSi₂ é também realizado em 2 etapas de temperaturas, sendo a primeira com temperaturas na faixa de 300-600°C, onde há a formação de CoSi de resistividade alta de 100-150 $\mu\Omega\text{-cm}$ e a segunda etapa de recozimento feita com a temperatura na faixa de 600-800°C, para a formação do CoSi₂ que exibe baixa resistividade da ordem de 14-20 $\mu\Omega\text{-cm}$. Numa comparação com o siliceto de Titânio (TiSi₂), a temperatura necessária para a reação de formação do CoSi₂ é mais baixa e a resistividade final resultante do filme obtido, ligeiramente mais elevado do que pode ser alcançado com o TiSi₂. Apesar desta desvantagem em relação ao TiSi₂, o siliceto de Cobalto (CoSi₂) apresenta melhor comportamento em relação à tendência de formação de aglomerados e filmes rugosos a temperaturas elevadas de recozimento. Além disso, exibe pouca dependência da resistência de folha com a redução das dimensões das linhas. Por estas razões, atualmente, o siliceto de Cobalto é considerado juntamente com o siliceto de Níquel, um dos materiais promissores para a aplicação como material de contato de fonte e dreno, assim como para interconexões na fabricação de integrados de tecnologias futuras.

Como ocorre com a maioria dos silicetos, a propriedade final dos filmes produzidos depende bastante das características da camada e/ou substrato sobre o qual o siliceto é formado. A Fig. 2.3 mostra para o caso do siliceto de Cobalto (CoSi₂) o comportamento da resistência de folha do siliceto final (após o segundo recozimento efetuado a 750°C) em função da temperatura utilizada no primeiro recozimento em um forno RTP, para o substrato de Si-poli de diferentes características [28]. Si-Poli é um dos materiais largamente

utilizados para contatos de porta, sendo comum a estrutura de porta siliceto/Si-poli, portanto é importante levar em consideração os efeitos do tamanho de grãos do Si-poli, que pode influenciar na formação dos silicetos e também na sua estabilidade térmica. Nota-se desta figura, a influência dos tamanhos de grãos do Si-poli na resistência de folha final do siliceto de Cobalto (CoSi_2) e deste com a temperatura empregada para o primeiro recozimento. A resistência de folha do siliceto diminui com o aumento da temperatura do primeiro recozimento para todos os tamanhos de grãos do Si-poli, sendo que a resistência mais baixa é observada para o Si-poli de grãos grandes e resistência de folha mais alta em Si-amorfo (mistura de Si-amorfo com Si-poli de grãos pequenos). A estabilidade térmica também varia com o tamanho de grãos de Si-poli, sendo melhor para grãos maiores (ordem de 950°C).

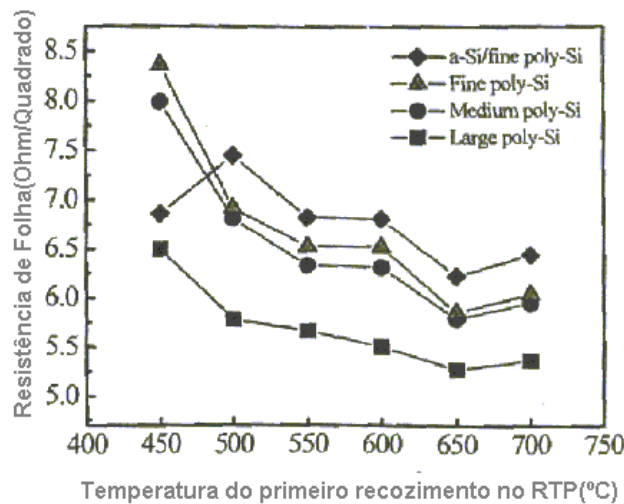


Figura 2.3-Resistência de folha do CoSi_2 em função da temperatura do primeiro recozimento feito em um forno RTP depois de um segundo RTP (750°C em ambiente de N_2 por 60 segundos), para vários tamanhos de grãos de Si-poli[28].

Algumas das desvantagens do CoSi_2 reside em não apresentar uma boa adesão e propriedade redutora de óxido como o TiSi_2 , sendo o mais sério dos problemas, a sensibilidade bastante alta do CoSi_2 com as contaminações da superfície e óxidos que tornam a sua fabricação mais dificultosa do que o TiSi_2 , para a obtenção de silicetos compatíveis com as tecnologias sub-micrométricas. A incorporação de impurezas pode levar à silicetização não uniforme, degradando a formação dos filmes, fazendo com que a difusão do cobalto para o silício na formação do siliceto, seja feita em regiões preferenciais. Se essas “difusões preferenciais” ocorrerem em regiões de fonte e dreno com junções muito

rasas, podem acarretar corrente de fuga significativa, ou ainda degradação das linhas de interconexões em estruturas multi-níveis com camadas de isolamento muito finas, deteriorando o desempenho do circuito.

2.4-Silicetos de Níquel e Níquel com Platina (NiSi e Ni(Pt)Si)

O siliceto de níquel (NiSi) é outro material que tem sido atualmente extensamente pesquisado. As suas propriedades têm demonstrado ser um siliceto alternativo e promissor como material para tecnologias futuras de circuitos integrados. Os silicetos de Níquel (NiSi) podem ser formados a temperaturas baixas (abaixo de 500°C) e em uma única etapa de temperatura de recozimento. O consumo de Si durante a silicetização é bastante baixo (1nm de Ni reage com 1,84 nm de Si para formar 2,34 nm de NiSi) e o filme de siliceto formado apresenta resistividade relativamente baixa de 14-20 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, além de baixa resistência de contato para ambos os tipos de silícios, ou seja, tipos p e n [29]. O baixo consumo de Si na formação do siliceto de Níquel se deve à diferença existente no mecanismo de difusão das espécies. No caso do siliceto de Níquel, o Níquel é o elemento que difunde para o Silício, ao contrario do que se observa em siliceto de Titânio, por exemplo, onde o Silício é que se difunde para o titânio, para a formação do siliceto. Em adição a estas propriedades mencionadas, como o NiSi pode ser formado a temperaturas bastante baixas da ordem de 300°C, portanto apresentando uma janela de formação do siliceto de 300 a 500°C com uma boa estabilidade térmica, não apresenta absorção de dopantes boro e arsênio durante a silicetização permitindo a obtenção de junções PN de boas características, e não mostra degradação da resistividade com a redução de linhas para dimensões bastante finas na janela de formação apresentada. O siliceto de níquel tem-se surgido como um forte candidato para aplicações como material para a porta e contatos das regiões de fonte e dreno de integrados CMOS em tecnologias menores que 0,25 μm [30-32].

Uma das grandes desvantagens do siliceto de níquel (NiSi) reside na sua crescente tendência de formação de aglomerados de NiSi durante a formação do siliceto a temperaturas elevadas[33]. Observa-se a formação de aglomerados com temperaturas da ordem de 600°C, reduzindo a janela de formação do siliceto de níquel (NiSi) sem que se verifique a degradação da resistividade do filme para valores de temperaturas da ordem de 350-600°C, o que é relativamente pequena se comparada com as dos siliceto de Cobalto e

Titânio [34,35]. A formação de aglomerados é causada pela falta de estabilidade térmica consequente da má aderência do siliceto no Si, durante a silicetação. Outro fator que limita a utilização de forma mais extensiva do NiSi está a sua estreita janela de estabilidade térmica. Os processamentos pós-silicidação utilizados para a fabricação dos circuitos integrados envolvem temperaturas típicas maiores que 700-800°C e nesta ordem de temperaturas, resulta na transformação de NiSi para a fase NiSi₂ de resistividade mais alta de 40-50 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Que se verifica a temperaturas da ordem de 700°C [36].

Dessa forma, como na fabricação de CIs se utiliza muitos processamentos a altas temperaturas após a silicetação, inúmeras pesquisas têm sido realizadas para ampliar a janela de temperatura de formação do NiSi e melhorar sua estabilidade térmica para temperaturas maiores que 600°C[37]. Nesse aspecto, a introdução de uma pequena quantidade de platina (≈ 5 at.% de Pt) na formação do siliceto de Níquel tem-se mostrado ser uma forma eficiente para melhorar significativamente a estabilidade térmica do NiSi. A introdução do Pt não altera as boas características do filme comparada com o NiSi sem a platina, mantendo baixa resistividade, pouco consumo de Silício, baixa resistência de contato e formação em uma única etapa de temperatura. Observa-se modificação na cinética de formação do siliceto que possibilita minimizar os problemas de degradação da resistividade, retardar a transformação de fases NiSi - NiSi₂ e com isso, aumentando a janela de estabilidade térmica para temperaturas da ordem de 800-850°C [37,38]. Essa introdução da platina na formação do siliceto pode ser feita na interface Ni/Si ou como liga Ni(Pt). Independente do método utilizado, a introdução do Pt auxilia na melhora da aderência do Níquel com o Silício e em consequência disso para melhorar a estabilidade térmica do NiSi.

Capítulo 3 – Métodos de Formação dos Silicetos

3.1 Introdução

Os silicetos são compostos Metal – Silício formados pela reação de um metal com o Silício em um processo com o ambiente e temperaturas apropriados. Este processo é chamado de silicetização e o composto é formado pela reação de interdifusão de 2 reagentes, dada pela seguinte reação:



x e y : dependem dos parâmetros do processo

A natureza do composto formado depende de vários parâmetros tais como, temperatura e tempo de interação, reação binária, estabilidade de fase e existência de reagentes.

Os silicetos podem ser formados por deposição direta do siliceto (*sputtering*, evaporação e CVD) ou pela deposição do metal sobre o Si, seguida da reação entre o metal e o Silício para a formação do siliceto.

Descrevemos neste capítulo, resumidamente, os métodos de deposição de metais por evaporação e *sputtering*; os métodos e o processo de formação dos silicetos de Titânio (TiSi₂) e de Níquel (NiSi), abordando ligeiramente a estrutura **SALICIDE**; e camada de barreiras para contatos.

3.2 Métodos de Deposição de Metais para Formação de Silicetos

Os métodos mais relatados de deposição dos metais utilizados para a formação dos silicetos são o *sputtering* e a evaporação por *e-beam*. No entanto, tanto os metais como os silicetos podem ser depositados por diferentes técnicas CVD (*Chemical Vapor Deposition*), onde gases são introduzidos em uma câmara que reagem com a superfície do substrato, dependendo da existência de processos e reagentes que permitam a deposição de metais. Os métodos CVD mais comuns são: APCVD (*Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*) - CVD a pressão atmosférica; LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) - CVD a baixa pressão; PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor*

Deposition) - CVD assistida por plasma; e HDPCVD (*High-Density Plasma Chemical Vapor Deposition*), CVD assistida por plasma de alta densidade. O método de deposição física a vapor (evaporação e *sputtering*) usa processos físicos para a deposição dos filmes.

Um dos métodos bastante utilizados para a deposição de metais utilizados na formação de silicetos é a de evaporação por feixe de elétrons (*e-beam*). Neste processo a fonte do material a ser evaporado e/ou depositado é colocado em um cadinho e o processo realizado em uma câmara de vácuo com a pressão de base melhor que 10^{-7} torr. A evaporação é feita por incidência direta do feixe de elétrons no material e a formação do filme, pela condensação do material evaporado e transportado para a superfície da amostra (Fig.3.1). Em microeletrônica a maior utilização da evaporadora e-beam é quando se tem a necessidade de depositar mais de um material ou um material em cima de outro. Sua alta energia por feixe de elétrons permite a deposição de vários tipos de materiais.

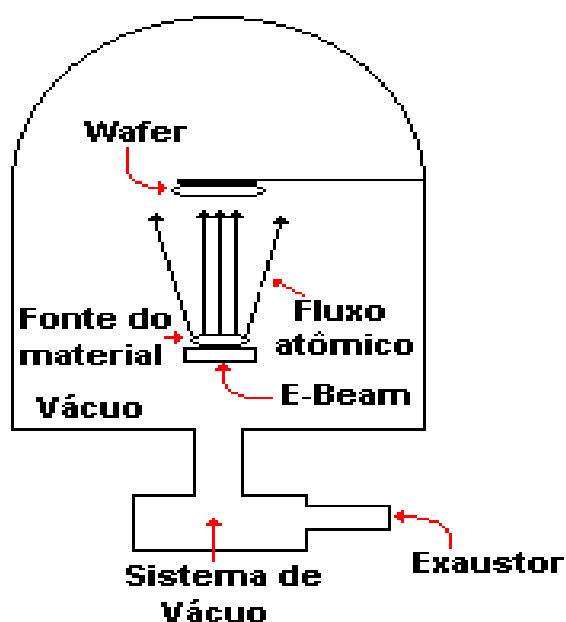


Figura-3.1 - Diagrama esquemático de uma Evaporadora [21]

Outro método bastante utilizado na deposição de metais, ligas para a formação de silicetos é o *sputtering*. Nesse método, o material a ser depositado é desalojado do alvo por bombardeamento de íons e como também incide íons de alta energia na superfície do substrato, este introduz uma pequena degradação na superfície do substrato que é benéfico para a deposição, no aspecto de aderência do metal na superfície. Antes da microeletrônica a deposição por *sputtering* era o método preferido por outras tecnologias para cobertura de

materiais, em vista de menores exigências no aspecto de vácuo (faixa de mtorr para *sputtering* e $<10^{-5}$ torr para evaporação). Com a evolução do sistema e da tecnologia de *sputtering*, e da disponibilidade de gases ultra-puros e utilização de baixas pressões, o problema da contaminação por incorporação de gases nos filmes depositados por *sputtering* foi reduzida a níveis aceitáveis para processos de CIs, sendo atualmente, o *sputtering*, o método mais comum utilizado na deposição de metais para formação de silicetos, assim como em processos de fabricação de circuitos integrados. Isto, devido às melhores características dos filmes depositados por *sputtering* do que por evaporação, como aderência, uniformidade, melhor composição de filmes compostos e ligas, e melhor cobertura em degraus. Existem *sputtering* com diferentes tipos de fontes empregados para a ionização dos gases: DC *Sputtering*, que utiliza uma fonte DC (Fig.3.2); RF *Sputtering*, onde a fonte de ionização é uma tensão RF; *Bias Sputtering*, que permite polarizar o substrato e assim efetuar a deposição e o *etching* simultaneamente; *Magnetron Sputtering*, que utiliza o campo magnético (ímãs) para aumentar a percentagem de elétrons que participam da ionização dos gases para melhorar a taxa de colisões dos processos *sputtering* DC e RF que são bastante baixas.

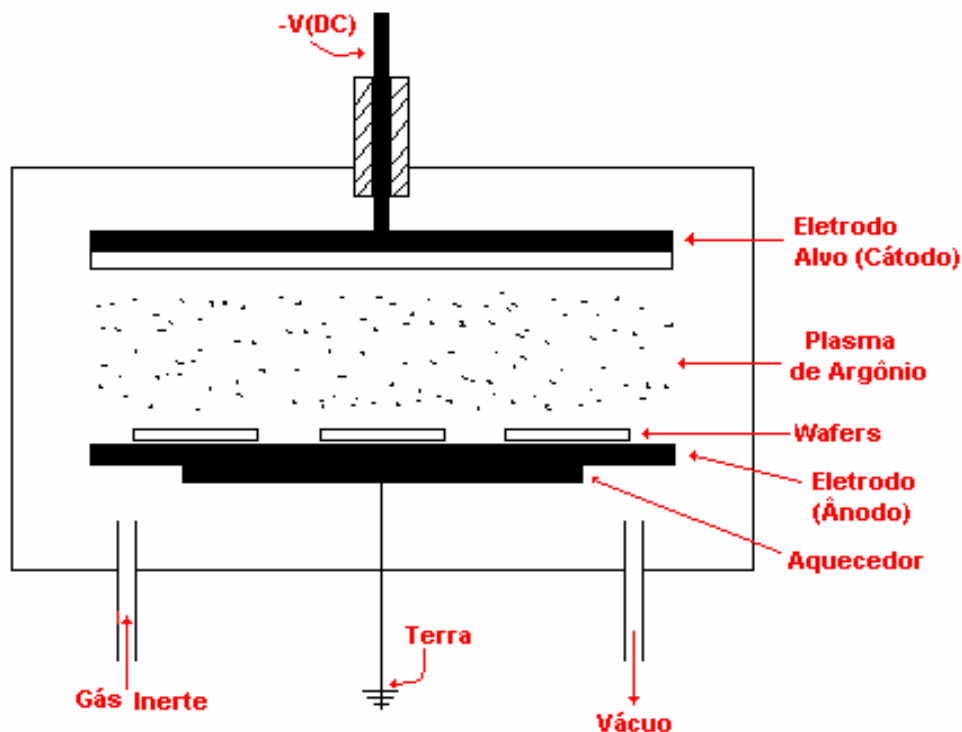


Figura-3.2-Diagrama esquemático de um *Sputtering* DC[21]

3.2 Métodos de Formação de Silicetos

Os silicetos podem ser obtidos de duas formas: deposição direta do siliceto ou por deposição de um metal sobre o Si e efetuando a reação Metal-Silício para a formação do siliceto. A deposição direta pode ser feita por várias técnicas: a) por *sputtering* a partir de um alvo composto; b) por *co-sputtering* a partir de dois alvos de metal e Silício; c) co-evaporação de metal e Silício; e d) por técnica CVD. A técnica CVD depende da existência de reagentes e de processo que permita boa cobertura em degraus e bom controle do processo. Silicetos como o WSi_2 , TiSi_2 , CoSi_2 , MoSi_2 e TaSi_2 , podem ser depositados por CVD, no entanto pela dificuldade de reação do metal com o Si, freqüentemente causam problemas de estabilidade e aderência. Atualmente somente a deposição do WSi_2 é feita por CVD [21].

O método de formação por reação é o método mais usado na formação de silicetos utilizados na tecnologia do Silício e foi o método utilizado para formar os filmes de silicetos pesquisados nesta dissertação. Descrevemos a seguir os processos de formação de TiSi_2 e de NiSi por este método de obtenção dos silicetos.

A formação dos silicetos diferem de um siliceto para outro e suas características individuais dependem da temperatura e tempo de formação, reação dos reagentes, estabilidade de fases e do gás ambiente empregado.

No caso da formação do siliceto de Titânio, por exemplo, primeiramente deposita-se o metal Ti por *sputtering* ou por evaporação sobre a porta e/ou regiões de fonte e dreno, onde todos eles são de Si, e posteriormente, submetido a um recozimento, geralmente num forno RTP, para a reação de formação do siliceto que ocorre em toda a região em que o Si encontra-se em contato com o metal. Neste processo de recozimento verifica-se a formação de TiO e TiN conforme ilustrado na Fig.2.2, que deve ser removida para que o filme apresente resistividades de folha baixas para podermos utilizar os silicetos como contatos ôhmicos. Como o TiSi_2 apresenta duas fases a C49 (ortorrômbica de base centrada) formada a temperaturas da ordem de $500\text{-}700^\circ\text{C}$, de alta resistividade e outra C54 (ortorrômbica de face centrada) formada a temperaturas de $700\text{-}900^\circ\text{C}$, de resistividade mais baixa, o recozimento é realizado a altas temperaturas para possibilitar a mudança de fase C49-C54. Portanto, se as camadas TiO e TiN mais o Ti não reagido não forem removidas, menos silicetos de fase C54 serão formados, por causa da constante reação do metal com o gás ambiente e o oxigênio nele contido, e poderá ocorrer crescimento lateral

do siliceto em cima do óxido espaçador, conforme ilustrado na Fig.3.3 (difusão do Si). Por esta razão, tanto o siliceto de Titânio como o de Cobalto são formados em duas etapas de temperaturas de recozimento. No caso do TiSi_2 , a temperatura do primeiro recozimento deve ser mantido no máximo até 600°C.

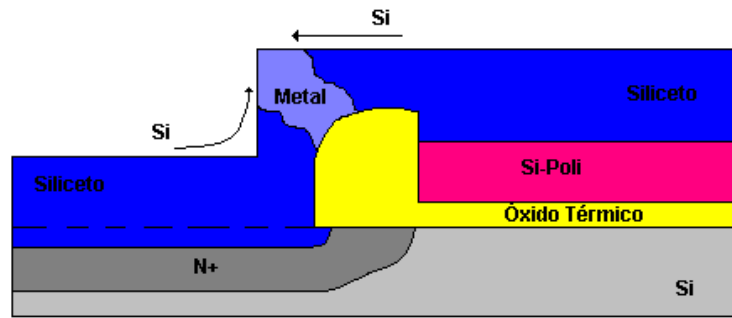


Figura 3.3 - Ilustração do efeito de crescimento lateral do siliceto sobre o óxido espaçador, devido à difusão do Si [39]

Com a remoção seletiva do metal, pode-se então fazer o recozimento a 800-900°C, para buscar a transição de fase para a fase C54, menos resistiva e desejável para a aplicação pretendida. Estudos de silicetização de Titânio feitos com recozimento em multi-choques térmicos de 600°C, sendo um primeiro recozimento a 600°C por 60 segundos; um segundo recozimento com seis choques térmicos a 600°C de 10 segundos e um terceiro recozimento com vinte choques térmicos a 600°C de 3 segundos, indicam que podem ser obtidos um aumento significativo na formação da fase C54 e uma diminuição na temperatura de formação[40].

Com a remoção seletiva do metal antes do segundo recozimento produz-se a estrutura denominada **SALICIDE** (Self Aligned Silicide) ou siliceto auto-alinhado sobre a porta e regiões de fonte e dreno. O processo de formação de silicetos auto alinhados é ilustrado na Fig. 3.4. No caso de TiSi_2 , juntamente com o siliceto de Titânio forma-se sobre ele também o TiN que não precisa necessariamente ser removida das regiões de fonte e dreno. Enquanto o TiSi_2 melhora o contato e aderência com as regiões difundidas do Si, o TiN serve como uma boa barreira para interação entre o Al e ambos o TiSi_2 e Si.

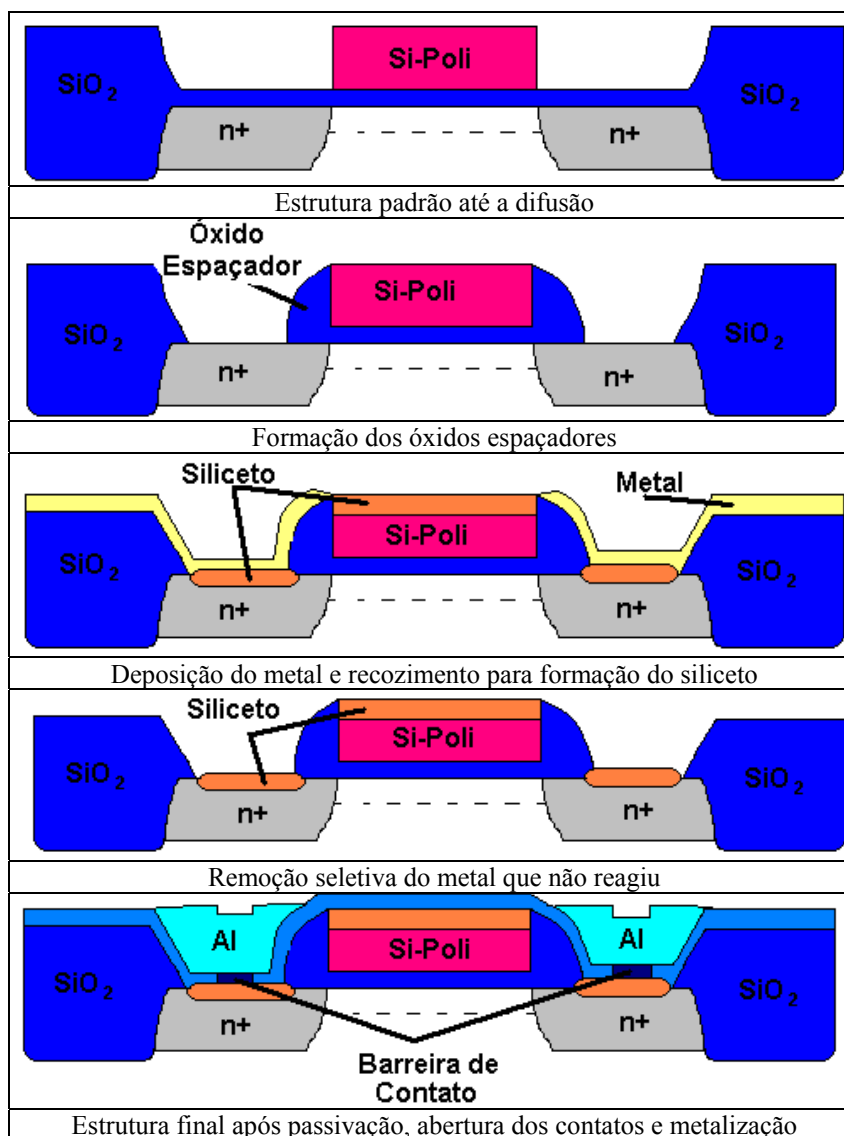


Figura 3.4 - Etapas intermediárias de processo e estrutura final SALICIDE [4].

Nos casos de silicetos de Níquel e de Níquel com camada de Platina, ao contrário dos silicetos de Titânio e de Cobalto, apresentam, suas fases de menor resistividade em baixas temperaturas. Se recozidos a altas temperaturas ocorre a mudança de fase para o silicetos NiSi₂ e Ni(Pt)Si₂ de alta resistividades. A mudança de fase, da fase menos resistiva (NiSi) para a fase mais resistiva (NiSi₂) se verificam em temperaturas acima de 600°C. Apesar de apresentar parcelas de NiSi₂ em filmes de NiSi já em temperaturas da ordem de 500°C. Para o siliceto de Ni(Pt)Si a mudança de fase do filme ocorre a temperaturas acima de 800-850°C, devido a introdução da platina que retarda a formação do disiliceto. Diferentemente do siliceto de Titânio, o NiSi pode ser formado em apenas uma etapa de temperatura de recozimento, simplificando o processo. As temperaturas de formação dos

silicetos variam de 450-700°C e 450-800°C para os silicetos de Níquel e siliceto de Níquel com camada de Platina, respectivamente.

3.2.1- Camadas de Barreiras para Contatos

Uma barreira de difusão é utilizada quando um material depositado sobre outro (substrato) possuem espécies com propriedades de migração um pelo outro. Este é o caso, por exemplo, do sistema Al/Si, onde ainda, o processo de migração das espécies é acelerado pelos recozimentos subseqüentes.

A barreira de difusão é utilizada entre o material de contato e o substrato de Si.

A escolha do material de barreira não pode ser simplesmente aleatória devendo observar as seguintes condições [41]:

- O transporte do metal depositado e o substrato através da barreira deve ser o menor possível;
- A barreira deve ser termodinamicamente estável com o metal depositado e o substrato, garantindo pouca perda da barreira;
- A barreira deve apresentar boa aderência com o metal depositado e com o substrato, ter uma baixa resistência de contato com o metal e o substrato, alta condutividade térmica e elétrica, ser resistente a tensão térmica e mecânica, ser lateralmente uniforme em espessura e ser compatível com processos de fabricação de dispositivos como corrosões e fotograções.

As barreiras de difusão utilizadas para contatos de regiões de fonte e dreno de dispositivos integrados, conforme ilustrado na Fig.3.5 podem ser classificadas da seguinte maneira [41]:

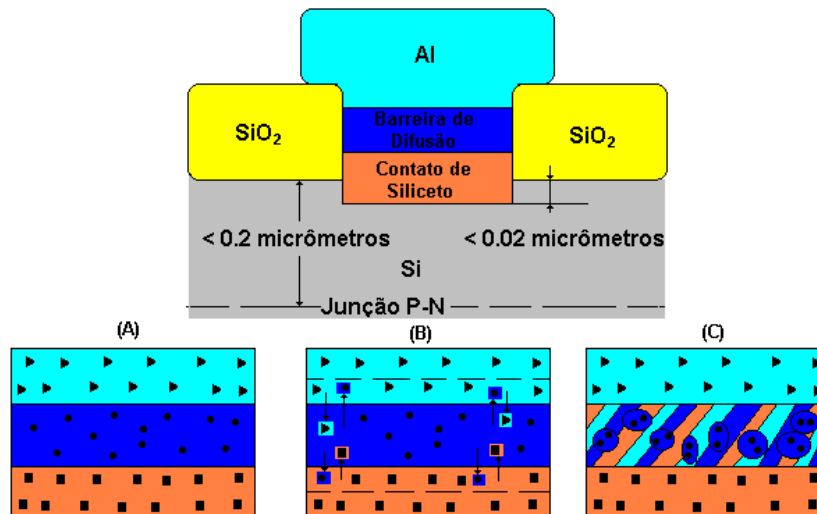


Figura 3.5-Tipos de barreiras de difusão: a) barreira passiva; b) barreira sacrificial; c) barreira recheada [41]

- Barreiras passivas: caracterizam-se por serem quimicamente inertes com relação ao metal depositado e o substrato. Apresentam também baixa solubilidade e difusibilidade. Ex.: TiN, TaN.
- Barreiras sacrificiais: caracterizam-se por sofrerem reações químicas uniformes e bem controladas com o metal depositado e o substrato. Sendo a reação controlada, pode-se determinar a espessura da camada para evitar o consumo completo da barreira. Ex.: Ti.
- Barreiras recheadas: caracterizam-se por serem camadas de estrutura granular com alta difusibilidade de átomos do metal depositado e o substrato. Por meio dos contornos de grãos do recheio com outro elemento, o filme torna-se uma barreira efetiva. Ex.: Mo, Ti:W recheados com oxigênio e nitrogênio.

Capítulo 4- Formação e Caracterização dos Silicetos

4.1 Introdução

Neste capítulo são apresentadas as descrições dos procedimentos experimentais utilizados para a formação e caracterização dos três silicetos pesquisados. Os procedimentos adotados para a formação dos silicetos são apresentados separadamente para cada siliceto formado, sendo por ordem Titânio, Níquel e Níquel com Platina. Ainda, estão também abordados neste capítulo, os processos de limpeza utilizados e o tipo de recozimento empregado para a silicetização, e de forma resumida os métodos de caracterização (o método de quatro pontas, AFM, RBS, SEM e EDS) utilizados para as análises das amostras produzidas, respectivamente, quanto as suas propriedades elétricas; morfológicas (rugosidade); composição dos filmes; existência de aglomerados na superfície; e composição dos aglomerados.

4.2-Silicetos de Titânio (TiSi_2)

Os estudos realizados sobre a formação dos silicetos de titânio podem ser divididos em duas partes: a) determinação da temperatura de transição das fases C49 – C54 e b) estudos das características do TiSi_2 (C54).

Para os estudos da primeira parte, foram formados filmes de siliceto de Titânio somente com uma etapa de temperatura variando a temperatura na faixa de 500 a 900°C e o tempo de patamar de recozimento em 30, 60, e 90s, a fim de caracterizar a temperatura de mudança de fase do siliceto de Titânio da fase C49 (Ortorrômbica de base centrada) para a fase C54 (Ortorrômbica de face centrada). O TiSi_2 de fase C54 é o siliceto que desejamos, pois este filme apresenta resistência de folha mais baixa. Com as medidas de resistividade pelo método de quatro pontas e dos espectros XRD das estruturas formadas, constatou-se que a transição de fase C49-C54 se verifica a temperaturas em torno de 700°C.

Depois de conhecer a temperatura de mudança de fase foi estudada a formação do siliceto de Titânio C54. Para isso, os filmes de silicetos foram formados com duas etapas de temperatura com a remoção seletiva do metal não reagido na primeira etapa de temperatura de recozimento, a fim de reduzir a resistência de folha dos silicetos. Nestes estudos, para a primeira etapa de recozimento utilizamos temperaturas de 500 e 600°C variando o tempo de

patamar de recozimento em 30, 60, 90, 120 e 150s para a temperatura de 500°C e apenas 90s na temperatura de 600°C. Na segunda etapa se utilizou somente a temperatura de 800°C variando o tempo de recozimento de 10, 20, 30, 40 e 60 s para as amostras formadas a 600°C na primeira etapa de temperatura de recozimento. Para as amostras formadas a 500°C na primeira etapa de temperatura, os valores de tempo e temperatura da segunda etapa de formação foram fixados em 30s e 800°C. Essas temperaturas de recozimento foram escolhidas para observar o comportamento da resistência de folha com a variação do tempo de patamar de primeira etapa com a segunda etapa fixa e a variação com o tempo de patamar da segunda etapa com a primeira etapa fixa.

As primeiras amostras produzidas utilizando somente uma etapa de temperatura de formação não resultaram em filmes com propriedades elétricas satisfatórias, apresentando resistências de folha alta, provavelmente causado pela absorção de oxigênio presente no gás ambiente, pelo filme de siliceto de Titânio. A influência de contaminação de oxigênio presente no gás ambiente na resistência de folha do siliceto de Titânio pode ser vista na Tab. 2.2.

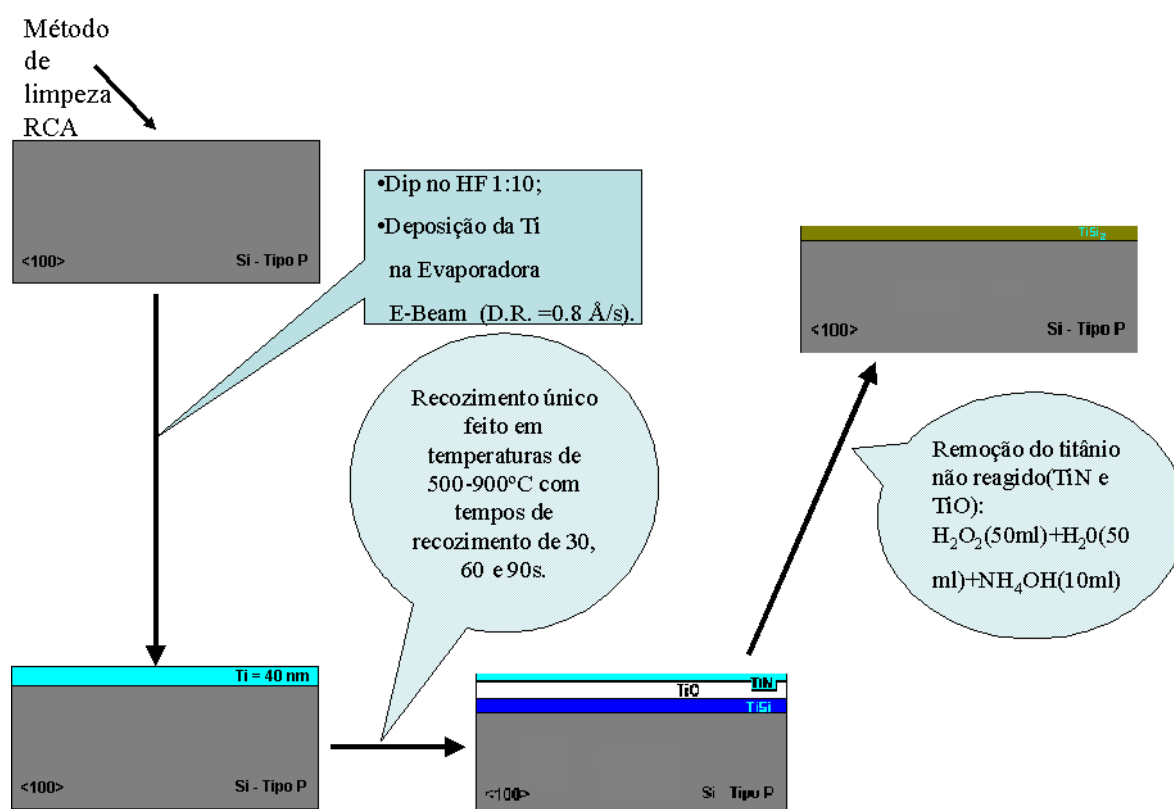


Figura 4.1 – Etapas de processos utilizados na formação dos silicetos de Titânio, em uma etapa de temperatura de recozimento.

Uma vez constatado o problema, substituímos o gás de nitrogênio de qualidade comercial utilizado como gás ambiente para o gás verde em todo o processo de formação dos silicetos de Titânio. Para o processo de formação do siliceto utilizamos o RTP do LPD (IFGW UNICAMP).

A sequência de etapas de processos utilizados para fabricação dos silicetos de Titânio em uma etapa de temperatura é mostrado na Fig. 4.1.

Para a formação dos silicetos de Titânio foram utilizados substratos do Tipo N, orientação (100), espessura de $381 \pm 50 \mu\text{m}$ e resistividade de $1-10 \Omega.\text{cm}^2$. A formação dos silicetos de Titânio em uma etapa de temperatura foram feitas conforme as sequências de etapas de processos abaixo descritas:

1. Limpeza RCA Padrão;
2. Dip em HF 1:10 30 segundos, para a remoção do óxido nativo (esse processo de limpeza foi efetuado antes de colocar a lâmina na câmara da evaporadora);
3. Deposição do metal por evaporação e-beam, com taxa de deposição de $0.8 \text{ \AA/s}$ e pressão de 4.10^{-9} torr na câmara. A quantidade de Titânio que foi adotada e evaporada foi de 40 nm;
4. Formação dos silicetos utilizando apenas uma etapa de temperatura variando valores de 500-900°C e tempo de recozimento de 30, 60 e 90s, em ambiente de N_2 , com fluxo de 2 litros/minuto;
5. *Etching* do metal não reagido, etapa essa utilizada para a retirada do óxido de titânio e o nitreto de titânio que se formam na superfície do siliceto de Titânio. A solução utilizada foi: $\text{H}_2\text{O}_2(50\text{ml}) + \text{H}_2\text{O}(50\text{ml}) + \text{NH}_4\text{OH}(10\text{ml})$ por 5 minutos em temperatura ambiente do laboratório($\approx 22^\circ\text{C}$)[42];

Para a formação de silicetos TiSi_2 de fase C54 em duas etapas de temperatura foram seguidas conforme mostrado na Fig. 4.2, as seguintes etapas de processos:

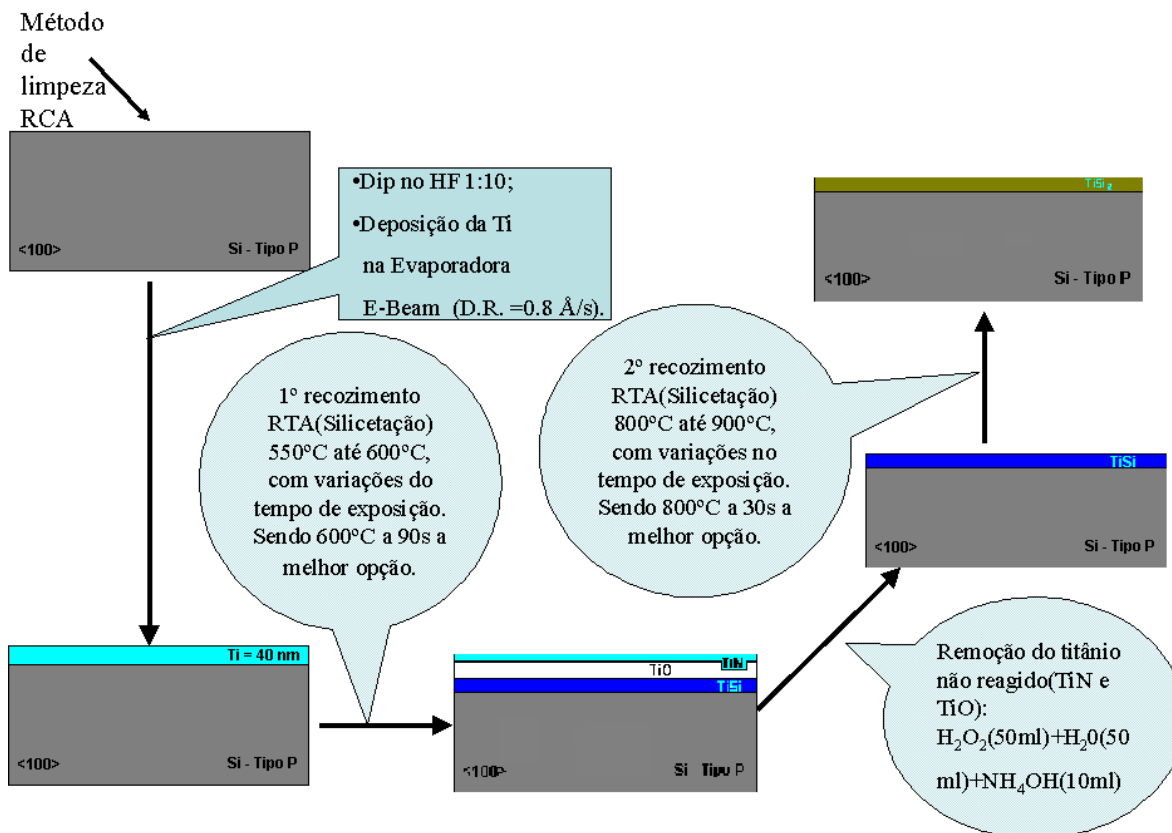


Figura 4.2 – Etapas de processos utilizados na formação dos silicetos de Titânio, em duas etapas de temperatura de recozimento.

1. Limpeza RCA Padrão;
2. Dip em HF 1:10 30 segundos, para a remoção do oxido nativo (esse procedimento foi feito antes de se colocar a lâmina na câmara da evaporadora);
3. Deposição do metal por evaporação e-beam, com taxa de deposição de 0.8 Å/s e pressão de 4.10^{-9} torr na câmara. A espessura de Titânio que foi adotada e evaporada foi de 40 nm;
4. Primeira etapa de temperatura de recozimento. Formação de silicetos de Titânio de fase C49 com variações de temperatura de 500 e 600°C e de recozimento para as amostras de 500°C de 30, 60, 90, 120, 150 segundos, e tempo fixo de 90 segundos para as amostras obtidas com a temperatura de 600°C no forno RTP. O ambiente de gás utilizado no RTP foi N₂ e/ou gás verde, com fluxo de 2 litros/ minuto.

5. *Etching* do metal não reagido na primeira etapa de recozimento, para a retirada do óxido de Titânio e o nitreto de Titânio. A solução utilizada foi: $\text{H}_2\text{O}_2(50\text{ml}) + \text{H}_2\text{O}(50\text{ml}) + \text{NH}_4\text{OH}(10\text{ml})$ [42];
6. Por fim, a segunda etapa de temperatura de recozimento, para a formação de siliceto de titânio C54 com a temperatura de 800°C. Nas amostras obtidas com a temperatura de 500°C no primeiro recozimento, os tempos de patamar de exposição ao calor do segundo recozimento foram fixados em 30 segundos, enquanto que nas amostras recozidas a 600°C na primeira etapa de temperatura, os tempos de patamar de exposição de calor do segundo recozimento foram variadas de 10 a 60 segundos no forno RTP. O fluxo e os gases utilizados para todos os recozimentos foram os mesmos.

4.3-Silicetos de Níquel (NiSi)

Nesse item descrevemos a sequência das etapas de processos e os procedimentos utilizados para a formação do siliceto de Níquel. A formação dos silicetos de Níquel começam com a temperatura em torno de 350°C ao contrário do Titânio que tem a sua fase de baixa resistividade alcançada em temperaturas elevadas [43]. Sua formação foi feita em uma única etapa de temperatura, variando a temperatura na faixa de 450-820°C e o de tempo de patamar de exposição ao calor de 30, 60 e 90 segundos, utilizando um forno RTP.

O substrato utilizado para os estudos da formação de silicetos de Níquel foi Si de tipo N, de orientação (100), espessura de $381 \pm 50 \mu\text{m}$ e resistividade de $1-10 \Omega.\text{cm}^2$.

A sequência das etapas de processos e os procedimentos utilizados na formação dos silicetos de Níquel se encontra ilustrado na Fig.4. 4.3, com as seguintes etapas de processos:

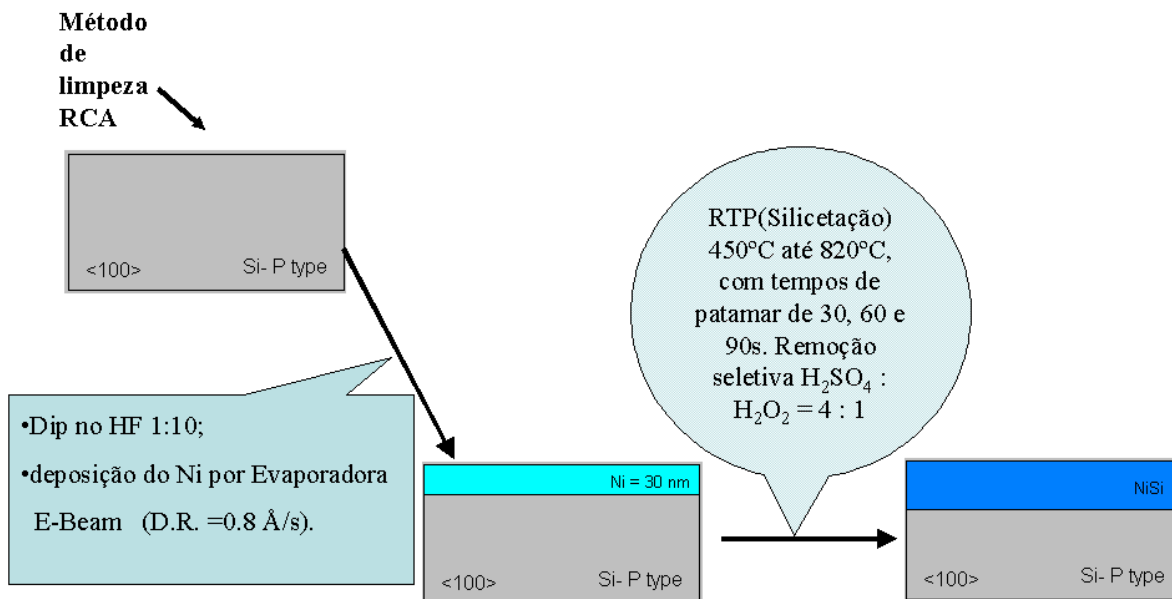


Figura-4.3- Sequência das etapas de processos e procedimentos utilizados na formação dos silicetos de Níquel.

1. Limpeza RCA padrão nas lâminas;
2. Dip em HF 1:10, 30 segundos, para a remoção do óxido nativo (processo este realizado antes de colocar a lâmina na câmara da evaporadora);
3. Deposição do Níquel por evaporação e-beam, com taxa de deposição de 0.8 Å/s e pressão de $4 \cdot 10^{-9}$ torr na câmara. A espessura de Níquel adotada e evaporada foi de 30 nm;
4. Recozimento em um forno RTP para formação dos silicetos de Níquel, variando a temperatura de formação na faixa de temperaturas de 450 a 820°C e tempo de patamar de exposição ao calor de 30, 60, 90 segundos. O gás ambiente utilizado foi gás verde com fluxo de 2 litros/minuto;
5. *Etching* do metal não reagido (esta etapa não está ilustrada na Fig. 4.2) utilizando a solução: $H_2SO_4 : H_2O_2 = 4 : 1$ [44]. Esta etapa não foi incluída na sequência de etapas de processos ilustrada na Fig.4.2, pois mesmo após 5 minutos, aparentemente nenhuma remoção foi observada. Porém, no processo de fabricação de dispositivos essa etapa é utilizada para remover o metal não reagido de cima do óxido espesso, deixando somente o siliceto formado.

4.4-Silicetos de Níquel com Camada de Interface de Platina (Ni(Pt)Si)

Estes silicetos foram formados para procurar melhorar as características do siliceto de Níquel quanto a sua estabilidade térmica, aumentando assim a janela de temperatura de formação dos silicetos sem que haja a mudança de fase, da fase menos resistiva Ni(Pt)Si para a mais resistiva Ni(Pt)Si₂. Nos silicetos de Níquel, a mudança total de fase se verifica a temperaturas da ordem de 700°C [35], enquanto que nos silicetos de Níquel com Platina, as temperaturas de mudança de fase alcançam 800-820°C [37,38]. Para os estudos desses silicetos foram utilizadas temperaturas de formação de 450-900°C, com variações do tempo de patamar de exposição ao calor de 30, 60 e 90 segundos.

A Fig. 4.4 ilustra as etapas de processos de formação dos silicetos de Níquel com camada de Platina. A única diferença existente nas etapas de processos de formação entre os silicetos de Níquel e o de Níquel/Platina está na etapa de evaporação de Platina antes da evaporação do níquel.

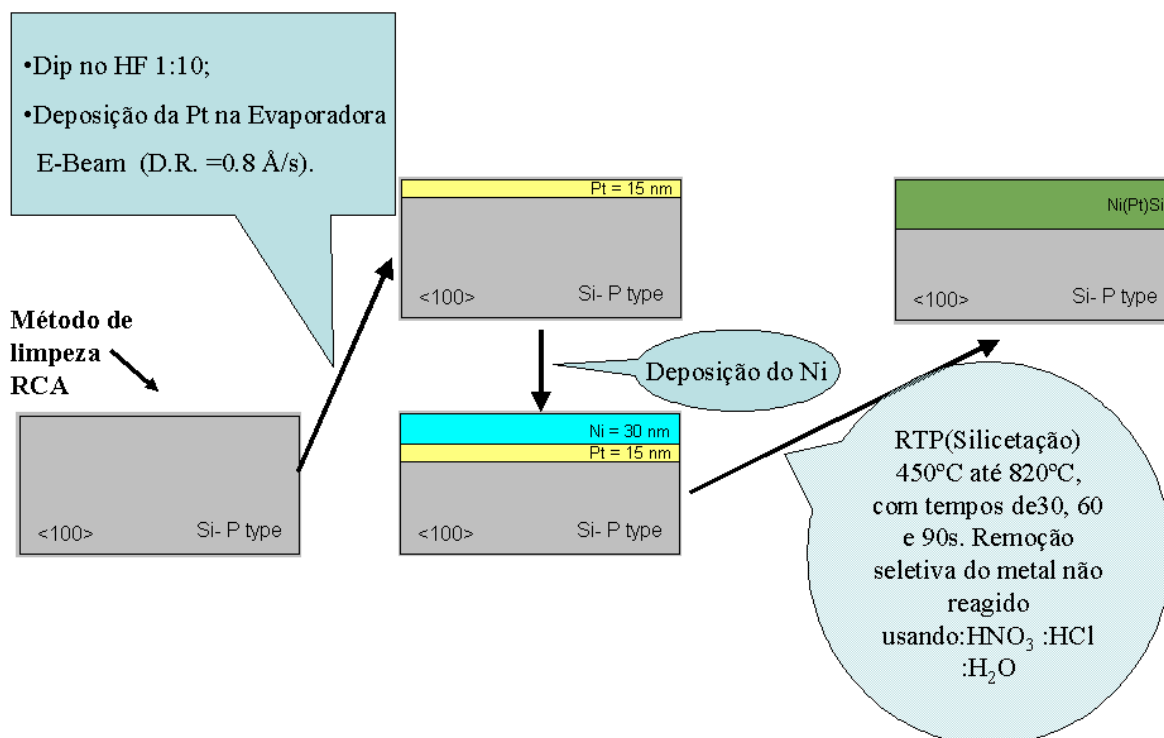


Figura 4.4 - Etapas de processos de formação dos silicetos de Níquel com camada de Platina.

Os substratos utilizados para a formação destes silicetos foram de mesmas características que as utilizadas para a fabricação de amostras de silicetos de Titânio e também de Níquel.

A sequência de etapas de processos utilizadas para a fabricação das amostras de silicetos de Níquel com a camada interfacial de Platina foram os seguintes:

1. Limpeza RCA padrão;
2. Dip em HF 1:10 por 30 segundos, para a remoção do óxido nativo (realizado antes de colocar a lâmina na câmara da evaporadora);
3. Deposição de Platina por evaporação e-beam, com taxa de deposição de $0.8 \text{ \AA/s}$ e pressão de 4.10^{-9} torr na câmara. A quantidade de Platina adotada e evaporada foi de 15 nm ;
4. Sem retirar a amostra da câmara de evaporação, deposição de Níquel por evaporação e-beam, com a mesma taxa de deposição e pressão na câmara. A espessura de Níquel adotada e evaporada foi de 30 nm ;
5. Etapa de temperatura para a formação de silicetos de Níquel foi feito utilizando o forno RTP do LPD (IFGW - UNICAMP), com variações de temperatura e de tempo de patamar de exposição ao calor de 450-900°C e 30, 60, 90 segundos, respectivamente. O gás ambiente utilizado foi o gás verde, com fluxo de 2 litros/minuto;
6. Remoção do metal não reagido utilizando a solução de: $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$, por 5 minutos[37]. Esta etapa foi executada, mas não é mostrada na Fig. 4.2, pois aparentemente não houve nenhuma remoção. Na fabricação de dispositivos, esta etapa é útil para a remoção do metal não reagido com o Si.

4.5 Recozimento por Processamento Térmico Rápido (RTP)

Todas as reações de silicetização das amostras utilizadas nesta dissertação foram realizadas em um forno de processamento térmico rápido (RTP). O RTP possibilita fazer recozimentos rápidos em altas temperaturas com o controle do tempo de exposição ao calor e temperatura. Essa técnica nos permite atingir altas temperaturas em pouco tempo (950°C em 10s), ou seja, com uma velocidade de crescimento da temperatura da ordem de 100°C/s.

Na formação dos silicetos de Titânio, Níquel e de Níquel com Platina rampas de variadas velocidades foram utilizadas, sendo o de maior valor de 50°C/s.

As rampas de subida utilizadas no RTP do CCS Unicamp podem ser vista para cada temperatura na Tab. 4.2. Neste RTP as rampas de subida não podem ser controladas independentemente da temperatura de processamento. Para os estudos dos silicetos foram utilizados dois RTPs, um que se encontra no LPD (IFGW-UNICAMP), no qual um era possível o controle das rampas, e outro no CCS (UNICAMP), onde o controle das rampas não foi possível.

Tabela-4.2 – Rampas de subida utilizadas do RTP do CCS Unicamp.

Temperatura	550°C	600°C	700°C	800°C	900°C
Potência utilizada.	30% de P	33% de P	35% de P	42% de P	65% de P
Tempo subida	25s	25s	25s	20s	35s

P – Potência utilizada

Pode-se ter uma idéia melhor das vantagens de se utilizar essa técnica, comparando-a a um recozimento em forno convencional. Em ativação de dopantes pós implantação, quando utilizamos essa técnica temos uma distribuição menor dos dopantes, isso por causa do pouco tempo de exposição ao calor. Mesmo em alta temperatura o tempo de exposição é bem menor que no forno convencional, onde pode demorar até 3 minutos para se colocar a amostra no centro do forno para que possa iniciar a ativação. No caso do RTP, pode-se fazer o recozimento com temperaturas em torno de 950°C, com tempos curtos de exposição ao calor de 30s, 60s, 90s, etc. Para conseguir esses tempos o RTP tem de dispor de rampas de subida bem altas e também rampas de descida relativamente rápidas. A refrigeração é feita através de uma serpentina externa a base de água gelada(≈10°C) em torno da câmara de aquecimento e o constante fluxo de gás na câmara. A presença da serpentina de água faz com que o calor seja quase todo entregue para a porta amostra, dificultando a dissipação.

Como o recozimento é rápido com pouco tempo de exposição ao calor, a formação de óxidos em materiais muito oxidantes é reduzida [43]. Os gases mais comuns utilizados como gás ambiente em fornos RTP na formação de silicetos são Argônio, Nitrogênio e gás verde de alta pureza. Esses gases circulam em uma câmara fechada, procedimento esse que consegue reduzir a formação de óxidos.

Na formação de contatos de Al no Silício, pode-se também utilizar essa técnica para fazer a sinterização. Utilizando-se essa técnica para fazer a sinterização, diminui a formação de cravos (spikes, Fig. 1.6) e reduz a migração do Si, pelo fato da mínima resistência de contato ser obtida num tempo curto[43].

O forno de recozimento térmico rápido (RTP), tem como característica ser pequeno, podendo assim, ser facilmente aberto, desmontado e limpo. Com procedimentos de limpeza constantes e as paredes frias do forno, pode-se evitar que materiais estranhos(contaminações) sejam introduzidos nas amostras ou dispositivos.

Os equipamentos de RTP utilizados foram ambos montados na Unicamp, um se encontra no laboratório do CCS (Centro de Componentes Semicondutores) e outro no LPD (IFGW-UNICAMP).

O forno mais utilizado foi RTP do CCS, que possui uma câmara espelhada, com 11 lâmpadas halógenas de tungstênio de 1500W de potência cada uma. O carregamento das amostras no forno é feito através de uma gaveta e a temperatura de recozimento, controlada por um termopar. A Fig.4.5 mostra o esquemático da câmara do forno RTP do CCS.

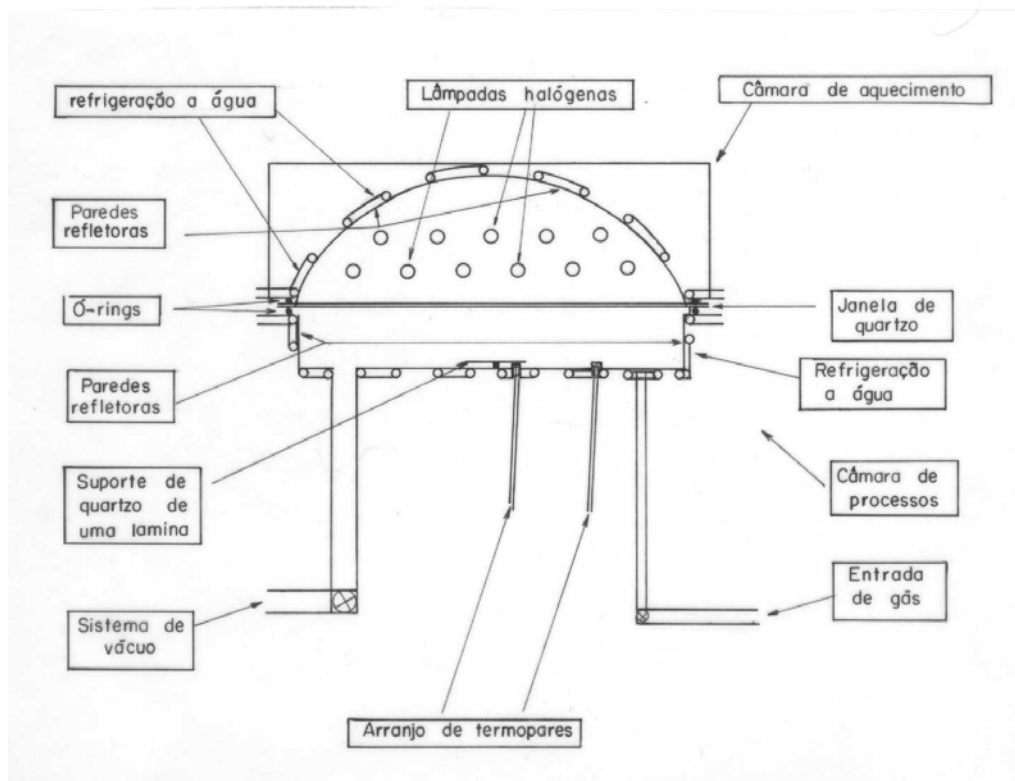


Figura 4.5 -Diagrama esquemático da câmara do forno RTP do CCS [45].

Conforme já mencionado anteriormente, como a influência da pureza do gás ambiente é importante para a obtenção dos silicetos de Titânio, estes então foram processados no RTP do LPD(IFGW-UNICAMP) que nos possibilitou a utilização do gás verde como gás ambiente. Este RTP também apresentou melhores características de controle dos parâmetros, como o controle da rampa e tempo de patamar.

4.6 Caracterização dos Silicetos

As amostras de silicetos fabricados foram caracterizados quanto as suas propriedades elétricas, medindo-se as suas resistências de folha pelo método de quatro pontas; morfologia da superfície dos filmes (rugosidades) por microscopia de força atômica (AFM); a estrutura, orientação cristalográfica e a transformação de fase pelos espectros das medidas de difração de raio-X (XRD); composição dos silicetos por medidas de *Rutherford Backscattering Spectroscopy* (RBS); e formação e análise da composição dos aglomerados por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de dispersão de energia (SEM/EDS). Nos itens que seguem são apresentados cada uma das técnicas de caracterização acima mencionadas, empregadas para a caracterização dos silicetos fabricados.

4.6.1-Caracterização Elétrica dos Silicetos

A propriedade elétrica dos silicetos produzidos foi verificada fazendo-se as medidas de resistência de folhas das amostras. Estas medidas foram feitas utilizando-se a técnica de quatro pontas. Nesta técnica a corrente é injetada em duas das pontas e a tensão medida em outras duas pontas, fornecendo-nos a relação V/I da superfície. Conhecendo-se a relação V/I , a resistência de folha (R_s) pode ser determinada diretamente, utilizando a seguinte relação:

$$R_s = 4.53 * \frac{V}{I} [46]$$

A resistividade ($\Omega\cdot\text{cm}$) do filme de siliceto pode também ser determinada conhecendo-se o R_s e a espessura medida da amostra. A resistência de folha do filme foram medidas para todas as amostras fabricadas, tanto antes como depois da formação dos silicetos. Após a remoção seletiva dos metais não reagidos dos silicetos estudados, também foi feita novamente a medida da resistência de folha para verificação da existência ou não de variações.

4.6.2 Medidas de espessura(Perfilômetro)

A espessura dos filmes de silicetos formados foi medida utilizando o Perfilômetro. Essa técnica mede as variações na topografia do filme fazendo-se uma ponta percorrer a extensão da amostra a ser medida. Para isso, faz-se necessário a formação de degraus nas amostras a serem medidas. Esses degraus foram feitos cobrindo as lâminas com fotoresiste, seguidos de processos de revelação do mesmo e remoção completa do siliceto da superfície não protegida, utilizando para isso uma solução de $20\text{H}_2\text{O} + 1\text{HF}$ por 10 minutos em banho-maria em uma temperatura de 45°C [47]. As espessuras dos silicetos foram determinadas pela diferença entre as medidas do topo do siliceto e da superfície do silício, conforme o procedimento de medidas mostradas esquematicamente na Fig. 4.6.

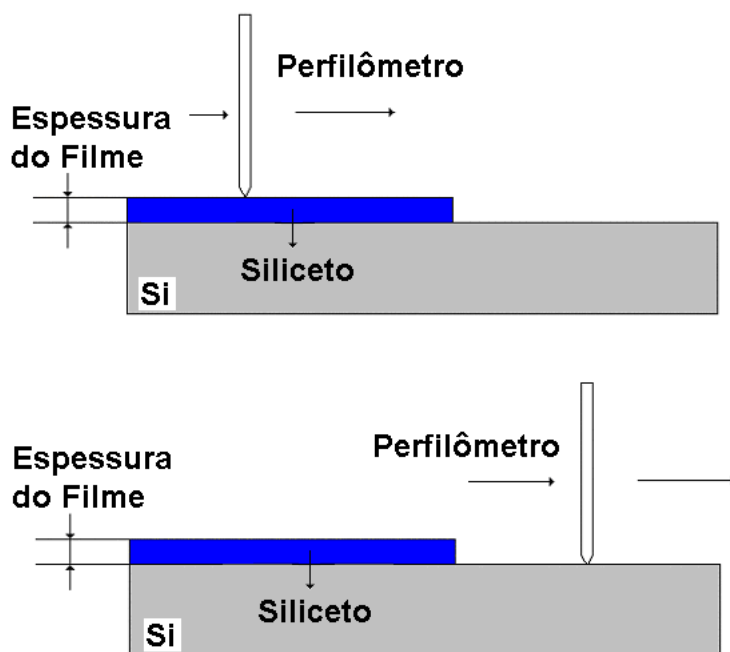


Figura 4.6 -Diagrama esquemático do procedimento de medidas de espessuras de um filme fino por um Perfilômetro.

4.6.3 Medidas RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)

O método de análise por RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*) é parte de um conjunto maior de métodos nucleares espectroscópicos denominados de análise de materiais por feixes iônicos (IBA – *Ion Beam Analysis*). A partir das análises deste método podemos determinar a composição ou perfil elementar em profundidade de um material ou filme fino (centenas de nanômetros). Este método normalmente usa feixes que incidem sobre a amostra de H^+ , He^+ ou He^{++} monoenergéticos com energias de alguns MeV e correntes da ordem de nA. A energia dos íons de alguns MeV limita a profundidade analisada em alguns μm , sendo então a técnica conhecida mais como de análise de filmes finos. O método de RBS se utilizado juntamente com o PIXE (*Proton Induced X-ray Emission*) pode identificar e quantificar todos os materiais da tabela periódica exceto H e He, com limites de detecção variando de frações de partículas por cem a ppm em amostras mais espessas.

A técnica de RBS consiste em medir a energia de partículas de um feixe monoenergético que sofreram colisões com átomos de alvo que queremos analisar e que foram retro-espalhadas (*Backscattering*). Na colisão, os íons incidentes perdem energia para os átomos do material e a taxa de redução de energia da partícula espalhada (ou retro-espalhada) depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo. Isto permite identificar qual a massa dos átomos do alvo, portanto, qual o elemento químico correspondente. Sabendo a identidade do átomo alvo, sua densidade em átomos/cm² pode ser determinada pela probabilidade de colisão entre as partículas incidentes e os átomos do alvo, medindo-se o número total de partículas detectadas, para um certo número de partículas incidentes, que é medido pela corrente do feixe. A conexão entre o número total de colisões e o número de partículas incidentes é dada pela seção de choque e espalhamento. A Fig. 4.7 mostra o diagrama esquemático do arranjo experimental.

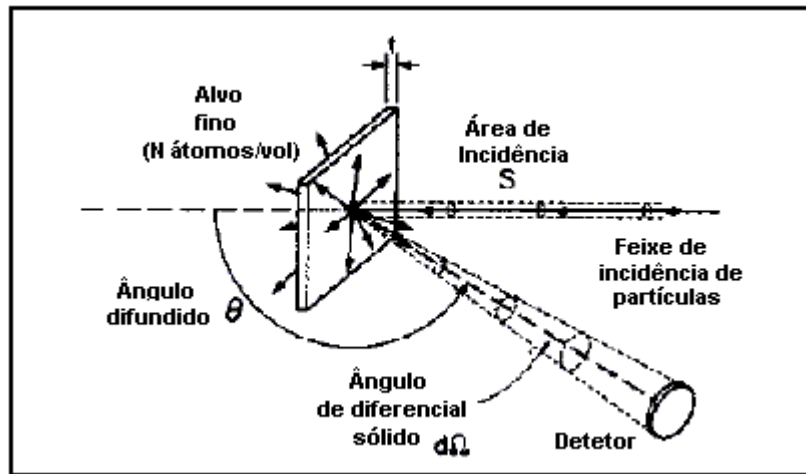


Figura 4.7 - Diagrama esquemático de um experimento de RBS.

A distância relativa à superfície onde ocorreu a colisão pode ser notada a partir da perda de energia da partícula durante seu trajeto dentro da amostra. Quando um íon se move dentro da matéria, ele perde energia por colisões com os átomos do material, portanto a perda de energia no percurso é diretamente proporcional a distância percorrida no interior da amostra. Desta maneira é possível estabelecer uma escala de profundidade com a energia das partículas espalhadas, pois as partículas da superfície têm maior energia do que a do interior da amostra.

A energia da partícula espalhada depende, portanto, da energia do feixe, da razão das massas das partículas incidentes e o alvo (fator cinemático), e do local onde ocorreu a colisão (superfície do filme ou dentro).

A análise de RBS nos permite qualificar um material quanto a composição química com algumas limitações. É preciso entender o que está se analisando para a correta interpretação do espectro obtido. O que é muito comum em análises de RBS é o aparecimento de elementos estranhos, tais como contaminações que deveriam estar ausentes no processo de obtenção do material. Em alguns casos, camadas de superfície oxidadas podem gerar distorções nos espectros, pois os elementos pesados incorporados aos filmes podem fazer com que sinais de elementos leves como oxigênio e nitrogênio desapareçam do espectro ou os tornem de difícil quantificação. Na interpretação das nossas medidas foi utilizado o *software* de manipulação de medidas RUMP (*Rutherford Backscattering Data Analysis Plotting And Simulation Package*).

4.6.4 Difratoograma de Raio-X (XRD)

Nos estudos de silicetos existe a necessidade de conhecer a estrutura e a estequiometria do filme formado, para saber se ele encontra na fase de baixa resistividade (fase desejável), que no caso do titânio é a estrutura ortorrômbica de fase centrada-C54, ou se ele encontra na fase de alta resistividade, que no caso do titânio é a estrutura ortorrômbica de base centrada, C49.

Podemos registrar os picos de difração de raio-X por meio de um filme fotográfico ou diretamente num difratômetro. Quando se utiliza filme fotográfico é necessário uma câmara que proteja o filme de luz ambiente, neste caso então a câmara é chamada de câmara de difração de raio-X. Existem várias técnicas de difração e cada uma delas para aplicações específicas como a câmara de Debye, câmara de Laue, câmara de alta temperatura, etc [48,49].

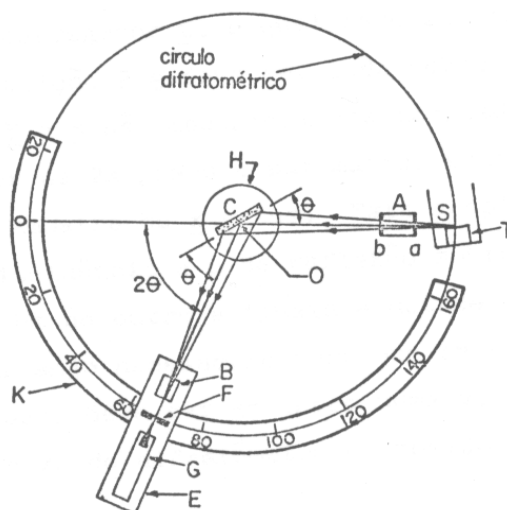


Figura 4.8 – Diagrama esquemático de um difratômetro de Raio-X [50].

Basicamente o difratômetro é uma câmara de Debye-Scherrer com um contador móvel no lugar do filme fotográfico. Em ambos os instrumentos, essencialmente uma radiação monocromática é utilizada e o detetor de raio-X é colocado na circunferência de uma círculo centrada na amostra a ser analisada. Na Fig. 4.8 observa-se um esquema geral de um difratômetro de raio-X.

Da Fig. 4.8 temos que a amostra C é colocada sobre uma mesa suporte H o qual pode ser rotacionada sobre o eixo O, perpendicular ao plano da figura. A fonte de raio-X é S, a linha focal que incide sobre o alvo T do tubo de raio-X. O S é também normal ao plano

da figura e portanto paralela ao eixo do difratômetro. O raio-X diverge da fonte e é difratado pela amostra para formar um feixe difratado convergente, o qual vai um foco para a fenda F e então entra no contador G. A e B são fendas especiais que definem os feixes incidentes e difratados.

As fendas receptoras de feixes e o contador são colocadas sobre o carregador E, que deve ser rotacionado ao redor do eixo O e a posição 2θ deve ser lida sobre a escala graduada K. Os suportes E e H são mecanicamente acoplados e então uma rotação do contador de $2x$ graus é automaticamente acompanhada por uma rotação de amostra de x graus. Este acoplamento assegura que o ângulo de incidência e o de reflexão sobre a amostra serão sempre iguais um ao outro e iguais à metade do ângulo total de difração. Esse arranjo é necessário para que se preserve as condições focais.

Com a medida de XRD feita temos o espectro de intensidade de raio-X versus o ângulo de difração 2θ , que é chamado de difratograma. Neste difratograma temos os picos de difração característicos da amostra, que através da posição 2θ destes picos podemos calcular a distância interplanar d usando a Lei de Bragg. Com os vários d 's referentes aos picos de difração, compara-se estes valores obtidos com os arquivos de picos, como exemplo o do ASTM (*American Society of Testing Materials*). Atualmente, os *softwares* de tratamento das medidas já trazem os arquivos de d 's característicos de cada material, facilitando a identificação da fase cristalina, estrutura e orientações. A Fig. 4.9 ilustra um exemplo de difratograma de raio-X observada para uma amostra de Tungstênio, medida usando um tubo de cobre com 25 kV e 20 mA.

A distância interplanar d é calculada aplicando-se a Lei de Bragg. Os raios-X são refletidos por cada um dos planos da família cristalina com os ângulos de incidência iguais aos de reflexão, mas para uma dada incidência, só se formam picos intensos os raios cuja relação entre os comprimentos de onda e a distância entre os planos refletidos por dois planos sucessivos interferirem construtivamente. Essa condição de interferência construtiva é dada impondo-se que a diferença das distâncias percorridas pelos raios refletidos nos diferentes planos seja igual a um número inteiro de comprimento de onda.

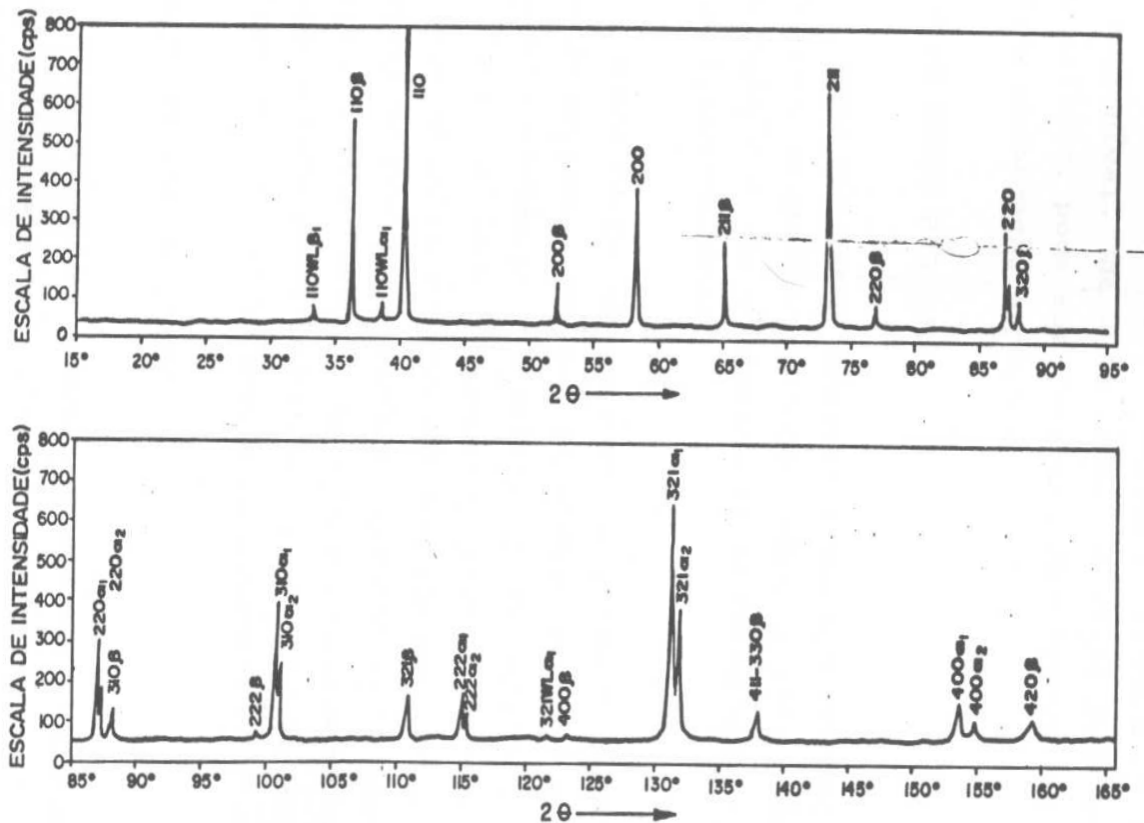


Figura-4.9- Difratoograma de uma amostra de Tungstênio, usando um tubo de cobre com 25 kV e 20mA[50].

Na Fig.4.10 observa-se facilmente que essa diferença é dada por $2d \sin \theta$. Assim obtém-se a relação: $n\lambda = 2d \sin \theta$, conhecida como lei de Bragg. Onde θ é o ângulo entre a direção do raio incidente e o plano cristalino, n é um número inteiro e o λ o comprimento de onda da radiação utilizada.

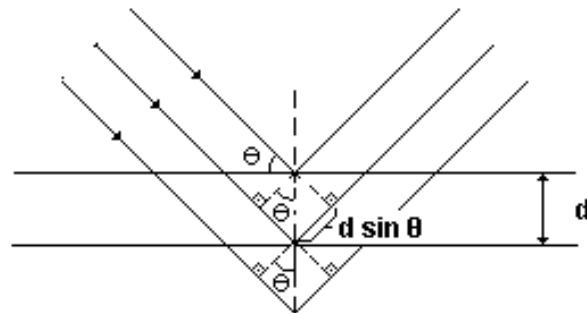


Figura-4.10 - difração de Bragg.

4.6.5 Microscópio de Força Atômica (AFM)

Uma das técnicas que possibilita observar a rugosidade e a superfície da amostra, mesmo que em pequenas áreas, assim como topografias tridimensionais com alta resolução lateral e vertical é a técnica de AFM.

A partir da medida feita em AFM com a ajuda de um *software* de manipulação (*Image Processing and Database Analysis, Version 2.0/ ThermoMicroscopy, Copyright©1998, 1999*), a rugosidade da amostra de um filme fino pode ser facilmente determinada e analisada. A rugosidade pode ser determinada para toda a área analisada ou somente em áreas preferenciais, ou ainda, observar a região medida através de micrográficos.

O princípio básico do AFM se consiste em um sensor de força que usualmente é formado por uma ou mais microalavancas (Cantilivers) oscilantes de silício ou nitreto de silício com dimensões de 100 a 500 μ m de comprimento e 0,5 a 5 μ m de espessura (Fig.4.11). Na extremidade da microalavanca está montada uma fina ponta que percorre a superfície da amostra (Modo contato) ou simplesmente fica muito próxima dela (Modo não contato). A escolha do modo que vai ser realizado a medida, modo contato ou não contato, depende do material a ser medido. Para materiais muito duros (nitretos), se usa o modo não contato e para materiais mais moles (silício, siliceto), se usa o modo contato. O modo contato é melhor que o modo não contato, mas para materiais muito duros o modo contato possibilita efetuar somente algumas medidas por ponta, pois danifica as pontas de silício. Em materiais muito moles o modo contato pode ser utilizado, porém degradando a superfície da amostra.

As áreas medidas podem variar de 100 μ m à 1 μ m, sendo que quanto maior a área, maior o tempo de medida e maior o desgaste da ponteira de medição.

Para realizar a varredura se utiliza de transdutores piezoelétricos que se deslocam mecanicamente em resposta a tensão aplicada em seus eletrodos. Esses piezoelétricos se movimentam em três direções (x, y e z). Através do movimento da ponta sobre a superfície da amostra e do registro da deflexão da microalavanca, a altura local na amostra pode ser adquirida. Essa medida tem certas limitações, se a cratera for profunda e sua abertura for menor que a ponteira a leitura será prejudicada para áreas pequenas (1 μ m e 2 μ m). A monitoração da deflexão da microalavanca é controlada por um sensor LASER (Fig. 4.11).

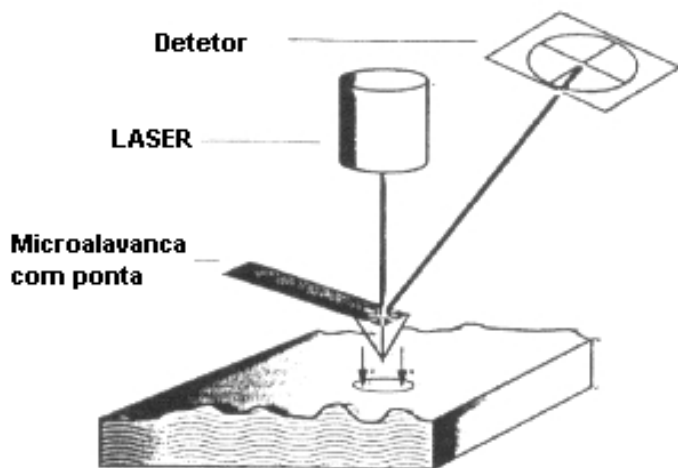


Figura 4.11-Esquema de um AFM(*Atomic Force microscopy*)[51].

Assim, depois de adquirida a imagem, como mencionado anteriormente, através de *software*, pode-se extrair os valores dos parâmetros de rugosidade: rugosidade de vale-pico (R_p-v), rugosidade RMS (*Rms rough*), etc.

4.6.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

O SEM é uma ferramenta padrão para inspeção e análise utilizada em diversas áreas de pesquisa desde a área de materiais até a área biológica. Particularmente na indústria de semicondutores, em medidas de caracterização para a microeletrônica, existe um conjunto de métodos que oferecem alta resolução e alta precisão. Estes métodos são baseados fundamentalmente na interação da matéria com os elétrons incidentes e a emissão de ondas ou partículas (fotons, elétrons, íons, átomos, nêutrons, fônons). Podemos efetuar as seguintes análises utilizando o SEM:

- Obter uma imagem de alguma posição da amostra com resolução alta, desde dimensões entre 500 nm até dimensões abaixo de nm;
- Realizar uma análise elementar da amostra;
- Identificar a natureza dos enlaces dos elementos presentes em uma amostra dada;
- Obter informações da composição C (Configuração do material como uma função da profundidade imediatamente abaixo da superfície, geralmente alguns micrometros);

- Determinar localizações precisas sobre a amostra com o objetivo de correlacionar medidas analíticas para especificar características do dispositivo.

O SEM é uma ferramenta versátil que proporciona parâmetros elétricos e informações topográficas durante a fabricação de circuitos integrados e dispositivos discretos, na indústria de microeletrônica.

Na Fig. 4.12 temos uma descrição das estruturas básicas dos microscópios eletrônicos de varredura. Basicamente, existem três grupos de componentes. Primeiro há a coluna elétron-óptica junto com a eletrônica associada. Depois há o sistema de vácuo, incluindo a câmara e porta amostra. O grupo final consiste na detecção do sinal e sistemas de exibição. A coluna elétron-óptica consiste em uma aceleradora de elétrons e duas, três ou quatro lentes eletrônicas, dependendo do modelo. Um feixe de elétrons da fonte de elétrons flui pelas aberturas das lentes que tem a mesma função, diminuir o diâmetro do feixe.

O resultado desta diminuição é o tamanho do foco sobre a amostra de 250 Å ou menos. Nas lentes finais estão acoplados dois conjuntos de bobinas magnéticas de varredura, que quando alimentadas por um gerador de varredura adequado provoca a deflexão do feixe, dentro de um certo padrão acima da superfície da amostra, como em um tubo de televisão. São incluídos três outros elementos na coluna de elétrons:

- Um conjunto de aberturas para ajudar a definição da abertura angular subentendida como o feixe sobre a amostra e evitar contaminação das superfícies das lentes;
- Um conjunto de bobinas especialmente projetadas para eliminar qualquer pequeno astigmatismo que pode ser introduzido no sistema;
- Um conjunto de bobinas em semi-ciclo ou placas, onde pode sobrepor uma modulação no feixe de elétrons.

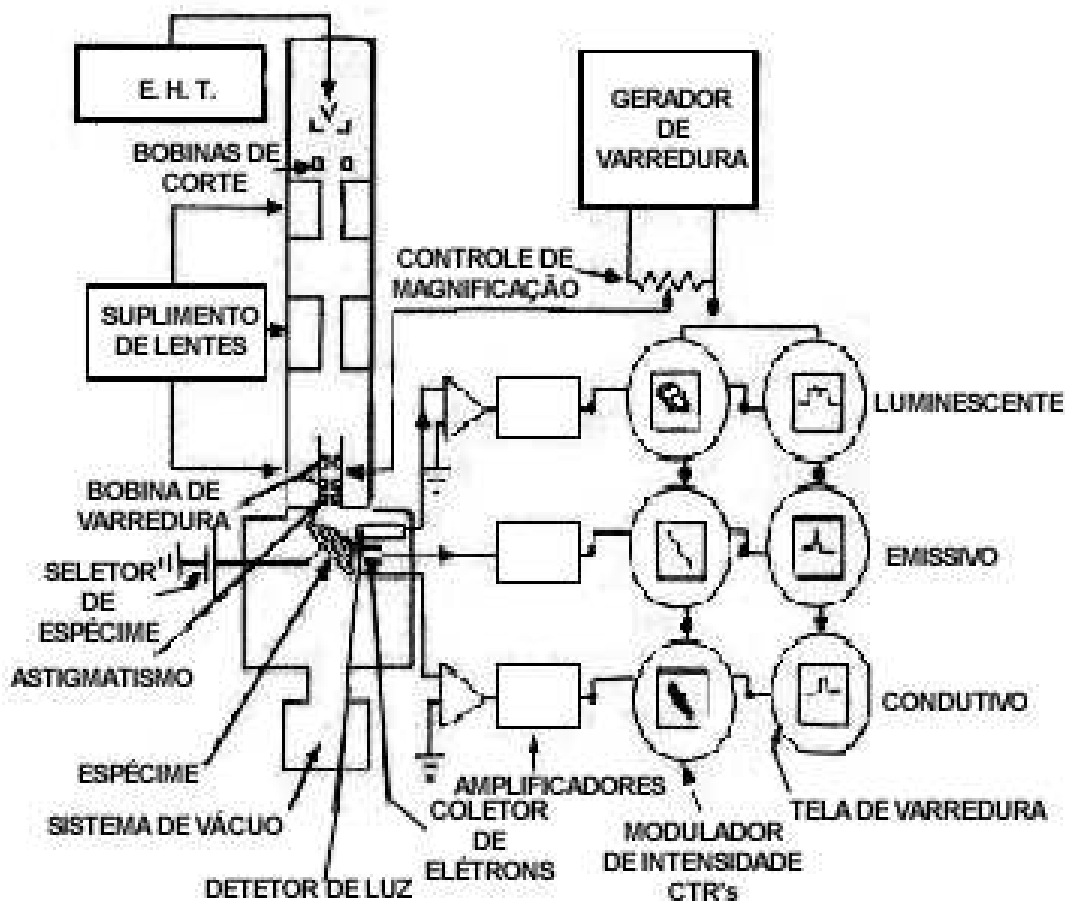


Figura-4.12- Diagrama de blocos simplificado de um SEM [52].

Um sistema de bombas proporciona o vácuo necessário tanto na coluna de elétrons quanto na câmara da amostra. Uma parte importante da câmara da amostra é a que permite mover a amostra debaixo do feixe de elétrons e examinar o ângulo exigido ao feixe. O feixe de elétrons, feixe primário, interage com a amostra resultando, entre outros efeitos, emissão de elétrons secundários, uma corrente de elétrons refletidos, condução induzida pelo feixe e freqüentemente, cátodo luminescência. Cada um destes sinais podem ser coletados, ampliados e usados para controlar o brilho de tubos de raios catódicos (TRCs). A posição do foco nestes TRCs é determinada pelo mesmo gerador de varredura que ajusta a posição do feixe primário na superfície da amostra. Desde modo o sinal de um elétron secundário, por exemplo, da superfície de um determinado elemento, é usado para controlar o brilho de um ponto correspondente em um TRC de forma que podem ser obtidos mapas da corrente de elétron secundário. Normalmente o sinal pertinente é alimentado ao controle de brilho de um tubo de raios catódicos com um fósforo com contraste de longa duração que pode ser observado visualmente. Além disso, são feitos arranjos para o sinal a ser exibido em um

tubo com fósforo com contraste de curta duração, de forma que o sinal possa ser fotografado. A amplitude é controlada pelo gerador de varredura que garante que os tubos de raios catódicos são varridos em sincronismo com o feixe primário. A saída desse gerador de varredura é ligada nas bobinas de deflexão do TRC para corrigir o feixe, de forma que o tamanho da figura no tubo seja mantida constante com um tamanho aproximadamente 10*10 cm, para que preencha a área útil do TRC. Para efeito de contraste só uma fração da variável de saída é usada para alimentar as bobinas de varredura do feixe primário.

Dependendo do scanner que utilizar pode-se observar diferentes materiais. Se utilizarmos o *scanner* de análises químicas pode-se observar um contraste maior na amostra na região onde se encontram materiais mais pesados (peso atômico da tabela periódica). Pode-se observar área de 1,5 micrômetros com uma boa resolução podendo então observar os aglomerados e possíveis degradações superficiais. Existem variações na nitidez dos micrográficos em razão de vários fatores de calibração do aparelho. Na Fig. 4.13 pode ser vista uma micrografia feita no SEM do LNLS de uma superfície com Au evaporado e uma superfície de um filtro de papel. Essa figura mostra a influência da potência do sensor na nitidez da foto. Esse fator de nitidez, não melhora muito em alguns casos, mesmo utilizando potências mais altas no sensor.

No SEM temos também a possibilidade de caracterizar os materiais componentes da superfície, utilizando-se juntamente com o SEM a espectroscopia de dispersão de energia (EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy*). A técnica EDS foi utilizada em nosso trabalho para as análises da composição dos aglomerados formados na superfície de alguns silicetos.

As medidas das nossas amostras foram feitas no SEM/EDS do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Sincrotron). Várias medidas SEM foram feitas nesse trabalho, para a observação das superfícies dos Silicetos de Titânio, Níquel e Níquel com camada interfacial de Platina, assim como para analisar as aglomerações formadas e degradações dos filmes.

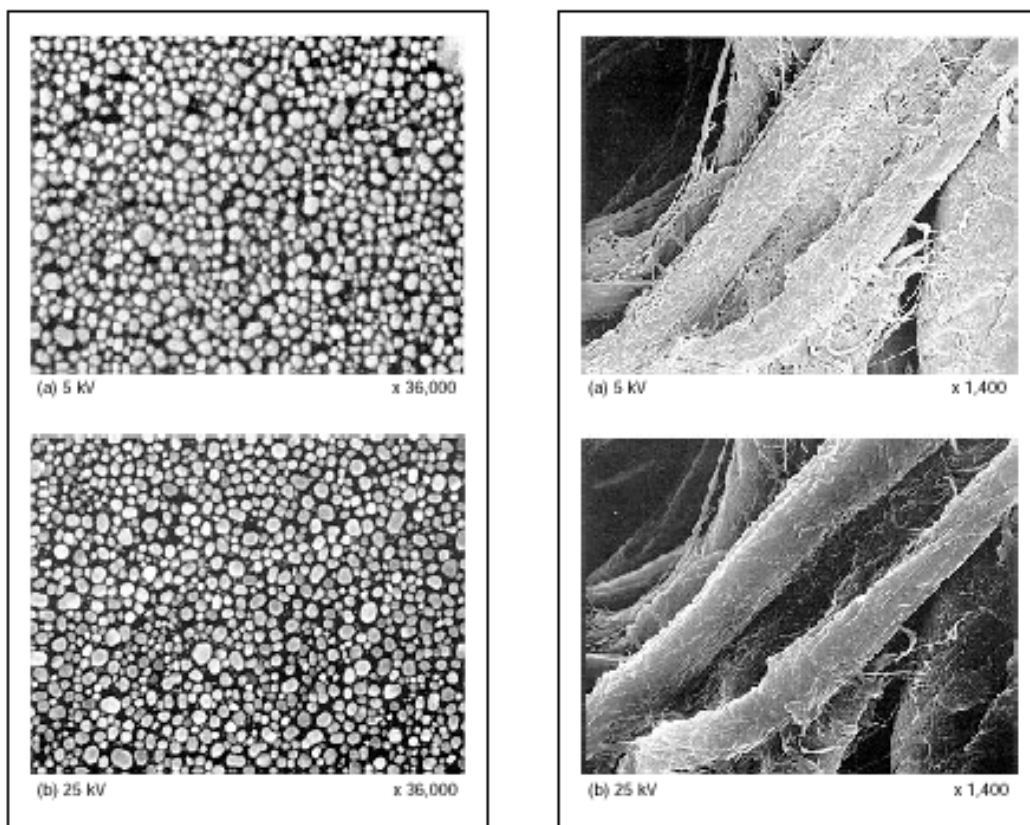


Figura 4.13 - Micrografias feitas no SEM LNLs, influência da potência na nitidez dos micrográficos[53]

Capítulo 5– Resultados e Discussão

5.1- Introdução

Apresentamos neste capítulo os resultados dos silicetos de Ti, Ni e Ni(Pt) estudados. Baseada nas caracterizações efetuadas nas amostras fabricadas, enfocamos as discussões e as análises quanto a resistência de folha, temperatura de transição das fases cristalinas, morfologia e composição dos filmes.

5.2- Silicetos de Titânio

A propriedade elétrica é uma das características importantes do siliceto do ponto de vista da sua aplicação em dispositivos eletrônicos. Assim, dentre as caracterizações efetuadas nas amostras de filmes de silicetos fabricados, uma das primeiras medidas realizadas foi quanto ao seu comportamento elétrico

As resistências de folha (R_s) de diversas amostras de silicetos de Titânio, $TiSi_2$, formadas com apenas uma etapa de temperatura de recozimento para a reação de silicetização, em diferentes condições de temperatura e tempo de exposição da amostra ao calor, são apresentadas na Tab. 5.1. Nessa tabela estão apresentadas as resistências de folha do metal depositado (R_{s1}); as resistências de folha do metal após a formação do siliceto (R_{s2}), as resistências dos filmes após a remoção do metal não reagido (R_{s3}) e algumas espessuras medidas de filmes de silicetos.

Um dos aspectos que pode ser observado desta tabela é a pequena variação nos valores medidos de resistência de folha (R_{s1}) da camada de metal.

Este comportamento de $R_{s1} = 18 \pm 1 \text{ } (\Omega/\square)$ é um bom indicativo da qualidade do filme de metal Ti depositado sobre o Silício, mostrando que ele apresenta características superficiais razoavelmente uniformes, passo este importante, para a formação de silicetos

Tabela-5.1 - Resistência de folha das amostras de silicetos de titânio formadas em uma etapa de temperatura, gás ambiente de N₂ e espessura de titânio depositada de 40 nm.

Amostras	R _{s1} (Ω/□)	Tempe- ratura (°C)	Tempo (s)	R _{s2} (Ω/□)	R _{s3} (Ω/□)	Espessura final (nm)	Resistivi- dade do siliceto (μΩ -cm)
1-11	17,78	550	30	28,23	48,01	--	
1-12	17,32	550	60	22,80	43,03	--	
1-13	16,89	550	90	19,78	24,0	79	189.6
1-15	17,32	550	150	43,63	61,0	--	
1,16	17,32	550	180	45,45	64,47	--	
1-21	18,46	600	15	181,2	104,19	--	
1-22	17,78	600	30	60,39	67,95	71,5	485.84
1-23	17,78	600	60	117,78	198,41	--	
1-24	18,69	600	90	45,3	92,10	--	
1-25	17,78	600	120	48,32	49,83	--	
1,31	17,78	700	7	36,24	39,56	--	
1-32	19,15	700	15	10,57	12,38	--	
1-33	17,78	700	30	8,98	10,57	--	
1-34	17,78	700	60	9,21	21,74	79	171.75
1-35	18,46	700	90	19,78	12,08	--	
1-36	17,78	700	120	28,69	24,91	--	
1-42	18,01	800	3	15,85	24,61	72	177.19
1-43	19,15	800	6	63,42	62,81	--	
1-44	19,15	800	10	49,83	44,39	--	
1-45	18,46	800	20	43,94	114,0	--	
1-46	19,15	800	30	77,01	62,06	--	
1-51	18,24	900	1	43,79	154,02	--	
1-52	18,24	900	2	132,88	154,02	60	924.12
1-53	19,15	900	6	175,16	256,7	--	
1-54	18,24	900	10	135,9	149,49	--	

R_{s1}(Ω/□)- Resistência de folha do Titânio depositado;

R_{s2}(Ω/□)- Resistência de folha do siliceto após a primeira etapa de temperatura antes da remoção do titânio não reagido;

R_{s3}(Ω/□)- Resistência de folha do siliceto final, após remoção do Titânio não reagido.

A Tab. 5.1 permite ainda observar os efeitos da temperatura e do tempo de recozimento das amostras no valor de suas resistências de folha (R_{s2} e R_{s3}), portanto nas características dos filmes de siliceto formado. Ambos estes parâmetros afetam a energia fornecida para a reação de silicetização, conseqüentemente influenciando a termodinâmica da reação e alterando as estruturas formadas. A Fig. 5.1 mostra os efeitos da temperatura no siliceto formado com o tempo de reação de silicetização de 30 segundos.

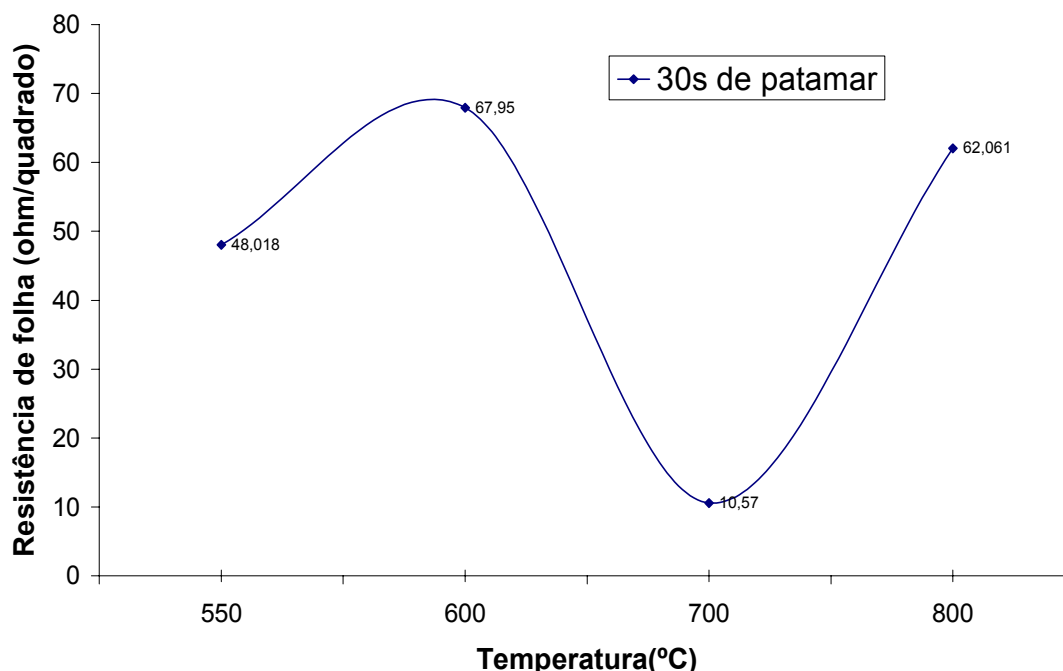


Figura-5.1 – Comportamento da resistência de folha em função da temperatura de formação dos silicetos com tempo de patamar de recozimento fixo em 30 s.

A menos das grandes variações e do alto valor da resistência de folha observado, enquanto o valor esperado era da ordem de $2 \Omega/\square$ ($13\mu\Omega$ -cm para uma espessura de 65nm) para o siliceto formado, o comportamento da resistência de folha com a temperatura de recozimento verificado, pode ser facilmente notado de que ele segue o comportamento das etapas de formação do $TiSi_2$. A faixa de temperatura de 600°C a 700°C corresponde aquela faixa de temperatura em que está se ocorrendo a transformação do $TiSi_2$ de fase C49 de alta resistividade para a fase C54 de baixa resistividade. A transformação total da fase cristalina do siliceto provavelmente ocorre a uma temperatura ao redor de 700°C. O aumento da resistência de folha do siliceto a 800°C, pode ter sido causado pela incorporação de impurezas ou pela degradação do filme. Comportamento similar de

resistência de folha foi também observado em amostras fabricadas com diferentes tempos de patamar de recozimento e as espessuras medidas de alguns filmes variaram de 60 a 79 nm.

As resistências de folha das amostras de silicetos de Titânio formadas em duas etapas de temperatura no mesmo ambiente de N_2 , estão apresentadas na Tab. 5.2.

Tabela 5.2 – Resistência de folha das amostras de silicetos de titânio formadas em duas etapa de temperatura em gás ambiente de N_2 .

Amos- tras	R_{s1} ($\Omega/\square$)	T_1 ($^{\circ}C$)	Tempo $_1$ (s)	R_{s2} ($\Omega/\square$)	T_2 ($^{\circ}C$)	Tempo $_2$ (s)	R_{s3} ($\Omega/\square$)	Espes- sura (nm)	Resistivi- dade do siliceto ($\mu\Omega$ -cm)
2-32	18,47	550	30	83,68	800	30	99,66	--	
2-12	17,33	550	60	167,79	800	30	212,91	--	
2-33	18,7	550	90	105,47	800	30	146,47	72	1054,58
2-35	17,33	550	120	200,41	800	30	220,46	--	
2-15	17,33	550	150	205,42	800	30	268,78	60	1612,68
2-21	15,96	600	90	56,63	800	10	61,55	77	473,93
2-22	17,33	600	90	114,01	800	15	160,06	--	
2-23	16,42	600	90	96,64	800	20	20,23	--	
2-24	16,88	600	90	121,56	800	30	228,01	--	
2-25	17,33	600	90	93,62	800	40	51,42	--	
2-26	17,33	600	90	104,19	800	60	157,04		

$R_{s1}(\Omega/\square)$ - Resistência de folha do Titânio depositado;

$R_{s2}(\Omega/\square)$ - Resistência de folha do siliceto após a primeira etapa de temperatura e depois da remoção do titânio não reagido;

$R_{s3}(\Omega/\square)$ - Resistência de folha do siliceto após a segunda etapa de temperatura.

Estes silicetos também não apresentaram resistências de folha satisfatórias, sendo os valores medidos, bastante altos comparados com o valor esperado da ordem de $2\Omega/\square$. A variação da resistência de folha final em relação ao tempo de patamar de recozimento da primeira etapa, para as amostra formadas com temperatura de primeira etapa de $550^{\circ}C$ e temperatura de segunda etapa de $800^{\circ}C$ com tempo de patamar de recozimento fixo de 30 s, pode ser vista do gráfico apresentado na Fig. 5.2. Essa figura mostra que a resistência de folha das amostras aumenta com o tempo de patamar de recozimento, ou seja, da duração da reação de silicetização. Este resultado permite notar de que não somente a temperatura, mas também de que o tempo de reação da primeira etapa de recozimento é um fator importante a ser considerado na formação dos silicetos de Titânio.

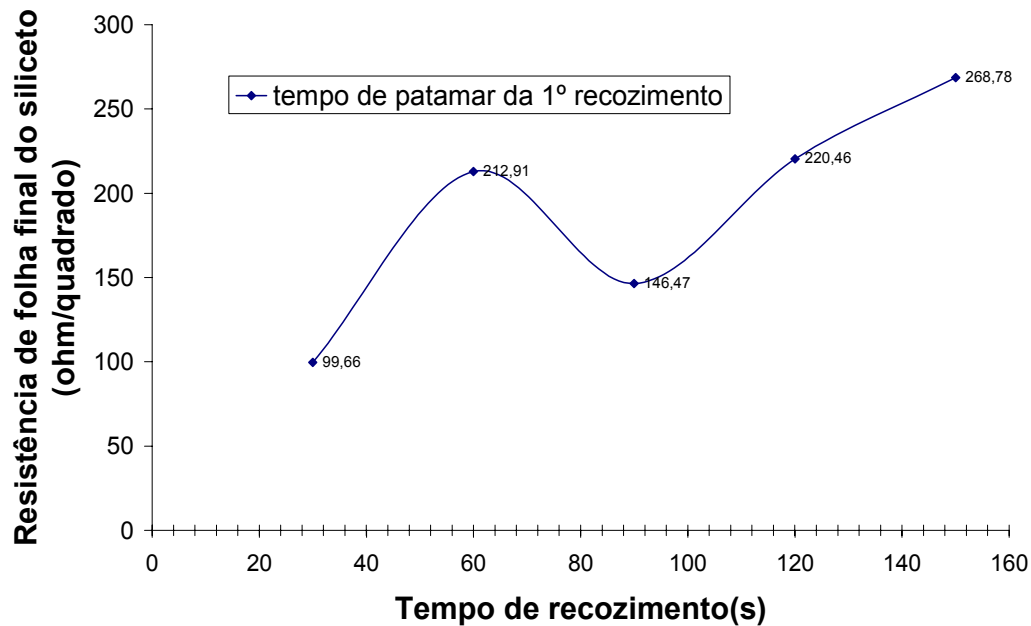


Figura-5.2 – Gráfico de resistência de folha final do filme de siliceto de Titânio versus tempo de patamar de recozimento da primeira etapa, com temperatura de 550°C, com temperatura de recozimento da segunda etapa de 800°C e tempo de patamar de recozimento de 30s.

A Fig.5.3 mostra as variações de resistências de folha finais em relação ao tempo de patamar de recozimento da segunda etapa, para as amostras que foram formadas com a temperatura de primeira etapa de 600°C, com tempo de patamar fixo de 90s e temperatura da segunda etapa de 800°C. As resistências finais dessas amostras não apresentaram nenhum padrão de comportamento com relação ao tempo de patamar da segunda etapa, com variações de resistência de folha de 20 $\Omega/\square$ para 20s até 228,01 $\Omega/\square$ para 30s.

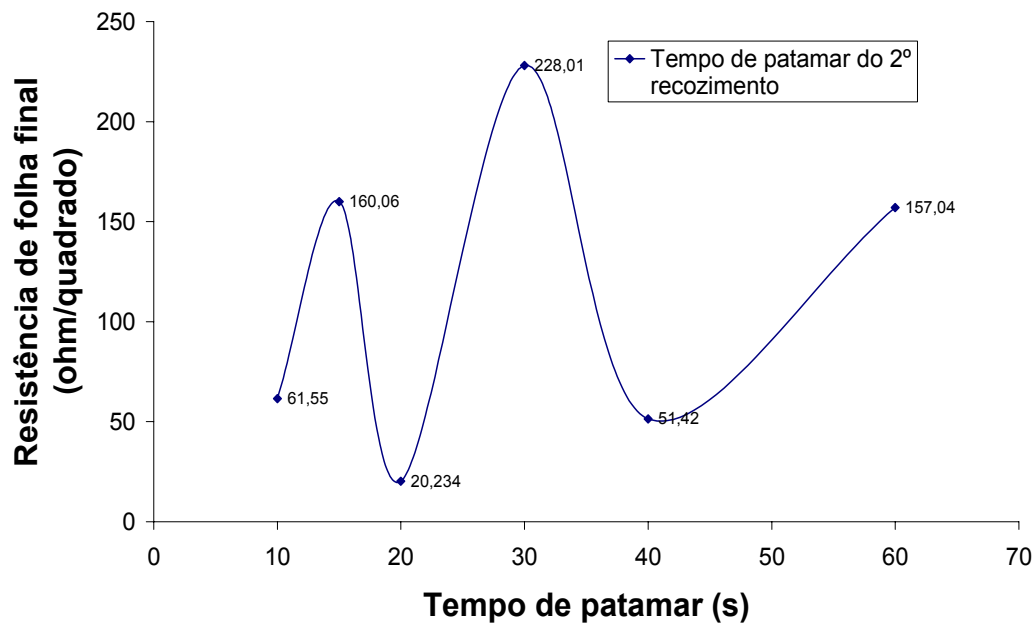


Figura-5.3 – Gráfico de resistência de folha final do filme de siliceto de Titânio versus tempo de patamar de recozimento da segunda etapa, com temperatura do primeiro recozimento de 600°C, com tempo de patamar de recozimento de 90s e temperatura de recozimento da segunda etapa de 800°C.

Conforme já mencionado, as resistências de folha dos silicetos apresentados nas Tab.5.1 e Tab.5.2, mostraram valores bastante elevados para poderem ser utilizados na fabricação de dispositivos. Estas amostras foram preparadas em ambiente de gás Nitrogênio, usando o forno RTP disponível no CCS/UNICAMP, cujo sistema não possui flexibilidades quanto ao controle preciso do tempo de patamar e variação da rampa de subida, e utilização de outro gás ambiente. Supondo que a alta resistência de folha das amostras tenha sido causada principalmente pela incorporação de oxigênio nos filmes, vindos do Nitrogênio utilizado, a fim de solucionar o problema minimizando esse efeito, novas amostras de silicetos de Titânio foram formadas utilizando gás verde como gás ambiente, desta vez, em um forno RTP do LPD - IFGW-UNICAMP.

Tabela-5.3 – Resistência de folha das amostras de silicetos de Titânio formadas em duas etapa de temperatura em gás ambiente de gás verde.

Amostras	R_{s1} ($\Omega/\square$)	T_1 ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo $_1$ (s)	R_{s2} ($\Omega/\square$)	T_2 ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo $_2$ ($^{\circ}\text{C}$)	R_{s3} ($\Omega/\square$)	Espes- sura (nm)	Resisti- vidade do siliceto ($\mu\Omega\text{-cm}$)
B2-11	47,57	550	30	266,76	800	30	125,33	--	
B2-12	23,98	550	60	101,17	800	30	78,52	--	
B2-13	24,46	550	90	33,67	800	30	7,02		
B2-14	24,46	550	120	40,47	800	30	31,86	--62	197,53
B2-15	22,5	550	150	27,03	800	30	6,04		
B2-21	18,44	600	90	24,16	800	10	7,55		
B2-22	14,35	600	90	17,06	800	20	3,93	--65	25,51
B2-23	18,27	600	90	19,33	800	30	5,06	--	
B2-24	16,91	600	90	18,72	800	40	4,76	--74	35,15
B2-25	17,52	600	90	17,82	800	60	8,38	--	

$R_{s1}(\Omega/\square)$ - Resistência de folha do Titânio depositado;

$R_{s2}(\Omega/\square)$ - Resistência de folha do siliceto após a primeira etapa de temperatura e depois da remoção do titânio não reagido;

$R_{s3}(\Omega/\square)$ - Resistência de folha do siliceto após a segunda etapa de temperatura.

As medidas de resistência de folha dessas amostras pode ser vista na Tab. 5.3. As amostras foram produzidas com os mesmos parâmetros utilizados na formação de silicetos de Titânio em duas etapas de temperatura (Tab.5.2). No RTP utilizado tivemos um controle computacional externo dos parâmetros envolvidos no recozimento, bem como, da temperatura de recozimento, do tempo de patamar e da rampa de subida, que nesse caso foi utilizada 50°C/s.

Conforme nota-se da Tab.5.3, as resistências de folha dos silicetos produzidos melhoram significativamente com a troca do gás ambiente. O comportamento das resistências finais das amostras com o tempo de patamar do primeiro recozimento pode ser visto na Fig.5.4 e com o tempo de patamar do segundo recozimento na Fig. 5.5.

O comportamento da resistência das amostras observado na Fig. 5.4 é o inverso do comportamento observado na Fig. 5.2, onde a resistência de folha diminui com o tempo de patamar do primeiro recozimento. O comportamento da resistência de folha do siliceto em

relação ao patamar de tempo do segundo recozimento Fig. 5.5, pode com certo esforço, até ser considerado semelhante com o comportamento observado na Fig. 5.3, porém os valores de resistência de folha são acentuadamente diferentes. No gráfico da Fig. 5.4 as variações de resistência de folha são de 6,04 até 125,33 $\Omega/\square$, enquanto que no gráfico da fig. 5.5 as variações são de 3,93 até 8,38 $\Omega/\square$.

Essas duas figuras mostram claramente os efeitos e a importância da temperatura e do patamar de tempo de recozimento, tanto da primeira quanto da segunda etapa de reação na formação dos silicetos de Titânio. O comportamento da Fig.5.4 pode ser explicado pela formação de TiSi_2 de fase C54, a menos do tempo de 120s em que o valor de resistência medido foge dos demais dados.

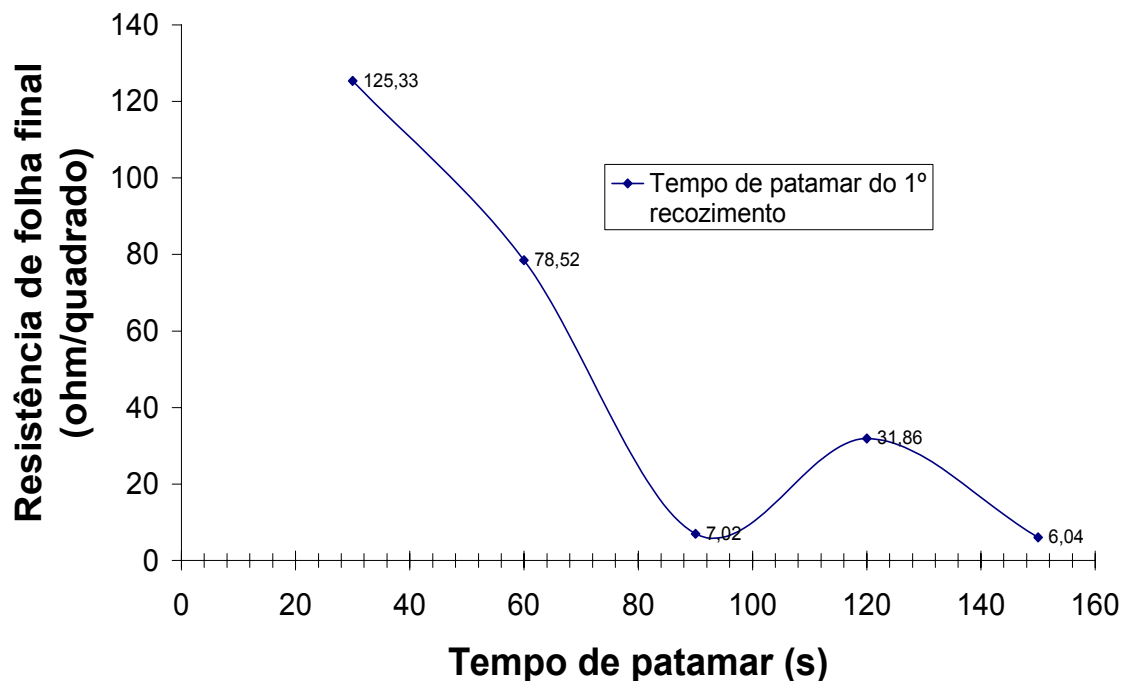


Figura-5.4 – Gráfico de resistência de folha final do filme de siliceto de Titânio versus tempo de patamar de recozimento da primeira etapa, com temperatura de 550°C, com temperatura de recozimento da segunda etapa de 800°C e tempo de patamar de recozimento de 30s das amostras da Tab. 5.3.

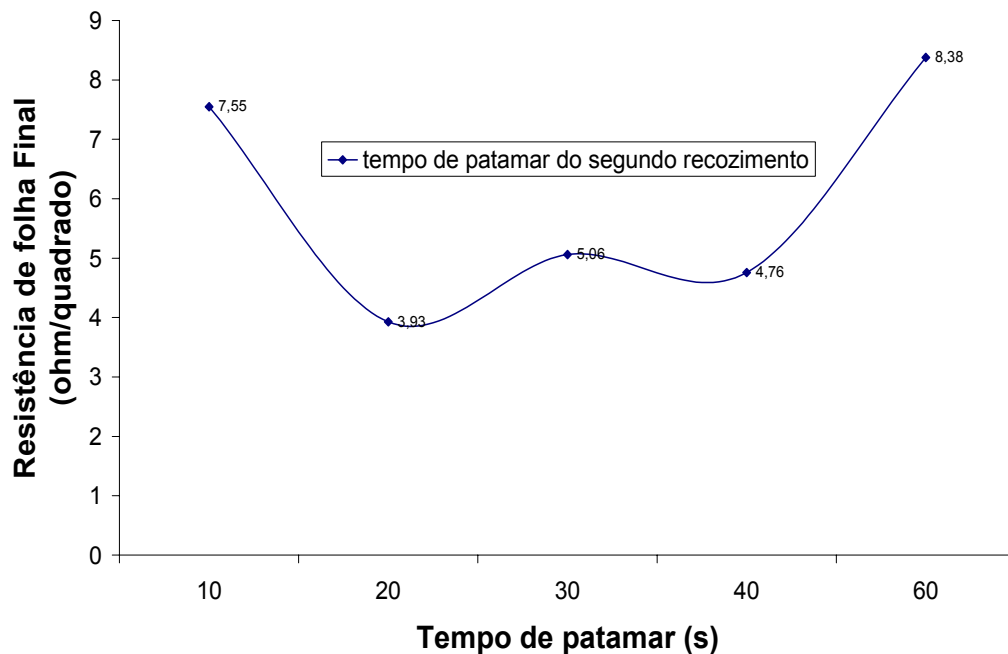


Figura-5.5 – Gráfico de resistência de folha final do filme de siliceto de Titânio versus tempo de patamar de recozimento da segunda etapa, com temperatura do primeiro recozimento de 600°C, com tempo de patamar de recozimento de 90s e temperatura de recozimento da segunda etapa de 800°C das amostras da Tab. 5.3.

A formação do siliceto C49 aumenta com o tempo de reação da primeira etapa de recozimento, facilitando com isso a formação da fase C54 na segunda etapa de recozimento. Os resultados mostram que com a temperatura de 550°C e tempos de recozimento de 30s e 60s na primeira etapa, a temperatura de 800°C e patamar de tempo de 30s na segunda etapa não são ainda suficientes para a formação dos silicetos de fase C54, em quantidade apreciável nos silicetos formados para diminuir a sua resistência de folha para níveis aceitáveis. Com patamares de tempo de 90s e 150s verifica-se que a resistência de folha já se encontra em valores bastante baixos e aproximadamente iguais entre eles de 7,02 e 6,02 $\Omega/\square$, respectivamente. O comportamento da Fig.5.5 também pode ser explicado da mesma forma. Neste caso, todas as amostras medidas já se encontram praticamente na fase C54. As amostras formadas com tempo de reação de 20s, 30s e 40s no segundo recozimento mostram resistividades praticamente iguais, sendo de 3,93, 5,06 e 4,76 $\Omega/\square$, respectivamente, cujas diferenças estão dentro da margem de erros de medidas. A amostra formada com tempo de 10s de reação pode se supor assim, de que não tenha ainda transformado totalmente de fase, contendo ainda pequenas quantidades de C49. Ao

contrário, com tempo de 60s de recozimento, o longo período de exposição ao calor pode ter provocado deteriorações no filme causando variações na medida de resistências de folha.

A fim de verificar a estrutura, a orientação e a transição das fases cristalinas da fase mais resistiva C49 para fase menos resistiva C54, foram feitas medidas de XRD (difratograma de raio-X), das amostras de silicetos de Titânio formadas nas diversas condições de silicetação.

Os espectros de XRD para as amostras de silicetos de Titânio formadas a temperaturas de 550, 600, 700, 800, 900°C, estão apresentados na Fig. 5.6. As medidas foram colocadas juntas, para a visualização melhor das linhas espectrais e orientações que caracterizam o C49 (ortorrômbica de base centrada) e C54 (ortorrômbica de face centrada). Os picos mais intensos no espectro de XRD quando a fase é C49 são em $2\theta = 38^\circ$ (060) e em $2\theta = 41^\circ$ (131), e na fase C54 os picos mais intensos estão em $2\theta = 38^\circ$ (131), 39° (311), 42° (040) e 50° (331) como relatado[50, 54-55]. Em nossas medidas os picos de C49 com $2\theta = 38^\circ$ (060) e em $2\theta = 41^\circ$ (131) e em C54, com $2\theta = 39^\circ$ (311) e $2\theta = 42^\circ$ (040) estão presentes. A presença dessas linhas nos espectros dos silicetos analisados, indicam que as amostras formadas a temperaturas de 550 e 600°C estão na fase C49, enquanto que as amostras formadas em temperaturas de 700, 800 e 900°C se apresentam em C54.

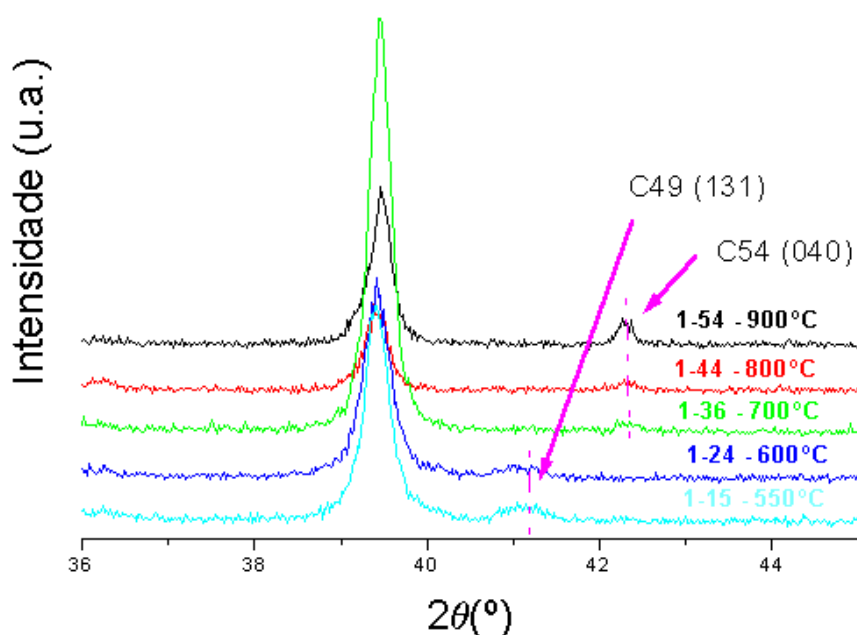


Figura-5.6-XRD das amostras de titânio para temperaturas de 550, 600, 700, 800 e 900°C.

A variação de intensidades dos picos de C49 (131, $2\theta = 41^\circ$) diminuem com a temperatura, enquanto que as intensidades dos picos de C54(040, $2\theta = 42^\circ$) aumentam com a temperatura, ou seja, verifica-se no siliceto formado uma redução das estruturas C49(131) no primeiro caso e um aumento de estruturas C54 (040) no segundo caso.

A partir dos espectros de XRD a temperatura de transição completa de fase C49 – C54 se verifica entre 600 e 700°C, pois a temperatura de 700°C, a amostra do siliceto de Titânio exibe somente linhas espectrais da fase C54, como em [50, 54-55].

Das medidas de XRD com a ajuda do *software* de extração de dados foi possível fazer o calculo aproximado do tamanho dos grãos para as orientações de $2\theta = 41^\circ$ e 42° , apresentados na Tab. 5.4. Os valores de tamanho de grãos dos silicetos aumentaram com a temperatura, variando de 21,9 nm em amostras formadas a 550°C a 154,9 nm em amostras formadas a 900°C. Na Tab. 5.4 não consta o tamanho de grãos para C49 em temperaturas maiores que 600°C e do tamanho de grãos para C54 em temperaturas menores que 700°C, pois não há nestas condições a formação dessas estruturas no siliceto ou as quantidades destas fases contidas no material são bastante pequenas e a intensidade XRD muito baixas.

Tabela-5.4- Tamanho de grãos dos silicetos de titânio obtidos por XRD.

Temperatura de formação da amostra (°C)	Fase da amostra	Posição do Pico (2θ)	Tamanho do Grão(nm)
550	C49	41.036°	21,9
600	C49	41.153	40,6
700	C54	42.261	107,8
900	C54	42.274	154,9

As análises de morfologia e rugosidade de superfície dos silicetos fabricados foram efetuadas a partir das medidas de AFM (*Atomic Force Microscopy*). As medidas AFM foram efetuadas em 3 amostras de silicetos de Titânio, sendo uma formada no RTP do CCS da Unicamp, com gás ambiente de N_2 (amostra 1-54) e duas amostras de silicetos formados no RTP do LPD-IFGW da Unicamp, com gás ambiente de gás verde (amostras B2-15 e B2-25). Os valores de rugosidades RMS determinados e as imagens micrográficas 2D e 3D destas amostras de silicetos de Titânio analisadas podem ser vistos nas Fig.5.7, Fig.5.8 e Fig. 5.9

A amostra 1-54 (formado em uma etapa de temperatura de 900° C, com tempo de 10 segundos de patamar) apresentou uma rugosidade de 5.674 nm medida em uma área de 10X10 μm micrometros (Fig. 5.7).

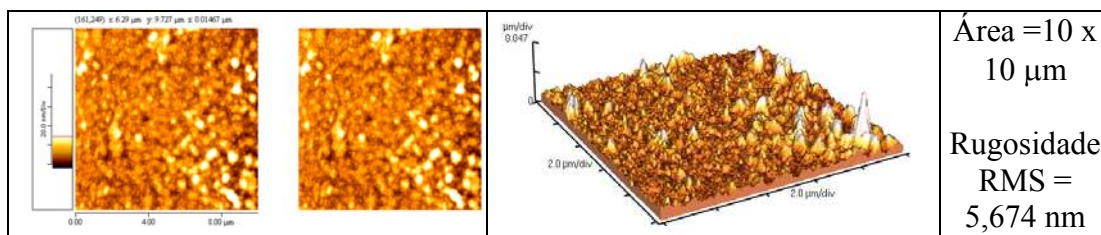


Figura-5.7-Amostra 1.54 - Superfície 2D e 3D, e rugosidade rms da superfície de 10 μm (Formado em uma etapa de temperatura a 900° C com tempo de 10 segundos de patamar).

A amostra b2-15 (formado em duas etapas de temperatura, sendo a primeira etapa de 550°C com um tempo de patamar de 150 segundos e a segunda etapa em 800°C com um tempo de 30 segundos de patamar), conforme mostrado na Fig. 5.8, apresentou uma rugosidades de 5,287 nm, 5,566 nm e 5,050 nm medidas em áreas de 1x1, 5x5 e 10x10 μm , respectivamente.

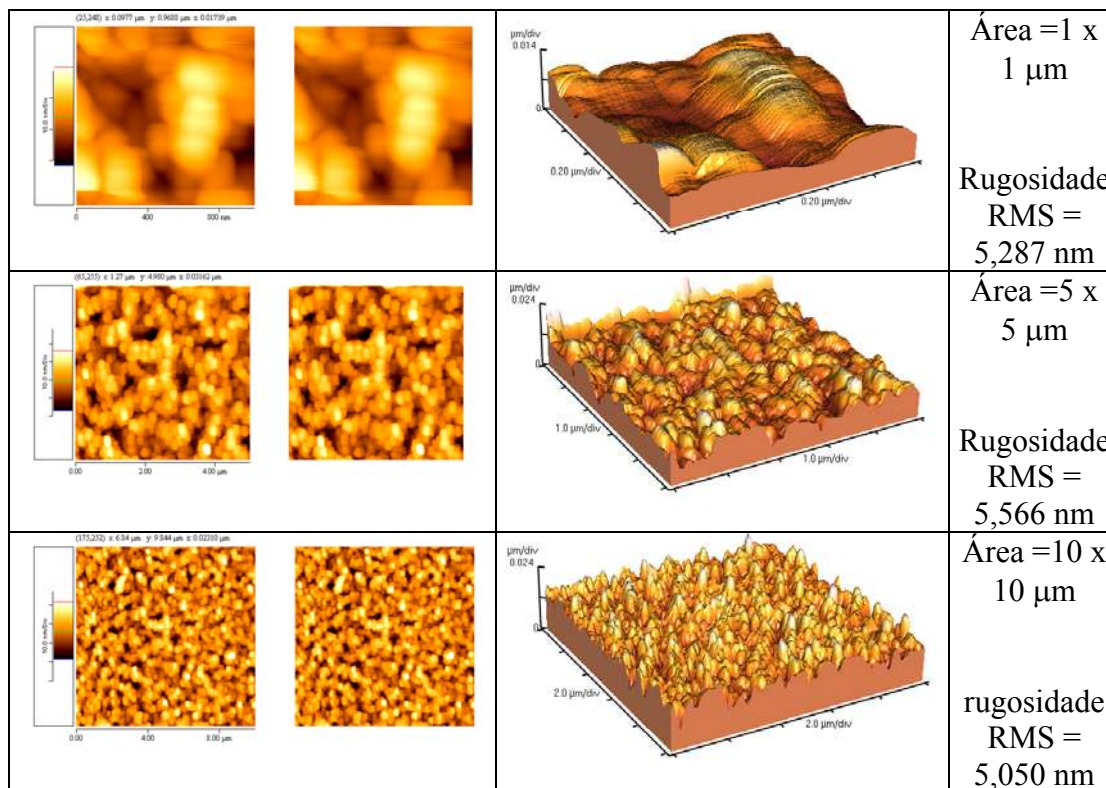


Figura-5.8- Amostra b2-15 - Superfície 2D e 3D, cálculo de rugosidade e da superfície de 1 μm , 5 μm e 10 μm (formado em duas etapas de temperatura, sendo a primeira etapa de 550°C com um tempo de patamar de 150 segundos e a segunda etapa em 800° C com um tempo de 30 segundos de patamar).

A baixa rugosidade e apenas pequenas variações nos seus valores com a dimensão das áreas medidas, mostram que os silicetos formados nestas condições apresentam superfícies bastante planas e uniformes.

Para a amostra b2-25 (formado em duas etapas de temperatura, a primeira a 600°C com um patamar de 90 segundos e a segunda a 800°C por 60 segundos de patamar) as rugosidades medidas foram de 6,832 nm, 10,40 nm e 9,797 nm para as áreas analisadas de 1 x 1, 5 x 5 e 10 x 10 µm, respectivamente(Fig. 5.9).

A diferença nas medidas de rugosidade existentes entre as amostra b2-15 e b2-25 pode explicar também em parte, os diferentes valores de resistência medidos para estes silicetos, pois as rugosidades da superfície afetam as caracterizações elétricas. Conforme a Tab. 5.3, a amostra de menor rugosidade (b2-15; 5 nm) também mostrou a menor resistência de folha de 6,04 $\Omega/\square$, enquanto que a amostra b2-25 de maior rugosidade (6,8 a 10,4 nm) mostrou uma resistência de folha maior de 8,3 $\Omega/\square$.

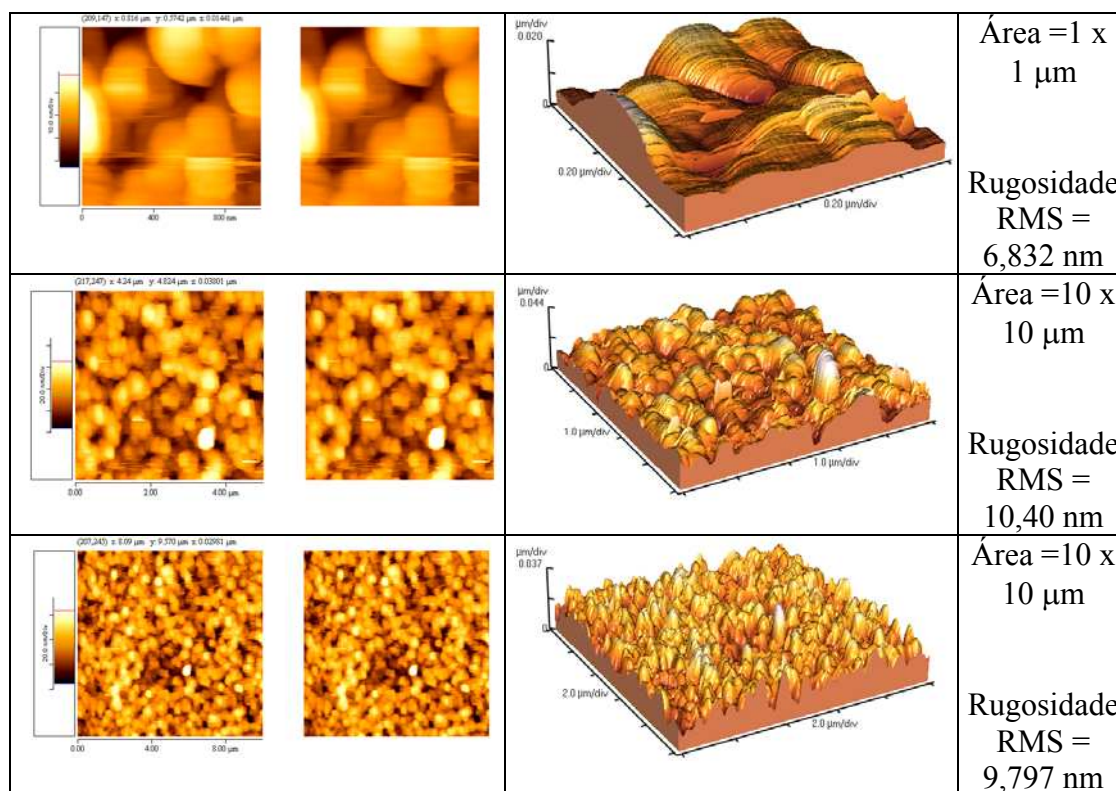


Figura-5.9- Amostra b2-25 - Superfície 2D e 3D, cálculo de rugosidade e da superfície de 1µm, 5µm e 10µm(formado em duas etapas de temperatura, a primeira a 600°C com um patamar de 90 segundos e a segunda à 800° C por 60 segundos de patamar).

Para analisar a morfologia e observar a presença de aglomerados nos filmes de silicetos de TiSi_2 produzidas foram feitas as medidas no SEM (*Scanning Electron Microscopy*) em 3 amostras. Essas amostras analisadas são: a) uma formada em duas etapas de temperatura com a primeira etapa de temperatura de 600°C com um tempo de patamar de 90 segundos e segunda etapa da reação de 800°C com um tempo de patamar 60 segundos; b) a segunda amostra formada também em duas etapas de temperatura, sendo a primeira etapa de temperatura de 550°C com tempo de patamar de 150s e a segunda etapa de 800°C com tempo de patamar de 30s; c) a terceira amostra, formada com 600°C com um tempo de patamar de 90 segundos, na primeira etapa, e a segunda de recozimento a 800°C com um tempo de patamar 20 segundos.

As micrografias SEM dessas medidas estão apresentadas nas Fig 5.10 e Fig. 5.11. Nota-se da imagem SEM da Fig.5.10 uma superfície rugosa e presença de aglomerados formados na superfície do siliceto fabricado nas condições desta amostra. As imagens da Fig.5.11 mostram características de superfície de outra amostra obtida a 800°C . Os silicetos fabricados nas condições desta amostra mostraram formações de aglomerados de tamanhos variados nos diferentes locais da sua superfície. A Fig.5.11(A) ilustra um aglomerado típico da ordem de $10\text{ }\mu\text{m}$ e a Fig.5.11(B) de tamanho menor da ordem aproximada de $0,5\text{ }\mu\text{m}$. No geral os silicetos de Titânio produzidos com altas temperaturas de reação de silicetação mostram uma forte tendência à formação de aglomerados nas suas superfícies. Isto explica os valores de resistência de folha altos e dissonantes medidos em algumas amostras, por exemplo, B2-14 e B2-25.

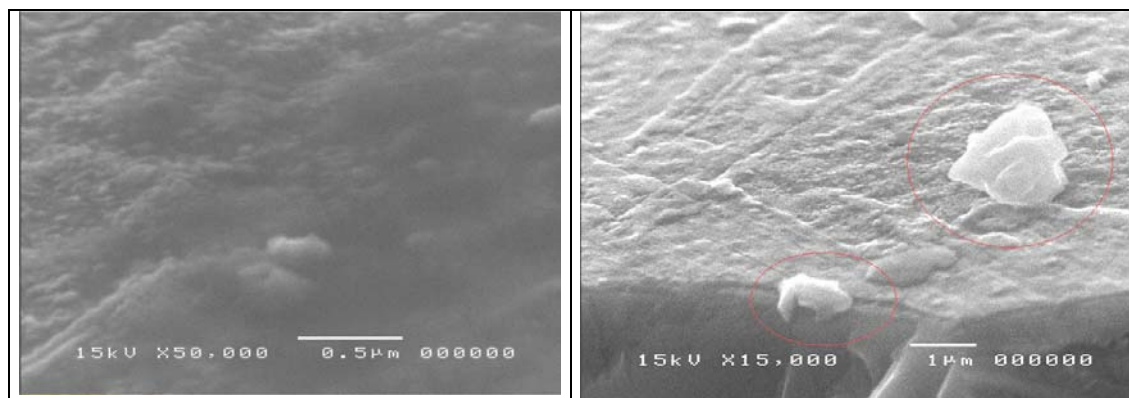


Figura-5.10-Superfície 2D de medidas SEM, onde pode ser ver a superfície rugosa e com aglomerados de uma amostra formada em duas etapas de temperatura, sendo a primeira a 600°C com um tempo de patamar de 90 segundos e a segunda a 800°C com um tempo de patamar 60 segundos.

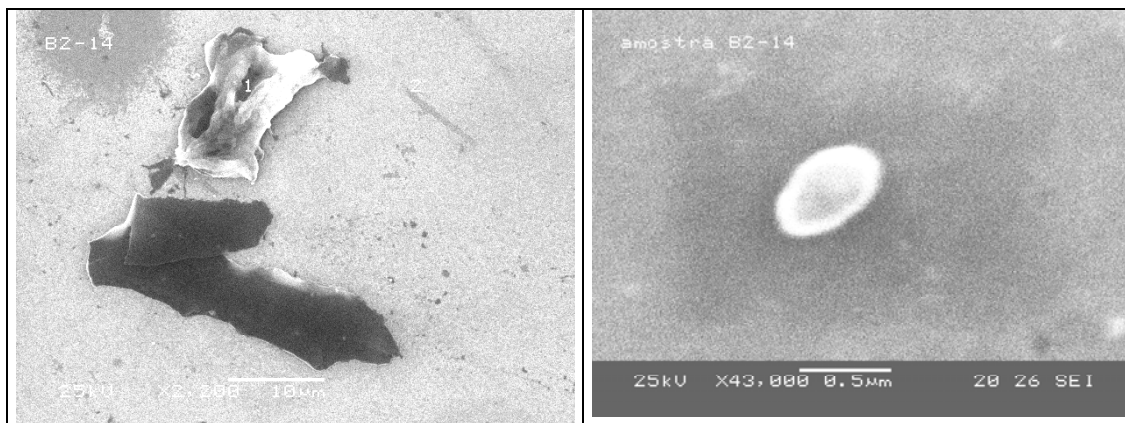


Figura-5.11-Amostra b2-14 -Superfície 2D de medidas SEM(onde se vê a superfície com aglomerado para a amostra formada em duas etapas de temperatura, sendo a primeira etapa de temperatura de 550°C com tempo de patamar de 150s e a segundo etapa de 800°C com tempo de patamar de 30s.

A fim de analisar os componentes químicos presentes na superfície e nos aglomerados formados nas superfícies das amostras, efetuamos as medidas SEM juntamente com as análises por EDS (*Energy Dispersiviy Spectroscopy*). Na Fig.5.12 estão apresentadas a micrografia SEM da superfície da amostra B2-22 e os espectros das análises EDS feitas.

As análises de EDS foram feitas em dois locais distintos da amostra, sendo um desses pontos, exatamente em cima da superfície do aglomerado e outro ponto, fora do aglomerado sobre a superfície do siliceto. Estes pontos de medidas estão identificados na figura com os números 1 e 2, e correspondem nos resultados EDS aos espectros b2221 e b2222, respectivamente.

Os espectros de EDS (Fig. 5.12) mostram que os elementos químicos Si e Ti são elementos que constituem tanto a região 1 quanto a região 2. A linha espectral mais intensa nos dois espectros, corresponde ao espectro de Si do substrato. A região 2, como se encontra sobre a superfície do siliceto é natural a presença do Si e de Ti. Na região 1 ou sobre o aglomerado, a presença do Ti em intensidade é maior que na superfície, permite supor que os aglomerados formados neste siliceto são de Titânio ou siliceto de Titânio, com concentração maior do metal depositado Ti que na superfície, que temos o siliceto de Titânio.

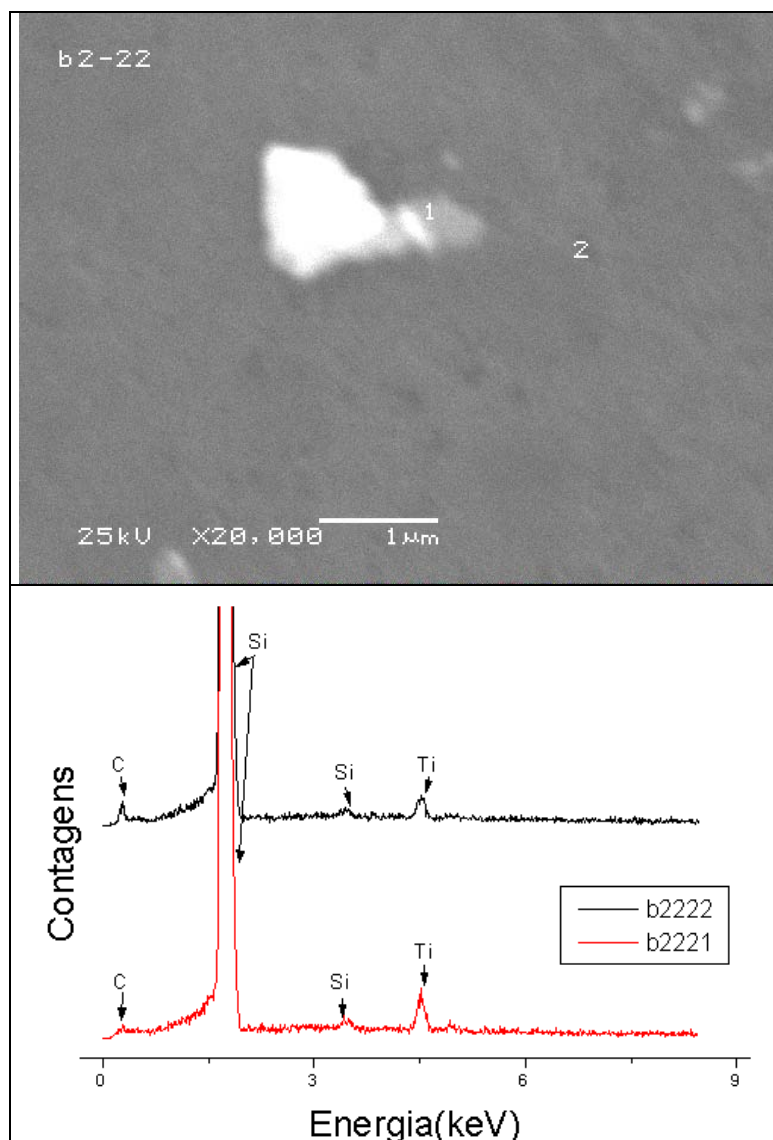


Figura-5.12- Amostra B2-22 - Superfície 2D de medidas SEM e análises de EDS na superfície e no aglomerado. O b2221 corresponde ao espectro da região 1 e b2222 ao espectro da região 2.

Com o intuito de verificar se o metal depositado foi totalmente consumido na reação e a composição do filme, assim como para certificar de que efetivamente houve a formação do siliceto e não há incorporação de contaminantes nos filmes, foram feitas medidas de RBS. (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*) em diversas amostras fabricadas.

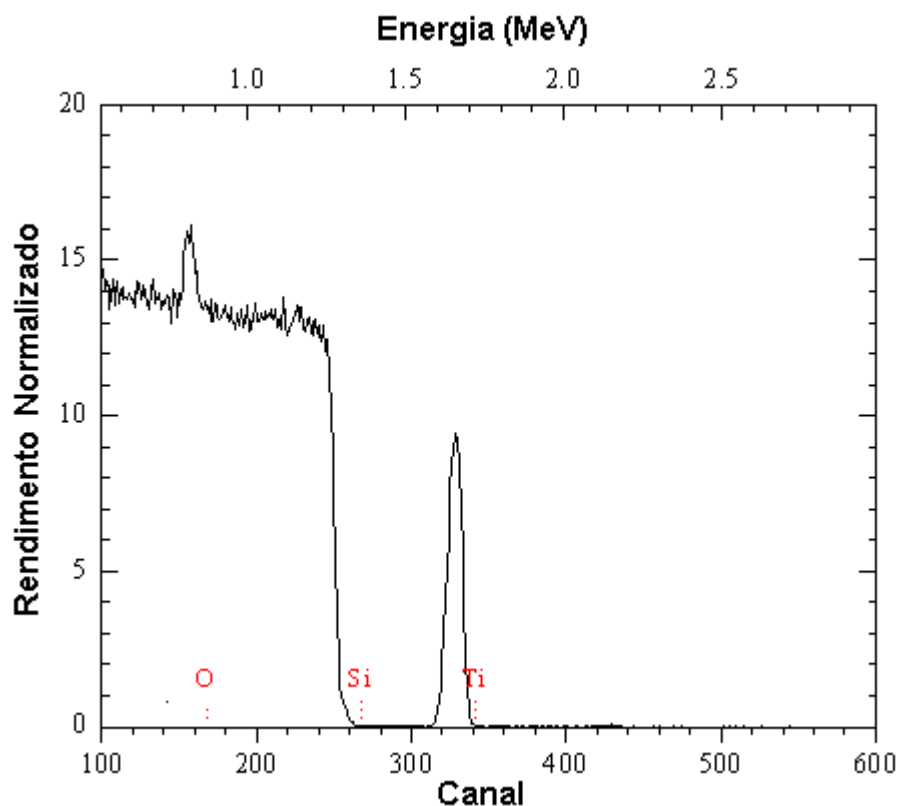


Figura-5.13-Gráfico de RBS da amostra 2-23(1° 600°C/90s e 2° 800°C/20s).

Nas Fig. 5.13, Fig. 5.14 e Fig. 5.15, estão apresentadas os espectros das medidas de RBS, para as amostras 2-23 (formadas com a temperatura da primeira etapa de recozimento a 600°C/90s e segunda etapa de recozimento com a temperatura de 800°C/20s); b2-22 (1° recozimento a 600°C/90s e 2° recozimento a 800°C/20s), b2-24(1° recozimento a 600°C/90s e 2° recozimento a 800°C/40s), respectivamente. Nessas medidas podemos observar os componentes do filme e a quantidade de metal absorvida na reação, com a ajuda de software(RUMP) através da sua densidade elementar.

Na Fig. 5.13, nota-se a presença de oxigênio na amostra, que pode ser devida a presença de TiOx (Óxido de Titânio), que não foi removido na etapa de remoção e estar incorporado no filme por influência do gás de ambiente não puro utilizado na formação da respectiva amostra. Podemos determinar deste espectro, a espessura do Ti absorvido que foi de ≈ 30 nm, dos 40 nm depositados.

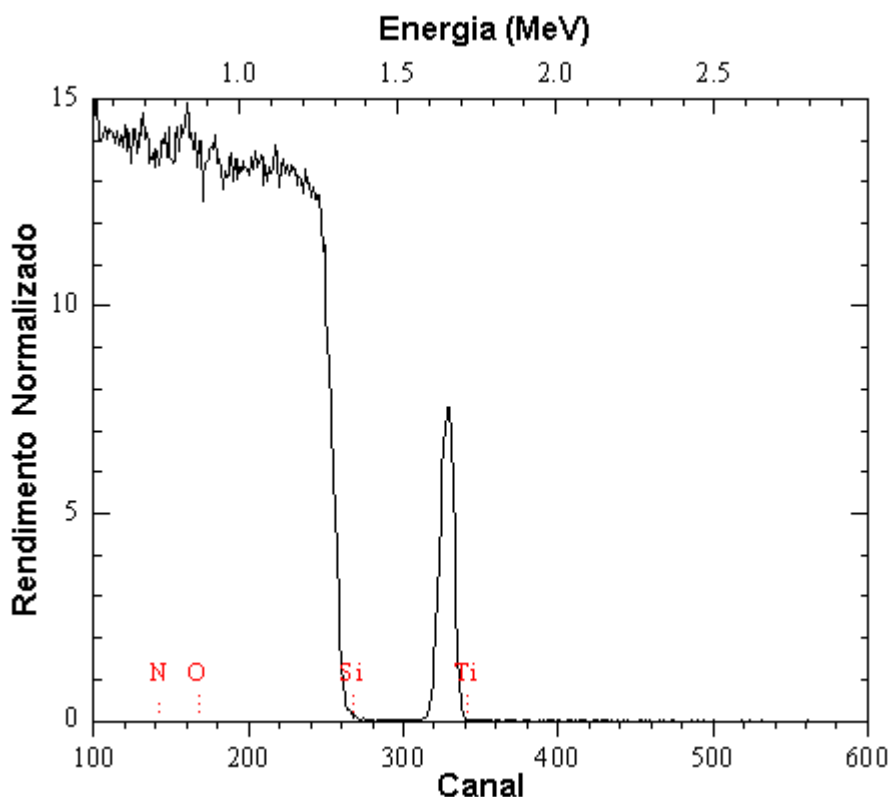


Figura-5.14 – Perfil de RBS da amostra b2-24 (1° 600°C/90s e 2° 800°C/40s).

O perfil das medidas RBS da amostra B2-24, Fig. 5.14, indica presença de oxigênio e Nitrogênio no siliceto, o que pela suas intensidades, faz supor que o tempo utilizado na etapa de remoção após a primeira reação de silicetização não foi suficiente deixando TiN e TiO residuais na superfície do filme. A espessura do Ti determinada para esta amostra foi de ≈ 30 nm. 3

Nas medidas RBS da amostra b2-22, Fig. 5.15, também mostra a presença de oxigênio na superfície da amostra, que deve ser causada principalmente pela não remoção total do filme de TiO da superfície na etapa de remoção efetuada antes do segundo recozimento, e como consequência a formação de TiOx. A espessura de siliceto de Ti determinada para essa amostra foi de ≈ 25 nm, mostrando menor quantidade de Titânio consumida na reação deste siliceto em relação as demais amostras empregadas para medidas de RBS.

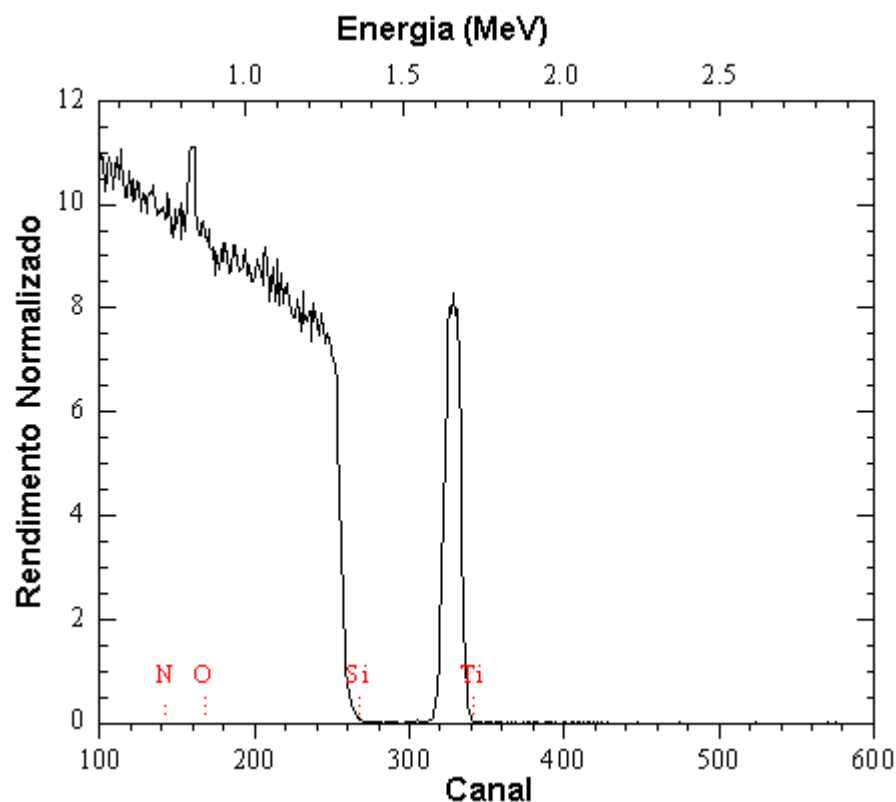


Figura-5.15 - Perfil de RBS da amostra b2-22 (1° 600°C/90s e 2° 800°C/20s).

5.2 Silicetos de Níquel

As resistências de folha (R_s) do filme de siliceto de Níquel formado com variações de temperatura de 500 a 820°C para três diferentes tempos de patamar 30, 60 e 90s, estão apresentadas na Tab. 5.5. Na tabela, os R_{s1} são as resistências de folha dos filmes de Ni depositados e R_{s2} são resistências de folha do filme de siliceto de níquel.

As resistências de folha dos filmes de silicetos de Níquel R_{s2} apresentaram variações em relação a temperatura e em relação ao tempo de patamar. Essas variações podem ser melhor visualizadas e comparadas a partir da Fig.5.16, onde temos o gráfico de resistência de folha versus temperatura de recozimento para os tempos de patamar de 30, 60 e 90 segundos. As variações existentes nas medidas podem ser atribuídas a formação de aglomerados, causados pela falta de estabilidade térmica do material [56,57]. Outra atribuição possível de ser feita é nas temperaturas maiores que 700°C, onde se apresenta uma variação significativa nas resistências de folha dos silicetos, que provavelmente ocorrem pela mudança de fase dos silicetos, da fase menos resistiva (NiSi) para a fase mais resistiva (NiSi₂)

Tabela-5.5 - Resistência de folha das amostras de silicetos de Níquel, amostras formadas no RTP CCS, com gás N₂, após deposição de 30 nm de Ni por evaporadora e-beam..

Amostras	R _{s1} (Ω/□)	Temperatura (°C)	Tempo (s)	R _{s2} (Ω/□)
D1-21	4,83	500	30	6,44
D1-22	4,68	500	60	8,41
D1-23	4,83	500	90	11,58
D1-31	5,05	550	30	7,5
D1-32	4,83	550	60	21,54
D1-33	4,75	550	90	5,69
D1-41	4,98	600	30	10,97
D1-42	4,83	600	60	21,69
D1-43	5,28	600	90	13,09
D1-52	4,6	700	30	78,62
D1-53	5,05	700	60	5,55
D1-54	4,98	700	90	25,24
D1-61	4,75	820	30	108,82
D1-62	4,83	820	60	113,35
D1-63	4,68	820	90	102,03

R_{s1}(Ω/□)- Resistência de folha do filme de Níquel depositado;

R_{s2}(Ω/□)- Resistência de folha do siliceto final.

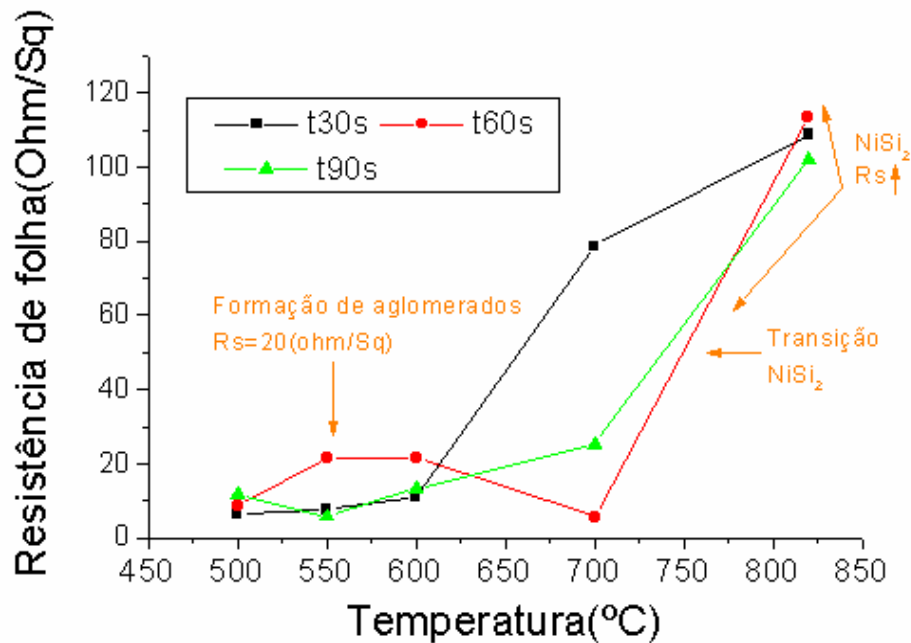


Figura 5.16 - Gráfico das resistências de folha versus temperatura de formação dos silicetos no RTP para os diferentes tempos de patamar de recozimento.

Na Fig. 5.17 apresentamos as medidas de XRD feitas para os silicetos de Níquel formados em variadas condições de temperaturas de recozimento. As orientações cristalinas de cada amostra observadas na figura em (a) são: D1-21(temperatura de formação de 500°C) e D1-42(temperatura de formação de 600°C), picos de NiSi((102), (112),(121) e (222)). Em (b) são: D1-52(temperatura de formação de 700°C), picos de NiSi((102), (112), (121) e (222)) e NiSi₂(400); D1-62(temperatura de formação de 820°C), picos de NiSi((102), (121)), NiSi₂(400) e D1-63(temperatura de formação de 820°C), picos de NiSi(102) e NiSi₂((220) e (400)). A presença de picos tanto de NiSi₂(400) como os picos de NiSi((102), (112), (121) e (222)) na amostra feita a 700°C (b), mostra que o filme encontra-se ainda em processo de transição nessa temperatura, mas contém uma quantidade apreciável do material de resistividade mais alta. A confirmação de mudança de fase do siliceto para NiSi₂ pode ser feita observando tanto os valores da Tab.5.5 assim como as variações significativas das resistências no gráfico da Fig.5.16.

A presença das orientações de NiSi₂ nos espectros de XRD começaram a ser notadas a partir do instante em que a variação da resistência de folha se tornou significativa na Fig. 5.16, confirmando assim a mudança de fase do filme de NiSi para NiSi₂. Quanto maior for a temperatura de formação do siliceto mais quantidades de estruturas NiSi₂ se formam tornando mais intensos os picos das orientações correspondentes, aumentando com isso a resistividade do material. A amostra formada a 820°C com tempo de patamar de 120 segundos é a única que apresenta a segunda orientação de NiSi₂(220), Fig. 5.17 (b). Por outro lado as orientações de NiSi(112) que tinham intensidades grandes nas amostras formadas em 500 e 600°C, diminuem com o aumento da temperatura, a ponto de serem inobserváveis na Fig.5.17 (a).

As características de morfologia e presença de aglomerados foram observadas com a utilização do SEM. A composição dos aglomerados foram analisadas utilizando o SEM/EDS. A presença e a composição dos aglomerados assim como as características da superfície dos filmes podem vistas nas Fig. 5.18 e Fig. 5.19, para as amostras D1-41 com temperatura de formação de 600°C e tempo de patamar de 30s, e para a amostra D1-61 com temperatura de formação do siliceto de 820°C e tempo de patamar de 30s. Nas figuras existem duas regiões identificadas com os números 1 e 2 que correspondem aos espectros D1411 e D1412, e D1611 e D1612 para amostras D1-41 e D1-61 apresentadas na Fig. 5.18e Fig. 5.19, respectivamente. Na região 1 foi feita a análise de EDS no aglomerado e na região 2, na superfície do filme de siliceto. Com essas duas

medidas, por método de subtração de espectros ou pela visualização das intensidades dos picos presentes, podemos identificar o material predominante no aglomerado.

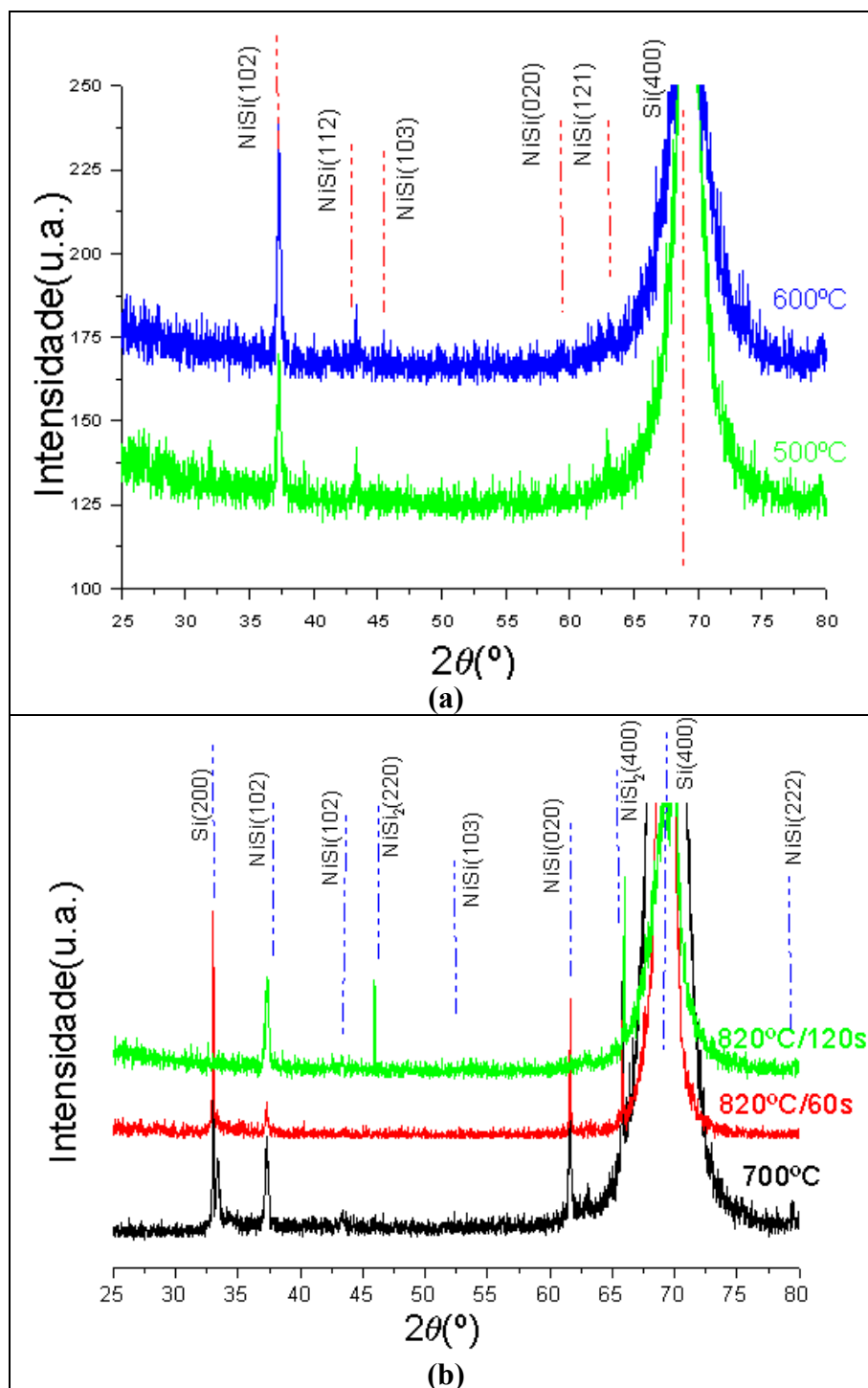


Figura-5.17 - Medidas de XRD , onde em (a) as amostras foram formadas a 500°C e 600°C, (b) 700°C, 820°C em 60s e 820°C em 120s.

Observando a área analisada e os espectros EDS da Fig. 5.18 a predominância de material no aglomerado, como se pode ver no espectro d1411(região 1) é o Níquel. A presença do Silício é alta, mas a maior parte de sua intensidade é contribuição do substrato. A variação da intensidade de contagens do Silício nas regiões 1 e 2 é desprezível, enquanto que a variação do Níquel é mais significativa. Na superfície e no aglomerado temos o siliceto de Níquel, porém no aglomerado a presença do Níquel é maior, como pode ser observado nos espectros.

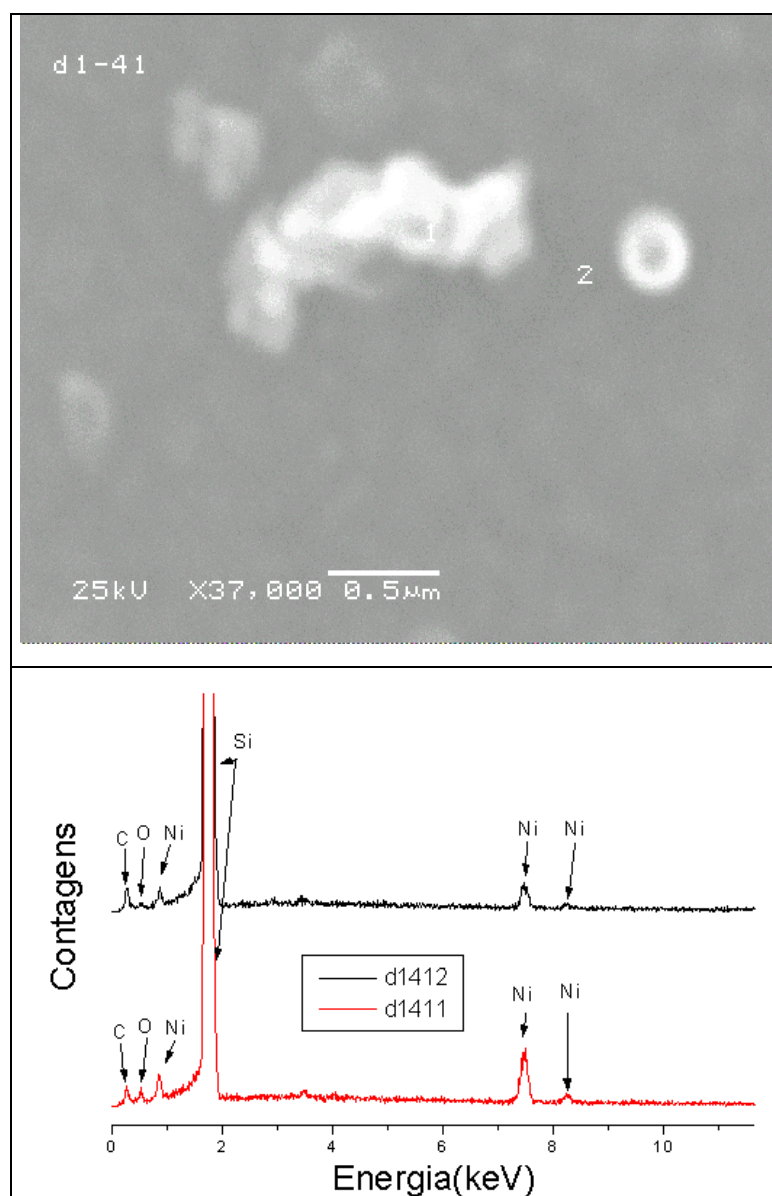


Figura-5.18 - Superfície 2D de medidas feitas no SEM(Scanning Electron Microscopy) da amostra D1-41, seguida por análises de EDS na superfície e no aglomerado de acordo com o número da região. Na região 1(aglomerado) e na região 2(superfície do filme).

Os resultados de análises SEM/EDS apresentadas na Fig. 5.19, mostram espectros e características na superfície bastante semelhantes às observadas na Fig. 5.18. Conforme pode ser visto no espectro d1611 (região 1), o material predominante no aglomerado é o Níquel, pois a intensidade nas contagens do pico correspondente são muito maiores que os da superfície, espectro d1612(região 2). Podemos assim, dizer que o material aglomerado é em maior parte constituído de Níquel.

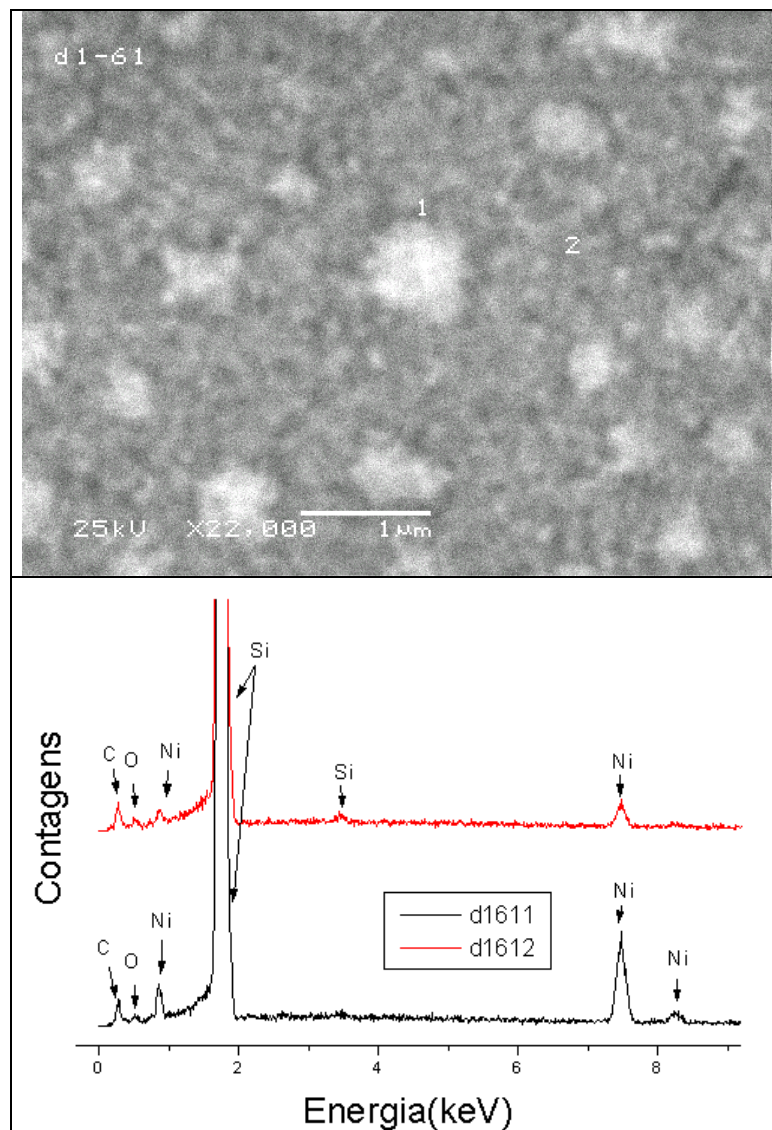


Figura-5.19 - Superfície 2D de medidas feitas no SEM(Scanning Electron Microscopy) da amostra D1-61, seguida por análises de EDS na superfície e no aglomerado de acordo com o número da região. Na região 1(aglomerado) e na região 2(superfície do filme).

Os picos de Carbono e de Oxigênio observados nos dois espectros das duas figuras, o Carbono pode ser atribuído como consequência do feixe de varredura de elétrons do SEM e o Oxigênio, a provável presença de óxido nativo no filme analisado.

5.3-Silicetos de Níquel com Camada de Platina

Nos silicetos de Níquel observou-se variações nas resistências de folha e com as medidas de SEM comprovou-se as existências de aglomerados caracterizando a falta de estabilidade térmica. Assim, a fim de procurar soluções para esse tipo de problemas depositou-se anteriormente ao Níquel uma camada de Platina que no processo de recozimento forma-se o siliceto de Níquel com Platina. As mesmas condições de formação do siliceto de Níquel foram usadas para o siliceto de Níquel com Platina.

As resistências de folha dos silicetos de Níquel com Platina formados na faixa de temperatura de 450 a 900°C, estão apresentadas na Tab.5.6. Na tabela os parâmetros R_{s1} é a resistência de folha da superfície da amostra logo após a evaporação do metal e a R_{s2} a resistência de folha do filme de siliceto final. As variações das resistências dos silicetos observadas na tabela-5.6, foram poucas com valores em torno de $5(\Omega/\square)$ para os silicetos formados a temperaturas até 820°C. Essa característica de pouca variação já é uma das melhorias que a platina faz em relação ao siliceto de Níquel. As variações significativas nas resistências de folha só foram observadas nas medidas quando ocorre a mudança de fase (900°C), da fase menos resistiva (Ni(Pt)Si) para a mais resistiva (Ni(Pt)Si₂). O comportamento das resistências de folha em relação à temperatura de formação pode ser melhor visualizado na Fig. 5.20. Nota-se dessa figura que a variação significativa da resistência de folha somente se observa em temperaturas maiores que 820°C, onde provavelmente ocorre a transição de fase do siliceto.

A introdução da Platina no siliceto melhorou também a janela de temperatura de formação do siliceto Níquel com Platina que aumentou em relação ao siliceto de Níquel, da temperatura de aproximadamente 600°C no NiSi para 900°C no Ni(Pt)Si.

A transição de fase do siliceto pode ser observada pelas estruturas e orientações cristalinas presentes no espectro de XRD (Fig. 5.21). Somente pelos espectros obtidos não se conseguiu verificar exatamente a temperatura de transição, mas observando as variações significativas das resistividades e a presença das orientações NiSi₂ com maior intensidade e

maior número de orientações, pode se supor que a transição de fases tenha se observado em temperaturas entre 820°C e 900°C.

Tabela-5.6 - Resistência de folha das amostras de silicetos de Níquel com Platina, amostras formados no RTP do LPD(IFGW), em gás verde, após da deposição de 15 nm de Pt e 30 nm de Ni.

Amostras	R_{s1} ($\Omega/\square$)	Temperatura (°C)	Tempo (s)	R_{s2} ($\Omega/\square$)
C1-11	2,85	450	30	4,76
C1-12	2,75	450	60	4,61
C1-13	2,82	450	90	4,83
C1-14	3,88	450	120	5,59
C1-15	2,96	450	150	5,13
C1-21	2,75	500	30	4,66
C1-23	2,67	500	60	4,98
C1-25	2,93	500	90	3,47
C1-31	2,76	550	60	6,72
C1-33	2,78	550	90	5,21
C1-35	2,72	550	150	4,68
C1-41	4,08	600	30	5,701
C1-42	4,11	600	60	5,78
C1-43	3,79	600	90	5,70
C1-61	3,82	820	30	6,00
C1-62	4,24	820	60	4,8
C1-63	4,30	820	90	6,23
C1-64	4,12	820	120	7,78
C1-71	4,27	900	30	87,09
C1-72	4,17	900	60	159,57
C1-73	3,91	900	90	114,27

$R_{s1}(\Omega/\square)$ - Resistência de folha do Platina/Níquel depositado;

$R_{s2}(\Omega/\square)$ - Resistência de folha do siliceto final

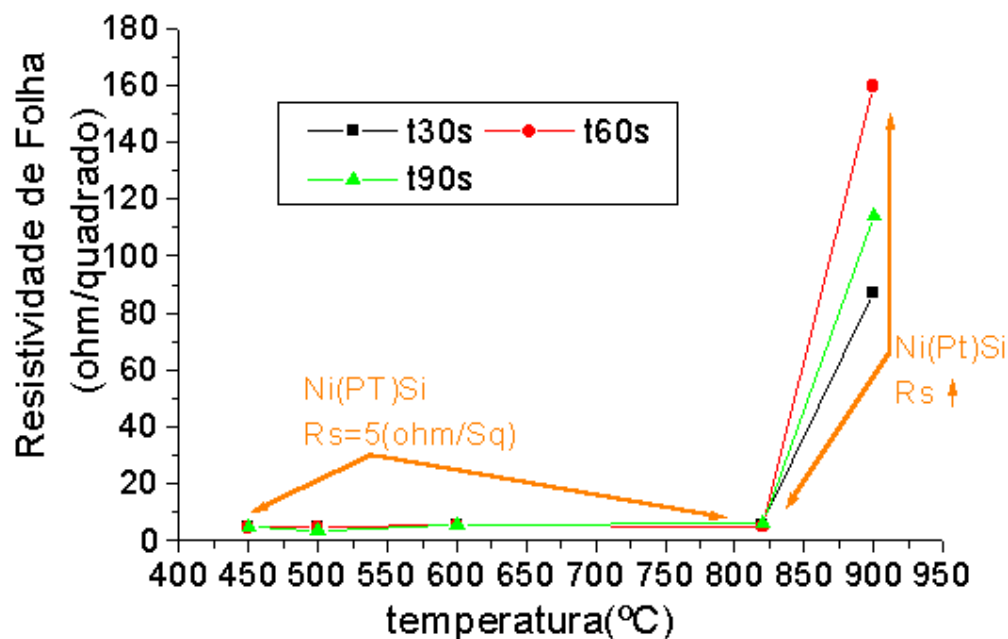


Figura-5.20 - Gráfico da resistência de folha versus temperatura, com o tempo de patamar de 30s, 60s 90s , extraído dos parâmetros da tabela-5.6.

As amostras utilizadas para medidas de XRD e os respectivos picos de orientações cristalinas na Fig. 5.21 em (a) são: C1-23(temperatura de formação de 500°), apresentam picos de NiSi((102), (112) e (121)) e NiSi₂((111) e (220)); C1-41(temperatura de formação de 600°), apresentam picos de NiSi((112) e (121)) e NiSi₂((111) e (220)); e em (b) são: C1-62(temperatura de formação de 820°), apresentam picos de NiSi((102), (112), (301), (121) e (222)) e NiSi₂((111) e (220)); C1-72 e C1-73(temperatura de formação de 900°), apresentam picos de NiSi((102), (112), (103), (020) e (121)) e NiSi₂((220) e(400)).

Pelos espectros XRD apresentados na Fig. 5.21, todas as amostras apresentam ambas as estruturas/orientações de NiSi e NiSi₂, o que faz supor que essa transição esteja se verificando entre 820°C e 900°C. Esse resultado se justifica pelas variações significativas verificadas nas resistividades das amostras feitas acima de 820°C (Fig. 5.20).

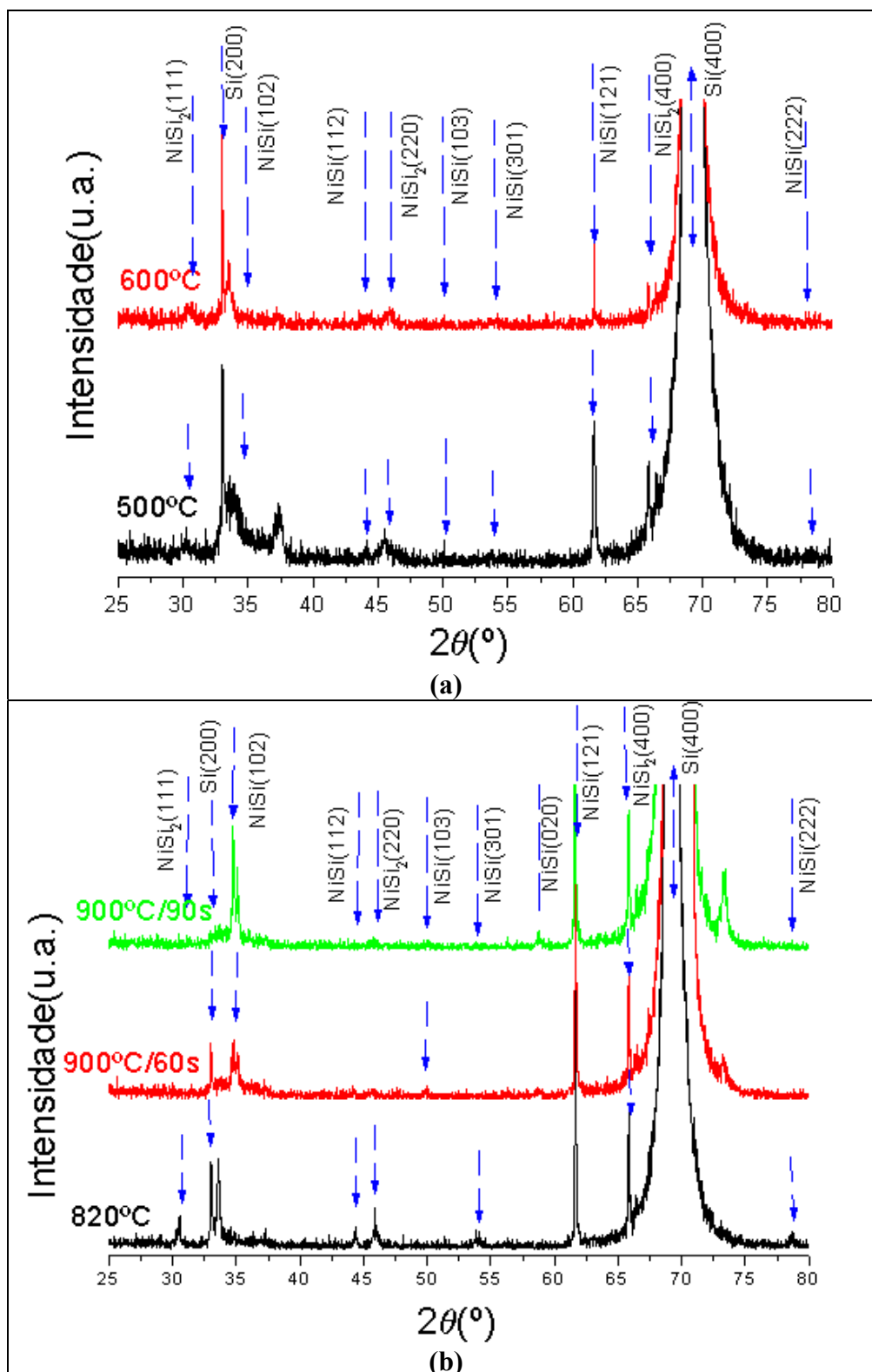


Figura-5.21 - XRD das amostras C1-23(500°C/60s) e C1-41(600°C/30s) em (a); e C1-62(820°C/60s), C1-72(900°C/60s) e C1-73(900°C/90s) em (b), onde se observa as orientações cristalinas para NiSi_2 com maior intensidade nas amostra C1-72 e C1-73, formadas a temperaturas de 900°C.

Para observarmos a mudança na estabilidade térmica e a não formação de aglomerados, foram feitas medidas de AFM e SEM. A partir das medidas de AFM e com a ajuda de um software de imagem e tratamento, foram extraídas as imagens micrográficas de superfície 2D, 3D e as rugosidade calculadas dessas superfícies.

Na Fig. 5.22 observa-se imagens das superfícies em 2D e 3D da amostra C1-14(temperatura de formação de 450°C). Nessa amostra as áreas analisadas foram de 1x1, 2x2, 5x5 e 10x10 μm , obtendo rugosidade da ordem 4 nm. Para a amostra C1-31(temperatura de formação de 550°C) as superfícies 2D e 3D, para as áreas de 1x1 e 5x5 μm estão ilustradas na Fig. 5.23. As rugosidades das superfícies analisadas foram da ordem de 1,5 nm. E na figura-5.24 estão ilustradas as superfícies 2D e 3D da amostra C1-62(temperaturas de formação de 820°C), para a área de 10x10 μm . A rugosidade medida dessa amostra foi de 1,6 nm. Através desses resultados das medidas efetuadas em amostras produzidas em diferentes temperaturas, pode se constatar a estabilidade térmica dos silicetos estudados, assim como observar de que a rugosidade mostrou-se independente da temperatura até 820°C.

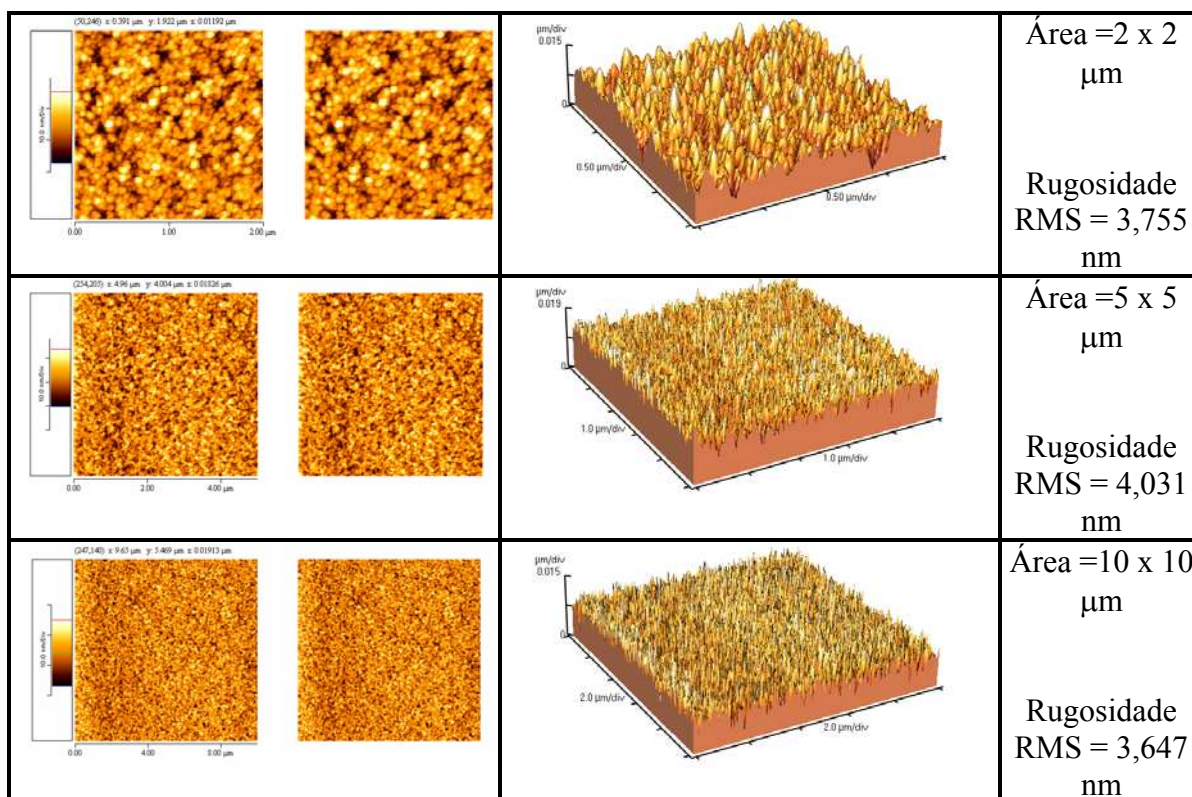


Figura-5.22 - Superfície 2D, 3D e cálculo de rugosidade das superfícies de 1 μm , 2 μm , 5 μm e 10 μm da amostra C1-14 formada a temperatura de 450°C.

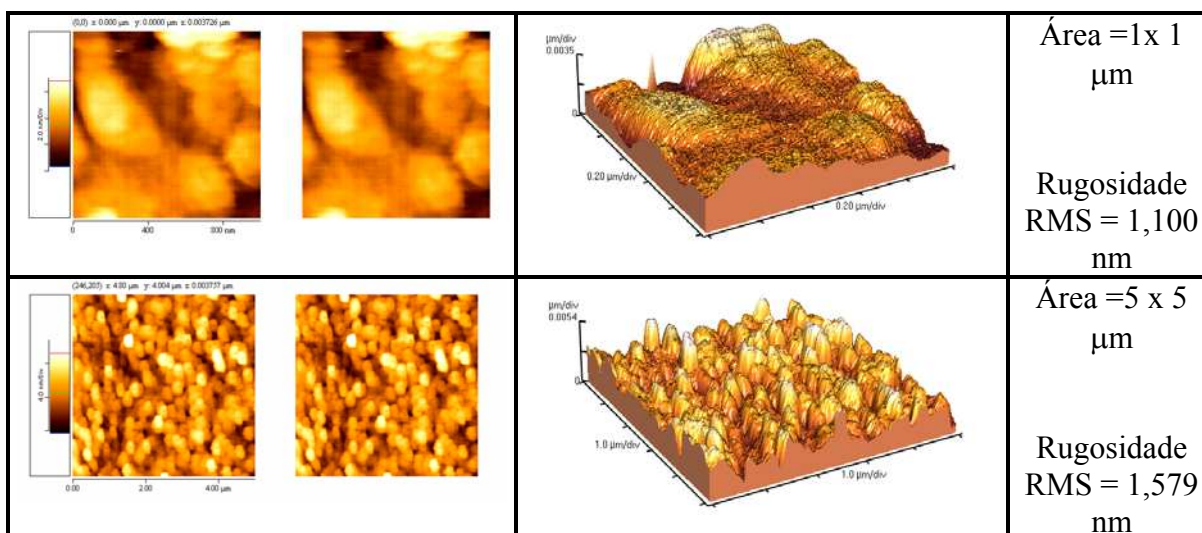


Figura-5.23 - Superfície 2D,3D e cálculo de rugosidade das superfícies de 1μm e 5μm da amostra C1-31 formada a temperatura de 550°C.

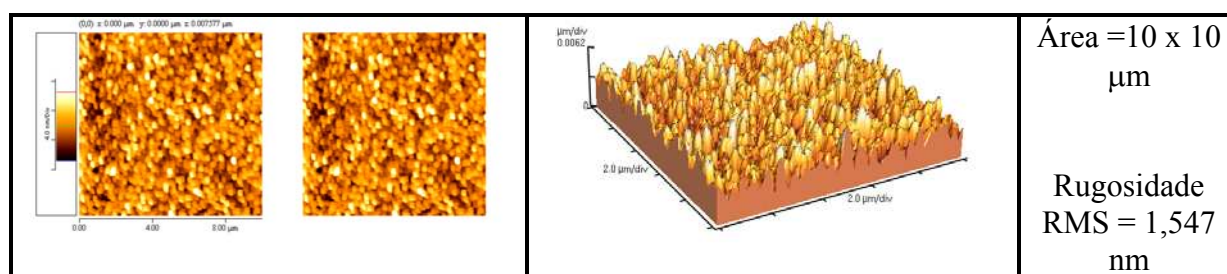


Figura-5.24 - Superfície 2D, 3D e cálculo de rugosidade da superfície de 10μm da amostra C1-62 formada a temperaturas de 820°C.

As medidas de AFM dos silicetos de Níquel com Platina nos mostram uma superfície com menos rugosidade comparando com os silicetos de titânio formadas nas mesmas condições de temperaturas, indicando a eficácia da Platina em resolver o problema de estabilidade térmica.

Medidas SEM foram feitas em diversas amostras de Ni(Pt)Si formadas a fim de analisarmos a morfologia e observarmos a formação ou não de aglomerados na sua superfície. A superfície de uma amostra de siliceto de Níquel com Platina formada a 600°C com 30s de patamar (RTP) é mostrada na Fig. 5.25.

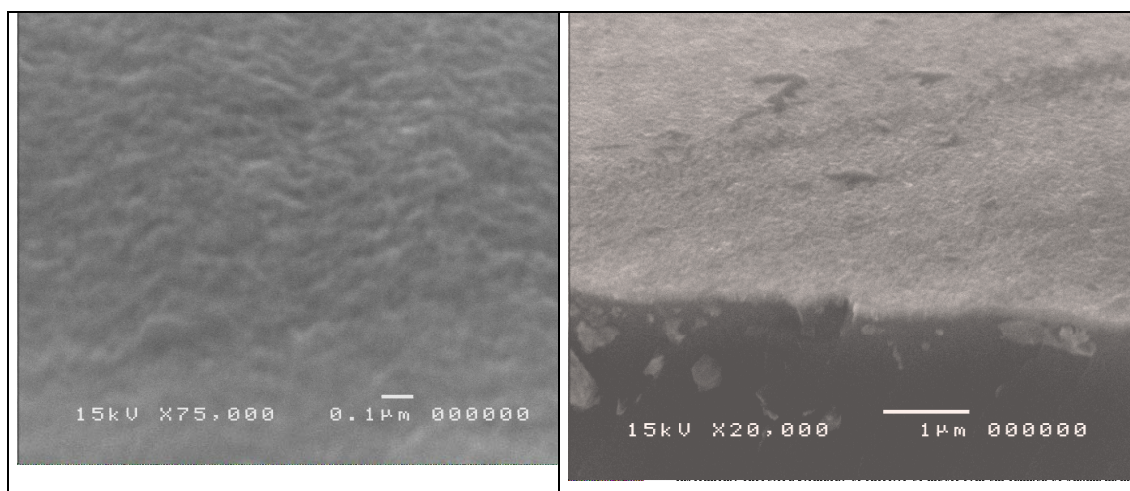


Figura-5.25 - Medidas SEM(*Scanning Electron Microscopy*) de uma amostra recozida a 600°C com 30s de patamar.

Observa-se dessa figura uma superfície pouco rugosa e sem formação de aglomerados. As micrografias ilustram regiões de uma mesma amostra medidas com aumentos diferentes, sendo a primeira com uma magnitude de 75000 vezes e a segunda com uma magnitude de 20000 vezes.

Mesmo em altas temperaturas de recozimento não foi notada a formação de aglomerados na superfície de nenhuma das amostras analisadas, porém os filmes fabricados com a temperatura da ordem de 900°C mostrou-se uma degradação apreciável de sua superfície, conforme pode-se observar da micrografia SEM de uma amostra típica obtida nestas condições, apresentada na Fig. 5.26. Análises EDS foram feitas em algumas dessas amostras para verificar o comportamento do filme quando degradado. As regiões analisadas por EDS estão identificadas na figura com o número 1 que representa a região do espectro c1711 e com o número 2 que representa a região do espectro c1712.

Ao analisar as imagens SEM é preciso saber que materiais de peso atômico maior se apresentam com brilho mais intenso, devido ao contraste de brilho maior. Assim na imagem micrográfica da Fig. 5.26, os materiais como o níquel e a platina que tem peso atômico maior que o silício, se medidos em uma mesma amostra, mostram-se mais brilhantes que o silício. Dessa forma, podemos supor que os aglomerados vistos nesta figura possuem na sua composição mais Pt e Ni que na superfície do filme. Observando os espectros de EDS na região 1(espectro c1711) e EDS na região 2(espectro c1712), pode se dizer que a região 2 ficou quase completamente sem o filme de siliceto, restando praticamente apenas o substrato de silício.

O espectro c1712 dessa região nos mostra quase que completa ausência do Níquel e Platina comparando com as intensidades de contagens da região 1(c1711). Supõe-se assim do espectro c7111 da região 1, de que como os materiais componentes do filme de siliceto de Níquel com camada de Platina estão presentes nos aglomerados analisados, os aglomerados são silicetos de Níquel e Platina formando ilhas de silicetos.

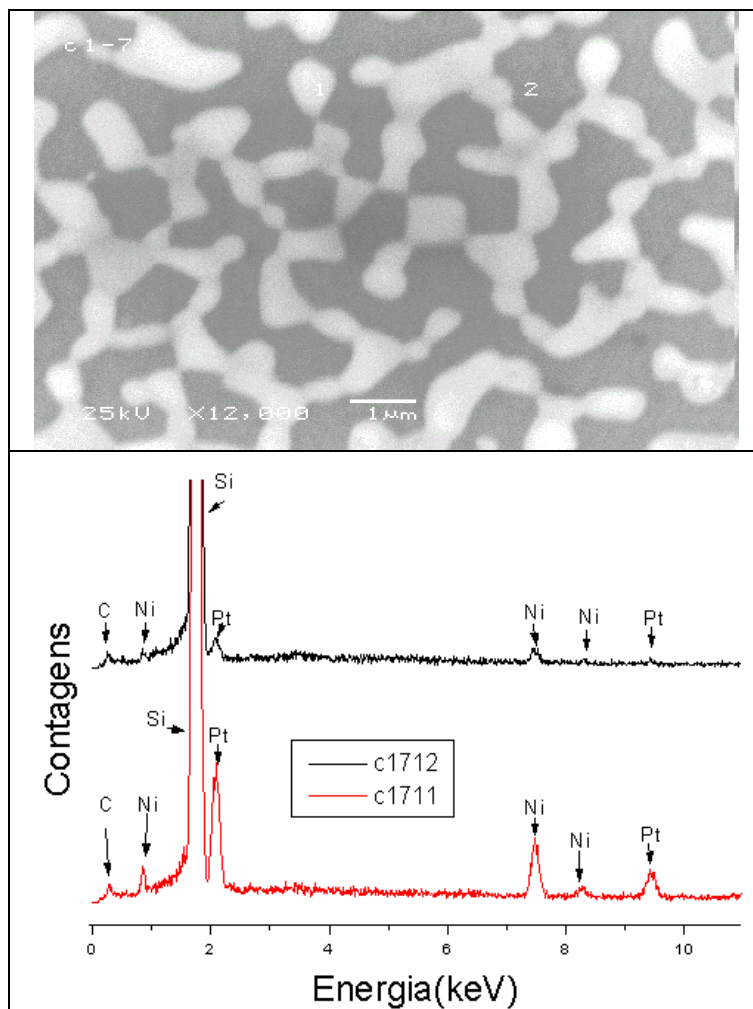


Figura-5.26 - Medida feita no SEM da amostra recozida a 900°C por 30 s patamar(RTP), com zoom de 1200 vezes, apresentam degradações e aglomerados.

Para analisarmos se os metais depositados foram mesmo absorvidos e utilizados na reação, foram feitas análises RBS(*Rutherford Backscattering Spectroscopy*) nas amostras de silicetos de Níquel com Platina C1-13(temperatura de formação de 450°C), C1-21(temperatura de formação de 500°C) e C1-33(temperatura de formação de 550°C), apresentados nas Fig. 5.27, Fig. 5.28, Fig. 5.29, respectivamente.

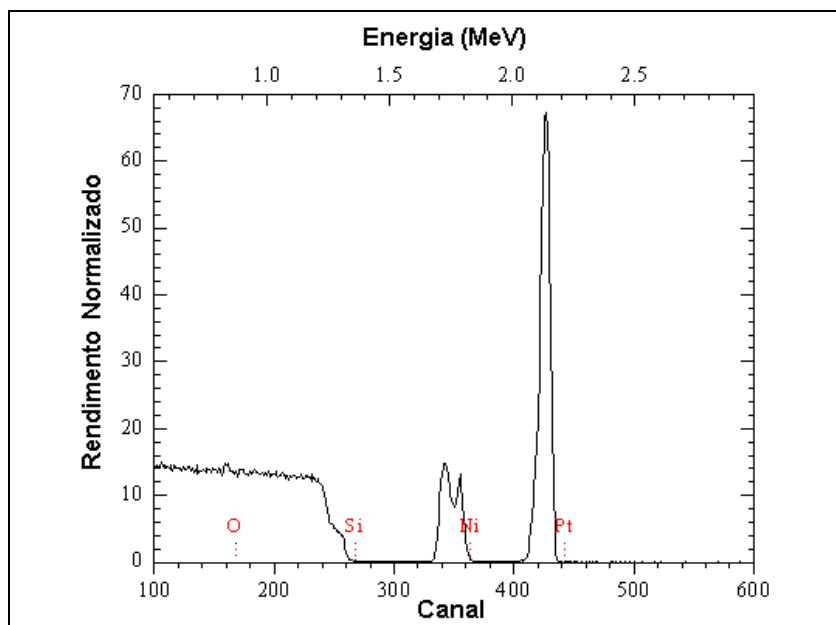


Figura-5.27 – Perfil de RBS da amostra C1-13 formada a temperatura de 450°C, apresentando a composição do filme de siliceto de Níquel com camada de Platina.

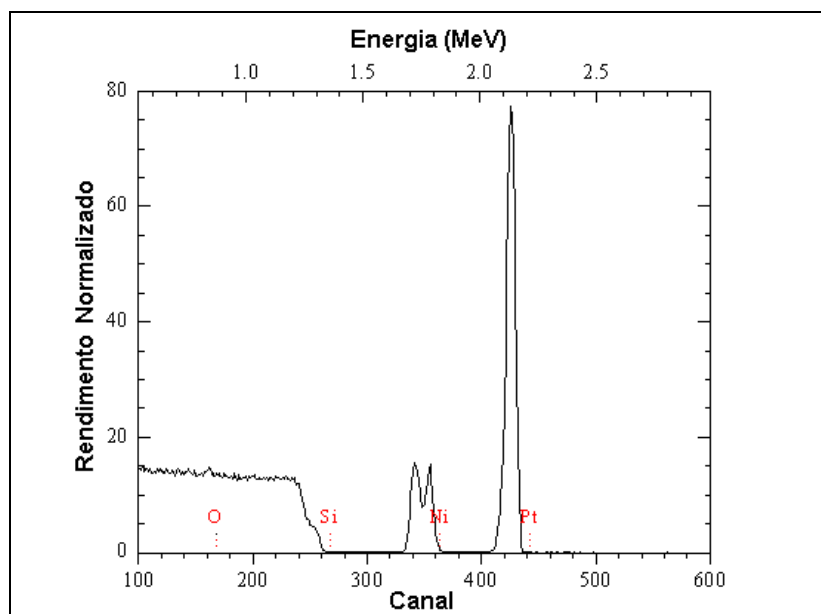


Figura-5.28 – Perfil de RBS da amostra C1-21 formado a temperatura de 500°C, apresentando a composição do filme de siliceto de Níquel com camada de Platina.

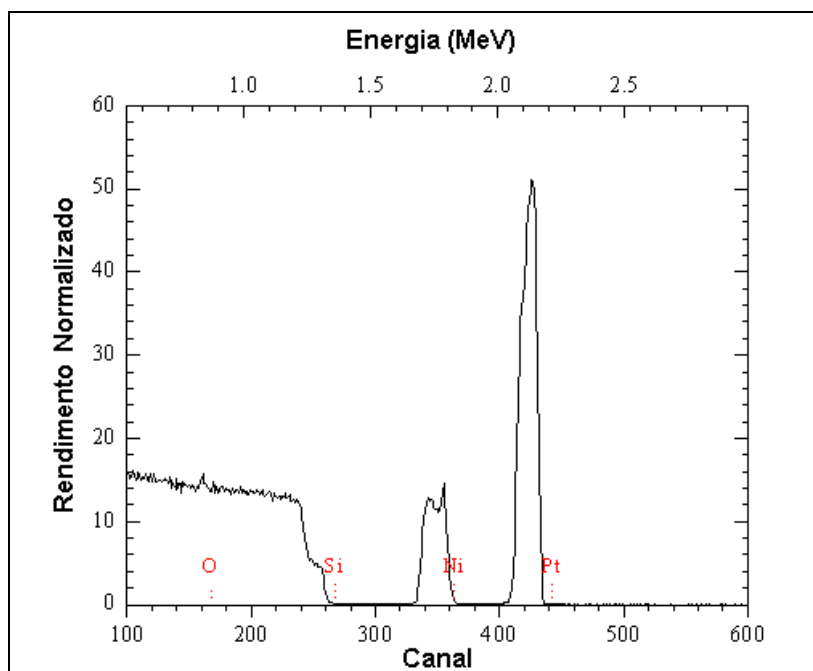


Figura-5.29 - Perfil de RBS da amostra C1-33 formada a temperatura de 550°C, mostrando a composição do filme de siliceto de Níquel com camada de Platina.

Os espectros RBS dessas amostras mostram na sua composição a presença de Si, Ni e Pt, o que faz supor a formação efetiva dos silicetos de Níquel e Platina, Ni(Pt)Si. As quantidades de Níquel e Platina contidas nos filmes determinada a partir desses espectros, utilizando o software (RUMP através da densidade elementar dos metais), estão apresentados na Tab. 5.7.

Tabela 5.7-Quantidade de material absorvido na reação com o Silício para formar o siliceto.

Número da amostra	Temperatura de formação do siliceto (°C)	Quantidade de Níquel (nanômetros) ^{**}	Quantidade de Platina (nanômetros) ^{**}
C1-13	450	28	15
C1-21	500	31 ^{***}	15
C1-33	550	30	15

Constata-se dessa tabela que foram absorvidas 30 nm de Ni e 15 nm de Pt nas amostras analisadas, ao passo que foram depositadas camadas de Ni de 30 nm e de Pt de 15

^{**} Valores aproximados, depende do olho do investigador.

^{***} Conforme ^{**}, a medida não é muito precisa, dependendo do olho do investigador no gráfico, sabendo que a quantidade evaporada foi 30 nanômetros não podemos ter 31 na reação, a não ser que foi evaporado uma quantidade maior que a pretendida.

nm de espessura, ou seja, de que todo o material depositado foi utilizado na reação de formação dos silicetos.

Capítulo 6- Conclusões

Das investigações feitas sobre a formação, estabilidade de fase e características dos três silicetos, TiSi_2 , NiSi e Ni(Pt)Si , podemos extrair as seguintes conclusões:

a) Siliceto de Titânio

Os silicetos de Titânio, TiSi_2 , apresentam as seguintes características:

- formado em duas etapas de temperatura, sendo uma até 600°C e a outra até 900°C , podendo ser formado em altas temperaturas;
- a transição completa da fase cristalina da fase C49 de alta resistência para a fase de baixa resistência C54 se verifica à temperatura entre 600°C e 700°C ;
- a altas temperaturas de reação mostram tendências a formação de aglomerados;
- apresentam superfícies bastante planas e uniformes de baixa rugosidade rms variando de 5 a 10 nm;
- as resistências de folha dos silicetos fabricados variaram de $R_s \cong 3,9 \, \Omega/\square$ até $8,38 \, \Omega/\square$;
- a reação de silicetização pode não consumir totalmente o metal depositado. Nas amostras estudadas, dos 40 nm de Ti depositado foram consumidos aproximadamente 30 nm nas reações para a formação do siliceto.

b) Siliceto de Níquel

No siliceto de Níquel as seguintes características foram observadas:

- formado em uma etapa de temperatura com variações de 500 a 820°C , sendo que a menor resistência de folha foi obtida nas amostras feitas em temperaturas menores que 600°C ;
- a transição completa de fase do NiSi de baixa resistência de folha para o siliceto NiSi_2 de alta resistência de folha, se verifica a temperatura de reação entre 600 e 700°C ;
- o siliceto de níquel apresenta forte tendências a formação de aglomerados, caracterizando falta de estabilidade térmica em temperaturas maiores que 500°C ;
- as amostras de silicetos estudadas apresentaram resistências de folha que variaram entre $R_s \cong 5 \, \Omega/\square$ e $20 \, \Omega/\square$;
- todo o metal depositado é consumido na reação de formação e apresenta baixo consumo de Silício.

c) Siliceto de Níquel com camada de Platina

Com a introdução da camada de Pt na interface entre o Ni e Si, o siliceto formado de Ni(Pt)Si apresentaram as seguintes características:

- formação a temperaturas de 450°C até 820°C sem degradação, com boa uniformidade e boa estabilidade térmica;
- como o siliceto de Níquel, pode ser formado em apenas uma etapa de temperatura de silicetização;
- a transição completa de fase do NiSi de baixa resistência para o siliceto NiSi₂ de alta resistência de folha se verifica a temperaturas entre 820°C e 900°C.
- em temperaturas elevadas de formação do siliceto da ordem de 900°C com tempos de exposição maiores que 30s, pode ocorrer uma degradação do filme;
- dentro das condições estudadas, não foi observada nenhuma tendência a formação de aglomerados na superfície;
- a janela de temperatura de estabilidade de fase é consideravelmente aumentada com a introdução da camada de interface entre o Ni e Si na formação do siliceto de aproximadamente 600°C para 820°C, em relação ao NiSi;
- os silicetos de Níquel e Platina apresentam superfícies bem planas e uniformes com rugosidades RMS de 1,5 a 4,0 nm em toda a sua extensão;
- as amostras estudadas de silicetos de Níquel e Platina apresentaram resistências de folha em torno de $R_s \cong 5 \Omega/\square$, não apresentando problemas para suas medidas, com poucas ou nenhuma variação nas medidas feitas numa mesma amostra;
- todos os metais depositados (Ni e Pt) são consumidos na reação de formação do siliceto.

Analisando as características individuais de cada siliceto formado temos que dos três silicetos estudados, TiSi₂, NiSi e Ni(Pt)Si, o siliceto de titânio foi o que apresentou as piores características, como dificuldade na formação do siliceto de qualidade aceitável, alta resistência de folha, variações da sua resistência causada pelos aglomerados, rugosidade altas comparada aos silicetos de Níquel e de Níquel com Platina, alta temperatura de formação do siliceto de fase de baixa resistividade além do alto consumo de silício na formação do siliceto [14,41,56-57]. Em segundo lugar foi o siliceto de Níquel que apresentou características melhores que a do siliceto de Titânio, como o baixo consumo de Silício, quase as mesmas resistências de folha ao TiSi₂ em filmes formados em

temperaturas até 500°C e formação do siliceto em baixas temperaturas de reação, mas apresenta como ponto negativo a formação de aglomerados com a temperatura de recozimento da ordem de 550°C. Finalmente, dos três silicetos formados o siliceto de Níquel com Platina foi o que apresentou as melhores características. Mantém as características do Níquel e também pode ser formado em uma janela de temperatura de formação maior até 820°C, sem problemas de formação de aglomerados na superfície e com superfície pouco rugosas.

Assim, dos resultados destes estudos concluímos que o siliceto de Níquel com Platina apresenta qualidade e potencialidade para aplicação como material de porta e contatos de regiões de fonte e dreno de dispositivos MOS, pois ele engloba as qualidades como baixa resistividade do Titânio, boa estabilidade térmica e baixo consumo de silício na sua formação.

Finalizando, os objetivos propostos para esta dissertação de investigação sobre a formação e a estabilidade térmica dos silicetos de Níquel, Níquel com Platina foram alcançados com sucesso. As comparações do siliceto de Titânio formado com os silicetos de Níquel e Níquel com Platina foram efetuadas. As análises das características de formação, propriedades dos silicetos, estabilidade térmica e degradação dos silicetos, foram efetuadas a partir das varias técnicas empregadas. As diretrizes de deposição dos metais Ti, Ni e Ni/Pt por técnica de evaporação, a formação dos silicetos de Titânio, Níquel e Níquel com Platina por processo de recozimento térmico rápido(RTP) e as caracterizações das amostra produzidas por diversas técnicas foram realizadas.

Como trabalhos futuros para a continuidade das pesquisas iniciadas de silicetos de Níquel e Platina, sugerimos os seguintes assuntos de estudos:

- comportamento da platina no siliceto e na interface siliceto/Si;
- dependência da resistividade com a redução das dimensões das estruturas e linhas;
- formação de silicetos em porta MOS sobre Si-poli;
- formação de silicetos para estruturas CMOS de junções rasas;
- Inversão de camadas em Si-poli;
- Difusão do Ni e Pt, e empurramento de dopantes;
- propriedades elétricas de silicetos em diodos e capacitores.

Referências Bibliográficas:

1. R.H. DENNARD, F. GAENSSLEN, H. HU, V. RIDEOUT, E. BASSOUS, A.LEBLANC, *Design of ion – implanted MOSFET's with very small physical dimensions*, IEEE journal of solid-state circuits, Vol.SC-9, nº 5, p. 256(1974).
2. P. K. CHATTERJEE, W. R. HUNTER, T. C. HOLLOWAY, Y. T. LIN, *The impact of scaling laws on the choice of n-channel or p-channel for MOS VLSI*, IEEE Electron Device Letters, vol. EDL-1, nº10, p.220 (1980).
3. G. BACCARANI, M. R. WORDEMAN, R. H. DENNARD, *Generalized scaling theory and its application to a ¼ micrometer MOSFET design*, IEEE Trans. on Electron Devices, vol.ED-31, nº4, p.452 (1984).
4. C. Y. TING, *Silicide for contacts and interconnects*, IEDM, v. 5.1, p.110-113 (1984).
5. S.WOLF AND R. N. TAUBER, *Silicon processing for the VLSI Era*, Ed. By Lattice Press, vol.2(1990).
6. S. M. SZE, *Physics of semiconductor devices*, 2nd ed. , J. Wiley , New York , p. 304 (1981).
7. SHIBATA, T. et al. *An optimally designed process for submicron MOSFET's* , IEEE Journal Of Solid State Circuits, V.17, n.2, p. 161-165(1982).
8. J. WOOD, *In reliability and degradation*, ed. by M.J. Howes and D. V. Morgan, J. Wiley, p.208 (1981).
9. R. W. KEYES, *The evolution of digital electronics towards VLSI*, IEEE Trans. Electron Devices, vol. E. –26, nº4, p.271(1979)
10. S. ASAI, *Device and material requirement in very large scale integration circuits*, Proc.32nd Ann. Symp. American Va. Soc. , Houston, tx, nov.19-22(1985).
11. D. K. FERRY, *Interconnection length and VLSI*, IEEE Circuits Device Maq. , Vol. 1, nº4, p.39(1985).
12. J. M. MARTINEZ – DUART E J. M. ALBELLA, *Micrometallization technologies*, NATO Advanced Study Intitute on Reduced Thermal Processing for VLSI, Boca Raton, Fl, USA, june (1988)
13. P. A. GARGINI, *Interconnect and contact technologies for VLSI Applications*, Inst. Phys. Conf. Ser. nº 69, presente at ESSDREC/SSSDT 1983, Canterbury 13-16 sept.(1982).
14. J. Y.CHEM, *Device considerations for using Tungsten and other refractory metals in CMOS VLSI*, MRS, p.9 (1987).
15. J. O. BORLAND, *Low temperature silicon epitaxy for novel device structures*, NATO Advanced Study Institute on Reduced Thermal Processing for ULSI, Boca Raton, Fl, USA, June(1988).
16. R. FURLAN E J. W. SWART, *Verificação da redistribuição de arsênio no processo de formação de silicetos de titânio por RTP em vácuo*, Anais do III Congresso da soc. Bras. De microeletrônica, São Paulo, p. 13(1988).
17. M. WITTNER, *Dopant diffusion in self-aligned silicide/ silicon structures*, Proc. of the 172nd Meeting of the ESC, Honolulu, Hawaii(1987).
18. Y. TAUR, B. DAVARU, D. MOY, J. Y. C. SUN E C. Y. TING, *Study of contact and shallow junction characteristics in submicron CMOS with self-aligned titanium silicide*, IBM J. Res. Develop., nº6, vol. 31, p.627(1987).
19. W. J. FREITAS, J. W. SWART, *The influence of impurities on cobalto silicide formation*, Journal of the Electrochemical Soc., Vol. 138, nº10, p. 3067-3070(1991).

20. R. W. REIS, *Construção e caracterização de diodos N+P com contatos Al/Ni/TiSi₂*, Tese de Mestrado da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Cap.2(2001).
21. J. D. PLUMMER, M. D. DEAL AND P. B. GRIFFIM, *Silicon VLSI technology, fundamentals, practice and modeling*, Prentice Hall(2000).
22. S. P. MURARKA, *Silicide for VLSI applications*, Academic Press(1983).
23. R. FURLAN E J. W. SWART, *Titanium silicide formation and arsenic dopant behavior under rapid thermal treatments in vacuum*, *Proceedings of the Symp. On Multilevel metallization, interconnections and contact technologies*, 174th ESC meeting, chigado, USA(1988).
24. S.G. SOUZA, *Estudos da influência dos parâmetros de recozimento térmico rápido na morfologia dos filmes de TiSi₂ formados e sua correlação com tensão mecânica*, Tese de Mestrado da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, p.100(1997).
25. C. M. OSBURN, H. BERGER, R. P. DONOVAN AND G. W. JONES, *The effects of Contamination on semiconductors manufacturing*, J. Environ. Sci. 31(2), 45(1988).
26. R. B. FAIR, *Rapid thermal processing science and technology*, Academic Press, cap.7,p.258(1993).
27. J. B. LASKY, *Comparison of transformation to low-resistivity phase and agglomeration of TiSi₂ and CoSi₂*, IEEE trans. Electron Devices, vol. 38, p. 262(1991)
28. J.-U. BAE, D. K. SOHN, J.-S. PARK, C. H. HAN and J. W. PARK, *Formation of CoSi₂ on various polycrystalline silicon structures and its effects on thermal stability*, J. of Electroche. Society, vol. 147-4, p. 1551-1554(2000).
29. M. QIN, V. M. C. POON, S. C. H. HO, *Investigation of polycrystalline nickel silicide films as a gate material*, Journal of the Electrochemical society, vol.148, p.271-274(2001).
30. T. MORIMOTO, H. .S. MOMOSE, T. LINUMA, I. KUNISHIMA, K. SUGURO, H. OKAMO, I. KATAKABE, H. NAKAJIMA, M. TSUCHIAKI, M. ONO, Y. KATSUMATA, H. IWAI, *A NiSi silicide technology for advanced logic devices*, Tech. Int. Electron Devices Meet., p. 653(1991).
31. R. W. REIS, S. G. SANTOS FILHO, A. A. M. LAGANÁ, I. DOI and J. W. SWART, *Formation of nickel monosilicide onto(100) silicon wafer surfaces*, *Procedin. of the 17th International Symposium Microelectronics, Technology and Devices SBMICRO 2002*, The Electrochemical Society, vol.2002-8, p.101-108(2002)
32. P. S. LEE, K. L. PEY, D. MANGELINCK, J. DING, A. T. S. WEE, L. CHAN, *Improved NiSi silicide process using presilicide N⁺₂ implant for MOSFETs*, IEEE Electron Device Letters, nº12, Vol. 21, p.566-568(2000).
33. S.R. DAS, D.-X.XU, M. NOURMIA, L.LEBRUN and A. NAEM, *Thermal Stability of Nickel Silicide Films*, in Mater. Soc. Symp. Proc., Vol. 427, p.54 (1996).
34. D.-X. XU, S.R.DAS, C.J.PETERS and L.E.ERICKSON, *Materials aspects of Nickel silicide for ULSI applications*, Thin Solid Films, Vol. 326, p. 143 (1998).
35. F.M D'HEURLE, *Nucleation of a new phase from the interaction of two adjacent phases: some silicides*, J. Mater. Res., vol. 3, p. 167 (1988).
36. P. S. LEE, K. L. PEY, D. MANGELINCK, J. DING, D. Z. CHI, J. Y. DAÍ, L. CHAN, *Phase and layer stability of Ni and Ni(Pt) silicides on Narrow Poly-Si lines*, Journal Of the Electrochemical society, Vol. 149, p.331-335(2002).
37. P. S. LEE, K. L. PEY, D. MANGELINCK, J. DING, D. Z. CHI, L. CHAN, *New silicidation technology with Ni(Pt) alloy for MOSFETs*, IEEE Electron Device Letters, Vol. 22, Nº 12(2001).
38. R. E. SANTOS, I. DOI, J. A. DINIZ, J. W. SWART AND S. G. SANTOS FILHO, *Formation and characterization of the Ni(Pt)Si and NiSi for MOS devices apllications*,

- Procedin. of the 17th International Symposium Microelectronics, Technology and Devices SBMICRO 2002, The Electrochemical Society, vol.2002-8, p.109-116 (2002).
39. V.BARANAUKAS, J. W. SWART, A. W. MÓL, C. I. Z.MAMMANA, L. MEI, L. S. ZASNICOFF, N. MARRANGHELLO, P. VERDONCK, *Processos de Microeletrônica*, Editora da Unicamp, cap.5 (1990).
 40. S. LI, Y. K. LEE, L. ZHANG, W. GAO, K. S. LEE, *Effective enhancement of C54 TiSi₂ phase formation with multi-thermal-shock processing at 600°C*, *Applied Physics Letters*, nº 8, vol.79(2001).
 41. M. A. NICOLET, M. BARTUR, *Difusion barriers in layered contact structures*, *Journal Vac. Sc. Technology*, V19, n.3, p. 786-793(1981).
 42. J. F. DIGREGORIO, R. N. WALL, *Small área versus narrow line width effects ont eh C49 to C54 transformation of TiSi₂*, *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 47 nº2(2000).
 43. R. FURLAN, *Estudos da formação e das características de contatos Al/Tiw/TiSi₂ sobre juncões rasas com aplicação da técnica de AES*, Tese de doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 261 p. (1990).
 44. J. W. LEE, S.-X. LIN, T.-F. LEI, C. -L. LEE, *Improvement in both thermal stability of Ni- silicide and electrical reliability of gate oxides using a stacked polysilicon gate structure*, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, p. 530-533(2001).
 45. J. A. DINIZ, *Construção de um sistema de processamento térmico rápido (RTP) com lâmpadas de tungstênio halogêno como fonte radiatne de energia*, Tese de mestrado, faculdade de engenharia elétrica e computação da universidade de campinas(1992).
 46. J. W. SWART E OUTROS, *Oficina de microfabricação: Projeto e construção de CI's MOS*, Livro texto CCS e DSIF/ FEEC Unicamp, p. 14-2(1997).
 47. S. G. DE SOUZA, *Estudos da influência dos parâmetros de recozimento térmico rápido na morfologia dos filmes de TiSi₂ formados e a sua correlação com a tensão térmica*, Tese de Mestrado da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Cap.2(1997).
 48. B. D. CULLITY, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison Wesley publishing Company Inc.(1967).
 49. H. P. KLUG, L. E. ALEXANDER, *X-Ray diffraction Procedures for Polycrystalline And Amorphous Materials*, 2nd, Ed. John Wiley, N York (1974).
 50. N. I. MORIMOTO, *Caracterização de filmes finos de silicetos de titânio por técnicas de difração de raio-x*, Tese de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, p.2.4(1987).
 51. C. B. PRATER et al., *Probing nano-scale forces with the Atomic Force Microscope*, *The world leader in scanning probe microscopy*, p.1-16(1995).
 52. JEOL serving. *Advance technology, A guide to Scanning microscopy observation*.vol1.2(1999).
 53. P. R. THORNTON, CHAPMAN, HALL, *Scanning Electron Microscopy applications to materials and devices sciences*(1968).
 54. JORGE A. KITTL, Q. Z. HONG, M. RODDER, T. BREEDIJK, *Novel self-aligned Ti silicide process for scaled CMOS technologies with low sheet resistance at 0.06-µm gate lengths*, *IEEE electron device letters*, nº5, vol. 19, p.151-153(1998).
 55. SHIGAKI ZAIMA AND YUKIO YASUDA, *Low resistivity contact materials for ULSI applications and metal/semiconductor interfaces*, *Electrochemical Society Proceedings*, Vol.2001-2, p. 447-459(2001).
 56. M. C. POON, F. DENG, M. CHAN, W. Y. CHAN, S. S. LAU, *Resistivity and thermal stability of nickel mono-silicide*, *Applied Surface Science*, vol 157, p. 29-34(2000).

57. M. C. POON, F. DENG, M. CHAN, W. Y. CHAN, S. S. LAU, *Stability of NiSi in boron-doped polysilicon lines*, Microelectronics Reliability , vol. 38, p.1499-1502(1998).