

Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

BT/PMT-94/007

**Deposição de Nitreto
de Silício por LPCVD**

**Luís da S. Zambom
Claus M. Hasenack**

São Paulo - 1995

O presente trabalho constitui parte da dissertação de mestrado apresentada por Luís da Silva Zambom, em 24/06/94, sob orientação do Prof. Dr. Claus Martin Hasenack: "Deposição de Nitreto de Silício por LPCVD".

A íntegra da dissertação encontra-se à disposição na Biblioteca do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

Zambom, Luis da Silva

Deposição de nitreto de silício por LPCVD / L.S. Zambom, C.M. Hasenack. -- São Paulo : EPUSP, 1995.

17p. -- (Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, BT/PMT/007)

1. Filmes finos (Semicondutores) 2. Microeletrônica 3. Nitreto de silício - Deposição 4. LPCVD I. Hasenack, Claus Martin II. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais III. Título IV. Série

CDU 621.382
621.3.049.77
669.782
541.122

DEPOSIÇÃO DE NITRETO DE SILÍCIO POR LPCVD

Luís da S. Zambom, Claus M. Hasenack

Laboratório de Sistemas Integráveis do Departamento de Engenharia de Eletricidade da Escola Politécnica da USP - São Paulo - SP

RESUMO

Filmes de nitreto de silício foram depositados por LPCVD (deposição química por vapor à pressão reduzida), pela reação química entre diclorosilana e amônia, em temperaturas de 700 - 800 °C. Independentemente da proporção gasosa, a concentração total de hidrogênio (na forma de ligações Si-H e N-H) foi inferior a $5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. A tensão total em todos os filmes era trativa e, no caso do filme estequiométrico, o valor foi inferior a $2 \cdot 10^{10} \text{ dinas/cm}^2$. Todos os filmes obtidos com espessura superior a 2000 Å apresentavam rachaduras e as respectivas lâminas de silício apresentavam discordâncias, devido à tensão interfacial Si/Si₃N₄. A presença de um filme contínuo de óxido de silício entre a lâmina de silício e o filme de nitreto de silício mostrou ser um elemento de importância para suprimir a geração destes defeitos.

ABSTRACT

Silicon nitride films were deposited on to silicon wafers by Low Pressure Chemical Vapour Deposition (LPCVD) at 700 - 800 °C, using the reaction between dichlorosilane and ammonia. Independently of the dichlorosilane to ammonia gas ratio, the total hydrogen concentration in the form of Si-H and N-H bonds was always found to be lower than $5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. The total stress in the film was always tensile and in the case of a stoichiometric films lower than $2 \cdot 10^{10} \text{ dynes/cm}^2$. All films the thicknesses of which exceeded 2000 Å exhibited cracks and the underlying wafer dislocations, because of a large Si/Si₃N₄ interface stress. The presence of a continuous silicon dioxide interlayer effectively suppressed the generation of these defects.

DEPOSIÇÃO DE NITRETO DE SILÍCIO POR LPCVD

1 - INTRODUÇÃO

Filmes de nitreto de silício são largamente utilizados na indústria de microeletrônica como: a) barreira para oxidação térmica¹, b) máscara de dopagem¹, c) isolamento e d) passivação final de dispositivos, sendo esta uma de suas maiores aplicações em microeletrônica, devido à baixíssima difusividade de íons de sódio e umidade^{2,3}.

Historicamente, filmes de nitreto de silício, foram inicialmente depositados por diversas técnicas, entre elas: a) processo de pirólise, reação entre silana e amônia⁴ na presença de hidrogênio⁵; b) amonólise do tetracloreto de silício^{6,7} e nitretação da silana com amônia⁶; c) CVD entre silana e amônia⁸; d) sputtering rf de alvos de nitreto de silício⁹; e) CVD promovido por plasma rf entre silana e amônia^{10,11}; f) CVD entre tetrafluoreto de silício e amônia¹² e g) LPCVD entre silana e amônia, diclorosilana e amônia¹³.

Dentre estas técnicas, a técnica de deposição LPCVD demonstrou grande utilidade devido aos seguintes aspectos: a) capacidade de processamento de um grande número de lâminas por corrida¹⁴, b) minimizar contaminação por particulados, c) resultar em boa uniformidade de espessura axial e radial¹³ dos filmes depositados, d) permitir boa cobertura de degrau, e) resultar em baixa contaminação dos filmes por impurezas e f) sua relativa baixa temperatura de processo¹³.

Em nosso trabalho utilizamos como reagentes gasosos a diclorosilana e amônia, combinação esta que fornece filmes com espessura mais uniformes, axial e radial, do que quando se utiliza os reagentes silana e amônia¹³.

De uma maneira geral, nos trabalhos de deposição de filmes de nitreto de silício, existia pouca preocupação em avaliar a estequiometria do filme de nitreto de silício, porque na faixa de temperatura normal de deposição (650 a 800 °C) o filme presta-se muito bem como isolante e/ou passivante. Entretanto, a variação na estequiometria deve afetar as propriedades físicas, químicas e elétricas de um composto, no nosso caso, o filme de nitreto de silício. Por isso, uma de nossas preocupações com a deposição de nitreto de silício foi determinar a sua estequiometria, levando-se em consideração a temperatura do processo e a proporção gasosa (amônia/diclorosilana).

2 - PARTE EXPERIMENTAL

Filmes de nitreto de silício foram depositados, por LPCVD, em lâminas de silício de 2", tipo n, de orientação (111) e resistividade de 10 Ω .cm. Todas as lâminas passaram por um processo de limpeza seqüencial como segue: a) 10 minutos em

solução de 4 H₂SO₄ : 1 H₂O₂ (solução altamente exotérmica que não necessita de aquecimento); b) 1 minuto em solução de 20 H₂O : 1 HF; c) 10 minutos em solução 5 H₂O : 1 H₂O₂ : 1 NH₄OH, aquecida a 70 °C e d) 10 minutos em solução de 4 H₂O : 1 H₂O₂ : 1 HCl, aquecida a 80 °C. Antes da imersão das amostras em cada uma destas soluções, as mesmas foram submetidas a uma lavagem de 5 minutos em água deionizada (DI) corrente, de 18 MΩ.cm de resistividade.

As deposições foram realizadas nas temperaturas de 700, 720, 750 e 800 °C, utilizando-se um forno Mini-brute 80 da Thermco. A pressão do reator foi mantida constante em 0,5 Torr. Como já mencionado anteriormente, utilizou-se como gases reagentes amônia e diclorosilana, com proporções gasosas (relação amônia/diclorosilana) 16 e 20.

Análises de FTIR (Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier), utilizando o equipamento FTS 40 da Bio-Rad Laboratories, foram realizadas para detectar e quantificar a concentração de ligações Si-H, N-H e Si-N. Por intermédio da concentração de ligações Si-H e N-H foi possível estimar a concentração de hidrogênio presente no filme de nitreto de silício.

Espessura e índice de refração dos filmes de nitreto de silício foram medidas com um elipsômetro, modelo Auto-EI II NIR-3 da Rudolph, empregando-se o comprimento de onda de 6328 Å, para um índice de refração fixado em 2,0.

Para a análise da estequiometria, definida aqui como sendo a relação Si/N, do filme de nitreto de silício utilizou-se a técnica de RBS (Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford). Como feixe de prova utilizou-se um feixe de íons He⁺ de 1,3 MeV de energia.

Tratamentos térmicos pós-deposição foram realizados em um forno RTP (forno de processamento térmico rápido), da AG Associates, modelo 410T, em temperaturas de 800, 900 e 1000 °C, em ambiente de nitrogênio, por 30s.

A tensão total no filme de nitreto de silício, à temperatura ambiente e com o filme exposto a uma rampa de temperatura, foi obtida utilizando-se o equipamento da Tencor Instruments, modelo FLX-2410.

3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1 - ESTEQUIOMETRIA

Filmes de nitreto de silício foram depositados inicialmente em temperaturas de 700, 750 e 800 °C, proporção gasosa igual a 16 e pressão de 0,5 Torr. A figura 3.1.1 mostra a dependência da estequiometria Si/N do filme em função da temperatura de

deposição. Através desta figura observa-se que a estequiometria depende fortemente e, no intervalo de temperatura testado, linearmente com a temperatura de deposição.

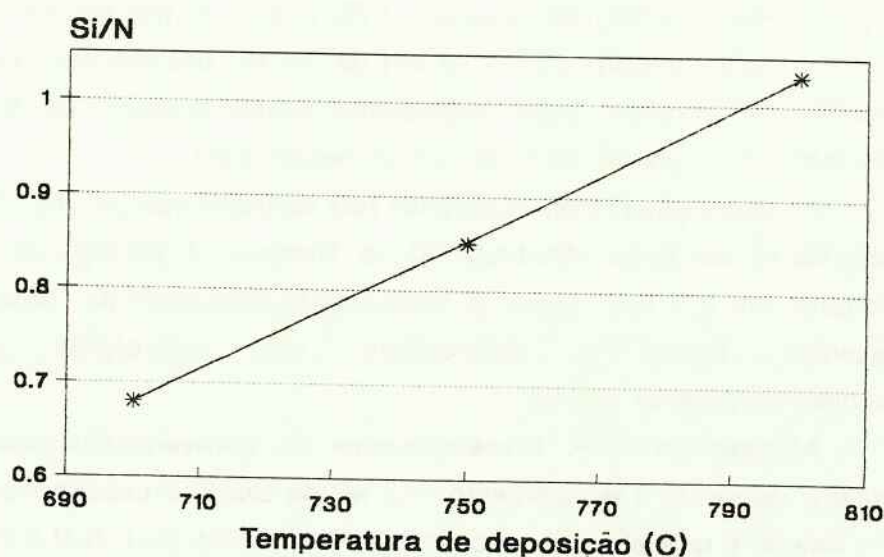


Fig. 3.1.1 - Estequiometria versus temperatura de deposição.
Pressão 0,5 Torr e proporção gasosa 16.

Através da reta de interpolação dos resultados foi possível determinar a temperatura do processo na qual a deposição deveria resultar em um filme de nitreto de silício estequiométrico, $Si/N = 0,75$. Essa temperatura foi 720 °C.

Determinada graficamente a temperatura, realizou-se uma deposição de verificação nas seguintes condições: pressão total 0,5 Torr, temperatura 720 °C e proporção gasosa 16. De fato, o filme de nitreto de silício obtido apresentou estequiometria igual a 0,75. A figura 3.1.2 mostra o espectro RBS do filme de nitreto de silício correspondente.

Neste espectro observa-se a presença de dois degraus correspondente ao nitrogênio e silício do filme, de cujas alturas se pode extrair a estequiometria do filme. Ainda da análise mais detalhada deste espectro, pode-se concluir ser esta estequiometria constante ao longo de toda a profundidade do filme.

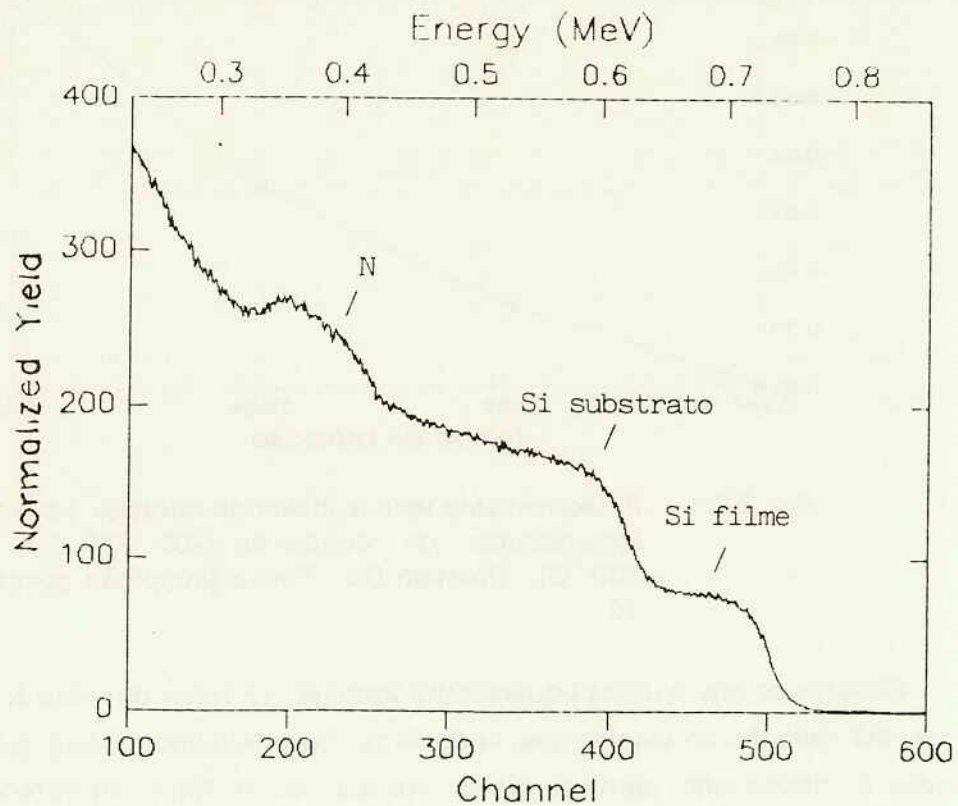


Fig. 3.1.2 - Espectro RBS de um filme de nitreto de silício estequiométrico. Proporção gasosa 16 e pressão 0,5 Torr. Energia do feixe incidente 1,3 MeV. Calibração: $E = 1,256 \cdot \text{canal} + 104 \text{ keV}$. Ângulo de incidência de 70° (em relação à normal) e ângulo de espalhamento de 170° .

3.2 - ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Segundo a literatura, aceita-se como filme estequiométrico aquele cujo índice de refração mede aproximadamente $2,0^{15}$.

No intuito de se verificar a possibilidade de utilizar o índice de refração como sendo um parâmetro confiável para se determinar a estequiometria do filme de nitreto de silício (pois caso fosse, dispensaria o uso da técnica RBS) construímos o gráfico índice de refração versus estequiometria e temperatura de deposição, apresentado na figura 3.2.1.

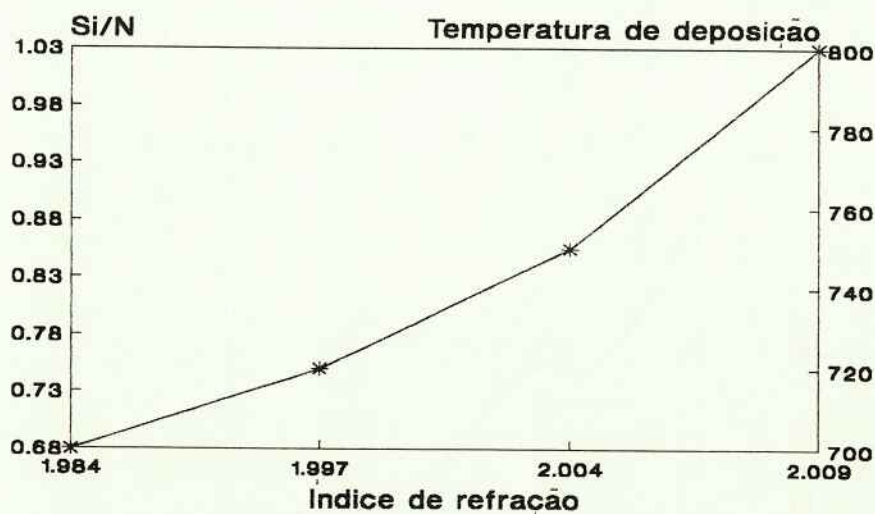


Fig. 3.2.1 - Estequiometria versus índice de refração, para as temperaturas de deposição (700, 720, 750 e 800 °C). Pressão 0,5 Torr e proporção gasosa 16.

Observa-se que a uma pequeníssima variação no índice de refração corresponde uma ampla variação da estequiometria do filme. Esse resultado indica que o índice de refração é inadequado para se poder concluir se o filme depositado é ou não estequiométrico. Assim, naqueles casos em que o conhecimento da estequiometria correta é absolutamente essencial, o uso da técnica RBS para tal é indispensável.

3.3 - ANÁLISE POR INFRAVERMELHO

A figura 3.3.1 mostra um espectro de infravermelho para um filme de nitreto de silício estequiométrico.

O número de onda correspondente à absorção da ligação Si-N é 836 cm^{-1} .

Já a presença de hidrogênio, na forma de ligações Si-H e N-H, é fracamente detetável, pois trata-se de uma impureza no filme. Além disso, para a ligação Si-H a banda de absorção (2160 cm^{-1}) é imperceptível (mas não indetetável), porque a concentração de ligações Si-H é 3 a 4 vezes menor do que a da ligação N-H, devido aos valores de proporção gasosa utilizados durante a deposição do filme.

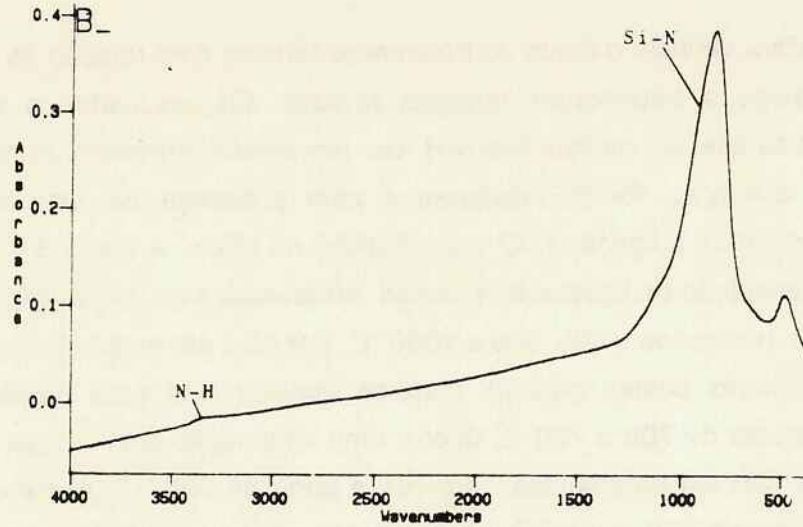


Fig. 3.3.1 - Espectro de um filme de nitreto de silício estequiométrico. Temperatura 720 °C, proporção gasosa 16 e pressão 0,5 Torr.

Para as ligações Si-H (quando detetável) e N-H obtivemos concentrações inferiores a $1 \cdot 10^{21}$ e $4 \cdot 10^{21}$ ligações/cm³, respectivamente.

A figura 3.3.2 mostra um gráfico de concentração de ligações Si-H e N-H em função da temperatura de deposição.

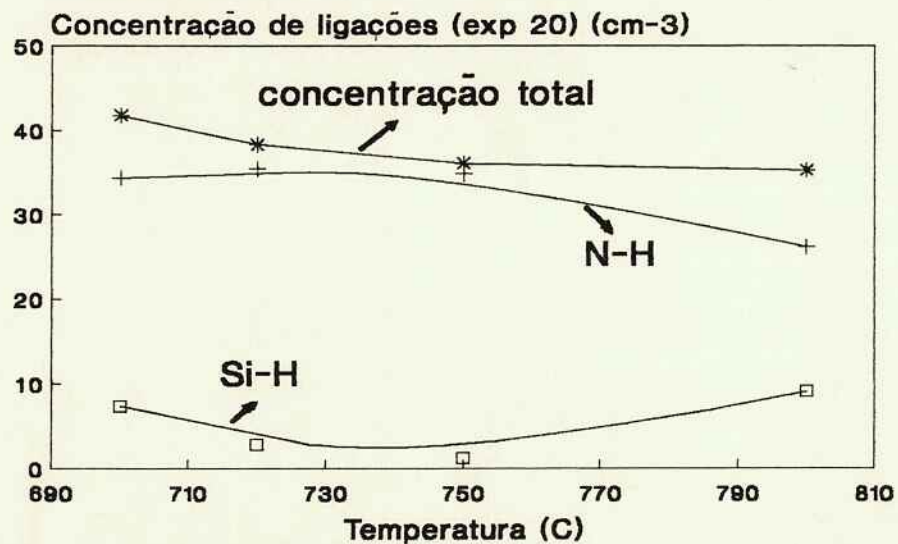


Fig. 3.3.2 - Concentração de ligações Si-H e N-H versus temperatura de deposição. Proporção gasosa 16 e pressão 0,5 Torr.

Por estes resultados observa-se que a concentração total de ligações com o hidrogênio diminui ligeiramente com o aumento da temperatura de deposição, pois o aumento da temperatura facilita o rompimento das ligações com hidrogênio, permitindo a formação de ligações Si-N e Si-Si.

Para verificar o efeito do tratamento térmico com relação às ligações Si-H e N-H, procedeu-se a tratamentos térmicos rápidos. Os resultados a serem apresentados referem-se apenas às ligações N-H. Os resultados referentes às ligações Si-H, apenas nestas amostras, foram mascarados pela presença de uma banda de absorção correspondente à ligação C-O, do substrato de silício. A figura 3.3.3 mostra os gráficos da concentração de ligação N-H versus temperatura de deposição para os tratamentos térmicos realizados a 800, 900 e 1000 °C, por 30 s em ambiente de N₂.

Através destes gráficos pode-se concluir que para processos realizados em temperaturas de 700 e 720 °C ocorre uma diminuição significativa da concentração de ligações N-H em tratamentos térmicos a partir de 900 °C. Já para as temperaturas de deposições de 750 e 800 °C, praticamente apenas a 1000 °C ocorre uma diminuição significativa da concentração destas ligações. Prevê-se com isto que tratamentos térmicos realizados em temperaturas próximas às temperaturas de deposições não devem afetar significativamente a estrutura dos filmes de nitreto de silício.

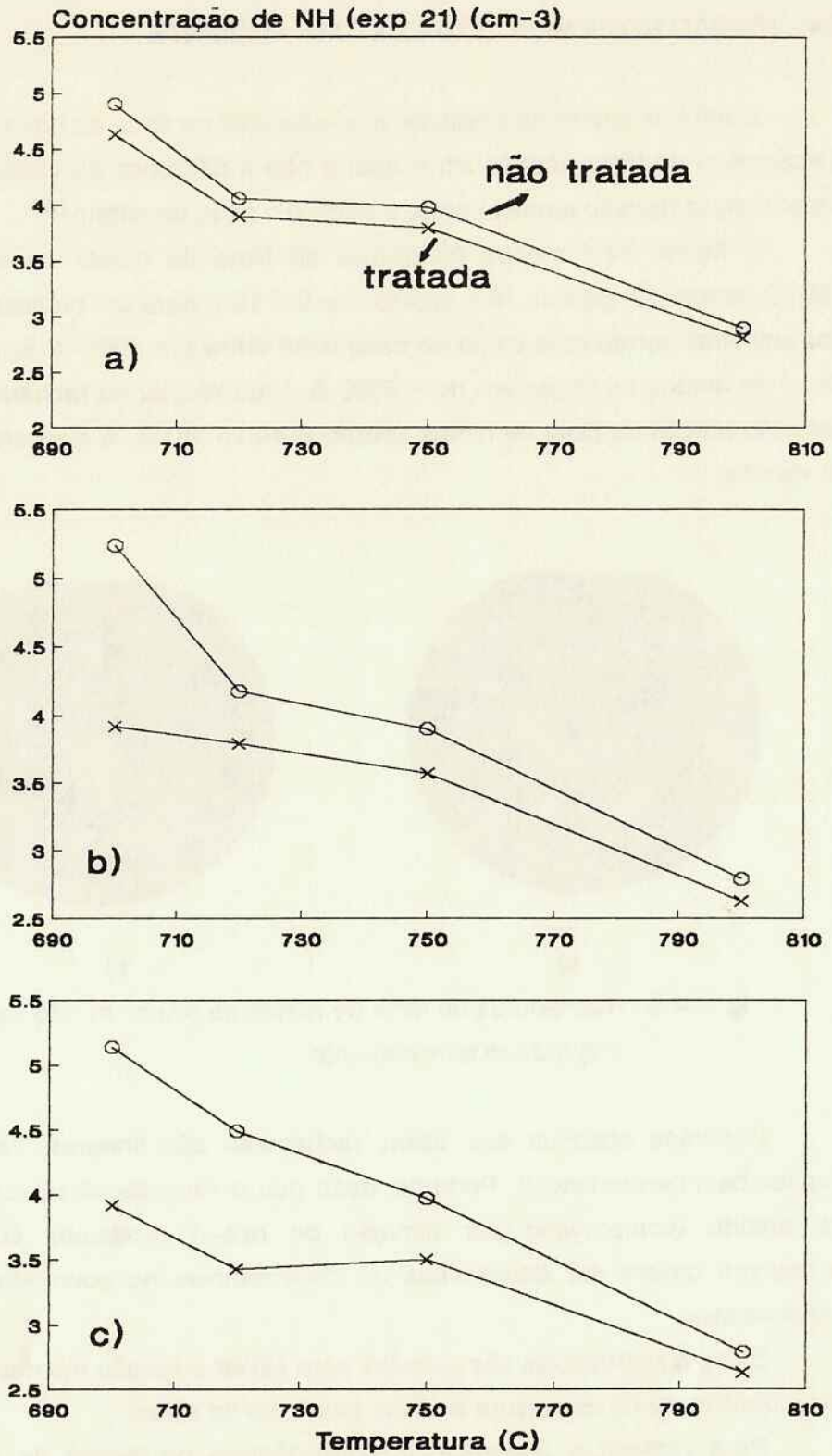


Fig. 3.3.3 - Concentração de ligação N-H versus temperatura de deposição para tratamento térmico, a) 800, b) 900 e c) 1000 °C.

3.4 - TENSÃO NO FILME À TEMPERATURA AMBIENTE

Conforme citado na literatura, a tensão total no filme de nitreto de silício é devido à espessura do filme (tensão intrínseca) e não à diferença de coeficiente de expansão linear térmica (tensão térmica) entre o silício e o filme de nitreto¹⁶.

A figura 3.4.1 mostra fotografias do filme de nitreto de silício depositado a 800 °C, proporção gasosa 16 e pressão de 0,5 Torr, para um processo de 2 horas. Uma das amostras sofreu uma etapa de tratamento térmico a 1000 °C por 30 s. A espessura inicial de ambos os filmes era de ~ 3900 Å. Para revelar as rachaduras procedeu-se à corrosão parcial do filme de nitreto utilizando-se HF 40 %, à temperatura ambiente, por 15 minutos.

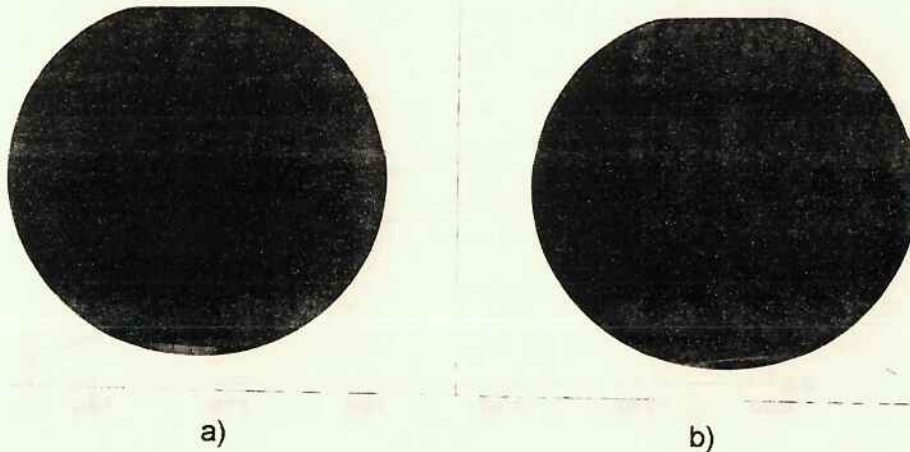


Fig. 3.4.1 - Rachaduras no filme de nitreto de silício: a) não tratado e b) tratado termicamente.

Podemos observar que essas rachaduras são lineares, possuindo arranjo e ângulos bem determinados. Portanto, dado que o filme de nitreto de silício depositado era amorfo (comprovado por difração de raio-x), podemos concluir que essas rachaduras devam ser decorrentes de discordâncias no substrato de silício, que é monocristalino.

Estas discordâncias são geradas para aliviar a tensão interfacial silício/nitreto de silício decorrente da espessura de filme de nitreto de silício.

Para verificar a presença de discordâncias na lâmina de silício, inicialmente retiramos o filme de nitreto de silício completamente utilizando HF 40 % e, em seguida, utilizando o decapante Secco¹⁷, procedemos à corrosão da lâmina de silício. Igualmente ao filme de nitreto com rachaduras, a taxa de corrosão nos defeitos é maior do que no restante da lâmina, porque temos ligações de silício rompidas. A figura 3.4.2 mostra uma fotografia com discordâncias na lâmina de silício.

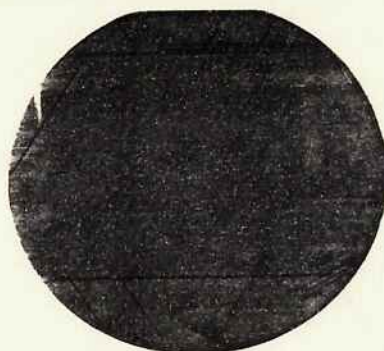


Fig. 3.4.2 - Discordâncias na lâmina de silício.

Analisando outros filmes de nitreto de silício conclui-se que a presença ou não dessas rachaduras é função da espessura do filme somente, já que foram observadas sempre que os filmes de nitreto apresentavam espessura superior a 2000 Å, independentemente da temperatura de deposição e de tratamento térmico.

Uma maneira de se minimizar a tensão interfacial silício/nitreto de silício é através da inserção de um filme de óxido de silício (oxidado ou depositado) entre a lâmina de silício e o filme de nitreto de silício. Desta maneira, filmes de nitreto de silício com espessuras da ordem de 4000 Å puderam ser depositados sem que a lâmina de silício não apresentasse defeitos.

3.4.1 - MEDIDA DE TENSÃO TOTAL, TÉRMICA E INTRÍNSECA

A tensão total extraída com o uso do medidor de tensão FLX-2410 é calculada conforme a equação abaixo^{8,18}:

$$\sigma_t = \frac{E_s \cdot h_s^2}{(1 - \nu_s) \cdot 6 \cdot R \cdot t} \quad (3.4.1)$$

onde $E_s/1-\nu_s$ é o módulo de elasticidade biaxial do substrato, h_s é a espessura do substrato, t é a espessura do filme, R é o raio efetivo de curvatura e σ_t é a tensão total média do filme.

A tensão total no filme de nitreto de silício, medida na temperatura ambiente, foi obtida para amostras dos processos de 720 (filme estequiométrico), 750 e 800 °C,

pressão 0,5 Torr, proporção gasosa 16 e tempo de deposição de 2 horas. A figura 3.4.3 mostra os resultados obtidos:

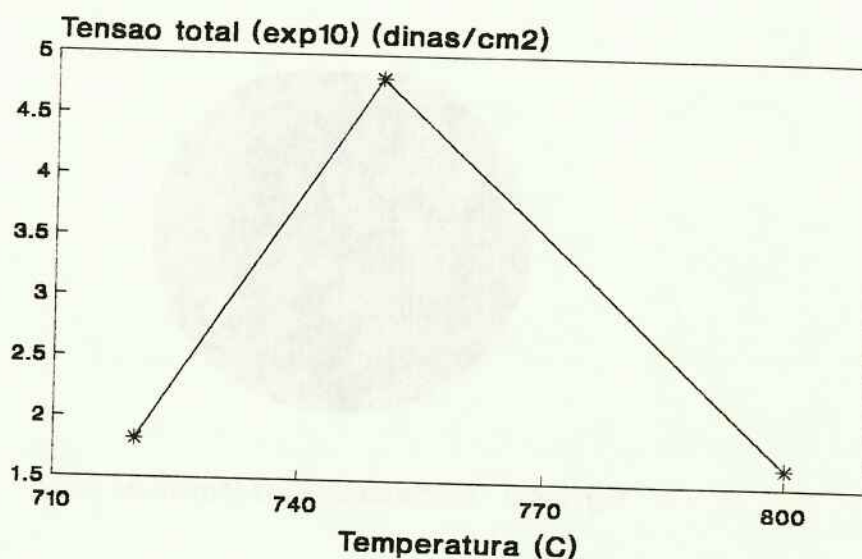


Fig. 3.4.3 - Tensão total versus temperatura de deposição. Pressão 0,5 Torr e proporção gasosa 16.

Para os valores de tensão utilizamos a seguinte convenção: sinal positivo ou ausência de sinal, tensão trativa; sinal negativo, tensão compressiva.

A tensão térmica, σ_{th} , depende da diferença dos coeficientes de expansão térmica linear do filme e do substrato:

$$\sigma_{th} = (\alpha_f - \alpha_s) \cdot \Delta T \cdot \frac{E_f}{1 - \nu_f} \quad (3.4.2)$$

onde α_f e α_s são, no nosso caso, os coeficientes de expansão linear térmica do filme de nitreto de silício e da lâmina de silício, respectivamente; E_f é o módulo de Young ou de elasticidade do filme; ν_f é o coeficiente de Poisson do filme e ΔT variação de temperatura.

Para calcular a tensão intrínseca utilizamos a equação de tensão total (σ_t), que é a soma das duas componentes principais, tensão térmica (σ_{th}) e intrínseca (σ_i):

$$\sigma_i = \sigma_t - \sigma_{th} \quad (3.4.3)$$

A tabela 3.4.1 relaciona a tensão térmica e intrínseca calculadas; e espessura para a respectiva temperatura de deposição.

Tabela 3.4.1 - Valores de tensão total medida, tensão térmica e intrínseca calculadas e espessura, à temperatura de 23 °C, para processos de 2 horas de duração.

Temperatura (°C)	Tensão total 10 ¹⁰ (dinas/cm ²)	Tensão térmica 10 ¹⁰ (dinas/cm ²)	Tensão intrínseca 10 ¹⁰ (dinas/cm ²)	Espessura (Å)
720	1,821	0,0314	1,78	1160
750	4,813	0,0327	4,78	2415
800	1,657	0,0350	1,62	3982

Com o aumento da temperatura de deposição partindo-se de 720 °C o valor da tensão térmica aumenta fracamente (mas permanecendo sempre duas ordens de grandeza inferior à intrínseca), tabela 3.4.1. Mas a figura 3.4.3 mostra-nos um aumento da tensão total até 750 °C, diminuindo novamente com a temperatura a partir deste valor.

Conclui-se pelos resultados resumidos na tabela 3.4.1 que a maior contribuição para a tensão interfacial do silício/nitreto de silício é a tensão intrínseca do filme de nitreto de silício, cujo valor é função da espessura do filme.

Apesar disso, o aumento na espessura do filme, a partir de 750 °C, alivia a tensão intrínseca no filme de nitreto de silício. Mas esse alívio ocorre às custas da formação de discordâncias na lâmina de silício (conforme comprovado por microscopia ótica após revelação dos defeitos), pois a energia relacionada à tensão alcança valores suficientes para provocar o deslocamento de planos cristalinos da lâmina de silício.

Cabe mencionar ainda que o valor da tensão total para o filme de nitreto de silício estequiométrico, $1,82 \cdot 10^{10}$ dinas/cm², é compatível com os valores da literatura.

3.5 - TENSÃO TOTAL NO FILME EXPOSTO A UMA RAMPA DE TEMPERATURA

Para a determinação da tensão total com o filme de nitreto de silício exposto a uma rampa de temperatura, utilizamos o forno de aquecimento do medidor de tensão (FLX-2410). A medida da tensão total, em si, é a mesma que a realizada à temperatura ambiente, com exceção de que cada medida é previamente programada a ser realizada em intervalos pré-estabelecidos, tanto durante o aquecimento da amostra quanto durante o seu resfriamento.

Nesse estudo utilizamos amostras depositadas a 720 e 800 °C, pressão 0,5 Torr com espessuras de 1070 e 3980 Å, respectivamente.

A figura 3.5.1 mostra o gráfico de tensão total versus temperatura (rampa de aquecimento de 18,6 °C/min, rampa de resfriamento de - 10 °C/min) para a amostra de 720 °C.

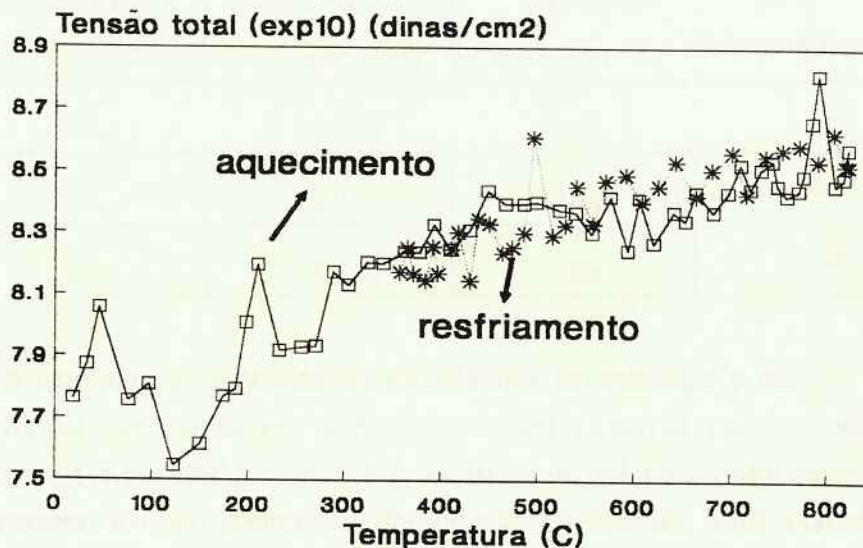


Fig. 3.5.1 - Tensão total versus temperatura. Temperatura de deposição 720 °C, proporção gasosa 20, pressão 0,5 Torr e espessura 1070 Å.

Observa-se pelo gráfico que a tensão total aumenta com a temperatura, mas que volta a diminuir com o resfriamento. Sendo a tensão térmica tipicamente duas ordens de grandeza inferior à intrínseca (conforme tabela 3.4.1), este comportamento reflete essencialmente a variação da tensão intrínseca do filme de nitreto de silício. Como tal, deve estar relacionado com a estrutura do filme. Até o presente momento, não identificamos a(s) possível(is) causa(s) para este comportamento sendo necessárias experiências adicionais para elucidar este ponto.

4 - CONCLUSÃO

A obtenção do filme de nitreto de silício estequiométrico, cuja fórmula molecular é Si_3N_4 , é criticamente dependente da temperatura de deposição, pressão total do processo e proporção gasosa. Por isso, sugerimos que a fórmula molecular do filme de nitreto de silício seja escrita como Si_xN_y .

No nosso caso, o filme de nitreto de silício estequiométrico foi obtido nas seguintes condições: temperatura de deposição de 720 °C, pressão total 0,5 Torr e proporção gasosa 16.

Mostra-se que o índice de refração não é um parâmetro confiável para a determinação da estequiometria do filme para a faixa de temperatura de deposição e proporção gasosa utilizadas.

A concentração total de hidrogênio, na forma de ligações Si-H e N-H, é considerada baixa, $< 5.10^{21}$ ligações/cm⁻³, e, portanto, não afeta a estequiometria do filme.

Visando diminuir a concentração de hidrogênio para os tempos testados, tratamentos térmicos realizados próximo à temperatura de deposição mostraram-se pouco eficiente (para os tempos testados), sendo necessário temperaturas de pelo menos 200 °C acima da temperatura de deposição para que ocorra significativa liberação de hidrogênio, com conseqüente formação de novas ligações Si-N.

Filmes de nitreto de silício com espessuras superiores a 2000 Å possuem tensão intrínseca elevada, provocando tensão interfacial silício/nitreto de silício. Essa tensão interfacial gera defeitos (discordâncias) na lâmina de silício e rachaduras no filme de nitreto de silício (em decorrência da formação das discordâncias). A inserção de óxido de silício (depositado ou oxidado) entre a lâmina e o filme de nitreto minimiza essa tensão interfacial.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - BELYI, V. I. et al. **Silicon nitride in electronics**. Amsterdam, Elsevier Science, 1988. (Materials Science Monographs, 34).
- 2 - SZE, S. M. **VLSI technology**. Auckland. McGraw-Hill International, 1986. p. 119-21: Dielectric and polysilicon film deposition.
- 3 - HU, S. M. Properties of amorphous Silicon Nitride films. **Journal of the Electrochemical Society**, v.113, n.7, p.693-8, July 1966.
- 4 - TOKUYAMA, T.; FUJII, Y.; SUGITA, Y.; KISHINO, S. Thermal expansion coefficient of a pyrolytically deposited silicon nitride film. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.6, n.6, p.1252-53, June 1967.
- 5 - DOO, V. Y.; NICHOLS, D. R.; SILVEY, G. A. Preparation and properties of pyrolytic silicon nitride. **Journal of the Electrochemical Society**, v.113, n.12, p.1279-81, Dec. 1966.
- 6 - CHU, T. L.; LEE, C. H.; GRUBER, G. A. Preparation and properties of amorphous silicon nitride films. **Journal of the Electrochemical Society**, v.114, n.7, p.717-22, July 1967.
- 7 - GRIECO, M. J.; WORTHING, F. L.; SCHWARTZ, B. Silicon nitride thin films from SiCl_4 plus NH_3 : preparation and properties. **Journal of the Electrochemical Society**, v.115, n.5, p.525-31, May 1968.
- 8 - TAMURA, M.; SUNAMI, H. Generation of dislocations induced by chemical vapor deposited Si_3N_4 films on silicon. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.11, n.8, p.1097-105, Aug. 1972.
- 9 - BURKHARDT, P. J.; MARVEL, R. F. Thermal expansion of sputtered silicon nitride film. **Journal of the Electrochemical Society**, v.116, n.6, p.864-6, June 1969.
- 10 - STERLING, H. F.; SWANN, R. C. G. Chemical vapour deposition promoted by r.f. discharge. **Solid State Electronics**, v.8, p.653, 1968.
- 11 - SWANN, R. C. G.; MEHTA, R. R.; CAUGE, T. P. The preparation and properties of thin film silicon-nitrogen compounds produced by a radio frequency glow discharge reaction. **Journal of the Electrochemical Society**, v.114, n.7, p.713-7, July 1967.
- 12 - LIN, S. S. Mass spectrometric detection of intermediates in chemical vapor deposition of Si_3N_4 . **Journal of the Electrochemical Society**, v.124, n.12, p.1945-7, Dec. 1977.

- 13 - ROSLER, R. S. Low pressure CVD production processes for poly, nitride, and oxide. *Solid State Technology*, v.20, n.4, p.63-70, Apr. 1977.
- 14 - WOLF, S; TAUBER, R N. *Silicon processing for the VLS era*. Sunset Beach, Lattice Press, 1986. v.1, p.162-97: Chemical vapor deposition of amorphous and polycrystalline films.
- 15 - IRENE, E. A. Residual stress in silicon nitride films. *Journal of Electronic Materials*, v.5, n.3, p.287-98, Mar. 1976.
- 16 - ISOMAE, S.; TAMAKI, Y.; YAJIMA, A.; NANBA, M; MAKI, M. Dislocation generation at Si₃N₄ film edges on silicon substrates and viscoelastic behavior of SiO₂ films. *Journal of the Electrochemical Society*, v.126, n.6, p.1014-9, June 1979.
- 17 - D'ARAGONA, F. S. Dislocation etch for (100) planes in silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, v.119, n.7, p.948-51, July 1972.
- 18 - HASHIMOTO, A.; KAMIJOH, T.; TAKANO, H.; SAKUTA, M. Stress-induced spectral changes in Raman spectra of n-GaAs encapsulated with Si₃N₄ films. *Journal of the Electrochemical*, v.134, n.1, p.153-6, Jan. 1987.

BOLETINS TÉCNICOS - TEXTOS PUBLICADOS

BT/PMT-93/01 - Estudo Comparativo entre a Recristalização do Níbio Puro e da Liga Nb - 1% Zr - FULVIO SICILIANO JR., ANGELO FERNANDO PADILHA

BT/PMT-93/02 - Ensaio de Corrosão Atmosférica - STEPHAN WOLYNEC

BT/PMT-93/03 - Métodos Eletroquímicos de Avaliação da Susceptibilidade de um Material à Corrosão por Pite - DÉBORA PULINO, NEUSA ALONSO

BT/PMT-93/04 - Relações Estrutura/Propriedades Mecânicas de Materiais Metálicos: Tenacidade e Resistência à Fadiga - PAULO SERGIO CARVALHO PEREIRA DA SILVA

BT/PMT-94/05 - Order in a Iron-Chromium-Carbon Austenite - CLAUDIO GERALDO SCHÖN, HÉLIO GOLDENSTEIN

BT/PMT-94/06 - Diagrama de Fases Pr-Fe-B - AUGUSTO CAMARA NEIVA, ANDRÉ PAULO TSCHIPTSCHIN

