

00382



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**DIOXIDO DE SILICIO DEPOSITADO POR PLASMA A  
PARTIR DE UNA NUEVA MEZCLA DE GASES**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS  
(FISICA)**

**P R E S E N T A :  
JUAN CARLOS ALONSO HUITRON**

**TESIS CON  
FALSA FE ORGEN**

**MÉXICO, D. F.**

**ENERO, 1981**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Índice

	pág.
Introducción.....	1
a) Aplicaciones.....	1
b) Antecedentes.....	2
c) Objetivos y logros del presente trabajo.....	11
d) Estructura del trabajo.....	12
Capítulo 1. Consideraciones teóricas.....	15
1.1. Depósito de películas por la técnica de PECVD.....	15
a) Descripción de la técnica PECVD.....	18
b) Naturaleza del plasma.....	25
c) Formación de las películas.....	32
d) Emisión óptica del plasma.....	41
1.2. Identificación del SiO <sub>2</sub> .....	45
a) Estructura y propiedades generales del SiO <sub>2</sub> .....	45
b) Espectroscopia de transmisión de infrarrojo.....	53
c) Elipsometría.....	66
d) Ataque químico.....	77
1.3. Caracterización eléctrica del SiO <sub>2</sub> a través de estructuras MOS.....	82
a) Estructura MOS ideal: Características C Vs V.....	84
b) Detección de cargas presentes en estructuras MOS reales a partir de medidas de C Vs V....	100
c) Propiedades dieléctricas y mecanismos de conducción en aislantes.....	117
Capítulo 2. Desarrollo experimental.....	124
2.1. Sistema utilizado para el depósito por PECVD de las películas de SiO <sub>2</sub> .....	124
a) Descripción general del sistema.....	124
b) Detalles y adaptación del sistema para el depósito de SiO <sub>2</sub> .....	132
2.2. Operación del sistema de depósito.....	136

2.3. Preparación de sustratos v estructuras MOS....	139
a) Características v limpieza de los sustratos .....	139
b) Preparación de las estructuras MOS.....	140
2.4. Equipo utilizado para el análisis v evaluación estructural de las películas.....	142
a) Elipsometría.....	142
b) Espectroscopía en infrarrojo.....	143
c) Ataque químico.....	144
2.5. Sistema desarrollado para la caracterización eléctrica del SiO <sub>2</sub> .....	145
Capítulo 3. Resultados experimentales.....	149
3.1. SiO <sub>2</sub> depositado a partir de SiF <sub>4</sub> v N <sub>2</sub> O. v efectos del H <sub>2</sub> sobre sus características.....	150
3.2. SiO <sub>2</sub> depositado a partir de SiF <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> .....	157
a) Resultados de índice de refracción v tasa de depósito.....	157
b) Resultados del ataque químico.....	159
c) Resultados de transmisión de infrarrojo....	160
3.3. Resultados de las mediciones eléctricas.....	165
3.4. Resultados de emisión óptica del plasma.....	174
Capítulo 4. Discusión .....	177
a) Formación de las películas de SiO <sub>2</sub> .....	177
b) Propiedades de las películas en función de los parámetros de depósito.....	181
c) Calidad de los óxidos.....	185
d) Emisión óptica del plasma.....	190
Conclusiones.....	192
Proyecciones a futuro.....	193
Apéndice A .....	194
Apéndice B .....	197
Apéndice C .....	198
Apéndice D .....	200
Apéndice E .....	210
Referencias.....	216

## INTRODUCCION.

### a) Aplicaciones.

El dióxido de silicio amorfo ( $\text{SiO}_2$ ), también nombrado dióxido de silicio vítreo o sílica fundida es un material que ha probado ser excelente para muchas aplicaciones tanto ópticas como electrónicas. Por sus excelentes propiedades de transmisión óptica sobre un extenso rango espectral, baja dispersión, bajo coeficiente de expansión térmica y alta resistencia mecánica, el  $\text{SiO}_2$  se utiliza dentro de la industria óptica en la fabricación de lentes de alta calidad para aplicaciones en sistemas ópticos que trabajan en una amplia región del espectro electromagnético. Se usa también en fibras ópticas para aplicaciones en comunicaciones y como recubrimiento antirreflejante en celdas solares. En la tecnología de circuitos integrados, debido a sus propiedades aislantes, como alta resistividad eléctrica y resistencia a la ruptura dieléctrica, su buena estabilidad térmica y resistencia al ataque químico, el dióxido de silicio en película delgada es el principal aislante para la fabricación de transistores de efecto campo metal-óxido-semiconductor (MOSFETs) en base al silicio. También se utiliza para aislar eléctricamente niveles múltiples de interconexión de dispositivos en circuitos integrados, como mascarillas para prevenir difusión y para pasivar superficies de dispositivos de silicio.

La relevante importancia que guarda este material es origen de una enorme cantidad de estudios tanto en aspectos básicos como tecnológicos. Recientemente se ha generado un creciente interés en preparar películas de  $\text{SiO}_2$  de alta calidad eléctrica a bajas temperaturas, para su uso en diversas aplicaciones de la industria electrónica.

Como ejemplo de aplicaciones en donde se requieren bajas temperaturas está el de la integración de circuitos a gran escala (circuitos VLSI, del inglés "Very Large Scale Integrated"), que es hoy en día una de las tecnologías más importantes en la industria microelectrónica. En este caso el objetivo es producir circuitos integrados de alto rendimiento y de alta densidad. Esto

implica, reducir al máximo las dimensiones laterales y verticales de los circuitos, lo cual a su vez requiere de formar el mayor número de películas lo más delgado posible en una pequeña área, manteniendo un control cada vez más estricto de sus propiedades<sup>(11)</sup>. Lo anterior solamente se puede lograr, eficazmente, mediante la formación de películas a bajas temperaturas ya que, el uso de procesos convencionales a elevadas temperaturas favorece la interdifusión y la penetración de aleaciones metálicas entre los distintos componentes, dando lugar a una redistribución no deseable de impurezas. También, las altas temperaturas pueden generar defectos estructurales como dislocaciones, fallas de apilamiento, etc.. Todos estos efectos conducen evidentemente a una degradación en el funcionamiento y rendimiento de los circuitos VLSI.

Otro ejemplo en el cual se requiere de procesos a bajas temperaturas para producir películas es el de dispositivos de película delgada basados en silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), como es el caso de transistores de efecto campo fabricados con silicio amorfo, en donde la película aislante se debe depositar a temperaturas menores que aquellas a las cuales ocurre la deshidrogenación de las películas de a-Si:H (300-400°C)<sup>(12,13)</sup>. Como se sabe la deshidrogenación del a-Si:H aumenta la densidad de estados en la brecha de movilidad de este material, degradándose fuertemente sus propiedades eléctricas<sup>(14,15)</sup>.

#### b) Antecedentes.

En la literatura, se encuentran trabajos de revisión sobre técnicas<sup>(16)</sup> para formar películas dieléctricas tales como el dióxido de silicio y sobre sus propiedades<sup>(17)</sup> que datan de hace más de dos décadas. El método más común y más estudiado para producir películas de dióxido de silicio amorfo es el de la oxidación térmica del silicio en una atmósfera de oxígeno húmedo ( $H_2O$ ,  $HCl/O_2$ ) o seco ( $O_2$ ), a elevadas temperaturas (800 y 1250°C)<sup>(18,19,20)</sup>. Con este método se ha logrado crecer las películas de dióxido de silicio de la más alta calidad eléctrica, uniformidad y estabilidad térmica. Por tal motivo, el dióxido de

silicio crecido térmicamente se toma como un patrón para comparar películas de dióxido de silicio depositadas por otras técnicas. Desde luego, la naturaleza misma del proceso de oxidación ha permitido obtener  $\text{SiO}_2$  de calidad suficiente como para ser considerado el mejor aislante en la industria de circuitos integrados en base al silicio. Sin embargo, existen algunos inconvenientes inherentes al uso de esta técnica para formar películas dieléctricas sobre dispositivos semiconductores, entre los cuales podemos mencionar: (a) las elevadas temperaturas que se requieren para la formación de películas, (b) trabaja solo para materiales que forman óxidos inertes, coherentes, en el caso del dióxido de silicio, solo se puede crecer térmicamente sobre silicio, (c) la oxidación del silicio conduce a cambios en el espesor del mismo, (d) la técnica está limitada por razones prácticas a espesores de aproximadamente  $1\mu\text{m}$ <sup>(1)</sup>.

Un método más versátil y también extensamente utilizado para formar películas dieléctricas en la fabricación de dispositivos semiconductores de silicio es el método de depósito de vapores químicos asistido térmicamente, conocido en la literatura como CVD térmico (del inglés Chemical Vapor Deposition), o simplemente CVD. Esta técnica consiste en el depósito de películas sobre un sustrato caliente, mediante la descomposición térmica de gases fuente adecuados. En el caso de películas de dióxido de silicio generalmente, la reacción asistida térmicamente se produce a partir de los gases silano ( $\text{SiH}_4$ ) y oxígeno ( $\text{O}_2$ ) ó  $\text{SiH}_4$  y óxido nítrico ( $\text{N}_2\text{O}$ )<sup>(2,7,8,9)</sup>, aunque también se han usado otros compuestos de silicio, como el tetraethylorthosilicato (TEOS -  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )<sup>(7,10)</sup>, que va contiene oxígeno. Las temperaturas para producir películas por CVD dependen en gran medida de la presión parcial. A bajas presiones la técnica se denota por (LPCVD) y se pueden depositar películas de  $\text{SiO}_2$ , a temperaturas intermedias y altas ( $500^\circ\text{C}$  -  $950^\circ\text{C}$ ), mientras que a presiones normales se pueden hacer depósitos a bajas temperaturas ( $350^\circ\text{C}$  -  $450^\circ\text{C}$ ), en cuyo caso la técnica se conoce como depósito de vapores químicos a bajas temperaturas (LTCVD) o en algunos como CVD a presión atmosférica (APCVD). Generalmente las películas de

dióxido de silicio depositadas por CVD son más porosas o menos densas que las crecidas por oxidación térmica, aumentando este problema a medida que se reduce la temperatura de depósito. No obstante, depositando las películas mediante esta técnica y dándoles tratamientos térmicos posteriores para su densificación, se han logrado obtener óxidos a temperaturas del orden de  $450^{\circ}\text{C}$ . de calidad muy cercana al dióxido de silicio crecido por oxidación térmica.

Las temperaturas involucradas en el depósito de las películas mediante esta técnica CVD son todavía elevadas y su uso queda en desventaja e incluso prohibido en algunas aplicaciones.

Debido a la importancia que tiene la temperatura de depósito de películas en tecnologías de dispositivos semiconductores tales como las mencionadas anteriormente, se ha hecho una gran cantidad de estudios sobre la formación de películas dieléctricas a bajas temperaturas.

Dentro de las técnicas de depósito de películas delgadas a bajas temperaturas una de las más extendidas ha sido la técnica de depósito de vapores químicos asistido por plasma PECVD, que es de hecho una técnica de CVD, en donde una descarga eléctrica proporciona la energía adicional requerida para generar la reacción química deseada. Las reacciones asistidas por plasma para depositar dióxido de silicio han sido efectuadas a partir de mezclas de gases similares a las utilizadas en las técnicas de CVD. Se han producido óxidos por PECVD a partir de  $\text{SiH}_4$  y  $\text{O}_2$  o de  $\text{SiH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$  a temperaturas entre  $100^{\circ}\text{C}$ - $340^{\circ}\text{C}$ .<sup>(10, 17, 18)</sup>, y a partir de  $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{TEOS})$  a  $260^{\circ}\text{C}$ .<sup>(19)</sup> sin embargo, en el mejor de los casos, las propiedades eléctricas de estos óxidos no se comparan a las de los óxidos térmicos. Desde los primeros estudios hechos sobre estas películas se determinó que la causa principal de su baja calidad es que contienen grandes cantidades de hidrógeno incorporado, formando enlaces  $\text{SiH}$  y  $\text{SiOH}$ .<sup>(20)</sup> Debe señalarse que estas impurezas reducen la calidad del óxido debido a que funcionan dentro del material como centros de atrapamiento de carga<sup>(21)</sup>, afectando su conductividad, campo eléctrico de ruptura y tasa de ataque químico, además de que limitan su estabilidad

terica. También, se ha encontrado que las propiedades de estas películas dependen fuertemente de las condiciones de depósito. y que en general a menor temperatura de depósito, los óxidos son más porosos y tienen una mayor proporción de hidrógeno incorporado. Estudios subsiguientes han dedicado un gran esfuerzo con el fin de reducir la incorporación de hidrógeno en las películas de dióxido de silicio depositadas por plasma. Por ejemplo, diversos grupos de investigación han reportado que diluyendo el gas reactante  $\text{SiH}_4$  en helio ( $\text{He}$ ) es posible reducir la incorporación de hidrógeno en las películas depositadas por PECVD. En algunos casos las películas han resultado ser subóxidos ( $\text{SiO}_x$ ,  $x < 2$ )<sup>(20,25)</sup>. En otros casos se han reportado óxidos de alta calidad eléctrica<sup>(22)</sup> pero a temperaturas de sustrato arriba de  $300^\circ\text{C}$ .

Con el interés de reducir la incorporación de hidrógeno en las películas de dióxido de silicio también se ha desarrollado una nueva técnica de depósito de vapores químicos asistido por plasma remoto (RPECVD)<sup>(24)</sup>, que se puede considerar como una modificación de la técnica PECVD. En la técnica RPECVD se excita mediante el plasma solamente uno de los gases reactantes, que después es llevado fuera de la región del plasma para mezclarse y reaccionar con el otro gas (neutral), cerca de un sustrato caliente en donde se lleva a cabo un proceso CVD. Por esta técnica se han depositado películas de dióxido de silicio a partir de  $\text{SiH}_4$  y  $\text{O}_2$  diluido en  $\text{He}$ , excitando mediante el plasma al  $\text{O}_2$  y al  $\text{He}$ , que muestran que efectivamente se reduce la incorporación de hidrógeno. Sin embargo, a temperaturas entre  $100$  y  $350^\circ\text{C}$  resultan óxidos ricos en silicio.<sup>(26)</sup> Más recientemente se han reportado películas de dióxido de silicio de alta calidad y con incorporación de hidrógeno no-detectable mediante absorción infrarrojo (IR), depositadas por RPECVD. Tales películas fueron preparadas a temperaturas entre  $300$  y  $500^\circ\text{C}$ . en un sistema de multicámaras inter conectadas, especialmente diseñado para el crecimiento de películas dieléctricas basadas en silicio.<sup>(24)</sup> En otro trabajo<sup>(27)</sup> se demuestra que en un sistema similar al anterior, bajo estrictos procesos previos de limpieza sometiendo

los sustratos de silicio a un tratamiento *in situ* en un plasma de Hidrógeno momentos antes del depósito. se obtiene  $\text{SiO}_2$  de alta calidad depositando las películas a una temperatura de 300 °C v recociendo las muestras a 400 °C después de su metalización.

Se han preparado también óxidos de silicio por otros métodos. tratando de reducir la temperatura. Por ejemplo. se han obtenido (i) anódicamente a temperatura ambiente mediante la inserción de sustratos de silicio en ácidos concentrados<sup>(20)</sup>. (ii) por depósito en fase líquida (LPD) mediante la inserción de sustratos de silicio en ácido hexafluorosilícico ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) a temperatura ambiente<sup>(21)</sup>. (iii) por la descomposición térmica a 650°C de vapores de compuestos llamados organo-oxi-silanos<sup>(22)</sup>. (iv) por oxidación de silicio en un plasma de microondas con oxígeno a 400°C<sup>(23)</sup>. (v) por reacción pirolítica de  $\text{SiH}_4$  y  $\text{O}_2$  a altas presiones. a temperaturas entre 100 v 300°C<sup>(24)</sup>. Sin embargo. las películas han sido de calidad muy pobre. o la temperatura sigue aun siendo elevada. o bien en los reportes no se presenta un estudio detallado del contenido de hidrógeno en las películas ni de las propiedades eléctricas. Finalmente se debe mencionar que también se han hecho óxidos de silicio a temperaturas relativamente bajas, mediante técnicas comunes para el depósito de películas delgadas tales como: evaporación reactiva v espurreo reactivo, pero en estos casos se ha encontrado nuevamente que los óxidos son porosos, además de que presentan otros defectos eléctricos v mecánicos, producidos por el fuerte bombardeo (inherente al método) iónico o electrónico que sufren tanto el sustrato como la película<sup>(25)</sup>. Así, estos métodos al igual que los mencionados al inicio de este párrafo, han tenido relativamente poco éxito respecto a la preparación de  $\text{SiO}_2$  de alta calidad a bajas temperaturas.

El uso del dióxido de silicio en la tecnología de semiconductores basados en silicio se ha enfrentado a otros problemas importantes. Uno de ellos ha sido el de contaminación iónica. Este problema se puede considerar inherente al dióxido de silicio, es decir, incluye al producido por oxidación térmica. Se debe, a que la estructura del dióxido de silicio es relativamente

abierta y por lo tanto permeable a impurezas iónicas de radio pequeño. Estos iones de radio pequeño se comportan como cargas móviles dentro del óxido y dependiendo de su concentración, causan inestabilidades eléctricas en los dispositivos semiconductores que utilizan este material como aislante<sup>(33)</sup> o incluso provocan la ruptura dieléctrica prematura del óxido<sup>(34)</sup>. En el  $\text{SiO}_2$  los iones móviles más dañinos han sido iones de metales alcalinos como el  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , de los cuales el más importante por su movilidad dentro del  $\text{SiO}_2$ <sup>(35,36,37)</sup> y su abundancia en el medio ambiente es el sodio  $\text{Na}^+$ . Desde luego, este problema fue inicialmente atacado mediante un estricto control de limpieza en cada uno de los pasos en el proceso de fabricación de un circuito, sin embargo dada la gran cantidad de fuentes de contaminación de sodio (el cuerpo humano es una de las mayores), dicho método incrementó los costos. Uno de los métodos más exitosos ha resultado ser la pasivación o neutralización del  $\text{Na}^+$ , mediante la incorporación de cloro en las películas de  $\text{SiO}_2$ . Se ha demostrado<sup>(38-42)</sup> que agregando una pequeña cantidad de  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ , o  $\text{C}_2\text{HCl}_4$  al  $\text{O}_2$  seco durante la oxidación térmica del silicio se mejoran las propiedades y estabilidad eléctrica del  $\text{SiO}_2$ . También, con la misma finalidad de pasivar iones de sodio se ha estudiado la incorporación de otros halógenos. Por ejemplo se han hecho algunos estudios<sup>(43)</sup> acerca del efecto de la incorporación de iones negativos de fluor ( $\text{F}^-$ ) en películas de  $\text{SiO}_2$ , después de ser crecidas por oxidación térmica. En estos se menciona que el incorporar iones de fluor móviles en el  $\text{SiO}_2$  presenta ventajas potenciales en lo que se refiere a pasivación de sodio, sin embargo, parece haber muy pocos trabajos posteriores dedicados a este tema. Respecto al dióxido de silicio depositado a bajas temperaturas existen relativamente pocos trabajos que ataquen este problema mediante la pasivación de sodio. Generalmente los métodos de depósito por plasma de  $\text{SiO}_2$  se han avocado a un estricto control de limpieza que evite la incorporación de este contaminante en los óxidos durante su preparación o manejo.

El otro problema que aunque es más específico, es de gran importancia práctica, se refiere a la calidad de la interfaz

Si-SiO<sub>2</sub>, de una estructura MOS (metal óxido semiconductor). En esta interfaz, como en cualquier superficie que separa dos medios distintos, existen estados llamados de interfaz, que son niveles de energía distribuidos a lo largo de la superficie de unión, y que funcionan como trampas para electrones v huecos<sup>(44)</sup>. Como es sabido<sup>(45)</sup>, estos estados pueden ser cargados electricamente mediante la aplicación de un voltaje, y al igual que otras cargas presentes en el óxido, afectan el funcionamiento v estabilidad de los dispositivos en base a estructuras MOS (metal-óxido-semiconductor) usados en circuitos integrados. El origen v cantidad de los estados de interfaz está íntimamente relacionado con las características de la superficie del silicio en este caso, v de la limpieza de la misma. Partiendo de una superficie perfectamente limpia, ésta tendrá una gran cantidad de estados de superficie, que se pueden considerar provenientes de los enlaces no-saturados sobre la superficie del silicio. En estas condiciones la superficie es químicamente v eléctricamente activa, de manera que si se expone a un ambiente con oxígeno, rápidamente se oxida, saturándose con oxígeno los enlaces sueltos del silicio superficial v reduciéndose a cero, en el caso ideal, la densidad de estados de interfaz. En la realidad, se sabe que efectivamente, al exponer la superficie de silicio al ambiente se forma rápidamente una capa de óxido de aproximadamente 20 Å de espesor conocida como óxido nativo, sin embargo, la densidad de estados en la interfaz Si-SiO<sub>2</sub> es considerablemente afectada por la presencia de contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos. Respecto a este problema, al igual que en el caso anterior se ha demostrado que la limpieza (sólo que en este caso de la superficie), forma una parte crucial en la calidad de la interfaz Si-SiO<sub>2</sub>. Se han desarrollado una gran cantidad de técnicas para la limpieza de superficies de silicio cristalino. Uno de los métodos más viejos ha sido la remoción del óxido nativo v de los contaminantes orgánicos, mediante la inmersión del silicio en distintas concentraciones de ácido fluorhídrico, solventes v desengrasantes<sup>(7,27)</sup>. Dentro de los estudios relacionados con esta limpieza v sus efectos sobre la calidad de

la superficie, se ha demostrado<sup>(46)</sup> que al sumergir el silicio en HF, la capa de óxido es removida, y los enlaces sueltos de los átomos de silicio superficiales se saturan principalmente con átomos de flúor, formándose en su superficie una cantidad apreciable de enlaces Si-F, y que a mayor concentración del HF, hay mayor contenido de flúor en la superficie. Esto se consideró beneficioso en un principio como mecanismo de pasivación de estados de superficie, sin embargo, también se encontró que un enjuague posterior de esta superficie, con agua deionizada produce un reemplazamiento de los enlaces Si-F por enlaces Si-OH (hidrólisis), lo cual a su vez permite la contaminación de impurezas carbónicas (por ejemplo enlaces Si-CH<sub>3</sub>). Este estudio mostró que los tratamientos convencionales con HF son operativos como parte del proceso de limpieza, pero que son insuficientes para pasivar los enlaces superficiales no-saturados del silicio. Se ha mencionado<sup>(47)</sup> que esto no necesariamente significa que los enlaces Si-F en si no posean capacidad de pasivación, sino que más bien su efectividad es reducida por la hidrólisis que se produce en el enjuague con H<sub>2</sub>O.

En la actualidad se han propuesto tratamientos posteriores al lavado convencional de las obleas con HF tales como: limpieza con luz ultravioleta compuesta por longitudes de onda de 1849 Å y 2537 Å (UV-ozono) para remover impurezas carbónicas<sup>(48)</sup>, y/o la reconstrucción (remoción del óxido nativo) in situ de la superficie<sup>(27)</sup>. Por otro lado, los dos métodos más comunes para reducir la densidad de trampas en la interfaz Si-SiO<sub>2</sub> después de su formación, son: el recocido del óxido a altas temperaturas (1000 °C) por una hora y media en presencia de hidrógeno o de un gas inerte<sup>(49)</sup> y el recocido a bajas temperaturas después de la metalización, a 350 -400°C durante un cierto tiempo, también en un ambiente de hidrógeno o no oxidante<sup>(48)</sup>. Estos métodos se describen con más detalle en la sección 1.3.b de este trabajo.

Existen otras cargas que pueden estar presentes en el óxido como la llamada carga fija, que se encuentra muy cerca de la interfaz Si-SiO<sub>2</sub>. Esta carga fija, como su nombre lo indica, no cambia con la aplicación de voltaje, sin embargo también afecta

las propiedades eléctricas de las estructuras MOS. Su origen no es tan claro como el de la carga atrapada en la interfaz, pero se sabe que está estrechamente relacionado con el método mismo de preparación. En la sección 1.3 dedicada a la descripción de la teoría utilizada para la caracterización eléctrica de las películas de  $\text{SiO}_2$ , se discuten con más detalle aspectos relacionados con las cargas presentes en el óxido y en la interfaz  $\text{Si-SiO}_2$ .

En resumen, se puede hacer una jerarquía en cuanto a la calidad de las películas de  $\text{SiO}_2$ . El  $\text{SiO}_2$  de más alta calidad se ha preparado por oxidación térmica, siguiéndole el óxido depositado por CVD térmico, sin embargo aun cuando estos óxidos se usan excelentemente en algunas aplicaciones, las altas temperaturas utilizadas en su producción imponen fuertes limitantes en otras aplicaciones importantes. Siguen en calidad los óxidos depositados a bajas temperaturas por algunas de las técnicas mencionadas anteriormente, siendo las técnicas PECVD y RPECVD las más desarrolladas al respecto. No obstante, que por estas técnicas se han depositado películas de dióxido de silicio de calidad casi comparable a los óxidos térmicos, las temperaturas son todavía elevadas ( $\geq 300^\circ\text{C}$ ). En general uno de los principales problemas que se ha encontrado al tratar de reducir la temperatura de depósito es la incorporación de hidrógeno en las películas, lo cual no es extraño ya que en la generalidad de los casos reportados, los óxidos han sido depositados a partir de mezclas o de gases que contienen hidrógeno. Otra tendencia que se observa es que, aun cuando se ha logrado reducir considerablemente la incorporación de hidrógeno usando gases de dilución como el He, lograr esto es más difícil a menores temperaturas al parecer por la naturaleza misma de las reacciones. En cuanto a los problemas de contaminación y otros defectos inherentes al dióxido de silicio y su interfaz con el silicio cristalino, se puede decir que estos han sido eficazmente atacados para el caso del óxido crecido térmicamente mediante métodos de limpieza, pasivación y tratamientos térmicos, mientras que en los casos de las técnicas de depósito de  $\text{SiO}_2$  a bajas

temperaturas, ha habido más esfuerzo dedicado a la limpieza en el proceso de depósito, tratamientos térmicos v reconstrucción de superficies, que a la pasivación previa o in situ de las superficies o de las cargas contaminantes.

Así. se han hecho considerables avances dentro del objetivo de producir películas de dióxido de silicio a bajas temperaturas, de calidad comparable al óxido térmico, sin embargo el problema no ha quedado completamente cerrado. Tanto desde el punto de vista básico como de aplicaciones continúa siendo de gran interés el estudio de este material v de los métodos para obtenerlo a temperaturas suficientemente bajas para optimizar v ampliar sus aplicaciones.

#### c) **Objetivos y logros del presente trabajo.**

El trabajo aquí expuesto contribuye directamente en la línea de investigación de materiales expuesta anteriormente. Aun cuando todas las propiedades del  $\text{SiO}_2$  son importantes, v están íntimamente relacionadas, nuestro interés principal está enfocado en sus propiedades eléctricas.

*El objetivo de este trabajo fue producir películas de dióxido de silicio por PECVD a una temperatura menor que  $300^\circ\text{C}$  a partir de la nueva mezcla de gases  $\text{SiF}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2$  de calidad similar a las depositadas por la misma técnica en otros laboratorios a temperaturas mayores.*

La finalidad del uso de el compuesto halogenuro de silicio  $\text{SiF}_4$  (tetrafluoruro de silicio) en sustitución de los compuestos de silicio convencionales que contienen hidrógeno, fue precisamente reducir o eliminar la incorporación de hidrógeno en los óxidos. Una motivación adicional para el uso del  $\text{SiF}_4$  fue la hipótesis de que, por ser el fluor un halógeno, su incorporación en el óxido puede resultar benéfica para pasivar contaminantes iónicos como el sodio v pasivar estados de superficie, va que en el pasado se han usado indirectamente compuestos halógenos como  $\text{HCl}.\text{Cl}_2.\text{HF}$  para tal fin. Se seleccionó la técnica PECVD para el depósito de las películas. debido a que tiene buenos antecedentes en la producción de dióxido de silicio de calidad aceptable para

diversas aplicaciones.

Mediante la sustitución anteriormente mencionada y utilizada en este trabajo, fue posible producir a 250°C películas uniformes y densas de dióxido de silicio sin incorporación de hidrógeno, o al menos en cantidades no detectables por transmisión IR. Esto, aun cuando fue necesario introducir cantidades considerables de hidrógeno para tener un buen control en la reproducibilidad de las películas. Las tasas de ataque químico de nuestros óxidos en solución "P etch" fueron entre 6 y 13 Å/seg. Los campos de ruptura dieléctrica de las películas de SiO<sub>2</sub> con espesores entre 800 y 1200 Å, y con índice de refracción entre 1.44 y 1.456, fueron en el rango de 6 MV/cm a 8.3 MV/cm. Las características I vs V de las películas tal y como se depositaron en la mayoría de los casos muestran que el borde de atrapamiento de carga relacionado con trampas en el volumen de óxido es muy reducido. Esto es consistente con la ausencia de hidrógeno observada en los espectros de transmisión IR y demuestra que las propiedades volumétricas de los óxidos son respetables. Respecto a las propiedades de interfaz Si-SiO<sub>2</sub>, se lograron obtener estructuras MOS con curvas C-V con una histéresis muy reducida y cantidades de carga fija del orden  $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , lo cual indica una calidad de interfaz aceptable para muchas aplicaciones.

Parte de los resultados encontrados durante el desarrollo de este trabajo los hemos reportado en un artículo (ref. 121) que será publicado en una revista de circulación internacional.

#### d) Estructura del trabajo.

El contenido del trabajo está estructurado de la siguiente manera. En el capítulo 1 se exponen los aspectos teóricos relevantes para el desarrollo de este trabajo. En la primera sección, se hace una descripción general del método PECVD para el depósito de películas delgadas, haciendo énfasis en sus ventajas potenciales y limitaciones, también se mencionan los principales procesos que ocurren en el plasma precursor al depósito, los posibles mecanismos de formación de las películas y los parámetros que determinan sus propiedades. Para finalizar esta

sección se menciona como se puede analizar y monitorear el plasma mediante la técnica de espectroscopia de emisión óptica del plasma (OES), y su utilidad para mejorar la reproducibilidad en los depósitos. En la segunda sección (cap. 1) se mencionan algunos aspectos sobre la estructura y características generales más importantes del SiO<sub>2</sub> que se toman como base para la evaluación posterior de las películas depositadas. También se mencionan los principios en los cuales se basan las técnicas de espectroscopia de transmisión de infrarrojo (IR), elipsometría y ataque químico selectivo, mediante las cuales se hizo parte de la evaluación de nuestras películas. Para finalizar el capítulo 1, en la tercera sección se expone la teoría que permite extraer información sobre la calidad eléctrica de los óxidos depositados a partir de medidas eléctricas específicas. Para esto, se presenta una breve introducción de las propiedades eléctricas de una estructura Metal- Óxido-Semiconductor MOS y su importancia para el estudio de la calidad eléctrica del dióxido de silicio, se desarrolla la teoría básica del funcionamiento de una estructura MOS ideal, para posteriormente ver como se altera este funcionamiento por la presencia de diversas cargas en el óxido real.

En el capítulo 2 se hace una descripción detallada del sistema de depósito que fue utilizado para obtener las películas de dióxido de silicio, mencionando las adaptaciones y modificaciones hechas al sistema para optimizar los depósitos. Se mencionan las características y precisión del equipo utilizado para la evaluación de las películas. También se describe el equipo y el arreglo experimental que fue diseñado y establecido específicamente para la automatización de las medidas eléctricas. Antes que esto se ven los aspectos importantes sobre la preparación de los sustratos y estructuras, las condiciones bajo las cuales fueron depositadas estas películas y los principales problemas involucrados en los depósitos.

En el capítulo tres se muestran los resultados experimentales encontrados en las diversas etapas del desarrollo del trabajo. Se presentan los resultados obtenidos de las medidas de elipsometría, transmisión de infrarrojo y ataque químico

sobre los óxidos depositados, presentando gráficas que muestran el comportamiento del índice de refracción, tasa de depósito y tasa de ataque en función de los distintos parámetros de preparación utilizados en los depósitos. También se presentan características Capacitancia Vs Voltaje y Corriente Vs Voltaje de algunas estructuras MOS representativas y se dan los valores promedio extraídos de todas las medidas, de algunos parámetros que determinan la calidad eléctrica de los óxidos depositados. Para finalizar esta sección se muestran algunos de los resultados preliminares que se obtuvieron respecto a la emisión óptica el plasma y la información que proporcionaron.

El capítulo 4 está dedicado a la discusión de los resultados obtenidos, en donde se presenta un modelo para explicar el depósito de las películas y muchos de los resultados obtenidos.

Al final de este documento se dan las principales conclusiones que se derivan del trabajo desarrollado y se plantean diversos proyectos para su continuación a futuro.

**Capítulo I**  
**Consideraciones teóricas.**

**1.1 Depósito de películas por la técnica PECVD.**

Los procesos que usan plasmas para producir películas de óxido de silicio y de otros materiales inorgánicos a bajas temperaturas han sido considerados desde hace más de dos décadas<sup>(10, 20)</sup>. En sus inicios estas técnicas se desarrollaron lentamente debido a que sólo unos pocos de los materiales depositados resultaron con propiedades aplicables. El panorama cambió radicalmente cuando se logró producir películas de silicio amorfo por una descarga incandescente del gas silano ( $\text{SiH}_4$ )<sup>(21)</sup>. Las investigaciones subsiguientes sobre las propiedades de este material y su relación con las condiciones de depósito, llevó al descubrimiento del silicio amorfo hidrogenado ( $\text{a-Si:H}$ ). Se demostró experimentalmente que este material podía ser dopado tipo-p o tipo-n añadiendo los gases dopantes apropiados al gas silano<sup>(22, 23)</sup>. De esta manera fue creado por plasma el primer semiconductor amorfo extrínseco, dando lugar a una nueva línea de investigación de materiales. Las aplicaciones prácticas de dispositivos electrónicos basados en silicio amorfo pronto requirieron su combinación con películas dieléctricas tales como nitruro de silicio, dióxido de silicio, óxido-nitruro de silicio, etc., destacando en un principio el nitruro de silicio como uno de los más importantes<sup>(20, 24)</sup>. Así, la técnica de depósito de películas por plasma emergió como una técnica importante de fabricación de materiales y dispositivos en la tecnología microelectrónica avanzada. En general esta técnica se ha extendido para producir películas semiconductoras y aislantes para aplicaciones diversas. Por ejemplo, se extendieron estos métodos a la preparación de películas con otro tipo de propiedades como dureza y estabilidad térmica, buscando su aplicación en la industria mecánica y óptica.

En la actualidad los procesos de depósito de películas por plasma son técnicas fundamentales tanto en la industria microelectrónica como macroelectrónica, potencialmente

importantes para la fabricación de nuevos dispositivos y la síntesis de nuevas clases de materiales<sup>(55)</sup>. El éxito que han tenido estas técnicas se basa en las siguientes ventajas: a) Se pueden depositar a bajas temperaturas las películas aislantes o semiconductoras más importantes para dispositivos hechos por multicapas, de manera que los pasos en los procesos previos no son afectados. (Debe recordarse que las altas temperaturas favorecen la interdifusión entre los distintos componentes de un dispositivo de multicapas). b) Los depósitos se pueden hacer sobre grandes áreas, sobre sustratos de muy diversos materiales y geometrías y a costos relativamente bajos. De hecho, esta capacidad para producir dispositivos en grandes áreas dió origen al término microelectrónica.

Para llegar al gran desarrollo que actualmente tienen las técnicas de depósito de películas por plasma, los diversos grupos de investigadores dedicados a esto se han tenido que enfrentar a diversos problemas importantes. Uno de ellos se refiere a la reproducibilidad de los depósitos. El otro, muy relacionado con el anterior, es que en general las películas depositadas por plasma han resultado ser de menor calidad que las mismas formadas a menores temperaturas de sustrato por otros métodos. Al respecto, los problemas encontrados han sido principalmente en relación con la densidad, uniformidad y estabilidad de las películas.

Se han generado controversias acerca del origen de estos problemas. En lo que respecta a la irreproducibilidad de las películas se ha argumentado que el material producido por plasma (normalmente amorfo) es en sí irreproducible. Sin embargo, el argumento opuesto, sobre el cual hay consenso, es que el problema de la no reproducibilidad se debe a un deficiente control en los depósitos y que puede ser resuelto mediante la adecuada parametrización de estos<sup>(56)</sup>. Respecto a la calidad de las películas, se ha mencionado que es un problema inherente a las bajas temperaturas de sustrato utilizadas, ya que en general resulta difícil depositar, a bajas temperaturas, películas con buena densidad y textura de materiales de elevados puntos de

fusión.<sup>(20)</sup> Sin embargo, los resultados positivos que hasta ahora se han logrado parecen mostrar que el problema consiste fundamentalmente en hallar las mezclas y condiciones de depósito óptimas para producir material de buena calidad. Este es precisamente uno de los objetivos centrales de la mayoría de investigaciones que se han realizado en lo que concierne al depósito de películas por plasma. De hecho, una gran parte de esta tecnología, requiere de caracterizar cada sistema y hacer un ajuste fino de las condiciones de depósito para producir material con propiedades adecuadas y en forma reproducible.

Finalmente, otro problema sumamente importante es el hecho de que no se cuenta con una teoría completa que describa la formación de las películas por PECVD y que por ende permita predecir las propiedades de estas. Las películas depositadas por plasma, incluyendo las de mejor calidad, han sido preparadas mediante un control empírico de las reacciones químicas que son producidas en el plasma. Se han desarrollado diversas técnicas para monitorear y estudiar las reacciones que ocurren en el plasma y se han propuesto algunos modelos para predecir la formación de películas específicas tales como el a-Si:H. Sin embargo, dada la complejidad inherente a la técnica, en el presente estado del arte, es poco entendido el mecanismo detallado del crecimiento de las películas. Cabe señalar que por el gran auge que tuvo el silicio amorfo hidrogenado, la mayoría de estos estudios se han hecho en relación a este material, y solo unos cuantos respecto a otros materiales.

Las películas depositadas por plasma hasta el momento no se han preparado con suficiente calidad como para reemplazar a las películas depositadas a temperaturas de sustrato mayores, sin embargo, la tecnología por plasma ofrece buenas expectativas. Por otro lado, hoy en día la idea no es tanto de reemplazar, sino explotar las ventajas que presenta su uso en diversas aplicaciones ya existentes. El panorama también es prometedor en lo que se refiere a la preparación de nuevos materiales y nuevas aplicaciones de las técnicas de depósito por plasma.

Existen diversos métodos que usan un plasma para el depósito

de películas tales como el llamado espurreo reactivo, el método PECVD y el método más reciente denotado como RPECVD. El método RPECVD ya fue descrito brevemente en la introducción. En el método de espurreo reactivo uno de los materiales fuente es un blanco sólido que es bombardeado por iones de  $\sim 1$  KeV (usualmente de un gas inerte como argón). Los átomos del blanco son arrancados o espurreados y transportados a través del plasma hacia el sustrato sobre el cual se desea hacer el depósito. Además se puede agregar una cantidad controlada de otro gas, el cual reacciona cerca de o sobre el sustrato con los átomos arrancados del blanco para formarse así un depósito compuesto. Para el depósito de películas aislantes tales como el  $\text{SiO}_2$ , este último método no se ha extendido tanto como el método PECVD. en primer lugar porque los primeros trabajos sugirieron que las películas de  $\text{SiO}_2$  espurreadas son inferiores en sus propiedades electrónicas a aquellas producidas por PECVD. En segundo lugar, se ha establecido que el espurreo es una técnica inadecuada para producir películas de pasivación secundaria sobre dispositivos que tienen superficie sensitiva, debido al efecto del bombardeo iónico y electrónico durante el depósito<sup>(37)</sup>. El método de depósito de vapores químicos asistido por plasma (PECVD), también denominado depósito en una descarga incandescente, ha sido el más desarrollado para depositar películas por plasma. Este método fue el utilizado en este trabajo y se describe con detalle a continuación.

#### a) Descripción de la técnica PECVD.

En esta técnica el material fuente para producir el depósito se abastece en fase gaseosa a la cámara de reacción, la cual es continuamente evacuada por medio de una bomba de vacío. Estos gases fuente son generalmente compuestos moleculares, que sin suministrarles energía, no son condensables por sí mismos o por el hecho de mezclarse. El depósito se lleva a cabo en un plasma fuera de equilibrio producido por la aplicación de un campo eléctrico de suficiente intensidad. En el plasma se descomponen los gases precursores, creándose radicales que se condensan sobre

un sustrato que se encuentra a una temperatura determinada (típicamente 200-400°C) para formar un sólido amorfo. El término PECVD enfatiza la similitud de esta técnica con la técnica CVD (deposición de vapores químicos), cuya única diferencia es que en esta última los gases precursores son descompuestos suministrándoles energía térmica, mientras que en el depósito por plasma los gases son descompuestos por impacto de electrones. Precisamente esto permite que las reacciones en la técnica PECVD pueden ocurrir a temperaturas considerablemente más bajas. Por otro lado, en ambas técnicas los materiales precursores son gases que rodean al sustrato (que puede ser tan grande como lo permita la cámara de depósito o la extensión del campo eléctrico), lo que en principio favorece hacer depósitos uniformes sobre grandes áreas. Sin embargo, para lograr esto en la práctica se requiere no solo de una distribución uniforme de los gases o de la mezcla sino también de un fino ajuste y control de las condiciones de depósito.

Dentro del método de descarga incandescente o PECVD existen muchas variantes. Las variaciones pueden ser respecto a la frecuencia del campo eléctrico aplicado para producir la descarga. Se han usado frecuencias en un rango que va desde 0 Hertz (descarga dc) hasta varios Megahertz (descarga rf), incluyendo frecuencias intermedias tales como: 60 Hz (la frecuencia de la línea de potencia), kilo-Hertz y frecuencias en el rango de microondas. Otras variantes tienen que ver con el acoplamiento de la potencia eléctrica con el plasma. Este se puede hacer inductivamente a través de una bobina externa, o capacitivamente usando electrodos externos o internos. De toda esta gama de variantes, la técnica PECVD más común es aquella en la cual la energía eléctrica se acopla al plasma capacitivamente con electrodos internos y el campo eléctrico es de radiofrecuencia igual a 13.56 MHz (potencia rf). Cabe señalar que esta frecuencia de 13.56 MHz ha sido asignada por las autoridades en comunicación internacional con la finalidad de que se pueda radiar cierta cantidad de energía sin interferir con los medios de comunicación.

Los motivos que han llevado a seleccionar esta configuración son varios. Respecto a la frecuencia, se ha mostrado<sup>(28)</sup> que a altas frecuencias solo los electrones por ser ligeros pueden seguir al campo eléctrico alterno aplicado, mientras que a bajas frecuencias aun los iones pesados pueden seguir al campo eléctrico y golpear la superficie de los electrodos durante la mitad de cada ciclo. La frecuencia crítica  $\nu_c$ , arriba de la cual los iones no pueden responder al campo eléctrico alterno, está dada<sup>(29)</sup> por  $\nu_c = \mu_i E_0 / \pi d$ , siendo  $\mu_i$  la movilidad iónica,  $E_0$  la amplitud del campo eléctrico alterno y  $d$  el espaciamiento interelectrodos. Para valores típicos de estos parámetros los iones se vuelven inmóviles en una descarga incandescente generada a frecuencias arriba de  $\sim 1$  MHz. Así, se ha preferido la descarga rf porque en esta el bombardeo iónico sobre la superficie de los sustratos es mucho menor que en su contraparte dc. Otra ventaja que se tiene es que la descarga rf es más eficiente que la dc para generar ionización y sostener la descarga.<sup>(30)</sup> La presión mínima para generar una descarga, aumenta al disminuir la frecuencia, de manera que la descarga dc está limitada a un rango de presiones altas. Otra manifestación de este mismo efecto es que, para una presión dada, la impedancia de una descarga disminuye al aumentar la frecuencia, de manera que se puede generar una mayor corriente a través de la descarga rf, para un voltaje dado. En lo que concierne al acoplamiento, se prefiere el capacitivo sobre el inductivo debido a que en el primero se requiere una potencia rf más baja para iniciar y mantener la descarga. Además, los sistemas de acoplamiento capacitivo con electrodos internos son más versátiles y permiten crear en forma relativamente fácil campos eléctricos uniformes, dando esto como resultado que se puedan depositar películas uniformes sobre grandes áreas. Por el contrario, en el acoplamiento inductivo se utilizan bobinas externas, lo que da como resultado, que la geometría de los reactores en este caso estén restringidas a formas tubulares de diámetro pequeño. También, el acoplamiento inductivo en tubos conduce a significantes variaciones radiales y longitudinales en la intensidad de la descarga, por lo que

resulta más difícil obtener depósitos uniformes.

En resumen, el método PECVD o de descarga incandescente en el contexto de este trabajo consiste en el depósito de vapores químicos asistido por plasma, siendo el plasma sustentado mediante una potencia eléctrica de rf (13.56 MHz), acoplada capacitivamente con electrodos internos. A continuación, se dan más detalles sobre esta técnica.

Un reactor para PECVD típico es un sistema en el cual la descarga se genera entre dos electrodos paralelos, ambos en forma de disco. El sustrato generalmente va sujeto mediante un portamuestras al electrodo eléctricamente aterrizado (ánodo). Las razones de flujo de los gases fuente que entran a la cámara de depósito son medidas y controladas por controladores de flujo de masa. La presión total del gas (mezcla) durante el depósito es medida por un manómetro y regulada por una válvula de garganta. La temperatura del sustrato se sostiene en el valor deseado para el depósito mediante un calentador alimentado por un controlador de temperatura. La potencia eléctrica se proporciona mediante un generador de radiofrecuencias y es acoplada a la descarga mediante el uso de un circuito de acoplamiento entre el generador rf y la cámara de reacción, cuyo propósito es incrementar la disipación de potencia en la descarga. El prevalecimiento de la extracción de los gases de la cámara en el momento del depósito se hace mediante un arreglo de bombas usadas en forma cíclica. Los detalles sobre los elementos que componen un sistema por plasma acoplado capacitivamente, y su operación para producir las películas, se dan en la sección 1 del capítulo 2. Aquí solo se muestra esquemáticamente como está constituido (figura 1.1.1). En este tipo de reactor va muy específico, aspectos geométricos tales como el área de los electrodos y su distancia de separación, inciden de manera importante en la calidad de los depósitos. Es importante también la localización de la entrada y salida de los gases, y si el electrodo donde van los sustratos es fijo o rota. Similarmente influyen otros aditamentos que pueda haber dentro de la cámara como anillo para confinar el plasma, mascarillas, etc..

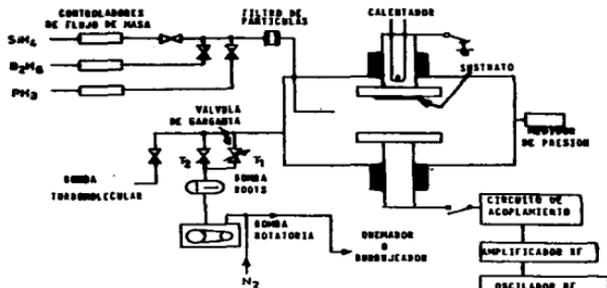


Fig. 1.1.4 Esquema de un sistema de descarga incandescente.

Considerando un reactor para PECVD con una geometría dada, los parámetros relevantes para el depósito son: a) las razones de flujo de gases, b) la presión total del gas (mezcla) durante el depósito, c) la temperatura del sustrato durante el depósito y d) la densidad de potencia rf (definida como la potencia dividida entre el área de uno de los electrodos). La combinación de estos parámetros determina la tasa de depósito, la uniformidad, la composición y propiedades de las películas. Debe señalarse que la tasa de depósito de las películas definida como la razón del espesor al tiempo de depósito se considera un parámetro que funciona como mediador entre las condiciones de depósito y las propiedades de las películas. Es decir, su valor generalmente depende de los parámetros de depósito mencionados anteriormente, pero a su vez repercute sobre la calidad de las películas. Desde luego, por cuestiones de eficiencia en los procesos es deseable tener tasas de depósito lo más altas posible, sin embargo, en muchos casos, tasas de depósito altas resultan en películas de calidad pobre. Comúnmente se debe mediar entre calidad y eficiencia, aunque en ocasiones extremas se llega a sacrificar

alguno de estos requerimientos.

A diferencia de otros métodos, en el método PECVD no es sencillo determinar las condiciones de depósito que producen películas con las características deseadas. Esto se debe a que en la práctica, dado el número de parámetros relevantes, es imposible cubrir todas las combinaciones posibles, además de que los parámetros en general son interdependientes. La manera normal de proceder para hacer un depósito, es basarse en resultados empíricos obtenidos para depósitos similares al deseado, y/o en las predicciones de los pocos modelos teóricos con que se cuenta. Por ejemplo, respecto a la temperatura, se acepta que esta afecta la movilidad superficial de las especies que se condensan, así como su probabilidad de condensación<sup>(22,23)</sup>. Como todas las películas depositadas por plasma son crecidas por la condensación de diferentes especies, bien se puede esperar que la composición de la película, y por lo tanto sus propiedades, dependan de la temperatura del sustrato. Por ejemplo, se ha reportado que las temperaturas óptimas para preparar silicio amorfo con buenas propiedades eléctricas están en el rango de 200-300°C<sup>(24)</sup>, mientras que para el caso de películas aislantes tales como nitruro de silicio y dióxido de silicio generalmente las temperaturas óptimas que se han reportado son mayores que 300°C<sup>(25,26)</sup>. Respecto a los otros parámetros como presión, razones de flujo y densidad de potencia rf, las tendencias acerca de las propiedades de las películas dependen más de la geometría y características de cada sistema. Sin embargo, hay algunas tendencias generales. Se sabe que las variaciones de estos parámetros inciden directamente en la tasa de depósito y uniformidad de las películas, y que para variar la tasa de depósito de una manera controlada, es decir sin afectar demasiado la uniformidad de las películas, se requiere casi siempre de un cambio en más de un parámetro. Así, normalmente sucede que aumentando la potencia rf aumenta la tasa de depósito pero llega a ser necesario un aumento en el flujo de los gases reactivos para mantener la uniformidad de las películas. Similarmente, para una potencia rf fija, una disminución en la

razón de flujos generalmente baja la tasa de depósito pero puede requerirse una disminución en la presión de la cámara para tener una buena uniformidad. Los problemas de uniformidad se deben en parte al hecho de que los gases empleados son consumidos al crecer las películas. Cuando las especies del gas cambian a través del electrodo o entre varios pequeños electrodos (los sustratos), la intensidad de campo local y las propiedades de activación química de las especies condensables cambia, perdiéndose la uniformidad. La otra causa son las complejidades inherentes del control de la presión y flujos de gases en sistemas de vacío. Los problemas para controlar estos parámetros explican en cierto modo la mencionada irreproducibilidad en los depósitos por plasma.

Desde luego la limpieza tanto de los sustratos como del sistema de depósito es muy importante para producir material de buena calidad. En lo que concierne a la limpieza del sistema se sabe que el material depositado sobre los electrodos y aun sobre las paredes de la cámara (por depósitos anteriores) puede ser desprendido durante el siguiente depósito por efectos térmicos o del plasma. Esto genera partículas o compuestos que se distribuyen sobre todo el reactor y que al incorporarse en las películas en crecimiento producen defectos y/o contaminación que deteriora su calidad. Debido a esto es necesario remover periódicamente el material depositado sobre las paredes y los electrodos de los reactores de depósito. Cabe mencionar que los efectos de los contaminantes se hacen más importantes para tasas de depósito bajas. En el caso extremo puede llegar a haber una competencia entre la incorporación de material deseado y el material contaminante.

Resumiendo, una reacción PECVD típica es un proceso complejo, en el cual muchas variables deben ser monitoreadas y controladas. Aunque cada una de estas influye de cierta manera en el resultado final, es realmente la interacción mutua entre las variables la que determina las propiedades del material. Algunas de estas variables están restringidas por el diseño del equipo, algunas son dictadas por consideraciones simples tales como

uniformidad, y otras características son escogidas para ajustar ciertas propiedades de la película depositada. Los sistemas de depósito son un compromiso entre la competencia ingenieril y las restricciones físicas y químicas, con el fin de obtener los mejores resultados con la mayor eficiencia. El diseño de reactores para el depósito por plasma constituye en sí un tema de investigación de gran importancia<sup>(43)</sup>.

#### b) Naturaleza del plasma.

La descarga incandescente en la cual ocurren las reacciones químicas para el depósito de una película representa un sistema extremadamente complicado. La investigación de dicho sistema requiere no solo del conocimiento de la química básica de las especies bajo examinación sino también de un entendimiento general de la física y química de plasmas. En este campo de conocimiento, como en otros casos, el desarrollo tecnológico ha rebasado al entendimiento de los mecanismos de crecimiento de las películas en un plasma, sin embargo se han hecho considerables avances en lo que se refiere al entendimiento de las características del plasma y a la identificación de los procesos más importantes que intervienen en la generación y sustentación del plasma, y en la formación de las películas. En esta sección se describen los procesos más importantes que ocurren en una descarga incandescente y sus principales características. En la siguiente sección se mencionan algunos de los modelos propuestos para entender la formación de las películas.

En forma resumida, el plasma se genera de la siguiente manera. En las condiciones iniciales el gas se encuentra ligeramente ionizado, es decir está compuesto casi en su totalidad por moléculas neutras y solamente unos cuantos iones y electrones libres que son producidos por rayos cósmicos u otra radiación de fondo<sup>(44)</sup>. Durante la aplicación de un campo eléctrico oscilante de alta frecuencia, los electrones libres por ser ligeros recogen mucha energía de este campo, mientras que los iones por ser más pesados ganan muy poca<sup>(45)</sup>. Los electrones adquieren energía suficiente (varios eV) para fragmentar, excitar

Q ionizar a las moléculas del gas mediante colisiones. Se producen así más iones y electrones libres secundarios que son nuevamente acelerados por el campo eléctrico, generándose un proceso en avalancha. Además de los procesos antes mencionados ocurren los inversos, como reacciones químicas, relajamiento y recombinación. De esta manera se genera y se sustenta una descarga incandescente en la cual se produce una gran variedad de nuevas especies que incluyen átomos, iones y radicales libres en estados metastables. Esos productos son todos activos químicamente y así pueden servir como precursores para la formación de nuevos compuestos estables.

Las descargas incandescentes son un tipo particular de plasma caracterizadas por sus densidades y energías electrónicas. Los plasmas usados para depositar películas típicamente tienen densidades electrónicas entre  $10^{15}$  y  $10^{12}$   $\text{cm}^{-3}$  y energías electrónicas promedio de 1 - 10 eV<sup>(ed)</sup> mientras que la densidad de especies neutras es de  $10^{12}$  -  $10^{14}$   $\text{cm}^{-3}$  con energías cinéticas promedio de centésimas de electrón volts. Ya que en el plasma la concentración de iones es aproximadamente igual a la concentración de electrones, el grado de ionización resulta ser del orden de  $10^{-4}$ . Los plasmas que satisfacen esto, se denominan plasmas débilmente ionizados<sup>(ed)</sup>. La diferencia tan grande entre las energías cinéticas promedio de iones o neutros y electrones, muestra que una descarga incandescente es un plasma fuera de equilibrio térmico. Es decir, si se asocia una temperatura a cada conjunto de partículas, resultan temperaturas electrónicas  $T_e$  del orden de  $10^4$  °K, mientras que las del gas son típicamente  $T_g$  ~ 400 - 600°K<sup>(ed)</sup>. La falta de equilibrio térmico hace posible obtener un plasma en el cual la temperatura del gas  $T_g$  puede tener un valor muy cercano al ambiente al mismo tiempo que los electrones son suficientemente energéticos para causar la ruptura de enlaces moleculares. Es esta característica la que hace que las descargas incandescentes se adecúen bien para promover reacciones químicas a bajas temperaturas.

Las distintas movilidades de las cargas presentes en la descarga incandescente también origina que aún en un sistema

supuestamente simétrico operando a altas frecuencias se produzca una separación de cargas. Normalmente en la descarga, el electrodo energizado se carga negativamente y se genera una autopolarización promedio negativa o voltaje  $V_{dc}$ . El potencial del plasma  $V_p$  es ligeramente más positivo que incluso el electrodo aterrizado ( $V=0$ ), de manera que la distribución espacial del potencial promedio en el reactor capacitivo de plasma es como la mostrada en la figura 1.1.2. El potencial total desde el electrodo hasta la zona del plasma se le llama potencial de envoltura o de la zona oscura  $V = V_p + V_{dc}$  y fácilmente puede alcanzar valores de 10 - 15 Volts. Debido a la distribución espacial asimétrica del potencial, el bombardeo iónico es mucho más fuerte sobre la superficie del electrodo energizado que sobre la del electrodo aterrizado. Precisamente para reducir la influencia del bombardeo iónico sobre la película a depositar, es recomendable que el sustrato se coloque sobre el electrodo aterrizado.

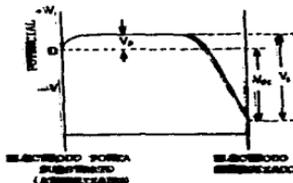


Fig. 1.1.2 Distribución espacial del potencial promedio en un reactor de plasma rf de placas paralelas.

Todas estas características mencionadas para las descargas incandescentes y los procesos que ahí ocurren se puede describir en base a la naturaleza de las colisiones entre los electrones, iones, moléculas y átomos que forman el gas. Como consecuencia de la diferencia tan grande entre la masa de los electrones y la de los iones, los electrones adquieren del campo eléctrico de alta frecuencia una energía cinética mucho mayor que la que

adquieren los iones. La otra consecuencia importante es que la energía cinética que adquieren los electrones se transfiere eficientemente a las partículas del gas golpeadas si la colisión es inelástica, e ineficientemente si la colisión es elástica. Dicho en otros términos, al chocar un electrón con un ión o átomo neutro, le transfiere energía interna pero no energía cinética. Por otro lado, partículas de masas iguales se transfieren entre sí diferentes cantidades de energía cinética mediante colisiones elásticas. Todo esto origina que los electrones tengan una distribución de energías centrada en un valor muy distinto que el de los iones y partículas neutras, y explica porque el sistema no llega al equilibrio térmico.

La forma de la función de distribución de energía de los electrones depende de la magnitud del campo aplicado y de la naturaleza de las colisiones elásticas o inelásticas que experimentan. Formalmente la ecuación que describe el comportamiento de la función de distribución de velocidades electrónica es la ecuación de Boltzmann.<sup>(64)</sup> En el caso más general, esta ecuación es extremadamente complicada y resulta difícil dar una solución exacta. Sin embargo, se han propuesto aproximaciones teóricas útiles, suponiendo que las intensidades de campo eléctrico son lo suficientemente bajas como para despreciar las colisiones inelásticas de los electrones con los átomos o moléculas. Una de estas aproximaciones es la función de distribución de Maxwell-Boltzmann y la otra se denomina función de distribución de Druyvestevn. En la figura 1.1.3 se muestran las aproximaciones teóricas junto con la distribución de energía de los electrones en una descarga incandescente de silano ( $\text{SiH}_4$ ), medida experimentalmente por el método de punta de prueba.<sup>(67)</sup> La desviación mostrada entre la distribución experimental y las teóricas se supone<sup>(68)</sup> que se debe a la ionización, excitación y formación de radicales por impacto de electrones que ocurren realmente en la descarga incandescente.

La función de distribución de energía de los electrones es importante porque a partir de ella se pueden determinar las constantes de las tasas de reacción que envuelven colisiones

inelásticas electrón-molécula. Esto permite hacer una descripción más detallada de los procesos que ocurren en el plasma y algunas predicciones sobre como se alteran al cambiar los parámetros relevantes para un depósito.

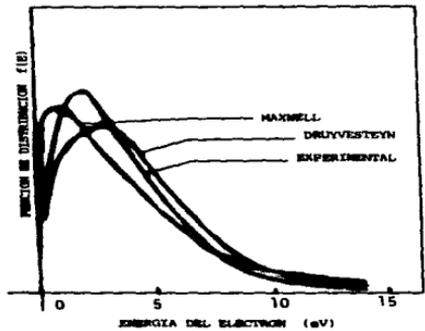
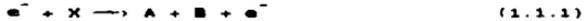


Fig. 1.1.3 Función de distribución de energía de electrones

Las colisiones inelásticas de los electrones energéticos con los átomos o moléculas neutras que componen el plasma dan lugar a una gran diversidad de procesos. Los procesos más sencillos e importantes para describir el plasma son: disociación, excitación e ionización. A estos procesos comúnmente se les llama reacciones primarias y se pueden representar respectivamente por las siguientes fórmulas.



La disociación (ec. 1.1.1) consiste en el rompimiento de una molécula X por el impacto de un electrón  $e^-$ , resultando dos o más fracciones A y B. El electrón queda libre para volver a ser acelerado por el campo eléctrico. La excitación ec. 1.1.2).

consiste en que un átomo o molécula X golpeado por un electrón  $e^-$  gana energía interna de manera tal que uno de sus electrones salta a un nivel de energía superior al que tenía inicialmente produciéndose una especie excitada  $X^*$ . En la ionización (ec. 1.1.3) el átomo o molécula pierde un electrón quedando como ión positivo  $X^+$ .

La tasa de reacción  $R_j$  para cada uno de los diversos procesos dados por las expresiones (1.1.1) a (1.1.3), está dada por<sup>(2)</sup>

$$R_j = n_e K_j [X] \quad (1.1.4)$$

siendo  $n_e$  la concentración de electrones,  $K_j$  la constante de la reacción del tipo- $j$  ( $j$ =disociación, excitación o ionización), y  $[X]$  la concentración del reactante X. La constante de reacción  $K_j$  está dada por

$$K_j = (2/\pi m_e)^{1/2} \int E^{1/2} f(E) \sigma_j(E) dE \quad (1.1.5)$$

donde  $m_e$  es la masa del electrón,  $f(E)$  es la distribución de energía del electrón normalizada, y  $\sigma_j(E)$  es la sección transversal para la reacción  $j$ , como función de la energía.

Los procesos inversos a la ionización, excitación y disociación son respectivamente: La recombinación, en la cual un electrón se colapsa con un ión para formar un átomo neutral. Otro proceso relacionado con este, es la pérdida de electrones a través de las paredes de la cámara de reacción. La relajación, en la cual un electrón en un estado excitado de un átomo o molécula regresa a su estado base en una o varias transiciones, emitiendo uno o varios fotones de energía  $h\nu$  igual a la diferencia de energía  $\Delta E$  entre los niveles cuánticos. Es debido a esto que un plasma brilla o resplandece. La reacción química, en la cual dos radicales químicamente activos se unen para formar un compuesto más estable. Básicamente este último proceso es el que origina el depósito de una película.

En forma simplificada, se puede decir que los procesos inelásticos básicos (conjunto mínimo) para entender la generación, sustentación y resplandescencia del plasma son la ionización, recombinación, excitación y relajación, mientras que para la formación de la película además de estos procesos son

determinantes la disociación y las reacciones químicas.

A partir de las expresiones 1.1.4 y 1.1.5, tomando en cuenta la relación que típicamente guardan entre sí la energía promedio de los electrones  $f(E)$  y las secciones transversales  $\sigma_j(E)$  de disociación e ionización molecular se puede inferir que de los procesos primarios generados por el impacto de electrones, el proceso dominante será el de disociación, seguido por el de excitación y por último el de ionización. Por ejemplo, en una descarga incandescente de silano, bajo condiciones realistas (66)

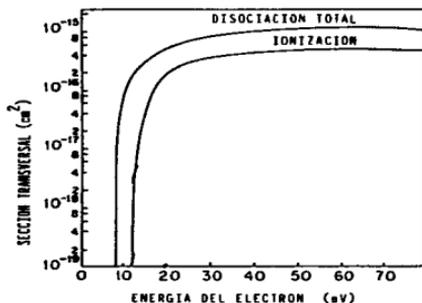


Fig. 1.1.4 Sección transversal para impacto de electrones sobre  $SiH_4$  en función de la energía electrónica.

los electrones tienen energías promedio entre 2 y 3 eV, lo cual es consistente con las funciones de distribución mostradas en la figura 1.1.3. Por otro lado, el comportamiento de las secciones transversales de disociación y de ionización reportado para la molécula de  $SiH_4$  (66,70) es el mostrado en la figura 1.1.4. De esta figura se ve que la energía umbral de disociación tiene valores de ~ 8- 10 eV, mientras que la energía umbral de ionización tiene valores mayores que 12 eV. Esto implica que los electrones capaces de producir los procesos inelásticos son los más energéticos, es decir los de la cola de la distribución de

energía electrónica. Así, por ser la energía umbral de disociación menor que la energía umbral de ionización, la tasa de reacción para el primer proceso resulta mayor que para el segundo proceso. Además, se puede asegurar que estos procesos serán generados principalmente por los electrones ya que las otras partículas (iones, átomos y moléculas neutras) por tener una energía mucho menor tienen una probabilidad mucho más pequeña de producirlos. En el proceso de disociación se pueden producir tanto fragmentos (radicales) neutros como con carga eléctrica. Sin embargo, el tiempo de vida de las especies neutrales es generalmente mucho mayor que el de las especies iónicas debido a la fuerte atracción Coulombiana de largo alcance que se ejercen estas últimas. Como consecuencia de todo lo anterior la densidad de especies neutras en el plasma resulta ser mucho mayor que la densidad de especies iónicas. Esto justifica el grado de ionización de la descarga incandescente y como se verá en la siguiente sección, es un hecho fundamental en los modelos que se han propuesto para explicar como se lleva a cabo el crecimiento de una película en la técnica PECVD.

#### c) Formación de las películas.

En la figura 1.1.5 se muestra esquemáticamente y en forma resumida los principales procesos que ocurren en un depósito por plasma. Como se vió en la sección anterior de estos procesos, la disociación de los gases precursores por impacto de electrones se considera el paso primario (básico) para generar las reacciones químicas que forman al producto final dentro de un reactor de PECVD. Dependiendo de las condiciones fijadas en la cámara de reacción, mediante el proceso de disociación se producen en la descarga una extensa variedad de especies reactivas tanto neutras como con carga eléctrica, que al reaccionar entre sí dan lugar al depósito de una película.<sup>(74)</sup> Una cuestión fundamental es cuales son las especies que contribuyen predominantemente al crecimiento de la película. Al respecto, la mayoría de trabajos han sugerido que las especies más abundantes en el plasma son las que más contribuyen.<sup>(75)</sup> Ahora bien, como se vió anteriormente en una

descarga incandescente bajo condiciones realistas típicas, la densidad de especies neutras condensables resulta ser mucho mayor que la de especies con carga eléctrica. Debido a esto, en la mayoría de modelos generalmente se ha supuesto que la contribución de los iones, al crecimiento de la película en un

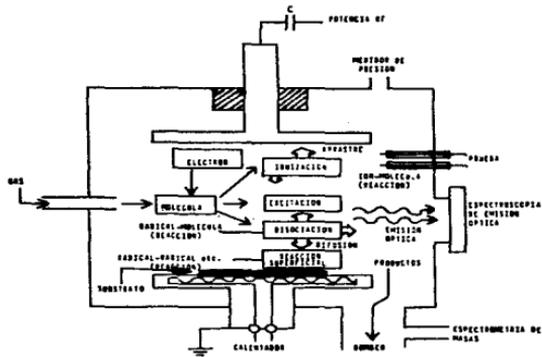


Fig. 1.1.5 Representación esquemática de los procesos que ocurren en un depósito por plasma.

proceso de depósito por plasma es mucho menor que la de los radicales neutros. Esto es, que la película se forma predominantemente por el enlace de radicales neutros. A partir de aquí, la otra cuestión fundamental es, cómo y dónde se llevan a cabo las reacciones que dan lugar a la formación de la película. El modelo más extendido supone que los radicales neutros creados en el bulbo del plasma por el proceso de disociación, son posteriormente transportados por difusión hacia el sustrato y las paredes en donde experimentan una reacción superficial para formar un producto final.<sup>78</sup> Desde luego, las reacciones químicas entre radicales neutros que forman un producto final también

pueden ocurrir en el volumen del plasma. Sin embargo, se ha demostrado<sup>(62,74)</sup> que las reacciones que forman el producto final en fase gaseosa (nucleación en fase gaseosa), no son deseables porque generan partículas hasta de 500 Å de diámetro, que no pueden incorporarse morfológicamente en la superficie de depósito como una película continua. Esto provoca que las películas resulten granuladas o poco densas y por ende de mala calidad. Contrariamente, se ha mencionado que las reacciones finales en fase superficial son las que producen películas de densidad adecuada<sup>(65)</sup>. Debido a esto, la mayoría de modelos considera fundamentalmente las reacciones superficiales. Más adelante se mencionan algunas medidas que permiten controlar operacionalmente la nucleación en fase gaseosa.

Con base en el modelo anterior de difusión de radicales neutros hacia la superficie del sustrato, se han desarrollado una gran cantidad de trabajos<sup>(66)</sup> tratando de entender la dinámica de las reacciones superficiales entre radicales neutros que genera el crecimiento de la película. En general, estos estudios se han tenido que apoyar en técnicas de diagnóstico de plasmas tales como espectroscopia de emisión óptica, espectrometría de masas y espectroscopia de infrarrojo<sup>(68)</sup> para determinar cuales de las especies neutras son las más abundantes en el plasma.<sup>(70)</sup> La mayoría de medidas y estudios al respecto, se han hecho sobre descargas de silano para preparar silicio amorfo hidrogenado<sup>(69)</sup>. Cabe mencionar que a pesar de que este sistema representa el más sencillo por utilizar un solo gas precursor, a la fecha los modelos existentes describen tan sólo en forma aproximada como se lleva a cabo el crecimiento del a-Si:H.

Las medidas de diagnóstico de plasma para el caso de silano ( $\text{SiH}_4$ ), han revelado que de la gran diversidad de especies tales como: neutras  $\text{SiH}_x$ , iónicas  $\text{SiH}_x^+$  o excitadas  $\text{SiH}_x^*$ , con  $x=0.1.2$  ó 3, los radicales neutros más abundantes son  $\text{SiH}_2$  y  $\text{SiH}_3$ . Sin embargo, a pesar de que la energía requerida para producir cada uno de ellos, calculada en base a las entalpías de formación<sup>(70,76)</sup>, es distinta, no se ha llegado a un común acuerdo sobre cual de estos dos es el de mayor importancia ya que algunos

trabajos reportan que el  $\text{SiH}_2^*$  es el más abundante, mientras que otros indican que es el  $\text{SiH}_3^*$ . Debido a esto, las reacciones comunes para describir la formación de la película involucran a uno u otro radical. Se ha propuesto<sup>(75)</sup> que el primer paso para la formación de la película amorfa es la adsorción química de  $\text{SiH}_2^*$  o  $\text{SiH}_3^*$  sobre su superficie mediante un enlace Si-H. Por ejemplo, en el caso de  $\text{SiH}_2^*$  la reacción sería escrita como:



en donde el asterisco indica que el complejo  $\text{SiH}_2^*$  superficial se encuentra excitado (tiene aproximadamente una energía interna de 2 eV). Los procesos que ocurren después de la inserción inicial del  $\text{SiH}_2^*$  han sido objeto de cierta especulación. Lo único que queda claro es que hay una rápida eliminación de  $\text{H}_2$  debido a que las películas crecidas por PECVD tienen mucho menor contenido de hidrógeno que la molécula de  $\text{SiH}_4$ . Algunos autores proponen como reacción posterior.



luego, en este modelo se supone que el átomo de silicio divalente formado por la eliminación del  $\text{H}_2$  en la reacción (1.1.7), se ata a un enlace Si-H adyacente



Sin embargo, se han propuesto modelos alternativos para explicar la eliminación del hidrógeno, y no han podido ser distinguidos unos de otros en lo que respecta al contenido de hidrógeno de las películas. Por lo tanto, se considera que el mecanismo de eliminación de  $\text{H}_2$  después de que se adsorbe el  $\text{SiH}_2^*$  o  $\text{SiH}_3^*$  es una cuestión abierta.

Dada la complejidad de un plasma en estos modelos convencionales se han tenido que hacer simplificaciones importantes. Muchos de estos modelos concuerdan con algunos resultados experimentales, sin embargo, también dejan abiertas muchas interrogantes. Un análisis de las principales deficiencias de estos modelos es útil no solo porque permite su mejoramiento,

sino porque incluso se puede encontrar respuesta a algunas de las cuestiones abiertas.

Los modelos convencionales tienen como deficiencia inmediata, el hecho de que desprecian el efecto de toda una gama de reacciones llamadas secundarias que pueden ocurrir en el plasma.<sup>76</sup> Sin embargo, la discusión de esta deficiencia se omite por considerarse infructuosamente extensa. Otro punto importante es que los modelos no consideran el efecto de los iones. En la práctica, se encuentran diferencias en las tasas de depósito y en el contenido de hidrógeno de las películas depositadas sobre el cátodo (electrodo energizado) y el ánodo (electrodo aterrizado).<sup>77,78</sup> Generalmente las películas producidas en el cátodo contienen menos hidrógeno que las producidas en el ánodo, además de que una fracción más pequeña del hidrógeno incorporado está en la forma de grupos dihidruros o polisilano.<sup>79</sup> Se han hecho estudios del efecto del bombardeo iónico durante el crecimiento de la película y se ha encontrado que influye significativamente en la tasa de depósito de las películas y en sus propiedades físicas.<sup>77,78</sup> Esto ha indicado que las diferencias mencionadas se pueden asociar con el bombardeo iónico pues como se vió en la sección anterior, la distribución espacial asimétrica del potencial promedio en el reactor origina que el bombardeo iónico sea más intenso sobre el cátodo que sobre el ánodo. Los efectos anteriores no se pueden explicar tomando como base al transporte de radicales neutros ya que estas especies son indiferentes al campo eléctrico. Así, aun aceptando que los iones no contribuyen apreciablemente al proceso de depósito, es necesario entender el papel que desempeña el bombardeo iónico durante la formación de la película. La diferencia en las tasas de depósito encontradas entre cátodo y ánodo, podría también estar asociada a una creación asimétrica de radicales neutros provocada por colisiones entre iones energéticos y moléculas neutras, dentro de la región oscura del plasma. Sin embargo dado que en esta región es difícil separar el papel de los electrones y de los iones energéticos, los modelos usuales tampoco incluyen este efecto. Se han planteado también objeciones sobre el

argumento de que las especies de mayor abundancia son las que más contribuyen a la formación de la película. Explícitamente, se ha objetado<sup>(79)</sup> que este argumento puede estar mal encaminado debido a que los procesos de transporte de masa para iones y neutrales son fundamentalmente diferentes, de manera que la concentración relativa de iones y neutros condensables en el plasma no están necesariamente relacionados en forma simple a la cantidad relativa de iones y neutros que contribuyen al crecimiento de la película.

En el caso de películas tales como silicio amorfo dopado tipo-n o tipo-p, dióxido de silicio, nitruro de silicio, silicio amorfo hidrogenado y fluorinado, etc., para las cuales generalmente se requieran mezclas de gases, es menos claro como se lleva a cabo su formación. Por ejemplo, el mecanismo de dopaje del silicio amorfo hidrogenado se considera un cuestión completamente abierta.<sup>(78)</sup> Es claro que en este tipo de sistemas la complejidad es mayor debido a que el número de especies y de reacciones posibles se incrementa considerablemente. Esto hace más difícil la aplicación de los modelos convencionales y se han tenido que considerar nuevos enfoques. Se ha propuesto un modelo simplificado que explica en buena medida algunos aspectos sobre la formación de películas de silicio amorfo hidrogenado y fluorinado ( $a\text{-Si:H:F}$ ).<sup>(80)</sup> Este modelo sostiene algunas de las consideraciones planteadas por los modelos convencionales usados para explicar la formación de películas de silicio amorfo intrínseco pero adiciona nuevos ingredientes. El principal ingrediente nuevo es que considera la energía de los enlaces entre parejas de átomos de las especies reactivas que ocurren en el plasma.<sup>(80)</sup> El modelo supone que las reacciones químicas finales ocurren entre moléculas diatómicas adsorbidas en la superficie de la película y las especies excitadas en fase gaseosa, y que estas son determinadas por la diferencia en las energías de los enlaces químicos relevantes. En base a este modelo se ha explicado satisfactoriamente la razón por la cual no se deposita película alguna en una descarga incandescente con solo SiF<sub>4</sub>. Bajo argumentos similares también se ha explicado

porque usando una descarga de solamente  $\text{SiF}_4$  y  $\text{N}_2$  no se forma película, mientras que agregando hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) a la mezcla anterior se depositan películas de nitruro de silicio fluorinado.<sup>(8a)</sup> En la discusión de este trabajo se utiliza este modelo simplificado para explicar la formación de nuestras películas de dióxido de silicio y algunos de los resultados relacionados con su composición.

Respecto a la influencia que tienen los parámetros de depósito sobre las propiedades de las películas depositadas se pueden hacer algunas predicciones en base a la teoría descrita en el inciso anterior sobre las reacciones primarias. Por ejemplo, un resultado importante derivado de la distribución de Druvesteyn, es que la energía electrónica promedio expresada en términos de  $T_e$  es una función solamente de  $E_0/p$ , donde  $E_0$  es la amplitud del campo eléctrico aplicado y  $p$  es la presión del gas.<sup>(8b)</sup> De esta dependencia se observa que una disminución en la presión incrementa la energía promedio de los electrones, aunque también disminuye el número de electrones. Esto afecta tanto a las tasas de reacción  $R_i$  (ec. 1.1.4) como a las constantes  $K_i$  (ec. 1.1.5) de las tasas de reacción primarias (disociación, ionización, excitación), lo cual a su vez influye en el tipo y cantidad de reacciones químicas superficiales que forman la película. En el caso de depósitos que usan mezclas de gases la presión parcial de los reactantes determina la magnitud de  $[X]$  en la ecuación (1.1.4). Esto influye obviamente en la composición final de la película. La potencia rf controla simultáneamente la densidad de electrones y su energía. Así, un aumento en la potencia rf incrementa la densidad electrónica y la energía cinética promedio. El incremento en la concentración de electrones implica directamente un aumento en las tasas de reacción primarias, que a su vez genera un mayor número de radicales. Esto finalmente producirá un aumento en la tasa de depósito de las películas. Al mismo tiempo el aumento en la potencia también afecta las constantes de reacción  $K_i$ . Respecto a la razón de flujo de gas y velocidad de bombeo, estas determinan el tiempo de residencia del gas reactivo en el plasma. La

relación entre este tiempo de residencia y el tiempo característico para que se lleven a cabo las reacciones relevantes en el plasma influye fuertemente en el proceso de depósito. En general el tiempo de residencia debe ser suficiente para que las especies que reaccionan en la superficie de la película lleguen al equilibrio químico.<sup>(61)</sup> Toda esta descripción muestra de cierta manera que los parámetros del plasma están relacionados entre sí de manera compleja, por lo que resulta difícil determinar con exactitud la influencia de los cambios en los parámetros de depósito sobre las propiedades de las películas.

Un aspecto importante a considerar es la influencia de los parámetros de depósito en las reacciones químicas que forman un producto final en fase gaseosa (nucleación en fase gaseosa). Se sabe que si la densidad de especies reactivas es alta, se favorece la nucleación en fase gaseosa.<sup>(62,74)</sup> Así, de la descripción anterior se entiende porque para inhibir estas reacciones se recomienda usar bajas potencias y presiones no muy elevadas. Esto sin embargo impone un límite sobre la tasa de depósito ya que generalmente dicha tasa se incrementa al aumentar la potencia del plasma.

Empíricamente se ha demostrado que la temperatura es determinante en la calidad de las películas. Por ejemplo,<sup>(63)</sup> las películas de silicio amorfo depositadas a temperatura ambiente tienen entre 25 y 40% de hidrógeno incorporado, el cual casi en su totalidad está ligado como unidades de dihidruro ( $\text{SiH}_2$ ). Elevando la temperatura de sustrato a 230-350 °C el contenido de hidrógeno disminuye a menos que un 8% y la configuración del enlace se vuelve predominantemente monohidruro, resultando un material con la más baja densidad de defectos. En el caso de películas de dióxido de silicio depositadas a partir de  $\text{SiH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$  se ha reportado<sup>(10,18)</sup> que estas contienen concentraciones de hidrógeno (en grupos,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiOH}$  y  $\text{SiH}$ ) tan grandes como 50 % atómico si son depositadas a 100 °C. La concentración se reduce a un 5- 10 % at. cuando son depositadas a 250 - 350 °C, favoreciéndose los enlaces  $\text{SiH}$ . Así, aunque en los casos

mencionados los otros parámetros de depósito también influyen en la cantidad de hidrógeno que se incorpora en las películas, el hecho de que las películas depositadas a partir de gases o mezclas de gases que contienen hidrógeno, resulten con una mayor concentración de hidrógeno incorporado a medida que se reduce la temperatura del sustrato, parece ser general y un tanto independiente de las demás condiciones.

Un último aspecto que debe mencionarse por su relevancia dentro de este trabajo es el proceso de ataque por plasma. El proceso consiste en la reacción en un plasma, de un sólido con un gas (que en la generalidad de los casos es un compuesto que contiene flúor), que desprende material del sólido formando compuestos volátiles.<sup>(72,74)</sup> Este proceso aún cuando está íntimamente relacionado con el proceso de depósito, tiene el efecto opuesto, es decir permite quitar material en lugar de depositarlo. Este tipo de reacción ha sido usada para atacar silicio y dióxido de silicio mediante mezclas de  $CF_4$  y  $O_2^{(55)}$ . La reacción propuesta para el ataque de  $SiO_2$  es en forma simplificada:<sup>(74)</sup>



Sin embargo, hay condiciones en las cuales se puede depositar una película de fluorocarbono a partir de la misma mezcla  $CF_4 + O_2^{(56)}$ .

Lo importante de todo esto es hacer ver que realmente cualquiera de los dos procesos puede ocurrir en una descarga incandescente y que todo es cuestión de ajustar las condiciones dentro del reactor para que domine uno u otro proceso. Para favorecer el ataque normalmente se han usado razones de flujo grandes de  $CF_4$  con un 10-20% de  $O_2^{(55)}$ . Por el contrario, para favorecer el depósito se deben usar pequeñas proporciones de  $CF_4$  en razones de flujo grandes de  $O_2$ .

De la ecuación 1.1.9 se ve que los causantes del ataque son básicamente los radicales de flúor libres. Esto implica que en un plasma de  $SiF_4$  y  $N_2O$  bajo las condiciones propicias se puede dar también el efecto de ataque. Es claro entonces que si se desea

inhibir el efecto del ataque deben usarse grandes tasas de flujo del gas  $N_2O$  y pequeñas tasas de flujo de  $SiF_4$  para tener en el plasma la menor cantidad posible de radicales de fluor libres.

#### d) Emisión óptica del plasma.

La observación in-situ de las especies químicas creadas en una descarga incandescente ha sido de gran utilidad no solo para el entendimiento de la química del plasma sino también para obtener reproducibilidad satisfactoria de las propiedades de las películas.<sup>(88)</sup> La espectroscopia de emisión óptica (OES), espectrometría de masas y la espectroscopia infrarroja, son tres técnicas que se han aplicado comúnmente para caracterizar y estudiar el plasma.<sup>(89)</sup> Cada una de ellas tiene sus ventajas y limitaciones. En esta sección será descrita brevemente la técnica de espectroscopia de emisión óptica. Esta técnica fue implementada y usada en este trabajo para hacer algunos estudios preliminares del plasma.

La técnica OES consiste en registrar la intensidad de emisión óptica correspondiente a cada longitud de onda de la radiación electromagnética proveniente del plasma. Tal registro constituye un espectro de emisión óptica a partir del cual se hace el análisis del plasma. El equipo para hacer esto consiste básicamente en lo siguiente: Un sistema de lentes para recolectar la luz emitida desde el plasma; un monocromador que separa las diversas longitudes de onda del haz colectado y mediante el cual se selecciona la longitud de onda deseada; un fotodetector que procesa la señal luminosa; Una graficadora xy que recibe una señal de voltaje proporcional a la longitud de onda y otra proporcional a la intensidad luminosa. La resolución y el rango espectral de un espectro de emisión óptica depende fundamentalmente del equipo utilizado. Para tener acceso a una amplia región espectral se utilizan lentes de cuarzo y usualmente, para tener una buena resolución se utiliza como detector de luz un fotomultiplicador. El sistema debe alinearse perfectamente para evitar pérdidas y enfocar la radiación a la entrada del monocromador o bien en el borde de una fibra óptica

que despues conduzca la luz hacia este. La presencia de ordenes de difracción mayores en la señal a analizar se puede eliminar colocando filtros de orden en la entrada del monocromador. En el mercado existen sistemas ópticos que simplifican sobremanera el análisis del plasma. Estos normalmente emplean un analizador de multicanal óptico (OMA) para el procesamiento de las señales luminosas.

Un espectro de emisión óptica tipico obtenido con un sistema de buena resolución es como el mostrado en la figura 1.1.6. Este es un espectro de emisión obtenido para una descarga de  $\text{SiF}_4 + \text{H}_2$  en el rango de longitudes de onda de 200 a 500 nm.<sup>(78)</sup>

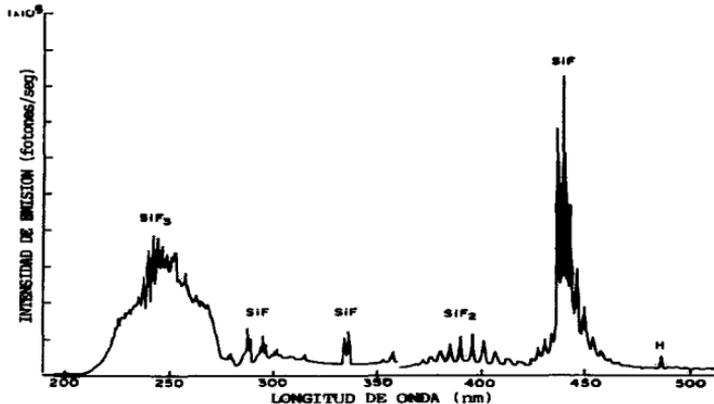


Fig. 1.1.6 Espectro de emisión óptica de una descarga de  $\text{SiF}_4 + \text{H}_2$ , de 200 a 500 nm. La discontinuidad en la curva a 300 nm se debe a la inserción de un filtro de orden.

El análisis del plasma se basa en la identificación de los picos correspondientes a cada una de las especies y en los

cambios en la intensidad de emisión respecto a las condiciones en el plasma. Las intensidades de emisión de las distintas especies cambian sensitivamente variando la potencia rf, la razón de flujos de gases y la presión. Esto se debe a que cada uno de esos parámetros afecta la densidad de electrones y/o la temperatura electrónica. A su vez esto produce cambios en las tasas de las reacciones primarias (como se infiere de las ecuaciones de la sección anterior 1.1.4 y 1.1.5) y por tanto en la concentración de las diferentes especies que emiten luz. La intensidad de emisión  $I_{kl}$  se relaciona con la concentración  $N_k$  de radicales en estado excitado a través de la siguiente ecuación:

$$I_{kl} = N_k P_{kl} (h\nu_{kl}) \quad (1.1.10)$$

donde  $P_{kl}$  es la probabilidad de transición óptica desde el estado excitado  $k$  hasta el estado base  $l$  y  $h\nu_{kl}$  la energía correspondiente al fotón emitido. Así, mediante el espectro de emisión óptica se puede inferir cuales son las especies más abundantes en el plasma.

La técnica OES presenta varias ventajas. En primer lugar, es una técnica que no perturba al plasma y utiliza un sistema de medida relativamente simple. Mediante esta técnica todas las especies que emiten luz incluyendo las neutras son detectadas fácil y directamente, a diferencia de la técnica de espectrometría de masas en la cual para detectar radicales neutros, estos tienen que ser llevados a una cámara de ionización. En segundo lugar, es también fácil retroalimentar la señal a las unidades de control de un flujómetro de masa, válvula de garganta, y circuitos de acoplamiento con el fin de mantener un plasma estable y reproducible.

Evidentemente, la técnica OES sólo detecta aquellas especies que emiten luz. Esto en la práctica introduce algunas limitantes. Por ejemplo en el caso de descargas de silano no hay emisión de  $\text{SiH}_2$  ni de  $\text{SiH}_3$ , los cuales generalmente son considerados como las especies potencialmente importantes en el depósito de silicio amorfo hidrogenado. Sin embargo, se ha encontrado que la cantidad de enlaces SiH incorporados en una matriz de a-Si:H es proporcional a la intensidad de emisión óptica de SiH y que hay

una buena correlación entre el producto de la intensidad de emisión óptica de radicales SiH y H, y la tasa de depósito de las películas.<sup>100</sup> Esto ha sugerido que existe alguna relación entre el espectro de emisión óptica y la cinética del depósito, y ha reafirmado el valor de la técnica como una de monitoreo para observar el estado de una descarga incandescente.

Esta técnica combinada con otras ha sido extensamente utilizada para estudiar los mecanismos de crecimiento de películas de silicio amorfo hidrogenado y para controlar su dopaje e incorporación de hidrógeno.<sup>100</sup> Actualmente las técnicas de análisis del plasma se han extendido al estudio y control de depósitos de una gran diversidad de materiales y se consideran una parte fundamental de los procesos por plasma.

### 1.2 Identificación del $\text{SiO}_2$ .

Junto con el desarrollo de nuevos métodos de preparación de películas delgadas aislantes tales como  $\text{SiO}_2$ , se han aplicado v desarrollado una amplia variedad de técnicas para su evaluación química v física.<sup>(67)</sup> Las propiedades eléctricas, ópticas v mecánicas, dependen en gran medida de la composición química v estructura de las películas. Debido a esto, es común que antes de la caracterización eléctrica se haga una evaluación de aspectos tales como, composición, estructura, estequiometría, densidad, porosidad, eficiencia pasivadora, etc. que garantice que se trata del material deseado v que cumple con los requerimientos mínimos previamente establecidos. Cada una de las propiedades mencionadas se puede estudiar directa o indirectamente por diversos métodos. En particular, para películas de dióxido de silicio, se ha establecido<sup>(68)</sup> que se pueden determinar eficientemente pequeñas diferencias composicionales v estructurales mediante el uso de espectroscopia de transmisión o absorción en infrarrojo, métodos de ataque químico preferencial v medidas ópticas precisas de índice de refracción v espesor. Esta sección describe los principios en que se basan dichas técnicas, la información que proporcionan v la manera en que se complementan para evaluar las películas. Aspectos generales sobre la estructura del dióxido de silicio v su relación con algunas propiedades son previamente mencionados.

#### a) Estructura y propiedades generales del $\text{SiO}_2$ .

El  $\text{SiO}_2$  puede tener estructura cristalina o amorfa dependiendo de como se lleve a cabo su preparación. Las películas de  $\text{SiO}_2$  depositadas por los métodos mencionados en la introducción de este trabajo v en particular por el método PECVD son generalmente amorfas. El método de oxidación térmica del silicio comúnmente también produce material amorfo, sin embargo bajo condiciones muy especiales se puede obtener en forma cristalina.<sup>(69)</sup> El  $\text{SiO}_2$  crecido por oxidación térmica, por su calidad, se toma como referencia para describir la estructura v propiedades generales del dióxido de silicio. A menos que se diga

lo contrario los aspectos que se mencionen en esta seccion se referiran al oxido termico.

La unidad estructural basica aceptada para el  $\text{SiO}_2$  es un atomo de silicio rodeado tetrahedricamente por cuatro atomos de oxigeno, como se ilustra en la figura 1.2.1 (a). A temperatura ambiente cada enlace es principalmente covalente pero tiene una pequena componente ionica que se hace mas importante a temperaturas elevadas.<sup>(90)</sup> La distancia silicio-oxigeno es  $\approx 1.6 \text{ \AA}$  y la distancia oxigeno-oxigeno es  $\approx 2.27 \text{ \AA}$ . Los tetrahedros estan



Fig. 1.2.1 (a) Ilustración de la unidad estructural básica de  $\text{SiO}_2$  y (b) enlace fundamental para  $\text{SiO}_2$

conectados entre si, como muestra la figura 1.2.1 (b), por puentes de oxigeno de manera tal que cada atomo de oxigeno de un vértice es compartido por unidades tetrahedricas vecinas, preservando así la fórmula química. Estudios teóricos han demostrado que el ángulo  $\theta$  del enlace Si-O-Si es extremadamente flexible.<sup>(91)</sup> Esto es consistente con el rango experimental que se ha encontrado para  $\theta$  ( $180^\circ$ - $120^\circ$ ).<sup>(92)</sup> La variedad de maneras en que pueden juntarse los tetrahedros da lugar a las distintas fases o estructuras del  $\text{SiO}_2$ . En la estructura cristalina se forma un arreglo ordenado de largo alcance de anillos de seis atomos de silicio (figura 1.2.2 (a)). En la estructura amorfa (figura 1.2.2 (b)) se pierde el orden de largo alcance y aun cuando sigue habiendo una tendencia a formar anillos con seis atomos de silicio se pueden formar anillos con diferente numero.

La estructura amorfa representada en la figura 1.2.2 (b) se considera ideal debido a que en esta se supone que se ha alterado el orden, pero los tetrahedros siguen unidos mediante puentes de oxigeno con sus cuatro vecinos mas próximos. manteniendose la estequiometria ( $\text{SiO}_2$ ). De esta misma figura se puede apreciar que la estructura amorfa es mas abierta comparada con la estructura cristalina. Esta diferencia estructural se refleja en las propiedades del  $\text{SiO}_2$  tales como densidad, indice de refracción, campo de ruptura dielectrica, etc.. Por ejemplo para las tres formas cristalograficas basicas del  $\text{SiO}_2$ , llamadas: cuarzo, tridimita y cristobalita las densidades respectivas son. 2.65, 2.26 y 2.3, mientras que la densidad de la estructura amorfa es 2.2. El indice de refracción de la estructura  $\alpha$ -cristobalita es  $n_o = 1.466$ , mientras que el de la estructura amorfa es  $n = 1.460$ .<sup>(20)</sup>

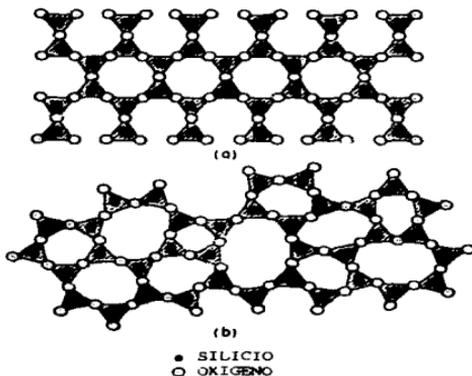
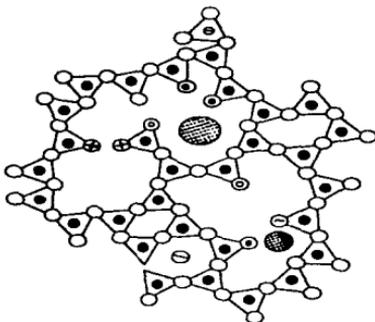


Fig. 1.2.2 Representación esquemática bidimensional de (a) una red cristalina de cuarzo y (b) la estructura amorfa de sílica fundida.

La estructura relativamente abierta del  $\text{SiO}_2$  amorfo también da lugar a que una variedad de impurezas eléctricamente activas entren y se difundan fácilmente a través de una película. Esto, unido con posibles fallas en los procesos de limpieza o de oxidación originan que la estructura amorfa real tenga una gran diversidad de imperfecciones, y sea más bien como se ilustra esquemáticamente en la figura 1.2.3. Así, los valores dados



- - Si asociado con la red
- - Impureza tipo aceptorá reemplazando al Si
- - Impureza tipo donador reemplazando al Si
- - Oxígeno puenteado
- ⊙ - Oxígeno no puenteado
- ▷ - Vacancia de oxígeno puenteado
- ⊙ - Vacancia de oxígeno no puenteado
- ⊙ - Oxígeno intersticial no puenteado (asociado con la red)
- ⊙ - Oxígeno intersticial individual (no asociado con la red)
- ⊙ - Ión univalente (ej. OH<sup>-</sup>) en la posición de oxígeno no puenteado
- - Ión intersticial modificador de la red (ej. Na<sup>+</sup>)
- - Ión intersticial modificador de la red (ej. Ba<sup>2+</sup>)

Fig. 1.2.3 Representación esquemática bidimensional del  $\text{SiO}_2$  con diversos defectos (ref. 29).

anteriormente para la densidad y el índice de refracción del  $\text{SiO}_2$  amorfo se pueden considerar los valores ideales. En la práctica los valores medidos se encuentran distribuidos alrededor de los valores más probables y dan información sobre la homogeneidad, compacidad y reproducibilidad de las películas formadas ya sea por oxidación térmica o por cualquier otro método.

La densidad y el índice de refracción del  $\text{SiO}_2$  pueden ser medidos independientemente, sin embargo están íntimamente relacionados a través de la ecuación<sup>(2)</sup>

$$\rho = K_1 (n-1) \quad (1.2.1)$$

en donde  $\rho$  es la densidad,  $n$  el índice de refracción y  $K_1$  una constante que vale aproximadamente  $4.794^{(2)}$ . Generalmente resulta más sencillo determinar el índice de refracción que la densidad, así, es común medir solamente el índice de refracción y utilizar esta ecuación para calcular la densidad.

El estudio de la influencia que tiene la estructura, los defectos e impurezas del  $\text{SiO}_2$  sobre sus propiedades eléctricas tales como resistividad, campo de ruptura etc, se hace a partir del conocimiento de la estructura electrónica del material.

El entendimiento del dióxido de silicio amorfo en lo que se refiere a la estructura electrónica se ha hecho con base en la apreciación de su similitud al  $\text{SiO}_2$  cristalino. Los estudios de espectroscopia más comunes realizados sobre  $\text{SiO}_2$  cristalino y amorfo, producen resultados que son virtualmente indistinguibles.<sup>(24)</sup> Por ejemplo, algunos autores han obtenido espectros de reflectividad en ultravioleta (UV) para  $\text{SiO}_2$  cristalino y amorfo muy similares, a partir de los cuales reportan una brecha de energía de 10 eV para ambos (ver referencia 22 y referencias contenidas ahí). También, mediante espectroscopia de transmisión en (UV)<sup>(25)</sup> se ha reportado que el borde de absorción óptico del cuarzo es 8.5 eV, mientras que para sílica fundida la región de absorción se extiende desde 8.5 eV hasta 8.1 eV. Cálculos teóricos confirman esta similitud.<sup>(26)</sup> Aunque las estructuras de bandas para el  $\text{SiO}_2$  cristalino y amorfo tienen diferencias importantes, dan predicciones idénticas sobre sus propiedades ópticas y

eléctricas. Por ejemplo, del hecho de que en ambos casos la brecha es extremadamente grande, se explica porque el  $\text{SiO}_2$  tanto cristalino como amorfo es un excelente aislante eléctrico v transparente en una amplia región espectral.

Es sabido que las características universales de los cristales, tales como funciones de Bloch, la existencia de bandas de energía separadas por brechas energéticas etc, son una consecuencia inmediata de la regularidad en el arreglo de sus átomos. Dado que en los materiales amorfos está ausente dicha regularidad, la teoría de su estructura electrónica es fundamentalmente distinta. Los modelos teóricos más exitosos para describir la estructura electrónica de materiales amorfos proponen <sup>(22, 24, 25)</sup> que en estos en lugar de bandas alternas de energías prohibidas v permitidas se tienen regiones alternas de estados localizados v deslocalizados separados por bordes de movilidad. Más explícitamente, si se parte de un sólido cristalino, v se introduce desorden aleatoriamente se encuentra que las bandas permitidas se extienden v la naturaleza de las funciones de onda cambia radicalmente a uno v otro lado de energías bien definidas llamadas bordes de movilidad como se muestra en la figura 1.2.4. Para energías  $E_0 < E < E_c$ , los estados permanecen extendidos, es decir las funciones de onda



Fig. 1.2.4 El modelo más simple para la densidad de estados de una banda de energía (aislada en un material desordenado). Hay una banda de estados extendidos entre las energías  $E_0$  y  $E_c$ , con colas de estados localizados fuera (áreas sombreadas). (Ref. 24)

correspondientes a esos estados se traslapan, permitiendo que un electrón ahí se traslade de un lado a otro v dando consecuentemente una contribución a la conductividad del

sistema. Para energías  $E < E_v$  v  $E > E_c$ , hay colas de estados localizados. En estos estados la amplitud de las funciones de onda es diferente de cero solo en una pequeña región finita alrededor de cada uno de ellos. El traslape entre las funciones de onda correspondientes a dos estados contiguos es despreciable, anulándose prácticamente su contribución a la conductividad. Aumentando el desorden, se crean más estados localizados v se extienden más las colas de estos estados. Con base en este modelo el diagrama de bandas de energía v de movilidad para un material amorfo ideal, en donde se supone que se deformó la estructura sin introducir otro tipo de imperfecciones, es como el mostrado en la figura 1.2.5 (a) v (b). En este mismo contexto, la presencia (en

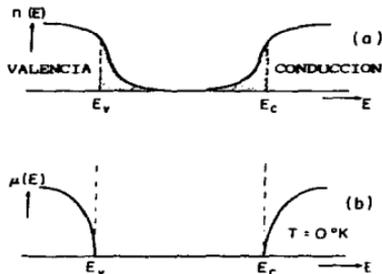


Fig. 1.2.5 el modelo de bandas mas simple para un semiconductor amorfo (a). Los estados localizados (area sombreada) aparecen como colas de la banda de valencia y de conducción, dejando una brecha de movilidad bien definida. (Ref 9a).

el caso real) de otras imperfecciones tales como enlaces sueltos o impurezas crea estados localizados llamados profundos por estar muy cerca de la región central de la brecha de movilidad. Estos estados funcionan como centros de atrapamiento de electrones (trampas). La densidad de estados en este caso es como la representada en la figura 1.2.6. Como consecuencia de esta estructura electronica los mecanismos de transporte de carga se

vuelven mas complejos v aparecen nuevos e interesantes fenomenos.

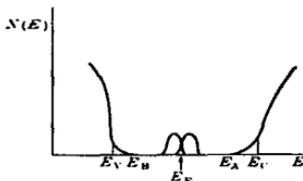


Fig. 1. 2. 6 Densidad de estados en un semiconductor amorfo con estados en la brecha debidos a defectos (impurezas o enlaces sueltos) que actúan como trampas de portadores de carga. (Ref. 28).

Ahora bien, dadas las grandes diferencias en la naturaleza de los varios grupos de semiconductores amorfos desde los primeros tratamientos teóricos se demostró que un solo modelo no podía describir las características esenciales de todos los materiales. En particular para materiales aislantes con grandes brechas prohibidas de energía se ha establecido<sup>(24, 25)</sup> que estos tienen estructuras electrónicas relativamente insensitivas al desorden. Esto es, que en un aislante amorfo la región energética sobre la cual se extienden las colas de los estados localizados resulta despreciable comparada con el tamaño de la brecha. Así, un modelo de bandas de energía similar al caso cristalino, llamado de bordes de banda abrutos ha resultado apropiado v util para describir el comportamiento de películas de óxidos v materiales semiaislantes moleculares.<sup>(24)</sup> Debido a la extensa brecha energética del dióxido de silicio amorfo el modelo anterior se ha adaptado exitosamente. En este contexto el  $\text{SiO}_2$  amorfo se considera similar a un aislante cristalino con impurezas v/o defectos, es decir la estructura de bandas que se aplica es la del  $\text{SiO}_2$  cristalino, agregando estados localizados dentro de la brecha que funcionan como centros de atrapamiento de portadores de carga.

## b) Espectroscopia de transmisión de infrarrojo.

La espectroscopia en infrarrojo (IR) se ha convertido en una técnica importante en el análisis estructural de sustancias orgánicas e inorgánicas, en cualquiera de sus fases líquida, sólida o gaseosa. La información que proporciona sobre un compuesto cualquiera, se puede obtener mediante espectros de absorción, transmisión o reflexión que como se sabe están íntimamente relacionados. En particular las medidas de transmisión de radiación infrarroja han resultado ser muy valiosas para el análisis composicional y estructural de películas delgadas de materiales amorfos tales como silicio amorfo hidrogenado, dióxido de silicio y nitruro de silicio. En esta sección se describe la técnica de transmisión de infrarrojo y se mencionan algunos estudios que se han hecho al respecto sobre películas de dióxido de silicio.

Las subdivisiones habituales de la región infrarroja son: cercano infrarrojo con longitudes de onda en el intervalo  $0.75 - 2 \mu\text{m}$ , infrarrojo o región de vibración-rotación fundamental ( $2 - 25 \mu\text{m}$ ) y lejano infrarrojo ( $25 - 500 \mu\text{m}$ ). De estas tres regiones la más estudiada en relación al análisis estructural y composicional de materiales es la región de infrarrojo IR cuyo rango, expresado en números de onda ( $K = 1/\lambda$ ) es de  $5000 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$  (27, Cap. 1)

Los principios de operación de la espectroscopia IR son los mismos que la espectroscopia óptica. Cuando un haz de radiación monocromática de intensidad  $I_0$  incide sobre una sustancia, una fracción de esta radiación es transmitida, otra fracción es absorbida y otra más reflejada. La fracción de luz absorbida es la que permite caracterizar al material ya que está determinada por el coeficiente de absorción  $\alpha$  del material y el espesor que presenta la muestra al paso de la radiación. Sin embargo, en la práctica la fracción de luz absorbida por una muestra se determina indirectamente midiendo la transmitancia  $T = I_t/I_0$  y/o la reflectancia  $R = I_r/I_0$ , donde  $I_t$  e  $I_r$  son las intensidades de la radiación transmitida y reflejada respectivamente. La dependencia de cualquiera de estas fracciones respecto a la frecuencia

especial  $K=1/\lambda$  de la radiación constituye un espectro. Por cuestiones prácticas los métodos espectrofotométricos comúnmente registran el porcentaje de transmisión de radiación incidente al pasar por la muestra, de manera que la absorción normalmente se determina a partir de la transmitancia. En el lenguaje de los espectroscopistas la absorbancia  $A$  suele definirse como:

$$A = -\log_{10}(T) \quad (1.2.2)$$

De esta definición se observa que aún cuando la transmitancia solo toma valores entre 0 y 1, la absorbancia puede tomar valores mayores que 1. Por ejemplo, para una transmisión del 1%.  $T=0.01$   $\vee$   $A=2$ .

La relación entre la transmitancia  $T(K)$  y el coeficiente de absorción intrínseco  $\alpha(K)$  del material se conoce como ley de Beer-Lambert  $\vee$  se expresa como:

$$\log_{10}(T(K)) = -\alpha(K)b \quad (1.2.3)$$

donde  $b$  es el espesor que presenta la muestra en la dirección del haz. La importancia de esta ecuación, es que permite determinar el espectro de absorción  $\alpha(K)$  a partir del espectro de transmisión  $T(K)$ .

El coeficiente de absorción  $\alpha(K)$  se define como la probabilidad de absorción de un fotón por unidad de longitud. Si se supone que en el material existe una concentración  $c_i$  ( $\#/cm^3$ ) de centros de absorción de naturaleza  $i$ , caracterizados por una sección eficaz  $\sigma_i$  ( $cm^2$ ), entonces el factor de absorción debido a estos centros está dado por:

$$\alpha_i(K) = \sigma_i(K)c_i \quad (1.2.4)$$

El coeficiente de absorción total  $\alpha(K)$  de la sustancia es la suma de los coeficientes de absorción parciales  $\alpha_i(K)$ .

$$\alpha(K) = \sum_i \alpha_i(K) = \sum_i \sigma_i(K)c_i \quad (1.2.5)$$

por lo tanto, el espectro de absorción total se compone de los espectros de absorción de los distintos centros de absorción. Ahora bien, como se sabe, los sólidos presentan distintos tipos de absorción dependiendo del rango de frecuencias de la radiación que se hace incidir sobre ellos. En la región infrarroja que es la que aquí interesa, hay dos tipos

fundamentales de absorción en sólidos: absorción por portadores de carga libres, v absorción por enlaces atómicos. En materiales aislantes como es el caso del dióxido de silicio, habrá fundamentalmente absorción por enlaces atómicos. Este tipo de absorción está vinculada con la variación de la energía oscilante de los átomos o moléculas que componen el material. Explícitamente, cuando la frecuencia de la radiación electromagnética coincide con una de las frecuencias características de vibración del material ocurre el fenómeno de resonancia con la consecuente absorción de energía. Ya que la red puede absorber la energía del campo electromagnético solo para determinadas frecuencias, su espectro de transmisión IR se caracteriza por una serie de bandas de absorción (valles en la transmitancia). En el dióxido de silicio depositado por plasma a partir de  $\text{SiH}_4$  v  $\text{N}_2\text{O}$ , aún cuando este compuesto principalmente por enlaces Si-O, es común que se formen otros enlaces tales como: Si-H, Si-OH, Si-N, Si-NH etc. (10,11). Cada uno de estos enlaces equivale a un centro de absorción con su sección transversal característica  $\sigma_{\nu}$  que puede tener varias frecuencias de oscilación características, de manera que su presencia se puede determinar identificando las bandas de absorción de los espectros de transmisión IR correspondientes. Lo anterior describe la manera en que la espectroscopia infrarroja permite analizar la composición v características de una gran diversidad de materiales. Las medidas en esta región espectral generalmente se utilizan como método de rutina para el análisis cualitativo de sustancias, sin embargo, el análisis se puede hacer cuantitativamente. Para el análisis cuantitativo la ecuación de Beer-Lambert suele ser expresada en forma más simple para cada centro de absorción como: (97, Cap. 8)

$$A_{\nu} = a_{\nu} b c_{\nu} \quad (1.2.6)$$

Esta ecuación se obtiene directamente de las ecuaciones 1.2.2-1.2.4, definiendo la absorcividad como  $a_{\nu} = \sigma_{\nu} / \log_{10}(10)$ . A partir de esta se puede calcular la concentración de enlaces presentes en una sustancia midiendo la absorbancia correspondiente, siempre v cuando se conozca la sección eficaz

que presenta el enlace de interés, y el espesor de la muestra.

La instrumentación empleada en la detección de la radiación infrarroja es similar a la usada en los espectrofotómetros de ultravioleta y visible. El problema común a todas las aplicaciones espectrocópicas en infrarrojo es obtener una gráfica de alguna función de la intensidad de la radiación vs frecuencia. Sin embargo no hay detectores de infrarrojo conocidos que puedan monitorear simultáneamente intensidad y frecuencia con la resolución necesaria. En esta región todos los detectores son integradores, es decir, promedian todas las frecuencias que reciben proporcionando una lectura de intensidad. Debido a este problema se han desarrollado dos tipos de espectrofotómetros de infrarrojo, los dispersivos y los de transformada de Fourier. Los tres componentes básicos que caracterizan a un espectrofotómetro IR dispersivo son: (pp) Una fuente de radiación IR que suministra la iluminación incidente sobre la muestra bajo estudio; un monocromador, que dispersa la energía radiante en sus varias frecuencias y permite por una serie de rendijas o aberturas seleccionar una banda estrecha de frecuencias de salida; un detector que transforma la energía de la banda de frecuencias en una señal eléctrica, que se amplifica lo suficiente para ser registrada. Así, en este tipo de espectrofotómetro, variando la frecuencia enfocada sobre la rendija que va al detector se obtiene la gráfica de intensidad vs frecuencia. El espectrofotómetro de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) opera de manera radicalmente distinta ya que en este se sustituye el monocromador y rendijas por un interferómetro de Michelson.<sup>(100)</sup> Este último tipo de espectrofotómetro presenta múltiples ventajas respecto al dispersivo.

El principio de operación del espectrofotómetro (FT-IR) es el siguiente. El corazón de este tipo de aparato es el interferómetro de Michelson mostrado en la figura 1.2.7, que es un dispositivo que preserva información tanto de frecuencia como de intensidad. La radiación colimada de una fuente IR extendida A (con una mezcla de frecuencias en IR) se dirige hacia el interferómetro e incide sobre el divisor de haz B.

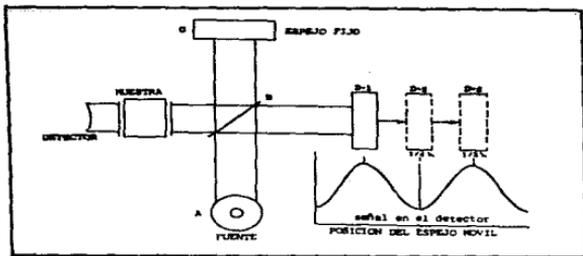


Fig. 1.2.7 Operación del interferómetro de Michelson

Aproximadamente el 50% de la radiación de la luz es transmitida hacia el espejo fijo. C. El resto de la radiación es reflejada y dirigida hacia el espejo móvil. D. Cuando los dos haces son reflejados desde la superficie de ambos espejos, se recombinan en el divisor de haz donde ocurre interferencia constructiva o destructiva, dependiendo de la posición relativa del espejo en movimiento respecto al espejo fijo. Considerando una sola frecuencia de la radiación, sucede que al mover el espejo D a una posición tal que la longitud de camino óptico B-C sea la misma que la B-D, los dos haces tendrán la misma fase e interferirán constructivamente. En este caso en el detector se observará una señal de intensidad máxima. La posición del espejo (D-1) es llamada el punto de diferencia de camino cero o DCC. Si el espejo se mueve a una posición tal que B-D es  $1/4$  de longitud de onda menor que la longitud B-C, la diferencia de camino óptico total entre los dos haces será  $1/2$  longitud de onda y por lo tanto diferirán en fase  $90^\circ$ . En este caso habrá interferencia destructiva y la intensidad de la señal observada por el detector será mínima. Con cada desplazamiento subsiguiente de  $1/4$  de longitud de onda se repetirá este mismo patrón de interferencia constructiva y destructiva, formando una onda senoidal o

cosenoidal como se muestra en la misma figura 1.2.7.

Así, la radiación de una sola frecuencia resulta en un patrón de interferencia que es una onda senoidal modulada cuya frecuencia es determinada por la velocidad del espejo en movimiento. Para cualquier diferencia de camino óptico, o retardo X, la señal en el detector está dada por:

$$I(X) = 0.5 I(K) \cos(2\pi KX) \quad (1.2.7)$$

este mismo proceso ocurre para cada longitud de onda  $\lambda$  o número de onda K de la fuente IR extendida. La señal en el detector resultante es la suma de todas las señales moduladas. Esta suma es llamada un interferograma y es la señal que observa el detector. Analíticamente se expresa como:

$$I(X) = 0.5 \int_{-\infty}^{\infty} I(K) \cos(2\pi KX) dK \quad (1.2.8)$$

Debe notarse que todas las frecuencias tienen un máximo en la posición de DCC, y es la única posición en donde todas las señales están en fase al mismo tiempo. Esto resulta en una señal muy grande en este punto, con una muy rápida cancelación fuera de él.

En la mayoría de interferómetros de Michelson usados para espectrometría (TF-IR), el espejo se mueve a una velocidad constante V (cm/seg). El retardo X después de que el espejo se ha movido por un tiempo t segundos después de pasar por el punto DCC es:

$$X = 2Vt \quad (1.2.9)$$

Sustituyendo este valor en la ecuación (1.2.7), se obtiene que el interferograma después de un tiempo t está dado por:

$$I(t) = 0.5 I(K) \cos(2\pi(2VK)t) \quad (1.2.10)$$

Comparando esta ecuación con la expresión estándar para cualquier señal cosenoidal como función del tiempo se ve que la frecuencia de la señal que llega al detector correspondiente a un número de onda K está dada por:

$$f = 2VK \text{ (Hz)} \quad (1.2.11)$$

De estas dos últimas ecuaciones, se ve que el interferómetro modula cada longitud de onda en una frecuencia que es

directamente proporcional al número de onda. Normalmente la velocidad del espejo es de unos cuantos milímetros por segundo, de manera que las longitudes de onda de infrarrojo son moduladas a frecuencias de audio. Por ejemplo, si  $V = 1 \text{ mm/seg.}$  radiación de  $400 \text{ cm}^{-1}$  es modulada a 80 Hz y radiación de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  es modulada a 800 Hz.

El interferómetro se puede pensar entonces como un medio para convertir las frecuencias de infrarrojo a frecuencias de audio, en donde los detectores y la electrónica son capaces de rastrear simultáneamente frecuencia e intensidad. La transformación de Fourier es simplemente un artificio matemático para extraer otra vez las frecuencias individuales para la presentación final del espectro IR.

El espectro  $I(K)$  se calcula explícitamente reescribiendo la ecuación (1.2.8) en su forma compleja y calculando la transformada de Fourier compleja de  $I(X)$ :

$$I(K) = \int_{-\infty}^{\infty} I(X) \exp(-2\pi i KX) dX \quad (1.2.12)$$

La característica importante del interferograma es que cada punto individual de esta señal contiene información sobre la región entera de infrarrojo. En esencia, el detector está observando todas las frecuencias al mismo tiempo. Esto junto con otras características del interferómetro, conduce a muy distintas ventajas de las cuales solo se mencionarán algunas de las más importantes para este trabajo: <sup>(100)</sup>

Ventaja Fellgett. Dado que la señal que llega al detector es "multiplexada", una medida completa del espectro de infrarrojo puede ser hecha con un solo barrido del espejo móvil. Esto toma solamente alrededor de 1 seg. Comparativamente, un solo barrido en el espectrofotómetro (TF-IR) produce una razón señal ruido S/R que es equivalente a la de un espectrofotómetro dispersivo, pero en un periodo de tiempo sustancialmente menor.

Además, debido a que cada barrido es muy corto, estas medidas pueden ser repetidas y sumadas para tomar la ventaja de promediar la señal. Promediando los barridos el ruido aleatorio

de la medida puede ser extraído mientras que la señal permanece constante. La razón señal-ruido S/R aumentará como la raíz cuadrada del número total de barridos, o alternativamente, como la raíz cuadrada del tiempo de medida. Así, un tiempo de medida de cuatro minutos resultará en una razón S/R dos veces mayor que la de un tiempo de medida de 1 minuto. Esta ventaja resulta en un gran aumento en la sensibilidad o límite de detección del aparato.

**Ventaja Jaquinot.** Esta ventaja se refiere al hecho de que no hay rendijas en el interferómetro para definir la resolución o que limiten la cantidad de energía que llegue al detector. La resolución del espectrofotómetro (TF-IR) es definida por la longitud del barrido del espejo móvil desde el punto DCC.

Otras ventajas son: Simplicidad mecánica, ya que solamente hay una parte en movimiento en el interferómetro que es el espejo móvil. No hay problema de degradación de las muestras por calentamiento. La luz espurea no afecta al detector debido a que toda la información es modulada a frecuencias de audio. Etc.

La capacidad de análisis de películas delgadas mediante la técnica de transmisión IR depende además del tipo de espectrofotómetro IR, de otros factores, tales como la identificación de las frecuencias características de cada enlace y el sustrato sobre el cual están depositadas las películas. Se requiere de un sustrato que no absorba demasiado en la región infrarroja y que además tenga un espectro de transmisión evidentemente distinto al de la película.

Para el caso del dióxido de silicio los aspectos antes mencionados no han presentado mayores problemas. Se tienen bien identificadas las frecuencias asociadas a los distintos movimientos de vibración de los diversos enlaces tanto deseados como no deseados. En algunos casos las frecuencias de absorción llegan a coincidir pero mediante la observación del comportamiento de estos mínimos de absorción en función de cambios en la cantidad relativa de los gases fuente se puede hacer su discriminación. En lo que respecta al sustrato, el silicio cristalino tipo-n de alta resistividad (típicamente 200  $\Omega$

cm) cumple satisfactoriamente los requerimientos mínimos. Al tener una alta resistividad se disminuye el número de portadores libres (electrones en este caso) y consecuentemente se reduce este tipo de absorción. El silicio tipo-p es menos recomendado debido a que puede presentar bandas de absorción en infrarrojo debidas a transiciones de huecos entre las correspondientes sub-bandas de energía de la banda de valencia.<sup>(20)</sup> Para reducir aún más el efecto del sustrato los espectros de transmisión IR generalmente se obtienen tomando como referencia la transmisión a través del sustrato sin película.

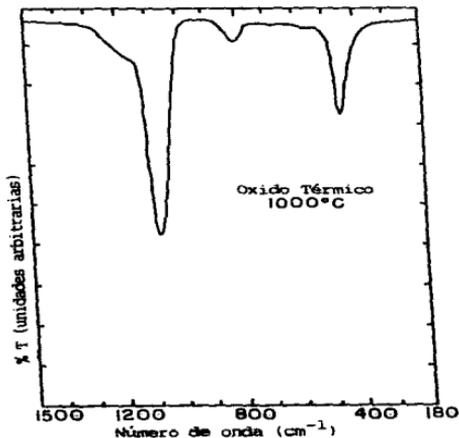


Fig. 1.2.8 Espectro de absorción IR de una película de  $SiO_2$  crecida por oxidación térmica de silicio.

Un espectro de transmisión IR típico para dióxido de silicio crecido por oxidación térmica es como el mostrado en la figura 1.2.8.<sup>(20)</sup> Este sirve como referencia para comparar óxidos formados

por otros métodos. En esta figura se aprecian tres bandas de absorción cuyos mínimos están localizados en frecuencias de aproximadamente 1075, 800 y 450  $\text{cm}^{-1}$ . Se observa además que la banda cuyo mínimo está en 1075  $\text{cm}^{-1}$  es la característica dominante en el espectro y tiene asociado un extenso hombro centrado alrededor de 1150  $\text{cm}^{-1}$ .

Ha habido un gran interés por explicar las características de los espectros de infrarrojo en términos de modelos estructurales.<sup>(10)</sup> Inicialmente se intentó usar el modelo estructural más simple, enfocando la atención sobre una sola unidad tetrahédrica representativa ( $\text{SiO}_4$ ) como la mencionada en la sección anterior, sin embargo, se encontró que las frecuencias vibracionales son en este caso demasiado pocas en número para explicar en forma completa el espectro vibracional. Posteriormente se demostró que una explicación completa del espectro requiere la incorporación de otro tipo de interacción entre los tetrahedros, por ejemplo, interacción de largo alcance dada por los campos de Coulomb asociados con ciertas excitaciones del sistema.<sup>(10)</sup>

Así en estudios más recientes<sup>(11)</sup> se han asociado los tres mínimos de la transmitancia IR del  $\text{SiO}_2$  con movimientos específicos de átomos de oxígeno de doble coordinación (Si-O-Si). Estos tres movimientos de alargamiento, doblamiento y balanceo corresponden a las frecuencias de 1075  $\text{cm}^{-1}$ , 800  $\text{cm}^{-1}$  y 450  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente y son mostrados en la figura 1.2.9. En estos

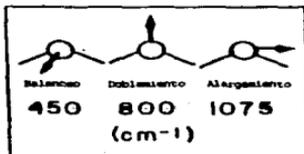


Fig. 1.2.9 Movimiento del átomo de O para las vibraciones de balanceo, doblamiento y alargamiento.

trabajos se ha enfatizado sobre las propiedades de las

vibraciones de alargamiento. Las características de la banda correspondiente a este tipo de movimiento se ha descrito en términos del acoplamiento del movimiento de los átomos de oxígeno con el movimiento del átomo de silicio de la unidad estructural tetrahédrica, exigiendo que el centro de masa de este sistema permanezca en reposo. De esto se sigue que en el lado de baja frecuencia, en el cual hay movimiento del átomo de silicio, los átomos de oxígeno alrededor de un átomo de silicio de un bloque básico  $\text{SiO}_{4/2}$ , se mueven con la misma fase, y el átomo de silicio se mueve con fase opuesta. El hecho de que todos los átomos de oxígeno se muevan en la dirección opuesta al átomo de silicio maximiza el acoplamiento entre el campo eléctrico de la radiación IR y el momento dipolar en el sólido. Esto explica el pronunciado pico de absorción en  $1075 \text{ cm}^{-1}$ . Ahora bien, en el lado de alta frecuencia, donde hay muy poco movimiento asociado al silicio, los átomos de oxígeno se mueven fuera de fase. En este caso el momento dipolar es mucho más pequeño y consecuentemente se reduce el acoplamiento con el campo eléctrico. Esto explica el origen del extenso hombro centrado en  $1150 \text{ cm}^{-1}$ .

Se han hecho estudios experimentales importantes respecto a las características de la banda de absorción asociada con el movimiento de alargamiento en espectros de subóxidos de silicio  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ). Las características reportadas son: <sup>(22,102)</sup> (a) La frecuencia del pico de absorción máxima se corre linealmente con la composición de oxígeno, con valores desde  $940 \text{ cm}^{-1}$  para bajas concentraciones de oxígeno, hasta  $1075 \text{ cm}^{-1}$  para el óxido estequiométrico ( $\text{SiO}_2$ ), como se puede apreciar en la figura 1.2.10. Este corrimiento se considera una manifestación de un efecto de inducción en el cual el medio ambiente químico de cada uno de los átomos de silicio del eslabón Si-O-Si, puede generar cambios en su frecuencia vibracional. Cuando el óxido se sale de estequiometría, los átomos de silicio tienen una probabilidad más grande de tener uno o más átomos de silicio vecinos y esto desplaza la frecuencia de alargamiento. (b) El hombro se fusiona con la banda principal cuando la concentración de oxígeno disminuye. Aquí se supone que al perderse la estequiometría deja

de tener significado el movimiento en o fuera de fase de los átomos de silicio debido a que puede haber menos de cuatro átomos ligados a cada átomo de silicio. Además la banda se ensancha como una manifestación de una distribución estadística de diferentes arreglos de enlaces en cada sitio de un átomo de silicio. Ambos efectos tenderán a desaparecer la distinción entre el pico principal y el hombro.

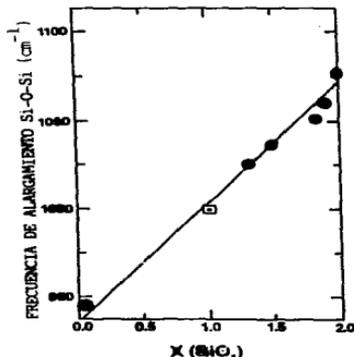


Fig. 1.2.10 Frecuencia de vibración de alargamiento Si-O-Si como función de la composición de oxígeno, X en SiO<sub>2</sub>.

Debido a que hasta ahora las películas de SiO<sub>2</sub> depositadas por plasma en su mayoría han sido preparadas a partir de mezclas de gases tales como SiH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>O, SiH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/He, etc., se han hecho muchos estudios<sup>(14, 15, 16)</sup>, basados en espectroscopia IR para detectar la presencia de enlaces no deseados tales como Si-H, Si-OH, Si-N, OH v NH. En la mayoría de estos estudios los espectros se han extraído utilizando espectrofotómetros IR con límites de detección del 0.5 %T al 1 %T. La figura 1.2.11 muestra espectros de infrarrojo reportados<sup>(16)</sup> para dióxido de silicio.

silicio amorfo dopado con boro y nitruro de silicio. depositados por plasma. en donde se aprecian las bandas de absorción

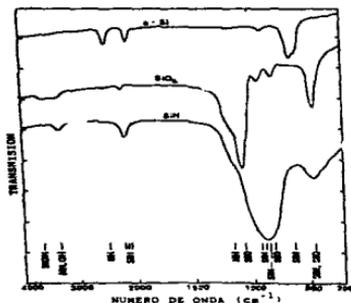


Fig. 1. 2. 11 Espectros de infrarrojo de silicio amorfo, dióxido de silicio y nitruro de silicio.

correspondientes a los distintos enlaces presentes. En el caso de dióxido de silicio, el hidrógeno en los diferentes enlaces se midió sobre un rango de concentraciones. La concentración total de hidrógeno reportada como porcentaje de átomos de hidrógeno, en % H, es calculada a partir de la concentración de átomos/cm<sup>3</sup> a % H, usando una densidad entre 2.2 y 2.5 g/cm<sup>3</sup> (10). Estas películas contienen del 5-10 % atómico de H, cuando son depositadas a temperaturas entre 250 y 300°C, y la concentración aumenta al disminuir la temperatura. (10) También se han hecho varios estudios de espectroscopia en infrarrojo sobre aleaciones amorfas de silicio-fluor-hidrógeno (a-SiF<sub>n</sub>H<sub>4-n</sub>) y sobre silicio amorfo fluorinado (a-Si:F:H) depositados a partir de mezclas tales como SiF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> + Ar. (10, 10<sup>4</sup>) Mediante estos estudios se han asignado bandas de absorción a enlaces Si-F, Si-F<sub>2</sub> y Si-F<sub>3</sub> presentes en esas películas. Así, se tienen bien identificados los picos de absorción correspondientes a cada uno los enlaces relevantes para este trabajo. En la tabla 1.2.1 se enlistan las

frecuencias asociadas a los diferentes enlaces.

Tabla 1.2.1 Frecuencias de absorción para diversos enlaces que pueden estar presentes en SiO<sub>2</sub> depositado por plasma.

Asignación	Frecuencia, cm <sup>-1</sup>	Referencias
SiOH	3620	16, 18
	3380	"
	940	"
	885	"
SiH	2270	"
	885	"
H <sub>2</sub> O	3380	"
SiO	1075	"
	800	"
	450	"
SiF	1010, 1015	103, 104
	940, 920, 965	103, 104,
	830, 827, 838, 870	103, 104,
SiN	850, 865	16, 25
	465	16
NH	3340, 3235	16, 25
	1170, 1175	16, 25

### c) Elipsometría.

La elipsometría es una técnica conveniente y precisa para medir tanto el espesor como el índice de refracción de películas delgadas sobre superficies sólidas. Se basa en medidas de los cambios en el estado de polarización que sufre un haz de luz elípticamente polarizado al reflejarse sobre una superficie. Si la superficie reflejante está completamente limpia, sus constantes ópticas pueden ser calculadas de esos cambios. Una película delgada transparente o semitransparente causa cambios adicionales de los cuales el espesor y el índice de refracción de la película pueden ser determinados.<sup>105</sup>

El efecto de la reflexión sobre el estado de polarización de un haz puede ser descrito de manera conveniente considerando la reflexión de las componentes del campo eléctrico de la onda incidente, paralela y perpendicular al plano de incidencia, denotadas respectivamente por  $E_p(t)$  y  $E_s(t)$ . Estas componentes satisfacen las ecuaciones de onda viajeras.

$$E_p(t) = E_p \exp[i(\omega t - kz - \alpha_p)] \quad (1.2.13)$$

$$E_s(t) = E_s \exp[i(\omega t - kz - \alpha_s)] \quad (1.2.14)$$

donde  $E_p$ ,  $E_s$  son las amplitudes y  $\alpha_p$ ,  $\alpha_s$  las fases correspondientes. El campo eléctrico resultante es el vector suma de  $E_p(t)$  y  $E_s(t)$ . Si la diferencia de fase entre estas componentes ( $\alpha = \alpha_p - \alpha_s$ ) es 0 ó 180° el haz es linealmente polarizado. Todas las otras diferencias de fase resultan en polarización elíptica.<sup>(108)</sup>

Cuando la luz polarizada es reflejada por la muestra, la reflexión de la luz, cambia tanto la fase como la amplitud de las componentes de la onda plana.<sup>(109)</sup> Así, las componentes correspondientes de la onda reflejada, denotadas por  $R_p(t)$  y  $R_s(t)$  satisfacen las ecuaciones 1.2.13 y 1.2.14, pero con amplitudes  $R_p$ ,  $R_s$  y fases  $\beta_p$ ,  $\beta_s$ . Los coeficientes de reflexión  $\rho_p$  y  $\rho_s$  se definen como:

$$\rho_m = R_m(t)/E_m(t) \quad m=p \text{ ó } s \quad (1.2.15)$$

o explícitamente en términos de las amplitudes y las fases,

$$\rho_m = (R_m/E_m) \exp(i\beta_m - i\alpha_m) \quad m=p \text{ ó } s \quad (1.2.16)$$

Las diferencias de fase,  $\beta_m - \alpha_m$ , no son directamente medibles, pero formando el cociente  $\rho_p/\rho_s$  y arreglando términos se producen cantidades medibles.<sup>(107)</sup> como:

$$\rho_p/\rho_s = \frac{R_p/R_s}{E_p/E_s} \exp(i(\beta_p - \alpha_p)) \quad (1.2.17)$$

donde  $\beta = \beta_p - \beta_s$  y  $\alpha = \alpha_p - \alpha_s$  son las diferencias de fase entre las componentes p y s después y antes de la reflexión. Definiendo ahora

$$\begin{aligned} \Delta &= \beta - \alpha \\ \tan \psi &= (R_p/R_s) / (E_p/E_s) \\ \rho &= \rho_p/\rho_s \end{aligned} \quad (1.2.18)$$

la ecuación 1.2.17 se vuelve

$$\rho = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (1.2.19)$$

Esta es la ecuación fundamental para determinar las constantes ópticas de una superficie o el índice de refracción y espesor de una película mediante la técnica de elipsometría. La cual consiste básicamente en medir,  $\tan \psi$ , el cambio en la amplitud relativa, y  $\Delta$ , el cambio en la fase relativa entre los dos componentes del campo eléctrico de la luz, ambos producidos por la reflexión.<sup>108, 107</sup> Las cantidades  $\psi$  y  $\Delta$ , son funciones de las constantes ópticas de la película y del sustrato, del espesor de la película, de la longitud de onda de la luz utilizada y del ángulo de incidencia.

Un elipsómetro es un instrumento electro-óptico de precisión diseñado especialmente para medir  $\psi$  y  $\Delta$ .<sup>107</sup> Sus componentes son mostradas en la figura 1.2.12 y el principio de operación es el siguiente. Un haz de luz monocromática, colimada y no polarizada



Fig. 1.2.12 Esquema de los componentes y funcionamiento de un elipsómetro.

de un láser, es transmitida a través de un polarizador. Este convierte el haz a uno linealmente polarizado. El compensador, que es un prisma birrefringente, es usado para convertir la luz linealmente polarizada en luz elípticamente polarizada. Como se sabe,<sup>108</sup> un compensador tiene dos ejes perpendiculares a la dirección de propagación de la luz, uno rápido y uno lento. La

componente del eje rápido es transmitida a una velocidad mayor que la componente del eje lento. Así, para que el compensador convierta la luz polarizada linealmente en luz elípticamente polarizada, el eje del polarizador debe hacer un ángulo distinto de cero con alguno de los ejes del compensador. La orientación relativa entre estos ejes determina la elipticidad y el ángulo azimut (orientación del eje mayor de la elipse) de la luz elípticamente polarizada que incide sobre la muestra.<sup>106</sup>

La luz, después de ser reflejada por la muestra, pasa por un analizador, que es un segundo prisma birrefringente y finalmente es detectada por un fotodetector que produce una señal eléctrica (corriente o voltaje) proporcional a la intensidad de la luz que recibe. El polarizador y el analizador están montados sobre tambores graduados y pueden ser rotados en forma independiente. En general, al reflejarse la luz en la muestra se producen cambios en el ángulo azimut y en la elipticidad. Estos cambios se miden ajustando alternadamente el polarizador y el analizador hasta conseguir la extinción del haz reflejado (una lectura de intensidad mínima indicada por la salida del fotodetector). Es necesario señalar que si se rota únicamente el analizador, el medidor indicará intensidades mínimas en dos posiciones separadas  $180^\circ$ . Sin embargo, en general esos mínimos no corresponderán a una verdadera extinción, ya que esta solo puede ser alcanzada si la luz reflejada es linealmente polarizada. Así, se debe ajustar la orientación del polarizador hasta que la luz reflejada sea linealmente polarizada, y pueda ser extinguida por el analizador. En términos prácticos, una condición necesaria para que ocurra extinción es que  $\beta$  sea  $0$  o  $180$  grados.<sup>107</sup> Ahora bien, si  $\beta=0$ ,  $\Delta=\alpha$ , esto implica que el cambio en la diferencia de fase producido por la reflexión de la luz depende únicamente del ángulo entre el eje del polarizador y el eje rápido del compensador. Esto simplifica considerablemente la relación entre los ángulos  $\psi$  y  $\Delta$  en términos de los ángulos del analizador  $A_1$  y  $A_2$ , y los correspondientes ángulos del polarizador  $P_1$  y  $P_2$ , para los cuales ocurre la extinción de la luz reflejada. La dependencia explícita entre estos ángulos depende de las

características v orientación específica del compensador. Generalmente se selecciona un compensador de un cuarto de onda es decir uno que produzca para la longitud de onda de operación, un corrimiento de fase de  $\delta=90^\circ$  entre las componentes del campo eléctrico, paralela al eje rápido v paralela al eje lento del compensador. También, comúnmente el compensador se orienta de manera tal que su eje rápido haga un ángulo de  $+45^\circ$  con el plano de incidencia (los ángulos se definen positivos en la dirección contraria al movimiento de las manecillas del reloj, viendo hacia la fuente de luz). Bajo estas condiciones se demuestra<sup>(107,108)</sup> que las ecuaciones para  $\psi$  v  $\Delta$  son:

$$\psi = A_1 \quad (1.2.20)$$

$$\Delta = 90^\circ - 2P_1 \quad (1.2.21)$$

o, dado que<sup>(109)</sup>  $A_2 = 180^\circ - A_1$  v  $P_2 = 90^\circ + P_1$ , las ecuaciones anteriores se pueden reescribir como:

$$\psi = [180^\circ - (A_2 - A_1)]/2 \quad (1.2.22)$$

$$\Delta = 360^\circ - (P_1 + P_2) \quad (1.2.23)$$

Una vez conocidos los ángulos  $\psi$  v  $\Delta$ , se pueden determinar las constantes ópticas de una superficie o el índice de refracción v espesor de una película según sea el caso.

En el caso de que la luz se refleje sobre la superficie de un sustrato sin película, el coeficiente  $\rho$  de la ecuación elipsométrica 1.2.19, se calcula directamente de las ecuaciones de Fresnel<sup>(105)</sup>. Si la reflexión ocurre sobre un sustrato con una película delgada encima,  $\rho$  se calcula a partir de las expresiones obtenidas por P. Drude en 1890 que incluyen el efecto de las reflexiones múltiples en las interfaces película-ambiente v película-sustrato.<sup>(105,107)</sup>

$$\rho_m = \frac{\Gamma_{12m} + \Gamma_{23m} e^{iD}}{1 + \Gamma_{12m} \Gamma_{23m} e^{iD}} \quad m = p, s \quad (1.2.24)$$

donde  $\Gamma_{12m}$  v  $\Gamma_{23m}$  son los coeficientes de reflexión de Fresnel para la interface ambiente-película v película-sustrato respectivamente, que dependen del índice de refracción del ambiente ( $N_1$ ), de la película ( $N_2$ ) y del sustrato ( $N_3$ ), del ángulo de incidencia ambiente-película ( $\phi_1$ ) v del ángulo de incidencia película-sustrato ( $\phi_2$ ). Por ejemplo,

$$\Gamma_{\perp SP} = \frac{N_2 \cos \phi_1 - N_1 \cos \phi_2}{N_2 \cos \phi_1 + N_1 \cos \phi_2} \quad (1.2.25)$$

$$\Gamma_{\parallel SP} = \frac{N_1 \cos \phi_1 - N_2 \cos \phi_2}{N_1 \cos \phi_1 + N_2 \cos \phi_2} \quad (1.2.26)$$

son los coeficientes de reflexión para las componentes paralela y perpendicular de la interfaz ambiente-película. La figura 1.2.13 muestra los parámetros involucrados en todas las expresiones anteriores.

La cantidad D que aparece en la ecuación 1.2.24 representa

$$D = -4\pi i (b/\lambda) N_2 \cos(\phi_2) \quad (1.2.27)$$

donde b es el espesor de la película y  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz en el medio ambiente. En general, los índices de refracción son complejos, es decir, tienen una parte real y una parte imaginaria. Así, los índices están dados por  $N_i = n_i + i\kappa_i$  ( $i=1, 2$  ó  $3$ ), sin embargo, para un medio transparente la parte imaginaria (coeficiente de extinción  $\kappa_i$ ) es nula y el índice de refracción es simplemente  $N_i = n_i$ .

Existen varios métodos para determinar el espesor de películas sobre sustratos reflejantes, de medidas de elipsometría<sup>(108)</sup>. Cuando los índices del sustrato y de la película son conocidos, una manera eficiente de calcular el

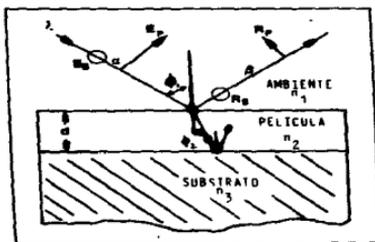


Fig. 1.2.13 Reflexión desde una superficie cubierta por una película delgada transparente.

espesor es resolver las ecuaciones elipsométricas directamente. Sustituyendo las ecuaciones 1.2.24-1.2.26 en 1.2.19. y agrupando términos se obtiene una ecuación cuadrática de la forma :

$$C_1 (\exp D)^2 + C_2 (\exp D) - C_3 = 0 \quad (1.2.28)$$

donde  $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$  son funciones complejas de los índices de refracción, ángulos de incidencia,  $\Delta$  y  $w$ . Para un valor dado de los coeficientes, la ecuación 1.2.28 tiene dos soluciones para  $\exp(D)$  y por lo tanto, de la ecuación 1.2.27 se obtienen dos valores del espesor, que pueden ser reales o complejos. En el caso en que un espesor resulte real y el otro complejo el espesor de valor real es la solución correcta. Sin embargo, en la práctica, varios errores experimentales originan que los dos espesores solución sean complejos. En este caso se selecciona como solución correcta el espesor con menor parte imaginaria; la parte real se toma como el espesor  $b$  de la película y la parte imaginaria  $b_i$  es tomada como una medida relativa del error.<sup>(108)</sup>

Luego, la parte real  $b$  se usa para calcular  $\Delta$  y  $w$  mediante las ecuaciones 1.2.19 y 1.2.24 a 1.2.27. Como la parte imaginaria se ha eliminado, esos valores diferirán de los ángulos medidos experimentalmente por cantidades  $\delta\Delta$  y  $\delta w$ , de manera que  $b_i$ ,  $\delta\Delta$  y  $\delta w$  miden el error experimental. Sin embargo,  $\delta\Delta$  y  $\delta w$  deben estar dentro de los límites del error experimental de  $w$  y de  $\Delta$  para que los resultados sean válidos.<sup>(108)</sup>

Si no se conoce el índice de refracción ni el espesor de una película transparente, las ecuaciones elipsométricas no pueden ser resueltas para  $b$  y  $n_2 = N_2$  en forma cerrada. Para este caso se tiene que suponer una serie de índices de refracción y los espesores se calculan de las medidas experimentales. Esos cálculos resultarán con términos de error, como los descritos arriba, de diferentes magnitudes. Luego, los índices de refracción y espesores correctos, se escogen dentro del rango de los errores experimentales  $\delta w$  y  $\delta\Delta$ . La magnitud de los rangos posibles de índices de refracción y espesores dependerá de la magnitud del error y de varios parámetros tales como  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ , etc. El índice de refracción de la película con su correspondiente espesor que produce los términos de error mas

pequeños es tomado como el mejor ajuste.<sup>108</sup>

Dada la complejidad de los cálculos descritos arriba, varios programas en diversos lenguajes, como Fortran y Basic, han sido escritos para computadoras IBM-compatibles, para facilitar el cómputo de los datos de las medidas elipsométricas. Los programas son en general suficientes para permitir su uso en la mayoría de las situaciones encontradas. Por ejemplo, debido a que las estructuras metal-aislante-semiconductor, son un componente básico de la tecnología de microcircuitos, hoy en día se cuenta con tablas y programas de cómputo diseñados especialmente para medir en forma rápida y precisa, por elipsometría, el espesor e índice de refracción de películas aislantes como dióxido de silicio y nitruro de silicio depositadas o crecidas sobre sustratos de silicio cristalino.

Las medidas elipsométricas, se pueden hacer, en principio, haciendo incidir el haz de luz sobre la muestra, a cualquier ángulo distinto de cero. Sin embargo, es importante mencionar que el ángulo de incidencia debe ser escogido para dar la máxima sensibilidad en la medida del espesor de la película. Para este propósito, la sensibilidad se define<sup>109</sup> como el cambio de la lectura P del polarizador o de la lectura A del analizador, con el espesor de la película, es decir,  $dP/db$  y  $dA/db$ . El problema consiste entonces en seleccionar el ángulo de incidencia tal que esas dos cantidades alcancen un valor máximo. Se ha calculado<sup>108</sup> la sensibilidad para P y A, para varios ángulos de incidencia y espesores hasta de 1000 Å en películas orgánicas sobre una superficie de cromo. Los resultados obtenidos son: que la sensibilidad máxima para A ocurre a ángulos de incidencia entre 75 y 80 grados, y decrece con el espesor de la película. Para P, la máxima sensibilidad ocurre a un ángulo de incidencia de 70°, y disminuye al aumentar el espesor de la película. Se menciona que bajo tales circunstancias, es difícil la determinación precisa de espesores para películas entre 600 Å y 800 Å de espesor. Por lo tanto, para cualquier espesor de película, el mejor ángulo de incidencia es siempre un compromiso entre el ángulo más sensitivo para P y aquel para A. La selección

dependerá en parte, de la importancia relativa de P ó A para la determinación del espesor. Las sensibilidades mencionadas se aplican solo a las condiciones específicas dadas pero se espera que las sensibilidades para otras condiciones con películas transparentes tengan un comportamiento similar, aunque los valores específicos pueden ser diferentes.

Como último aspecto importante debe mencionarse que aun cuando el índice de refracción es una propiedad intrínseca, es decir, no depende del espesor de las películas, es recomendable que las películas no sean demasiado delgadas, pues en este caso puede haber errores importantes en las medidas del índice de refracción. En las medidas elipsométricas se supone que todas las interfaces son idealmente planas, sin embargo se ha demostrado<sup>(144)</sup> que para películas muy delgadas ( $< 200 \text{ \AA}$ ) esta aproximación falla debido a que la rugosidad de las interfaces se vuelve significativa en relación al espesor de la película. Independiente de esto, el comportamiento de las oscilaciones elipsométricas es tal que para espesores pequeños, ligeros variaciones (una décima de grado) en los ángulos medidos para el polarizador y analizador, conducen a fuertes variaciones en los valores calculados para el índice de refracción<sup>(109)</sup>. Espesores razonables y adecuados para evitar los problemas antes mencionados son entre 800 Å y 1200 Å.

Por sus varias ventajas la elipsometría se ha convertido, en la técnica más común en la industria de semiconductores para medir espesores y constantes ópticas de las películas delgadas utilizadas<sup>(140)</sup>. Actualmente existen en el mercado una gran diversidad de elipsómetros y programas diseñados para casos muy específicos de combinaciones de películas aislantes y semiconductores. Los detalles sobre el elipsómetro utilizado para la medición del espesor e índice de refracción de nuestros óxidos se dan dentro del siguiente capítulo.

La determinación precisa del índice de refracción es muy importante porque este parámetro es sensiblemente influenciado por la composición química, densidad y estequiometría de las películas dieléctricas<sup>(88)</sup>. El valor del índice de refracción del

dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) crecido por oxidación térmica del silicio es  $n=1.46$ .<sup>(1)</sup> Valores de índices de refracción menores que este, para otros óxidos de silicio sin impurezas, generalmente son indicativos de una baja densidad en las películas.<sup>(2)</sup> Por ejemplo, se ha reportado<sup>(3)</sup> que cuando la densidad del  $\text{SiO}_2$  puro, varía de 2.0 a 2.2 g/cm<sup>3</sup>,  $n$  aumenta desde 1.42 hasta 1.46. Este resultado indica que a mayor densidad mayor es el índice de refracción, lo cual es consistente con la ecuación (1.2.1) que relaciona la densidad con el índice de refracción.<sup>(4)</sup> Debe notarse que la mejor densidad para el  $\text{SiO}_2$  amorfo y puro (2.2 gr/cm<sup>3</sup>), corresponde al índice de refracción de 1.46. Un índice de refracción mayor que 1.46 generalmente significa que el óxido de silicio está fuera de estequiometría, correspondiendo en este caso a un subóxido  $\text{SiO}_x$ , con  $x < 2$ . Dicho en otros términos, el óxido es rico en silicio. En el caso extremo, para  $\text{SiO}$ , el valor del índice de refracción reportado es 1.97.<sup>(5)</sup>

El efecto de la incorporación de impurezas como hidrógeno u otros elementos sobre el índice de refracción de los óxidos ha sido menos estudiado, pero se tienen algunos resultados importantes. En general los valores de índice de refracción reportados para películas de dióxido de silicio depositadas por métodos distintos al de oxidación térmica, caen en un rango de valores relativamente grande (1.43-1.52).<sup>(2)</sup> La mayoría de estas medidas han sido determinadas por la técnica de elipsometría y en condiciones muy similares a las utilizadas en este trabajo. Se supone que las grandes variaciones en el índice de refracción se deben precisamente a efectos producidos por la incorporación de impurezas. Tales efectos pueden ser desde alteraciones en la densidad y estequiometría de las películas hasta cambios radicales en la composición del material, dependiendo de la cantidad de impurezas incorporadas.

Específicamente, para películas de dióxido de silicio depositadas por plasma a partir de mezclas convencionales como  $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{He}$  o  $\text{SiH}_4/\text{O}_2$ , algunos autores han mencionado<sup>(6)</sup> que el rango de valores de índices de refracción para  $\text{SiO}_2$  "estequiométrico" es grande (1.46-1.52). En este caso, se ha

demostrado que la incorporación de hidrógeno afecta la estequiometría y la densidad de modo tal que resultan óxidos ricos en silicio (con un índice de refracción mayor que 1.46), pero con una baja densidad. La explicación de este comportamiento se ha dado, examinando el efecto del recocido a altas temperaturas de las películas sobre sus propiedades. Cuando las películas que contienen hidrógeno son sometidas a tratamientos térmicos (1000° C en N<sub>2</sub> durante 30 min), ocurre una densificación, es decir la densidad de las películas se incrementa, sin embargo, el índice de refracción disminuye desde valores correspondientes a subóxidos (≈ 1.472) hasta valores muy cercanos al óxido estequiométrico (≈ 1.463). Además, otro efecto importante en relación con lo anterior, es que las características corriente-voltaje correspondientes a estos óxidos mejoran. Ahora bien, esto último indica que durante el recocido se ha reducido el contenido de hidrógeno en las películas como es de esperarse dadas las altas temperaturas. Esto en principio permite que los enlaces Si-H o Si-OH puedan ser sustituidos por enlaces Si-O, y se favorezca la fórmula estequiométrica (disminuyendo el índice de refracción hacia 1.46). Por otro lado se favorece también el reacomodo de las diferentes unidades tetrahedricas densificándose el material (aumentando la densidad hacia 2.2 gr/cm<sup>3</sup>).

La influencia que ejercen sobre el índice de refracción otras impurezas incorporadas en los óxidos ha sido todavía menos estudiada debido en gran parte a que muy pocos óxidos han sido depositados mediante mezclas distintas a las convencionales. Un resultado importante en relación con este trabajo, es el obtenido en películas de dióxido de silicio depositadas mediante la inmersión a temperatura ambiente de un sustrato de silicio en ácido hexafluorosilícico (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>)<sup>(20)</sup>. Estas resultan con cierto porcentaje de incorporación de fluor (~ 5%), medido por la técnica de espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS). El rango de índices de refracción obtenido por elipsometría (a 6328 Å) fue de 1.43 a 1.44. Se menciona que el bajo índice de refracción de estas películas puede ser un efecto del fluor

incorporado. Va que las tasas de ataque químico en solución "P etch" (Ver la siguiente sección) que obtienen indican que las películas no son porosas. Un efecto similar producido por incorporación de fluor se encuentra en películas de nitruro de silicio fluorinado, para las cuales se reportan índices de refracción de  $\approx 1.7$ . Estos valores son menores que el valor 2. correspondiente al nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )<sup>(110)</sup>. Finalmente, en relación con lo anterior, se puede mencionar el caso en el que la incorporación de impurezas es tan grande que se modifica la composición del material y se forma una aleación. Tal es el caso de películas de oxinitruro de silicio ( $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ )<sup>(110)</sup> compuestas por aproximadamente 55% de dióxido de silicio y 45% de nitruro de silicio, para las cuales se ha reportado un índice de refracción de 1.7, pudiéndose modificar este valor de manera controlada cambiando las proporciones de sus componentes.

#### d) Ataque químico.

El ataque químico selectivo es una técnica muy útil para la evaluación y comparación de películas aislantes en lo que respecta a su composición, estructura y densidad.<sup>(87)</sup> Esta técnica consiste básicamente en sumergir una película en una solución química determinada durante un cierto tiempo, bajo condiciones (temperatura, presión, agitación, etc.) controladas. Posteriormente se cuantifica el efecto de este ataque, mediante los cambios producidos en su espesor e índice de refracción. El parámetro fundamental dentro de esta técnica es la tasa de ataque químico definida como el cociente del cambio en el espesor de la película,  $\Delta d$ , (expresado en Angstroms) entre el tiempo,  $\Delta t$ , (expresado en segundos) durante el cual fue atacada. Se han ideado diversas soluciones químicas a base de ácido fluorhídrico (HF) que atacan selectiva y eficientemente a las películas de  $\text{SiO}_2$ <sup>(7,10,88)</sup>. Un atacante químico selectivo se define para el caso de  $\text{SiO}_2$  como una solución que ataca precisamente enlaces silicio-oxígeno. Dicho en otros términos, aquel cuya tasa de ataque es sensitiva a cambios en el contenido de oxígeno (estequiometría). Una solución química que se ha usado

exitosamente por su selectividad y sensibilidad es conocida como solución "P etch", la cual esta compuesta de: <sup>(22)</sup>

15 partes de ácido fluorhídrico	(HF al 49%)
10 partes de ácido nítrico	(HNO <sub>3</sub> al 70%)
300 partes de agua deionizada	(H <sub>2</sub> O de 18 MQ-cm)

Esta solución, ha mostrado ser muy sensitiva para detectar diferencias en densidad (porosidad), estequiometria, e impurezas en las películas de dióxido de silicio. En la tabla 1.2.2. aparecen los valores típicos de índices de refracción y tasas de ataque en solución "P etch", reportados para películas de dióxido de silicio preparadas por diversos métodos. En esta tabla no se incluyen las densidades respectivas de los óxidos, sin embargo los valores de las tasas de ataque muestran la sensibilidad de este ataque a la densidad de las películas. Por ejemplo, las películas de dióxido de silicio crecidas por oxidación térmica (a 1000 °C) son las más densas y presentan la menor tasa de ataque (2 A/seg). Después les siguen con una tasa de ataque promedio de 13 A/seg, las películas llamadas pirolíticas formadas a 650 °C, que son menos densas. Finalmente las películas evaporadas con cañón de electrones que son todavía menos densas que las anteriores, exhiben una tasa de ataque desde 20 hasta 70 A/seg. <sup>(23)</sup> La tasa de ataque químico es también sensitiva a cambios en el contenido de oxígeno de las películas (estequiometria). La razón de ataque de esta solución es máxima para el SiO<sub>2</sub> estequiométrico y disminuye para películas deficientes de oxígeno. En el caso extremo (SiO) la tasa de ataque es prácticamente despreciable. Los valores de las tasas de ataque e índice de refracción de la tabla 1.2.2 parecen contradecir la última afirmación. Por ejemplo, los óxidos evaporados con cañón de electrones que tienen índices de refracción que indican que son subóxidos, presentan la mayor tasa de ataque, mientras que los óxidos preparados por la técnica de depósito en fase líquida (LPD) <sup>(24)</sup> a pesar de que tienen un índice de refracción muy bajo tienen una menor tasa de ataque. Sin embargo, la contradicción solo es aparente ya que en los artículos a los cuales se hace referencia se menciona: que las películas evaporadas con cañón de electrones efectivamente son

Tabla 1.2.2 Tasas de ataque en solución HF etchú e índices de refracción de dióxido de silicio preparado por diversos métodos.

tipo de óxido (SiO <sub>2</sub> )	índice de refracción	tasa de ataque "P etch", A/s	referencias
térmico	1.462	2.0	2.88
evaporado con cañón de electrones	1.464-1.487	20-70	2.88
pirolítico	1.44-1.45	6-20	2.88
PECVD	1.46-1.52	8.1-16	23
LPD (H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> )	1.43-1.44	13-15	29

subóxidos, pero que a la vez son muy porosas, y que debido a esta porosidad la superficie de ataque y consecuentemente la tasa de ataque se incrementa. Así, en este caso el efecto superficial resulta más importante que el efecto composicional. Por otro lado, las bajas tasas de ataque y el bajo índice de refracción que se obtienen en las películas depositadas en fase líquida (LPD), se entienden como un efecto del fluor incorporado en los óxidos.

En la tabla 1.2.2 también están incluidos algunos resultados obtenidos para películas de dióxido de silicio depositadas por PECVD a partir de SiH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O y He.<sup>(23)</sup> En este caso se reporta que las películas con tasa de depósito alta tienen una tasa de ataque relativamente alta (16.2 A/seg), mientras que las depositadas más lentamente tienen una tasa de ataque menor (8.1-8.9 A/seg). Esto muestra la influencia de la tasa de depósito sobre la calidad de las películas. Explícitamente los resultados indican que los

Óxidos depositados rápidamente son menos densos que los óxidos depositados lentamente.

También se obtiene información sobre la uniformidad de las películas paralela y/o perpendicularmente a su superficie a partir de medidas de ataque químico. Las inhomogeneidades en la dirección perpendicular a la superficie de la película se reflejan en cambios en el índice de refracción después de ser atacadas. La no uniformidad a lo largo de la superficie de la película se refleja en tasas de ataque distintas sobre diferentes zonas.

La tasa de ataque es un parámetro muy útil para hacer predicciones sobre la calidad de las películas de  $\text{SiO}_2$  debido a que se relaciona íntimamente con sus propiedades eléctricas tales como resistividad y resistencia a la ruptura dieléctrica.<sup>[22]</sup> En general se encuentra que las películas con alta tasa de ataque tienen propiedades eléctricas muy pobres, como baja resistividad, inestabilidades eléctricas, bajos campos eléctricos de ruptura, inyección prematura de carga, etc., e incluso pueden llegar a estar eléctricamente en corto. Contrariamente las películas de  $\text{SiO}_2$  que presentan una tasa de ataque relativamente baja, tienen probabilidades más altas de ser buenos aislantes eléctricos. Una tendencia general que se ha encontrado es que la densificación mediante tratamientos térmicos, de las películas de dióxido de silicio depositadas por plasma, reduce la tasa de ataque considerablemente y al mismo tiempo las propiedades eléctricas mejoran asemejándose a las de los óxidos térmicos.

Como se ve de lo expuesto hasta aquí, cada una de las técnicas mencionadas es de suma importancia, sin embargo ninguna de ellas por sí sola es suficiente para evaluar adecuadamente las películas de  $\text{SiO}_2$ .<sup>[27]</sup> La evaluación más certera se hace complementando la información que se obtiene de cada una de estas técnicas. Por ejemplo, el espectro de transmisión IR, nos indica en primer lugar, si la película es efectivamente un óxido a través de la localización de los mínimos de absorción. Mediante una observación más detallada de la posición y forma de la banda de absorción correspondiente al movimiento de alargamiento se

puede inferir algo respecto a la estequiometria. Midiendo el indice de refracción se obtiene más información sobre la estequiometria de la película v además sobre su densidad. Sin embargo, como se mostró al discutir algunos de los resultados de la tabla 1.2. el valor del indice de refracción no es del todo concluyente. Por ejemplo si la película tiene un indice de refracción de 1.46, puede tratarse de un óxido estequiométrico de densidad adecuada, o puede ser un subóxido poroso. El ataque químico ayuda a discernir entre estas dos posibilidades. Si la tasa de ataque resulta alta es muy probable que se trate de un subóxido poroso. Si contrariamente, la tasa de ataque resulta baja se puede afirmar que la película tiene buena densidad y que es muy probable que se trate de un óxido estequiométrico con las características eléctricas deseadas. Si se procede invirtiendo las medidas, atacando primero una película que se supone es de  $\text{SiO}_2$ , v resulta por ejemplo una tasa de ataque de 2 A/seg. esto puede implicar que se trata de un muy buen óxido, sin embargo otra posibilidad es que se trate de una película muy rica en silicio que consecuentemente tendrá una resistividad eléctrica no muy baja. Así, nuevamente para discernir entre estas posibilidades es conveniente antes de caracterizar eléctricamente la película medir el indice de refracción de la película v obtener su espectro de transmisión IR. Debe señalarse que el obtener buenos resultados en las tres técnicas, no asegura que la película de  $\text{SiO}_2$  sea un buen aislante eléctrico, pero indica que tiene buenas posibilidades de serlo. La caracterización eléctrica de las películas es la que a fin de cuentas determinará su calidad como aislante eléctrico.

### 1.3 Caracterización eléctrica del $\text{SiO}_2$ a través de estructuras MOS.

El estudio de las propiedades eléctricas del dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) generalmente se ha hecho considerándolo como parte de una estructura MOS (Metal-Oxido-Semiconductor). Esto se debe a varias ventajas. Prácticamente todas las propiedades eléctricas de interés del volumen del  $\text{SiO}_2$  de la interfaz Si- $\text{SiO}_2$ , y del silicio mismo, pueden ser medidas en forma rápida y sencilla usando la estructura MOS.<sup>1,2,3</sup> Se han desarrollado técnicas muy sensibles basadas en medidas de capacitancia-voltaje y corriente voltaje con estructuras MOS que permiten detectar pequeñas densidades de carga presentes en el óxido v/o en la interfaz Si- $\text{SiO}_2$ .<sup>4,5,6</sup> Además, este sistema es de gran importancia práctica por ser la estructura base de muchos dispositivos semiconductores. Dentro de sus aplicaciones, una de las más importantes es en circuitos integrados que usan transistores de efecto campo tipo MOS (MOSFETs) como elementos activos. Así, el control de las propiedades eléctricas del sistema MOS ha sido un factor determinante para conseguir un estable y alto funcionamiento de circuitos integrados basados en silicio.<sup>1,2</sup>

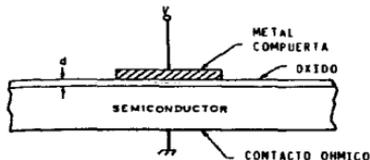


Fig. 1.3.1 Sección transversal de un capacitor MOS.

Una estructura MOS es básicamente un capacitor de placas paralelas. Una película metálica llamada compuerta, forma uno de los electrodos y el otro lo forma el silicio cristalino. Los electrodos están separados por una película delgada aislante de

$\text{SiO}_2$ . La manera de preparar esta estructura es la siguiente: sobre una oblea de silicio cristalino, se crece térmicamente o se deposita una película delgada (500-1000 Å) de  $\text{SiO}_2$ , después sobre esta se evapora generalmente aluminio por su facilidad de evaporación y por su fuerte adherencia al óxido. Lo anterior se hace en forma de pequeños discos de aproximadamente 1 mm de diámetro. En la figura 1.3.1 se muestra la sección transversal de la estructura MOS, en esta, d. es el espesor del  $\text{SiO}_2$ , V. representa el voltaje aplicado sobre el metal de la compuerta. Este último puede ser positivo o negativo. También, se muestra el metal que hace contacto óhmico en la base del semiconductor, que aunque no es parte de la estructura, es importante para su caracterización eléctrica.

La descripción del comportamiento de la estructura bajo la aplicación de un voltaje se hace en términos de la teoría de bandas, con base en los argumentos dados en la sección 2.2.a. Mediante experimentos de fotoemisión interna realizados sobre el sistema MOS se ha determinado que existen barreras muy grandes tanto en la interfaz óxido-metal (3.2 eV en el caso de Al), como en la interfaz óxido-silicio (4.25 eV para tipo-p y 3.1 para tipo-n). El diagrama de bandas para un capacitor MOS, en una situación ideal, con silicio tipo-p como semiconductor, y aluminio como metal en la compuerta, se muestra en la figura 1.3.2. Este diagrama de bandas es ideal en el sentido de que no se muestran los estados de energía en el volumen del óxido y en la interfaz Si- $\text{SiO}_2$ , que inevitablemente existen en una situación real. La importancia de las barreras de energía es que previenen el flujo libre de portadores desde el metal hacia el silicio o viceversa. Así, la aplicación de un voltaje pequeño a través de la estructura no resulta en un flujo de corriente (a excepción de las corrientes transitorias durante el tiempo de carga del capacitor). Más bien, se establece un campo eléctrico en el óxido por las capas de carga superficial que se forman en el metal y en el silicio. Como se verá más adelante el comportamiento de la capa de carga en el

silicio en función del voltaje aplicado origina que la capacitancia de este sistema varíe con el voltaje en forma compleja. Aplicando voltajes elevados es posible mediante diversos mecanismos generar una corriente a través del  $\text{SiO}_2$ , y finalmente producir su ruptura dieléctrica. (84,118)

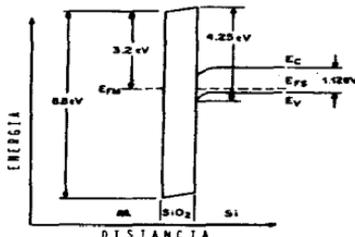


Fig. 1.3.2 Diagrama de bandas de energía del capacitor MOS, mostrando las barreras de energía, Al-SiO<sub>2</sub> y Si-SiO<sub>2</sub>.

Las propiedades eléctricas del volumen del SiO<sub>2</sub> así como la calidad de la interfaz SiO<sub>2</sub>-Si se determinan mediante medidas sobre estructuras MOS, de corriente vs voltaje en combinación con medidas de capacitancia vs voltaje. En el caso de las medidas C-V la calidad del óxido y de la interfaz en cuestión se determina comparando las curvas C-V experimentales con la curva esperada en una situación ideal. Así, para el entendimiento práctico de la estructura MOS real es necesario describir la teoría del comportamiento eléctrico de la estructura ideal.

a) Estructura MOS ideal: Características C Vs V.

la estructura ideal se define por las siguientes condiciones: (112, Cap. 2)

- 1) Sin voltaje aplicado, la función de trabajo del metal y la función de trabajo del semiconductor son iguales.

- 2) No hay transporte de carga a través del aislante bajo la aplicación de un voltaje (polarización dc), excepto las corrientes transitorias de carga del capacitor. Dicho de otra manera, la resistividad del aislante se supone infinita.
- 3) Las únicas cargas que existen en la estructura bajo condiciones de polarización, son las que se acumulan sobre la superficie del metal de la compuerta y aquellas iguales en magnitud pero de signo opuesto que se inducen en el semiconductor.

Este último punto indica que aun cuando se aplique un voltaje DC a este capacitor, el sistema completo se mantiene eléctricamente neutro. Denotando por  $Q_m$ , la carga por unidad de área sobre la superficie del metal de la compuerta, y por  $Q_s$ , la carga por unidad de área en el semiconductor, la neutralidad de carga del sistema se expresa como:

$$|Q_m| = |Q_s| \quad (1.3.1)$$

En el metal de la compuerta la capa de carga superficial es muy delgada como resultado de la gran densidad de portadores ahí. Sin embargo, en el semiconductor la carga se encuentra distribuida dentro una región llamada de "carga espacial", cuya anchura depende de la intensidad y polaridad del voltaje aplicado.

La distribución volumétrica de carga en la región de carga espacial se puede representar por una función  $\rho(x)$  que depende de la distancia,  $x$ , medida desde la interfaz aislante-semiconductor hasta el volumen (bulto) del semiconductor. Dentro de esta región hay un campo eléctrico  $E(x)$  y un potencial  $\psi(x)$  asociado a la densidad volumétrica de carga  $\rho(x)$  mediante la ecuación de Poisson.

En la aproximación de doblamiento de bandas<sup>[12, cap. 2]</sup> el efecto del campo eléctrico dentro del semiconductor, es correr todos los niveles de energía en las bandas por una cantidad determinada por el potencial  $\psi(x)$  en cada punto de la región de carga espacial del semiconductor. El corrimiento de las bandas es hacia arriba o hacia abajo en energía, dependiendo del tipo de

semiconductor y la polaridad del voltaje aplicado.

Se distinguen básicamente tres efectos (mostrados en la figura (1.3.3)) en el semiconductor producidos por la aplicación de un voltaje en la compuerta del capacitor MOS, llamados:

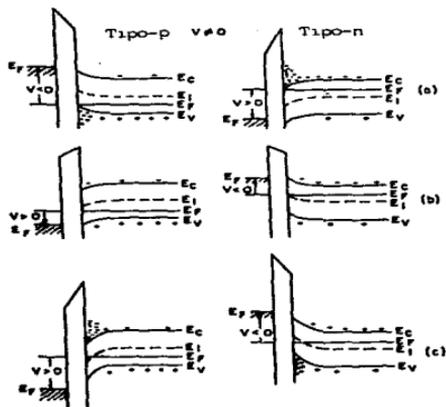


Fig. 1.3.3 Diagrama de bandas de energía para estructuras MOS ideales para los casos: (a) acumulación, (b) vaciamiento, y (c) inversión.

"acumulación", "vaciamiento" e "inversión" (1.3.3, Cap. 2.1.13). El primer caso se tiene cuando el voltaje aplicado produce una acumulación de portadores mayoritarios en la región del semiconductor adyacente al óxido. Ocurre acumulación en un semiconductor tipo-p cuando el voltaje es negativo ( $V < 0$ ),  $V$  en un semiconductor tipo-n cuando se aplica un voltaje positivo ( $V > 0$ ). En acumulación las bandas se doblan hacia arriba para un semiconductor tipo-p y hacia abajo para un semiconductor tipo-n. La región de carga espacial es muy angosta en este caso, y

prácticamente independiente del voltaje aplicado, debido al aumento en la densidad de portadores de carga.

La situación de vaciamiento ocurre cuando se aplica la polaridad opuesta al caso anterior, es decir ( $V > 0$ ) para un semiconductor tipo-p,  $v$  ( $V < 0$ ) para un semiconductor tipo-n. El doblamiento de las bandas en esta situación es en sentido contrario al caso de acumulación, es decir, las bandas se doblan hacia abajo en el semiconductor tipo-p  $v$  hacia arriba en el semiconductor tipo-n. En vaciamiento la carga eléctrica proviene de los estados de impureza ionizados no compensados (por efecto de la disminución de portadores mayoritarios). Debido a esto la región de carga espacial que se forma tiene una anchura considerable y aumenta con el voltaje aplicado.

Si bajo la misma polaridad usada en vaciamiento se incrementa aun más la magnitud del voltaje aplicado se llega al caso de inversión. En este caso, el número de portadores minoritarios en la superficie del semiconductor es mayor que el número de portadores mayoritarios, por lo que se dice que en la superficie ocurre una inversión de población de portadores (superficie invertida). Este régimen de inversión se divide en dos partes llamadas inversión débil e inversión fuerte.

La figura 1.3.4 (a) muestra el diagrama de bandas en inversión para un semiconductor tipo-p, con los potenciales y energías relevantes para el análisis de la estructura. El potencial  $\psi(x)$  es definido como cero en el bulbo del semiconductor  $v$  es medido con respecto al nivel intrínseco  $E_i$ . El doblamiento total de las bandas denotado por  $\psi_s$  es nombrado el potencial superficial  $v$  es positivo en este caso. El potencial  $\phi_s$  es la diferencia de potencial entre el nivel de Fermi  $E_F$   $v$  el nivel intrínseco  $E_i$  en el bulbo del semiconductor, es decir  $q\phi_s = |E_F - E_i|$ , donde  $q$  es la magnitud de la carga del electrón. Con base en estas definiciones, se pueden distinguir las dos regiones de inversión. La inversión débil ocurre cuando el potencial superficial  $|\psi_s| = \phi_s$ . En tales condiciones, en la superficie del semiconductor las concentraciones de portadores mayoritarios  $v$

minoritarios son iguales a la concentración intrínseca  $n_i$  del semiconductor. La inversión débil finaliza cuando la densidad de portadores minoritarios se hace igual a la densidad de impurezas dopantes ionizadas o  $|\psi_s| = 2\phi_B$ . La inversión fuerte comienza en  $|\psi_s| = 2\phi_B$  y se extiende para  $|\psi_s| > 2\phi_B$ . En este caso la densidad

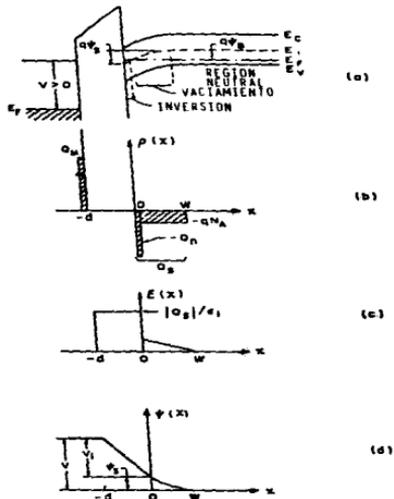


Fig. 1.3.4 (a) Diagrama de bandas de una estructura MOS ideal en inversión (b) distribución de carga (c) campo eléctrico (d) potencial.

de portadores minoritarios en la superficie del silicio, se hace mucho mayor que la densidad de portadores mayoritarios. En la figuras 1.3.4 (b), (c), y (d) se muestra el comportamiento de la densidad de carga, del campo eléctrico y el potencial.

respectivamente bajo condiciones de inversión.

En el apéndice A se usa la ecuación de Poisson en la aproximación de doblamiento de bandas para un semiconductor tipo-p y se obtiene una relación entre el campo eléctrico  $E_s$  y el potencial superficial  $\psi_s$ . Usando esta relación y aplicando la ley de Gauss a la interfaz Si-SiO<sub>2</sub> se encuentra la dependencia entre la densidad de carga  $Q_s$  y el potencial  $\psi_s$ , que resulta ser:

$$Q_s = -\epsilon_s E_s = \pm \frac{(2)^{1/2} q N_D}{q L_D} \epsilon_s F(\beta\psi_s, n_s/p_s) \quad (1.3.2)$$

donde  $\epsilon_s$  es la permitividad eléctrica del silicio.  $L_D = (\epsilon_s/q\beta p_s)^{1/2}$  es la longitud de Debye extrínseca para huecos, y

$$F(\beta\psi, n_s/p_s) = \left[ e^{-\beta\psi} + \beta\psi - 1 + (n_s/p_s) (e^{\beta\psi} - \beta\psi + 1) \right]^{1/2} \quad (1.3.3)$$

La constante  $\beta$  esta dada por  $\beta = q/KT$ , donde  $q$  es la magnitud de la carga del electrón,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura en grados Kelvin.  $n_s$  y  $p_s$  son respectivamente la concentración en equilibrio de electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia en el bulbo del semiconductor tipo-p.

Una variación típica de la densidad de carga espacial  $Q_s$  como función del potencial superficial  $\psi_s$  es mostrada en la figura 1.3.5 para silicio tipo-p con  $N_A = 4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  a temperatura ambiente.<sup>119</sup> Este comportamiento se explica en base a las ecuaciones anteriores. En acumulación el voltaje  $\psi_s$  es negativo, la carga  $Q_s$  es positiva y la función  $F$  es dominada por el primer término de la ecuación 1.3.3, esto es,  $Q_s \sim \exp(q\psi_s/2KT)$ . Para  $\psi_s = 0$ , se tiene la condición de banda-plana y  $Q_s = 0$ . Para  $\psi_s$  positivo,  $Q_s$  es negativa y se tiene el caso de vaciamiento. La función  $F$  es ahora dominada por el segundo término, esto es,  $Q_s \sim (\psi_s)^{1/2}$ . Aumentando la magnitud de  $\psi_s$ , ocurre inversión y la función  $F$  es dominada por el cuarto término, de manera que,  $Q_s \sim \exp(q\psi_s/2KT)$ . Para el caso de un semiconductor tipo-n el comportamiento es similar al descrito aquí, el único cambio es que la carga y el potencial son de signo contrario.

Un parámetro que también es fundamental en la descripción del

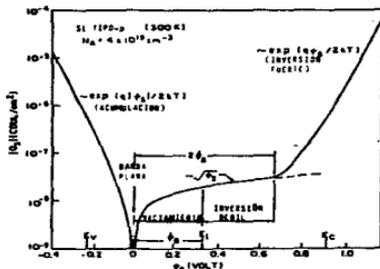


Fig. 1.3.3 Variación de la densidad de carga espacial en silicio tipo-p como función del potencial  $\psi_s$ .

funcionamiento de la estructura MOS ideal es la anchura de la región de carga espacial en la situación de vaciamiento. En el apéndice B se obtiene una relación entre esta anchura denotada por  $W$  y el doblamiento total de las bandas  $\psi_s$ , para un semiconductor tipo-p con una concentración uniforme de impurezas aceptoras,  $N_A$ . La relación es:

$$\psi_s = (q/2\epsilon) N_A W^2 \quad (1.3.4)$$

Esta expresión muestra que la anchura de la capa de vaciamiento aumenta con el voltaje aplicado hasta que la superficie del silicio se vuelve fuertemente invertida. Luego, al incrementar más el voltaje la capa de vaciamiento permanece prácticamente constante debido a que la capa de inversión escuda al silicio de más penetración del campo aplicado. En esta situación casi todas las líneas de campo eléctrico terminan sobre la carga superficial de la capa de inversión en lugar de sobre las impurezas ionizadas. La anchura máxima de la capa de vaciamiento se obtiene de la ecuación 1.3.4, tomando  $\psi_s$  en la situación de inversión fuerte, es decir  $\psi_s(\text{inv}) = 2\phi_s$ . Explicítamente,

$$W_{\text{max}} = [2\epsilon \psi_s(\text{inv}) / qN_A]^{1/2} \quad (1.3.5)$$

Ahora se puede explicar el comportamiento eléctrico de la estructura MOS ideal. Se ha visto que tanto la densidad de carga

$Q_s$  como la anchura  $W$  de la región de carga espacial en el semiconductor dependen del potencial total  $\psi_s$  a través de dicha región. La dependencia del doblamiento total  $\psi_s$  de las bandas en función del voltaje aplicado se encuentra del modo siguiente. Dado que en el sistema MOS ideal, no hay diferencia entre las funciones de trabajo del metal  $v$  del semiconductor, el voltaje aplicado aparecerá parcialmente a través del óxido y parcialmente a través de la región de carga espacial del silicio. Así

$$V = V_{ox} + \psi_s \quad (1.3.6)$$

donde  $V_{ox}$  es el potencial a través del óxido. Este potencial está dado por:

$$V_{ox} = E_{ox} d \quad (1.3.7)$$

donde  $E_{ox}$  es el campo eléctrico (uniforme) en el óxido, y  $d$ , el espesor de este último. Aplicando la ley de Gauss a la interfaz Si-SiO<sub>2</sub> se obtiene la relación.

$$E_{ox} = |Q_s| / \epsilon_{ox} \quad (1.3.8)$$

siendo  $\epsilon_{ox}$  la permitividad eléctrica del SiO<sub>2</sub>, de manera que la expresión 1.3.7 se puede reescribir como:

$$V_{ox} = |Q_s| d / \epsilon_{ox} \quad (1.3.9)$$

sustituyendo la ecuación 1.3.9 en la ecuación 1.3.6 se obtiene

$$V = |Q_s| d / \epsilon_{ox} + \psi_s \quad (1.3.10)$$

Esta expresión junto con las ecuaciones 1.3.2 y 1.3.3 describe el doblamiento total de las bandas  $\psi_s$  del silicio en función del voltaje  $V$  aplicado en la compuerta de la estructura MOS. Dividiendo esta expresión entre la carga total  $|Q_s|$  se obtiene que la capacitancia estática total por unidad de área de la estructura MOS definida como  $C_o = |Q_s| / V$ , es la combinación en serie de la capacitancia del óxido  $C_{ox} = |Q_s| / V_{ox} = \epsilon_{ox} / d$  (ver ecuación 1.3.9), y la capacitancia estática  $C_s = |Q_s| / \psi_s$  de la región de carga espacial del semiconductor, es decir:

$$\frac{1}{C_o} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_s(\psi_s)} \quad (1.3.11)$$

La figura 1.3.6 muestra esquemáticamente las capacitancias en serie del óxido  $v$  de la capa de carga espacial del

semiconductor, involucradas en la estructura.

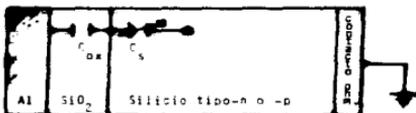


Fig. 1.3.6 Esquema de las capacitancias en serie involucradas en la estructura MOS.

Ahora bien, en la práctica las medidas de capacitancia se obtienen superponiendo una pequeña componente alterna,  $\delta v = a \exp(j\omega t)$ , al voltaje DC aplicado en la compuerta, que es el que define la región de acumulación, vaciamiento o inversión, por estudiar. Tal situación se muestra en la figura 1.3.7. La señal alterna o voltaje AC está determinada por el medidor de capacitancia utilizado y su amplitud es en el rango de pequeña señal. Este rango se define como aquel que produce una respuesta lineal de corriente AC al voltaje AC. Debido pues a cuestiones

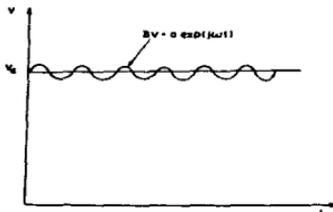


Fig. 1.3.7 Voltaje AC de amplitud pequeña superpuesto sobre el voltaje DC aplicado a la compuerta de un capacitor MOS para medir su capacitancia como función del voltaje DC.

prácticas, la capacitancia diferencial total de la estructura MOS definida como  $C = dQ_g / dV$ , es más importante que la

capacitancia estática.

Las relaciones 1.3.6-1.3.11 son válidas aun en el caso dependiente del tiempo [12, Cap. 8] de manera que la capacitancia diferencial total de la estructura MOS se expresa también como la combinación en serie de la capacitancia diferencial de la capa de  $\text{SiO}_2$  más la capacitancia diferencial de la región de carga espacial del semiconductor. esto es.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\text{ox}}} + \frac{1}{C(\psi_s)} \quad (1.3.12)$$

Esta expresión es similar a la ecuación 1.3.11 con la diferencia de que se deben sustituir las capacitancias estáticas por las capacitancias diferenciales correspondientes. La capacitancia diferencial del óxido por ser constante, es igual a su capacitancia estática. Sin embargo, la capacitancia diferencial de la región de carga espacial del semiconductor, definida como

$$C_s(\psi_s) = \partial Q_s / \partial \psi_s \quad (1.3.13)$$

es diferente de la estática debido a que la carga  $Q_s$  varía en forma no-lineal con  $\psi_s$ . Este es fundamentalmente el origen de la diferencia entre la capacitancia diferencial total  $C$  y la capacitancia total estática  $C_0$  de la estructura.

De aquí en adelante las características de capacitancia-voltaje se referirán exclusivamente a la capacitancia diferencial. Sin embargo para efectos de abreviación se le llamará simplemente capacitancia.

La combinación de las ecuaciones 1.3.2-1.3.4, 1.3.10, 1.3.12 y 1.3.13 permite hacer la descripción completa de las características  $C$  vs  $V$  de la estructura MOS ideal. En la figura 1.3.8 se muestran las curvas de capacitancia-voltaje predichas por estas ecuaciones para el capacitor MOS ideal con un semiconductor tipo-p, en tres circunstancias distintas: a) a baja frecuencia (forma cuasiestática), b) a alta frecuencia (1 MHz), c) vaciamiento profundo. Como se puede observar de esta figura, las características C-V dependen de la frecuencia de la señal alterna que se superpone al voltaje de polarización en la compuerta. Esta dependencia se origina del hecho de que los

portadores mayoritarios o minoritarios segun sea el caso. tienen un tiempo de respuesta caracteristico. El comportamiento de los diversos portadores dependera de la relacion entre sus tiempos de respuesta  $\tau$  y la frecuencia angular  $\omega$  de la señal alterna

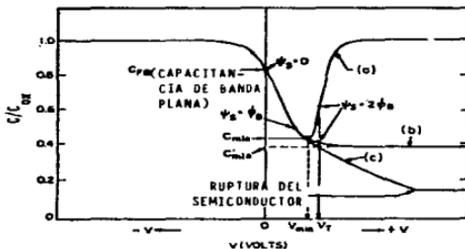


Fig. 1.2. ■ Curvas capacitancia-voltaje de una estructura MOS. (a) baja frecuencia (b) alta frecuencia (c) MNM y (c) vaciamiento profundo.

En acumulación y vaciamiento la capacitancia diferencial proviene del flujo de portadores mayoritarios hacia y desde la región de carga espacial en respuesta a la componente alterna del voltaje aplicado. Los portadores de carga mayoritarios seguirán la señal alterna si el periodo  $\tau = 1/\omega$  de esta es mucho mayor que el tiempo de relajación dieléctrica del silicio, dado por  $\tau_D = \epsilon_s / \sigma$ , en donde  $\sigma$  es la conductividad del silicio en la frontera de la región de carga espacial. Esto es, los portadores mayoritarios responderán cuando  $1/\omega \gg \tau_D$ . El tiempo de respuesta de portadores mayoritarios para el silicio es  $\tau_D = 10^{-12}$  en el borde de la región de vaciamiento de portadores mayoritarios, que es en este caso la región relevante en el comportamiento eléctrico. Así, para la frecuencia de interés en este trabajo, de 1 Mega-Hertz, y desde luego para frecuencias menores, se puede considerar que la respuesta de los portadores mayoritarios es instantánea. Debido a esto, las curvas C-V a baja y alta frecuencia mostradas en las figuras 1.3.8 a) y b)

coinciden en la region de acumulacion y en la region de vaciamiento.

En inversion, la respuesta de los portadores minoritarios gobierna las características C-V. Dicho en otras palabras, la capacitancia depende de la rapidez con que se abastece o se extrae portadores minoritarios hacia o desde la capa de inversion. Este proceso se puede llevar a cabo por distintos mecanismos (112, Cap. 4). Entre los distintos mecanismos, el más importante a temperatura ambiente, es la generación y recombinación de portadores minoritarios en la region de carga espacial, a través de trampas en el bulto que tienen niveles de energía cerca del punto medio de la brecha prohibida del silicio. (112, Cap. 4) En este caso, en inversión fuerte el tiempo de respuesta de los portadores minoritarios es típicamente 0.01 - 1 seg. (112, Cap. 4) Esto implica que la respuesta de los portadores minoritarios es mucho más lenta y que estos seguirán a la componente alterna del voltaje aplicado en la compuerta solo para frecuencias muy pequeñas, menores que 1 Hz. A alta frecuencia como la utilizada en este trabajo (1 MHz) los portadores minoritarios son indiferentes al voltaje alterno aplicado. Esto, explica el comportamiento radicalmente distinto de la capacitancia en función del voltaje a alta y baja frecuencia.

El comportamiento de la capacitancia a alta frecuencia (1MHz) en el rango completo de voltaje se explica de la manera siguiente. Comenzando con un voltaje negativo en la compuerta, la primer región de la curva C-V de la figura 1.3.8, corresponde a la situación de acumulacion de huecos en la superficie del silicio. En este caso, la densidad de carga es muy elevada ( $Q_s \sim \exp(q|\psi_s|/2kT)$ ) y la respuesta es instantánea. Como consecuencia, la capacitancia diferencial del semiconductor es extremadamente grande; esto es  $C_s(\psi_s) \gg C_{ox}$ . De la ecuación 1.3.12 se obtiene que la capacitancia total de la estructura es  $C = C_{ox}$ , es decir la de la capa de oxido. En forma más intuitiva, en acumulacion se puede considerar que la superficie del semiconductor es similar a la de una superficie metálica por lo que la capacitancia de toda

la estructura MOS es justamente la del aislante. Cuando el voltaje en la compuerta se hace menos negativo, la densidad de huecos superficiales disminuye, haciendo  $C_{ox}(\psi_s)$  más pequeña. Como resultado,  $C$  se vuelve menor que  $C_{ox}$ . A voltaje cero en la compuerta, se tiene el punto de banda plana sobre la curva C-V. La capacitancia en este punto es de especial interés y se menciona con cierto detalle más adelante.

Para un voltaje positivo en la compuerta, los huecos son repelidos desde la superficie del silicio, resultando en la formación de la capa de vaciamiento. En tal situación la carga negativa que se genera proviene de los aceptores ionizados no compensados. La densidad de esta carga aumenta ligeramente con el voltaje aplicado ( $|Q_s| \sim \psi_s^{1/2}$ ) y la región de carga espacial se extiende. Como resultado neto,  $C_{ox}(\psi_s)$  disminuye (ver la pendiente correspondiente de la gráfica de la figura 1.3.5) y por lo tanto, la capacitancia total,  $C$ , también se vuelve más pequeña. Este efecto se puede considerar equivalente a un aumento en la anchura del dieléctrico que forma el capacitor MOS, con la consecuente disminución en la capacitancia total de la estructura. Incrementando aun más el voltaje positivo la densidad de huecos en la superficie disminuye todavía más y la densidad de electrones comienza a aumentar hasta que se llega a la situación de inversión, en donde, la densidad de electrones superficiales excede a la densidad de huecos superficiales. Ahora son los portadores minoritarios los que proporcionan la carga del semiconductor. En inversión fuerte la densidad de portadores minoritarios crece exponencialmente dentro de una región muy angosta y la anchura de la capa de vaciamiento se aproxima a un valor máximo (ver ec. 1.3.5). Debido a esto, la capacitancia alcanza un valor mínimo. Ante incrementos subsiguientes de voltaje la capacitancia se mantendrá ahí o aumentará dependiendo de si la concentración de electrones (portadores minoritarios) en la capa de inversión puede seguir o no a la señal alterna de medida. En el caso de altas frecuencias la capacitancia se mantiene en el valor mínimo debido a que la generación o recombinación de

portadores minoritarios (electrones) no sigue a esta señal, y los portadores minoritarios no pueden contribuir a la capacitancia diferencial. En realidad como es mostrado en la curva C-V de la figura 1.3.8 (b), la capacitancia diferencial se mantiene en un valor ligeramente menor que el correspondiente a inversión fuerte. Esto se explica como se verá más adelante, aceptando la posibilidad de tener una anchura máxima de la región de carga especial mayor que la predicha por la ecuación 1.3.5. En el caso de bajas frecuencias los portadores minoritarios responden instantáneamente a la señal alterna, de manera que la capacitancia del semiconductor aumenta según se puede inferir de la ecuación 1.3.13 y de la figura 1.3.5.

Hasta ahora se ha considerado solo la respuesta de los portadores minoritarios a la componente alterna del voltaje en la compuerta. Es decir, se ha supuesto que los portadores minoritarios siguen los cambios de la componente DC del voltaje en la compuerta. Esto, sin embargo, no resulta cierto en algunos casos, y da origen al comportamiento de la curva c) de la figura 1.3.8 correspondiente a el caso denominado de vaciamiento profundo. Usualmente, una curva C-V es medida automáticamente mediante la aplicación de una rampa de voltaje de polarización en la compuerta. Ahora bien, si por ejemplo el tiempo de respuesta de los portadores minoritarios es aproximadamente 3-4 seg., su respuesta es demasiado lenta para que puedan seguir un barrido de voltaje DC en la compuerta de 0.1 V/seg. Consecuentemente, cuando se hace este barrido hacia inversión, no se forma ninguna capa de inversión y el sistema no está en equilibrio con respecto a la polarización. La curva C-V resultante 1.3.8 (c) difiere entonces de la curva en equilibrio 1.3.8 (b). La neutralidad de carga en este caso se satisface por impurezas ionizadas solamente, de modo que la anchura de la capa de vaciamiento se hace más extensa y la capacitancia disminuye abajo de su valor de saturación en equilibrio. Esta condición fuera de equilibrio es llamada de vaciamiento profundo debido a que la superficie del silicio es vaciada hasta una profundidad mayor que la que tendría en

equilibrio. Cuando el voltaje en la compuerta se sigue incrementando, la capa de vaciamiento continua extendiéndose hasta que ocurre ruptura en avalancha del silicio, o hasta que la generación en la capa extendida es suficiente para balancear la carga de la compuerta.

Dada la relevancia para este trabajo, en la figura 1.3.9 a) y b) se muestran las curvas de C-V a 1 MHz medidas para

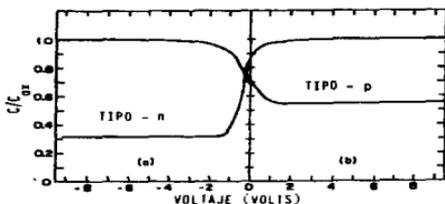


Fig. 1.3.9 (a) Capacitancia normalizada medida a 1MHz a 300°K en función del voltaje en la compuerta para una muestra tipo-n con  $N_A = 1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , un espesor de óxido de 1000Å y una densidad de niveles de trampas de interfaz en el rango de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . (b) Lo mismo en condiciones similares pero para un semiconductor tipo-p con  $N_A = 1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

estructuras MOS con sustratos tipo-n y tipo-p respectivamente. Aunque estas estructuras no son ideales, se acercan mucho a lo ideal debido a que la densidad de estados de interfaz Si-SiO<sub>2</sub> es extremadamente pequeña ( $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ). En la siguiente subsección se ve como son alteradas estas características por la presencia de una concentración considerable de estados de interfaz y de otros tipos de estados de carga presentes en el óxido. También se discute como se obtiene de estos cambios, información sobre la calidad del SiO<sub>2</sub> y su interfaz con el silicio. Cabe mencionar que debido a la marcada asimetría que se observa en las características eléctricas para los dos tipos de semiconductores, hoy en día las

medidas de C-V son el método más eficiente e inambiguo para determinar el tipo de conductividad de semiconductores. (118, Cap. 9)

Para finalizar, en la ecuación 1.3.14 se da la expresión para la capacitancia de banda-plana  $C_{FB}$  que es calculada en el apéndice C.

$$C_{FB}(V_g=0) = \frac{\epsilon_{ox}}{d + (\epsilon_{in}/\epsilon_n)L_D} = \frac{\epsilon_{ox}}{d + (\epsilon_{ox}/\epsilon_n)(kT\epsilon_n/p_n q^2)^{1/2}} \quad (1.3.14)$$

Esta capacitancia depende del espesor del óxido  $d$ , de las permitividades eléctricas del silicio y del  $SiO_2$  cuyos valores ideales son  $\epsilon_n = 11.7$  y  $\epsilon_{ox} = 3.9$ , de la temperatura  $T$  y de la concentración de impurezas aceptoras  $p_n = N_A$  en este caso. La figura 1.3.10 muestra el comportamiento de la capacitancia de banda plana de una estructura MOS ideal, normalizada a la capacitancia máxima  $C_{ox}$ , en función del espesor del óxido y del

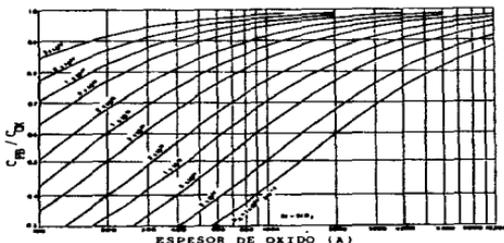


Fig. 1.3.10 Capacitancia de banda plana normalizada, en función del espesor del óxido, con el dopaje en el silicio como parámetro. (Ref. 118).

dopaje del silicio tipo-p. La conversión para silicio tipo-n se hace simplemente intercambiando  $N_D$  por  $N_A$ . Como se verá en la siguiente sección, midiendo el corrimiento en la capacitancia de banda plana  $C_{FB}$  de un capacitor real respecto a la de un capacitor ideal se obtiene información relevante sobre la calidad

del óxido.<sup>(1,2)</sup>

b) Detección de cargas presentes en estructuras MOS reales a partir de medidas C vs V.

En una estructura MOS real existen cargas en el óxido y en la interfaz Si-SiO<sub>2</sub>, que afectan sus características C-V respecto a las de la estructura MOS ideal descritas anteriormente.<sup>(1,2,3,4)</sup> Desde los primeros estudios hechos en estas estructuras con óxidos crecidos por oxidación térmica del silicio, se han identificado cuatro tipos de cargas en el sistema Si-SiO<sub>2</sub>, que determinan el buen funcionamiento y estabilidad de las estructuras. La localización y símbolos convenidos para estos cuatro tipos de cargas se muestra en la figura 1.3.1. Esta nomenclatura fue propuesta en 1978<sup>(1,2)</sup> por un comité de especialistas en la materia, con el fin de evitar ambigüedades. A continuación se describen las características más importantes de cada una de estas cargas y se mencionan algunos aspectos sobre su naturaleza.

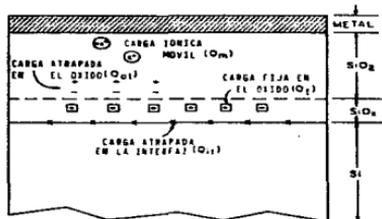


Fig. 1.3.1 Nombres y localización de cargas en silicio térmicamente oxidado.

1. Carga atrapada en la interfaz ( $Q_{it}$ ). Esta puede ser positiva o negativa y está localizada en la interfaz Si-SiO<sub>2</sub>, con estados de energía en la brecha prohibida del silicio. El símbolo para expresar la densidad de trampas en la interfaz por unidad de área y energía en la brecha prohibida del silicio es

$D_{11}$  (#/cm<sup>2</sup>eV). Estos estados se deben a: i) Defectos estructurales inducidos por la oxidación o depósito del óxido, en donde algunos puentes particulares silicio-oxígeno son forzados, dando lugar a reacomodos en la red. ii) Defectos relacionados a una desviación de la estequiometría del óxido o exceso de silicio (silicio trivalente) en la capa de transición. iii) Átomos de impurezas (impurezas metálicas, etc). iv) Otros defectos causados por radiación o procesos de ruptura de enlaces. Los estados de interfaz están en comunicación eléctrica con el silicio subyacente y pueden así ser cargados o descargados, dependiendo del potencial superficial. Además se ha visto que la densidad de trampas en la interfaz Si-SiO<sub>2</sub> depende de la orientación del sustrato de silicio. Los valores más bajos de  $D_{11}$  son obtenidos para la orientación (100), y los más altos para la orientación (111)!(<sup>49,110</sup>

2. Carga fija en el óxido ( $Q_f$ ). Esta carga es generalmente positiva, y se encuentra localizada en la capa de óxido cercana a la interfaz Si-SiO<sub>2</sub>, aproximadamente a unos 20 Å. A diferencia de la carga atrapada en la interfaz, la carga fija en el óxido no está en comunicación eléctrica con el silicio. Esto implica que su densidad no se altera por la aplicación de un campo eléctrico, y de ahí proviene el nombre de carga fija. Se ha sugerido que el exceso de silicio (silicio trivalente) o la pérdida de un electrón desde centros de oxígeno en exceso (oxígeno no puenteado) cerca de la interfaz Si-SiO<sub>2</sub> es el origen de la carga fija en el óxido. Se ha encontrado que la densidad de esta carga depende del proceso de oxidación, de la temperatura, condiciones de enfriamiento, y también de la orientación del silicio. Esto último es una evidencia fuerte de que los centros de carga fija se encuentran localizados muy cerca de la interfaz Si-SiO<sub>2</sub>. La dependencia con la orientación del silicio es la misma que para la densidad de trampas de interfaz, es decir,  $Q_f$  es mínima para la orientación (100) y máxima para la (111)!(<sup>49,110</sup>

3. Carga atrapada en el óxido ( $Q_{ot}$ ). Esta puede ser positiva o negativa y es debida a electrones o huecos atrapados en el bulto del óxido. El atrapamiento puede resultar de radiación

ionizante. inyección en avalancha u otros procesos similares. Estos estados de atrapamiento se originan por impurezas tales como  $H_2O$ , enlaces Si-H, Si-OH, y otros defectos que se encuentran en el bulbo del semiconductor. (21,22,23)

4. Carga iónica móvil ( $Q_m$ ). Esta se debe fundamentalmente a impurezas iónicas tales como  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ , y posiblemente  $H^+$ , que como su nombre lo indica tienen cierta movilidad dentro del óxido. Iones negativos y metales pesados pueden también contribuir, aun cuando se ha mencionado que ellos no son móviles abajo de  $500^\circ C$ . La incorporación de este tipo de impurezas generalmente es provocada por un manejo inadecuado del óxido después de que este es preparado y/o durante la metalización. Sin embargo la contaminación también se puede originar durante el proceso de oxidación. (24,25,26,27,28)

Cabe señalar que el símbolo  $Q$  con cualquiera de los subíndices mencionados representa la densidad de carga efectiva (carga por unidad de Área) de alguno de los cuatro tipos de carga, considerando para su definición el Área de la interfaz Si-SiO<sub>2</sub> de la estructura MOS. Sus unidades son (Coulombs/cm<sup>2</sup>) o (C/cm<sup>2</sup>). Otro símbolo comúnmente utilizado es,  $N$  = número neto de cargas por unidad de Área en la interfaz Si-SiO<sub>2</sub>, cuyas unidades son (#/cm<sup>2</sup>). Esta cantidad se determina a partir de  $Q$ , por la relación  $N = |Q/q|$  donde  $q$  es la carga electrónica ( $1.61 \times 10^{-19}$  Coulomb). Así,  $N_f$  es el número de cargas fijas en el óxido,  $N_{it}$  es el número de cargas atrapadas en la interfaz, etc.

Aun cuando esta convención sobre las cargas surgió para óxidos crecidos mediante oxidación térmica del silicio, también se aplica para óxidos depositados por plasma o por cualquier otro método. La única diferencia en principio, es el origen de algunas de las cargas. Por ejemplo, se ha mencionado (27) que para los óxidos depositados (no crecidos), la presencia y calidad del óxido nativo en la superficie del silicio influye fuertemente en la densidad de carga fija y carga atrapada en la interfaz ya que la película de SiO<sub>2</sub> depositada queda encima del óxido nativo y la interfaz Si-SiO<sub>2</sub> sigue siendo entre el silicio y el óxido nativo.

En cambio, en los óxidos crecidos por oxidación de silicio esto

no es muy relevante debido a que el proceso de oxidación se lleva a cabo en la interfaz  $\text{SiO}_2\text{-Si}$ .<sup>(12, Cap. 12)</sup> Así, como va ha sido mencionado, en general para los óxidos depositados, la limpieza y pasivación de la superficie del silicio es determinante para reducir la densidad de carga fija y la densidad de carga atrapada en la interfaz. Respecto a la carga atrapada en el bulto del óxido, en el caso del  $\text{SiO}_2$  depositado por plasma a partir de mezclas convencionales se ha establecido que se debe principalmente al hidrógeno incorporado en las películas.<sup>(20)</sup> Las impurezas que introducen carga iónica móvil en los óxidos depositados son en principio las mismas que para los óxidos crecidos térmicamente, sin embargo debe señalarse que en el caso de los óxidos depositados, algunos de los elementos incluidos en los materiales fuente pueden incorporarse a las películas y comportarse como iones móviles en determinadas situaciones. Un ejemplo, es el hidrógeno atómico  $\text{H}^+$ .<sup>(14d)</sup>

Desde que se produjo el primer transistor de efecto campo basado en una estructura MOS (MOSFET) con fines comerciales (1963-1964), se estableció que todas las cargas presentes en el  $\text{SiO}_2$  y su interfaz con el silicio causan serios problemas de rendimiento y confiabilidad de estos dispositivos.<sup>(14d)</sup> Por ejemplo, la principal influencia de los iones de sodio sobre las características de este dispositivo es alterar el voltaje umbral (voltaje de operación). La figura 1.3.12 ilustra la inestabilidad

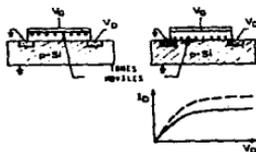


Fig. 1.3.12 Sección transversal de un MOSFET con canal tipo-n mostrando el comportamiento de iones de sodio y el efecto que producen en sus características  $I_D\text{-}V_D$  producida por la presencia de iones de sodio en un MOSFET con

canal tipo-n. Inicialmente los iones de sodio estan en la interfaz metal-óxido (fig 1.3.12 a). La correspondiente característica corriente de drenaje ( $I_D$ ) - Voltaje en el drenaje ( $V_D$ ), es mostrada como la curva solida en la figura 1.3.12 b. La figura 1.3.12 c muestra la posición de los iones de sodio despues de que han sido arrastrados hacia la interfaz Si-SiO<sub>2</sub> por el voltaje positivo en la compuerta. La curva punteada en la figura 1.3.12 b es la característica resultante a la misma polarización que la de la curva solida. La explicación de esto es que los iones positivos al irse a la interfaz Si-SiO<sub>2</sub> inducen una carga imagen negativa en el silicio, reduciendo por lo tanto el voltaje positivo requerido para producir un canal-n de inversión con la conductividad o corriente de drenaje deseada. Esto muestra que el arrastre de los iones de sodio causa cambios considerables en las características de un MOSFET, cuya consecuencia final es el mal funcionamiento de un circuito.

La carga fija en el óxido y las trampas en la interfaz tambien afectan en forma adversa el funcionamiento de un MOSFET.<sup>45</sup> Por ejemplo la presencia de una cantidad apreciable de carga fija en el óxido y carga atrapada en la interfaz altera tambien el voltaje umbral de un MOSFET. Debido a que la carga fija es siempre positiva, el voltaje umbral es incrementado en dispositivos con canal tipo-p, y disminuido en dispositivos con canal tipo-n. Por otro lado, la carga atrapada en la interfaz produce el efecto opuesto al efecto de la carga fija en el óxido en ambos tipos de dispositivos. Otro efecto que producen estas cargas, es un cambio en el voltaje de ruptura en avalancha de la unión en el drenaje del transistor,<sup>45</sup> que no es deseable pues reduce el rango de polarización en el drenaje sobre el cual el dispositivo puede ser operado. Debe señalarse que a menos que el óxido este relativamente libre de sodio, el arrastre del sodio enmascarará el efecto de la carga fija en el óxido  $Q_f$  y de la carga atrapada en la interfaz  $Q_{it}$ . Por lo tanto, las magnitudes de las densidades  $Q_f$  y  $Q_{it}$  son las siguientes en importancia despues del arrastre del sodio. Respecto a la influencia de la carga atrapada en el óxido en el funcionamiento de un

dispositivo. se puede decir que esta es dañina porque reduce la resistividad eléctrica del SiO<sub>2</sub> y permite que ocurra inyección de carga prematura hacia v/o desde el óxido. En este caso un capacitor MOS deja de funcionar como tal aun para bajos voltajes aplicados.<sup>(13,14)</sup> En general, la influencia de centros eléctricamente activos sobre las características de un dispositivo proviene también del hecho de que sus densidades pueden cambiar con el tiempo durante la vida del dispositivo.

Se han desarrollado una gran cantidad de técnicas basadas en medidas de capacitancia y conductancia en función del voltaje de estructuras MOS con el fin de detectar y cuantificar las cargas presentes en el óxido y en su interfaz con el silicio. En particular la técnica de capacitancia-voltaje a alta frecuencia ha resultado ser una de las más prácticas porque permite determinar en forma rápida mediante un análisis cualitativo de las curvas C-V la presencia o ausencia de los diversos tipos de cargas.<sup>(12, cap. 6)</sup> Procedimientos de medida más elaborados tales como "análisis cuasiestático C-V" o "análisis simultáneo C-V a alta y baja frecuencia"<sup>(17)</sup> son requeridos para una cuantificación precisa de la carga atrapada en la interfaz, sin embargo como se verá más adelante, aún de las medidas C-V a alta frecuencia se pueden cuantificar algunas de las cargas relevantes. A continuación se describen los cambios que producen respecto a la curva C-V ideal a alta frecuencia, cada una de las cargas anteriormente mencionadas.

#### 1) Carga fija.

El efecto de la presencia de carga fija en el óxido es producir un corrimiento rígido de la curva C-V a alta frecuencia a lo largo del eje de voltaje, tal y como se muestra en la figura 1.3.13. Si la carga  $Q_f$  es positiva el corrimiento es hacia voltajes negativos tanto para sustratos tipo-n como para sustratos tipo-p. Si la carga  $Q_f$  es negativa el corrimiento es en la dirección contraria.<sup>(15)</sup> Este corrimiento causado por  $Q_f$  puede ser explicado con ayuda de la figura 1.3.14. la cual muestra la sección transversal de una estructura MOS. con semiconductor

tipo-n, con carga fija positiva y aplicando un voltaje negativo en la compuerta. La carga fija en el óxido  $Q_f$  puede ser

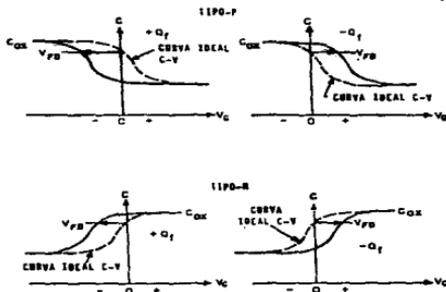


Fig. 1.3.14 Capacitancia a alta frecuencia como función del voltaje en la compuerta mostrando el efecto de la carga fija en el óxido para semiconductor tipo-n y tipo-p. (Ref. 132, Cap. 10)

considerada como una hoja de carga localizada en la interfaz Si-SiO<sub>2</sub>. Su efecto es que ahora, para que se satisfaga la neutralidad de carga se requieren menos donadores ionizados que en el caso en que  $Q_f=0$ , ya que parte de la carga de compensación consiste de  $Q_f$  y el resto de donadores ionizados. La figura 1.3.14 esquematiza lo antes dicho mediante líneas de campo eléctrico. De las líneas de campo que terminan sobre las cargas negativas de la compuerta no todas provienen de los donadores ionizados ya que algunas de estas provienen de la capa de carga  $Q_f$ . Debido a esto, la anchura de la capa de vaciamiento es más pequeña cuando hay carga fija positiva que cuando  $Q_f=0$  y la capacitancia es entonces mayor que en el caso ideal para todos los valores de polarización en la compuerta en las regiones de vaciamiento e inversión débil. El resultado es un corrimiento de la curva C-V hacia voltajes en la compuerta más positivos cuando la carga fija es positiva (diagrama izquierdo en la figura 1.3.14 (b)). Para  $Q_f$  negativa la curva C-V se corre en la dirección

opuesta. En acumulación y en inversión fuerte el efecto de la carga fija es despreciable, y las curvas C-V coinciden con la

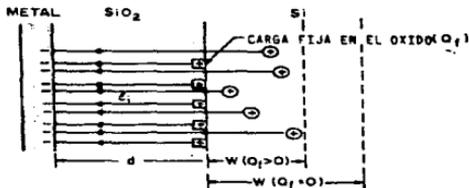


Fig. 1.3.14 Efecto de la carga fija en el óxido sobre la estructura MOS.

ideal para estas regiones. Así, el efecto en todo el rango de voltaje es un corrimiento rígido de la curva C-V hacia voltajes en la compuerta más positivos cuando la carga fija es positiva (diagrama izquierdo en la figura 1.3.13) y en dirección opuesta cuando  $Q_f$  es negativa (diagrama derecho en la figura 1.3.13).

Una manera equivalente de ver el efecto de la carga fija, y que evidencia el cálculo de la magnitud del corrimiento de la curva C-V es el siguiente. Dada la cercanía de la carga fija al semiconductor,  $Q_f$  induce una carga imagen sobre la superficie de este, igual en magnitud pero de signo contrario. Esto implica que aun sin voltaje aplicado a la compuerta, hay un doblamiento de las bandas ( $\psi_s = 0$ ), hacia arriba, en el caso de que el semiconductor sea tipo-n. Ahora bien, por definición la capacitancia total de banda plana es  $C_{FB} = C(\psi_s = 0)$ , sin embargo, en presencia de carga fija positiva hay que aplicar un voltaje negativo denotado por  $\Delta V_{FB}$ , para tener la situación de banda plana,  $\psi_s = 0$ . Este voltaje corresponde entonces a la capacitancia de banda plana mediante la relación:

$$\Delta V_{FB} = -q_f / C_{FB} \quad (1.3.15)$$

donde  $q_f$  representa la cantidad de carga fija total, relacionada con la densidad de carga fija por la expresión  $Q_f = q_f / A$ , siendo  $A$  el área del capacitor MOS. Así la densidad de carga fija se

determina mediante la expresión:

$$Q_f = - C_{FB} \Delta V_{FB} / A \quad (1.3.16)$$

Ahora bien, para la estructura MOS ideal se supone que la diferencia en las funciones de trabajo del metal y del semiconductor es cero, sin embargo en una situación real esto no se cumple. La diferencia  $\Delta\phi_{MS}$  entre las funciones de trabajo del metal y del semiconductor depende del tipo y dopaje del semiconductor y del metal usado en la compuerta de la estructura. Por ejemplo, en el caso en que el metal es aluminio y el semiconductor es tipo-n con una densidad de impurezas  $N_D = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , la diferencia entre las funciones de trabajo tiene un valor  $\Delta\phi_{MS} = -0.25 \text{ eV}$ .<sup>(1.18)</sup> El efecto de una diferencia  $\Delta\phi_{MS}$  distinta de cero entre las funciones de trabajo del metal y del semiconductor sobre la curva C-V a alta frecuencia, es producir un corrimiento rígido hacia voltajes negativos si  $\Delta\phi_{MS}$  es negativa y en sentido opuesto si  $\Delta\phi_{MS}$  es positiva. Así, estrictamente se debe agregar el término  $\Delta\phi_{MS}$  a la derecha de la ecuación 1.3.15, y la densidad de carga fija debe ser calculada más bien de la expresión

$$Q_f = - C_{FB} (\Delta V_{FB} - \Delta\phi_{MS}) / A \quad (1.3.17)$$

## 2) Carga atrapada en la interfaz Si-SiO<sub>2</sub>.

La presencia de trampas en la interfaz, dependiendo de su naturaleza y rapidez de respuesta a un campo eléctrico aplicado produce distintos efectos en las características capacitancia-voltaje tales como: i) estiramiento de las curvas C-V a lo largo del eje de polarización en la compuerta, ii) la contribución a corrimientos fijos de la capacitancia y iii) histéresis en la curva C-V. A altas frecuencias las trampas en la interfaz no responden a la componente alterna de pequeña señal  $dV(\omega)$  del voltaje en la compuerta, y consecuentemente no contribuyen a la capacitancia medida. Esto implica que la capacitancia medida a altas frecuencias para un doblamiento de bandas dado es idéntico en comparación con capacitores MOS que difieren solo en la densidad de niveles de interfaz. A continuación se ven por

separado cada uno de estos efectos.

Aunque las trampas en la interfaz no siguen el voltaje alterno en las medidas C-V a alta frecuencia, en el caso de trampas que se comunican con estados en el semiconductor (trampas de interfaz rápidas) sí siguen los cambios lentos de la polarización en la compuerta cuando el capacitor es barrido desde acumulación hasta inversión. Esto causa un estiramiento de la curva C-V a alta frecuencia debido a que ahora, además de cambiar la carga en la capa de vaciamiento, la ocupación de las trampas también cambia. Las trampas en la interfaz pueden ser tipo donador o tipo aceptor. Como se sabe las trampas tipo donador son negativas cuando están llenas y neutras cuando están vacías, mientras que las trampas tipo aceptor son neutras cuando están llenas y positivas cuando están vacías. Para entender el estiramiento se compara el cambio en el doblamiento de las bandas de dos capacitores MOS, uno sin y otro con trampas en la interfaz.

Al producir un cambio en el voltaje aplicado a un capacitor MOS sin trampas en la interfaz, el doblamiento de las bandas debe ser tal que se produzca un cambio en la carga superficial del silicio  $\delta Q_s$  suficiente para balancear la carga superficial en la compuerta  $\delta Q_g$ . Esto es, la condición de neutralidad de carga total se satisface mediante la expresión:

$$\delta Q_g + \delta Q_s = 0 \quad (1.3.18)$$

En el capacitor MOS con trampas en la interfaz, al cambiar el voltaje aplicado, con el doblamiento de las bandas ocurre un cambio en la densidad de carga  $\delta Q_{it}$  atrapada en la interfaz, por lo cual el balance de carga ahora se expresa como:

$$\delta Q_g + \delta Q_{it} + \delta Q_s = 0 \quad (1.3.19)$$

Debido a que el capacitor MOS con trampas en la interfaz incluye el cambio adicional en la densidad de carga  $\delta Q_{it}$ , el cambio requerido en  $\delta Q_s$  es menor. Como consecuencia el doblamiento de las bandas  $V_g$  que se produce en el capacitor MOS con trampas en la interfaz para un voltaje dado es menor que en un capacitor sin estas trampas. Así, para llevar un capacitor MOS con trampas en la interfaz desde acumulación hasta inversión se requiere de un

rango mayor de polarización (variación de carga) en la compuerta que para hacer el mismo barrido en un capacitor sin trampas. Esto explica el estiramiento de la curva C-V.

Se puede cuantificar la densidad estados de interfaz, comparando el estiramiento de la curva C-V experimental a alta frecuencia con la curva ideal calculada para el mismo dopaje y espesor del óxido pero sin trampas. Sin embargo, en la práctica resulta difícil obtener mediante este método un cálculo con una precisión respetable. En este método, el cálculo de la densidad de estados de interfaz requiere construir una curva del doblamiento total de las bandas  $w_c$  contra voltaje V aplicado y tomar la derivada ( $dw_c/dV$ ) en diferentes puntos de esta curva. Así, si se desea una buena precisión en la derivada la curva antes dicha se debe construir con un número considerable de puntos. Por otro lado, el método también requiere calcular como varía la capacitancia del semiconductor  $C_s$  con el doblamiento de las bandas  $w_c$ , y la precisión del cálculo de  $C_s(w_c)$  depende de la precisión con que se conozca el perfil de dopaje en el semiconductor o las no uniformidades espaciales. Otra complicación importante es que para construir la curva de  $w_c$  vs V, se supone que la capacitancia medida a alta frecuencia es la misma que la ideal si el doblamiento de las bandas es el mismo, sin embargo esto raras veces es una buena aproximación sobre el rango entero de polarización debido a que a frecuencias prácticas (1 MHz), algunas de las trampas en la interfaz siguen el voltaje alterno en la compuerta sobre parte del rango de polarización. Esta respuesta de las trampas de interfaz limita el rango de energía de la brecha sobre el cual la densidad de niveles de trampas de interfaz puede ser extraído. Como se mencionó anteriormente el método más rápido y más preciso para determinar la cantidad de estados de interfaz es a partir de la medida simultánea de la curva C-V a alta y baja frecuencia. Sin embargo en este trabajo se omite la descripción de esta técnica debido a que en la práctica no fue posible tener acceso a ella. En lugar de esto, se describe el efecto de histéresis producido por la carga atrapada en la

interfaz, que fue utilizado en este trabajo para estudiar cualitativamente la presencia de dicha carga.

La histeresis de la curva C-V es una consecuencia de que el tiempo de emisión de portadores desde las trampas cambia con el doblamiento de las bandas. Suponiendo un semiconductor tipo-n y considerando la emisión de electrones desde las trampas en la interfaz hacia la banda de conducción del semiconductor, el tiempo de emisión está dado por:

$$\tau_{*} = (\sigma_n v M_c)^{-1} \exp(E_T/kT) \quad (1.3.20)$$

donde  $E_T$  es el nivel de energía de una trampa en la interfaz medida desde el borde de la banda de conducción,  $\sigma_n$  es la sección transversal de captura para electrones,  $v$  la velocidad térmica de los electrones, y  $M_c$  es la densidad de estados efectiva en la banda de conducción.

Ahora bien, cuando se hace un barrido desde acumulación hacia inversión, las trampas en la interfaz inicialmente llenas por electrones comienzan a vaciarse. Simultáneamente el tiempo de emisión de todas la trampas se va incrementando. Esto origina que parte de las trampas en la interfaz permanezcan ocupadas durante el barrido. La carga (negativa en este caso) que permanece en las trampas conduce entonces a un corrimiento efectivo de banda plana hacia voltajes positivos. El efecto es parecido al que produciría una cantidad equivalente de carga fija negativa en el óxido, sin embargo, en el caso de carga atrapada, la magnitud de la carga total está cambiando debido a que las trampas en la interfaz continúan emitiendo durante el barrido de voltaje en la compuerta. Como consecuencia el corrimiento de banda plana producido por la carga atrapada en la interfaz no es rígido como lo sería en el caso de carga fija negativa. Al hacer el barrido de retorno desde inversión hasta acumulación la curva no regresa por el mismo camino debido a que al comenzar en inversión la carga negativa atrapada en la interfaz se ha reducido de manera que el corrimiento en la capacitancia de banda plana hacia voltajes positivos es menor. En el caso de un semiconductor tipo-p ocurre un efecto similar solo que en este caso, en acumulación la carga atrapada en la interfaz es positiva.

La dirección de la histeresis en la curva C-V medida para un capacitor MOS, producida por carga atrapada en la interfaz Si-SiO<sub>2</sub>, es mostrada en la figura 1.3.15 para sustratos tipo-n y tipo-p. La magnitud de esta histeresis (separación en Voltaje) es proporcional a la cantidad de estados de interfaz.

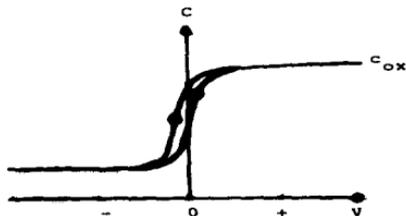


Fig. 1.3.15 Histeresis en la curva C-V a alta frecuencia producida por carga atrapada en la interfaz.

### 3) Carga iónica móvil.

Ya se ha mencionado que de los iones móviles en SiO<sub>2</sub> uno de los más importantes es el sodio Na<sup>+</sup>. Las medidas de capacitancia vs voltaje permiten determinar también la presencia de iones de sodio en el óxido.<sup>133</sup> El análisis se puede hacer en forma cualitativa o cuantitativa. Cualitativamente, la presencia de sodio se observa en la histeresis que produce en las curvas C-V, como la mostrada en la figura 1.3.16 para el caso de un sustrato tipo-n. Para entender mejor los métodos de detección y medida de la densidad de iones móviles presentes en el óxido, es necesario saber como se distribuye el sodio en la estructura bajo un campo eléctrico aplicado. Con base en esto, se puede explicar la histeresis mostrada en la figura 1.3.16. Comenzando el barrido de voltaje desde inversión hasta acumulación, inicialmente cuando el voltaje es negativo, los iones de sodio permanecen en la interfaz aluminio-óxido. Parte de la carga negativa de la compuerta  $\phi_{G_0}$ , es apantallada por la carga positiva de los iones de sodio  $\phi_{G_m}$ .

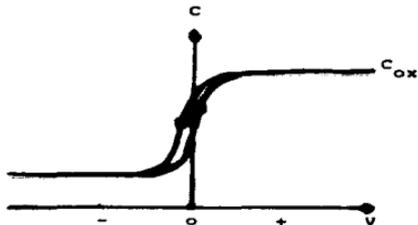


Fig. 1. 8. 10 Histeresis en la curva C-V a alta frecuencia producida por iones de sodio móviles.

de manera que para un voltaje negativo dado en la compuerta, el doblamiento de las bandas del semiconductor es menor, de lo que sería sin carga iónica en el óxido. Consecuentemente la capacitancia total resulta para cada voltaje, menor que la que tendría el capacitor ideal. Luego, en la región de acumulación, debido a que el voltaje en la compuerta es positivo, los iones de sodio comienzan a ser arrastrados por el campo eléctrico, y se acumulan en la interfaz  $\text{SiO}_2\text{-Si}$ . Por lo tanto, al empezar el barrido de retorno se produce un efecto parecido al que produciría carga fija positiva, es decir, se corre la curva C-V hacia voltajes negativos. Este corrimiento sin embargo, no es rígido, ya que a voltajes negativos gran parte pero no todos los iones de sodio vuelven a ser arrastrados hacia la compuerta. Así, el retorno de la curva C-V es por un camino distinto al que se obtiene en el barrido original. Debe señalarse que la histeresis producida por iones de sodio es en la dirección opuesta a la que se produce por carga atrapada en la interfaz  $\text{Si-SiO}_2$ , permitiendo la distinción de estos dos casos.

La cuantificación de la concentración de iones de sodio presentes en la estructura MOS, por el método C-V, a alta frecuencia puede ser establecida del modo siguiente. Se mide la curva C-V del capacitor a temperatura ambiente. Después, el

capacitor es calentado a una temperatura de aproximadamente 300°C. aplicando un voltaje positivo en la compuerta y sosteniéndolo así durante 30 minutos. Este tratamiento asegura que todos los iones de sodio disponibles han sido arrastrados a través del óxido y se han acumulado en la interfaz Si-SiO<sub>2</sub>. Después de este tratamiento el capacitor es enfriado hasta temperatura ambiente y se mide otra curva C-V. Del corrimiento en el voltaje de banda plana entre la curva C-V antes y después del tratamiento (temperatura-polarización), se puede determinar la concentración total de iones móviles presentes en el óxido de la estructura MOS. (18,112, Cap. 10)

#### 4) Carga atrapada en el óxido.

El efecto de la carga atrapada en el volumen del óxido en las características C-V es similar al producido por la carga fija. Sin embargo, la carga atrapada en el volumen del óxido es comúnmente producida por inyección de electrones o huecos hacia el SiO<sub>2</sub>. Debido a esto, los métodos de análisis que involucran medidas de capacitancia para el estudio de la carga atrapada en el óxido, requieren de tomar secuencialmente medidas de capacitancia-voltaje con medidas de corriente-voltaje para producir inyección de carga.<sup>(113)</sup> Explícitamente, en este método secuencial, antes y después de cada ciclo de corriente vs voltaje rampa, se registra una curva C-V, comenzando con la muestra tal como es fabricada. Del corrimiento de banda plana  $\Delta V_{FB}$  obtenido de la curva C-V y de ciertas características de la curva I-V (que serán mencionadas en la siguiente subsección) se puede obtener la cantidad de carga atrapada en las trampas localizadas en alguna región del volumen del SiO<sub>2</sub> y el centroide de esta distribución de carga.<sup>(113)</sup>

Hasta aquí, se ha definido por separado cada una de las cargas que pueden estar presentes en una estructura MOS. También, se ha descrito como detectarlas por separado a partir de métodos C-V, lo cual constituye una definición operacional. Sin embargo, en la práctica se dan situaciones bajo las cuales no es posible distinguir las distintas cargas. Por ejemplo, algunas cargas atrapadas en la interfaz Si-SiO<sub>2</sub> pueden estar en estados de

interfaz llamados lentos, de manera que no ocurren cambios en su ocupación en vaciamiento o en inversión durante una medición C-V. Así, la definición operacional (en términos de las características C-V) incluirá estas trampas en la interfaz como si fuera carga fija en el óxido mientras que en la definición inicial son cargas de distinto tipo. Similarmente, una distribución no uniforme de carga fija en el óxido puede distorsionar las curvas C-V. Tal distorsión puede ser incluida como carga atrapada en la interfaz. Así, en estos casos, a menos de que se tenga acceso a métodos para detectar no uniformidades de carga, tales como el método C-V simultáneo a altas y bajas frecuencias, siempre existe cierta ambigüedad en la interpretación de las curvas C-V a alta frecuencia. <sup>112, cap. 15</sup>

En la actualidad se cuenta con una gran variedad de métodos y normas establecidas para el control y minimización de las cargas presentes en una estructura MOS. <sup>112, cap. 15</sup> Desde luego, un elemento crítico para lograr este objetivo ha sido la limpieza. De hecho, la tecnología de circuitos integrados ha ido de la mano con la tecnología llamada de "ultralimpieza" cuyo objetivo es dar el conjunto de condiciones "más simples" para evitar la contaminación de los diversos elementos que constituyen un circuito integrado. Este conjunto de condiciones exige lo siguiente: Las obleas o sustratos que forman la base de un dispositivo, deben ser lavadas con solventes y reactivos de ultra alta pureza, es decir, las concentraciones de impurezas deben ser abajo de 1 ppm (partes por millón). El trabajo en estas condiciones requiere el uso de instrumentos y equipo especial debidamente esterilizados (pinzas, guantes, caretas, zapatos, ropa etc.). El manejo y preparación de muestras debe hacerse en un ambiente lo más limpio posible. Para este fin se cuenta con una gran diversidad de diseños de "cuartos limpios". En cuanto a los gases utilizados para la preparación de las películas deben ser también de ultra alta pureza. Además estos gases deben ser filtrados para eliminar partículas contaminantes de gran tamaño. Las cámaras y bombas de vacío usadas para la elaboración de un dispositivo generalmente son de materiales especiales y diseñadas

especificamente para evitar efectos de contaminación, por ejemplo, vapores de aceite en la cámara de vacío.

Dado que aun bajo estrictas normas de limpieza existen cargas que siguen estando presentes en la estructura MOS, se han desarrollado métodos para la eliminación de ellas.<sup>(112, Cap. 10)</sup> Se mencionó en la introducción de este documento que el sodio en los óxidos térmicos ha sido controlado mediante su pasivación con átomos de cloro. En lo que concierne a las demás cargas, en general se puede reducir su concentración mediante tratamientos térmicos. Por ejemplo, la carga atrapada en la interfaz se reduce calentando el óxido después de su metalización con aluminio a una temperatura de 400°C en un ambiente de hidrógeno o no oxidante durante 30 min.<sup>(40)</sup> Como mecanismo para explicar el efecto de este tratamiento, se ha propuesto<sup>(40)</sup> que el agua presente aun en los óxidos crecidos en oxígeno seco, reacciona químicamente con el aluminio para formar óxido de aluminio e hidrógeno atómico. Luego, algo del hidrógeno atómico se difunde hacia la interfaz Si-SiO<sub>2</sub> y reacciona químicamente con las trampas en la interfaz haciéndolas eléctricamente inactivas.

Otro método comúnmente usado en óxidos térmicos para reducir la densidad de estados de interfaz, es hacer un recocado a elevadas temperaturas (1150°C) durante 30 minutos en un ambiente de hidrógeno o de un gas inerte, inmediatamente después del proceso de oxidación.<sup>(40)</sup> El mecanismo de reducción de los estados de interfaz mediante este tratamiento térmico no es entendido, pero se sabe que el hidrógeno en el ambiente tiene algún efecto.

Respecto a la carga fija en el óxido se han hecho pocos estudios acerca de su control, además de que estos han sido sobre óxidos crecidos por oxidación térmica el silicio. Se ha mencionado que el estudio acerca de el efecto que producen los tratamientos térmicos sobre la carga fija solo se puede hacer si la carga atrapada en la interfaz es mucho menor que la carga fija.<sup>(40)</sup> Bajo estas limitaciones algunos autores<sup>(45, 112, Cap. 10)</sup> han mostrado que el tratamiento térmico de los óxidos a temperaturas de 1100°C reduce inicialmente la densidad de carga fija, pero solo si el recocado se hace durante un corto tiempo.

ya que después, la carga fija crece como función del tiempo de recocido.

En lo que concierne a la cantidad de carga atrapada en el volumen del óxido se ha encontrado que esta también puede ser reducida considerablemente mediante tratamientos térmicos después de la oxidación o depósito de las películas a altas temperaturas (1000°C)<sup>122</sup> durante 30 minutos en una atmósfera inerte. El mecanismo mediante el cual ocurre esta reducción de carga parece estar relacionado tanto con la pérdida de hidrógeno (efusión) de las películas como con su densificación.

### c) Propiedades dieléctricas y mecanismos de conducción en aislantes.

En la teoría descrita para la estructura MOS ideal se ha supuesto que la resistividad del óxido es infinita. Sin embargo, sabemos que a temperaturas elevadas v/o a campos eléctricos suficientemente altos, los aislantes reales muestran una conducción apreciable de portadores de carga, e incluso se puede provocar su ruptura dieléctrica ocasionando daños irreversibles en el material.<sup>123</sup>

Debe mencionarse que para aislantes que son considerados para propósitos de aislamiento primario, la propiedad más importante es la integridad eléctrica. Así, tan importante es la región interfacial entre el aislante y los componentes que se desean aislar eléctricamente, como las propiedades de bulto del aislante.

En la subsección anterior se ha descrito la influencia que ejercen distintos tipos de cargas e impurezas en el funcionamiento de la estructura MOS como capacitor, y se puso énfasis en las propiedades de interfaz. Aquí, se describen las características de corriente vs voltaje rampa de una estructura MOS que nos permite extraer información importante sobre las propiedades volumétricas del dióxido de silicio, tales como carga atrapada en el aislante, corrientes de fuga, estabilidad y resistencia a la ruptura dieléctrica.

Existen muchos métodos de prueba para obtener datos sobre la

conductividad v el campo eléctrico de ruptura de un dieléctrico.<sup>112, cap. 11</sup> Todos estos consisten fundamentalmente en aplicar un voltaje al aislante bajo estudio va sea mediante una rampa o paso a paso, monitoreando el voltaje y la corriente como función del tiempo y la temperatura hasta llegar a la ruptura dieléctrica. Dado que la ruptura y las propiedades de conducción dependen tanto del aislante como de los electrodos, se han desarrollado métodos que involucran configuraciones de electrodos especiales e incluso métodos sin electrodos.<sup>112, cap. 11</sup> En el caso del dióxido de silicio la estructura más usada por sus múltiples ventajas es la estructura MOS, aunque también se han usado estructuras MOM (metal-óxido-metal).<sup>23, 24, 113</sup> Se ha demostrado<sup>114</sup> que la información relevante sobre la integridad eléctrica puede ser obtenida de las características dinámicas I-V de estructuras MOS, aplicando el voltaje en forma de rampa.

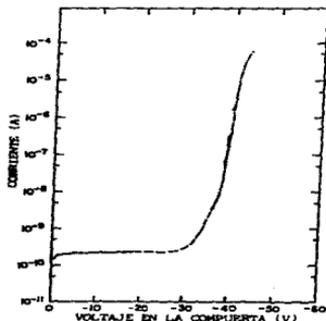


Fig. 1.3.17 Corriente en oscuridad como función del voltaje aplicado en forma de rampa sobre la compuerta de una estructura MOS, con un óxido térmico.

En la figura 1.3.17 se muestra la curva de corriente vs voltaje rampa obtenida para una estructura MOS con dióxido de silicio crecido térmicamente, con aluminio como metal en la compuerta y silicio tipo-p de  $2 \Omega \text{ cm}$  como semiconductor.<sup>(148)</sup> En este caso, la rampa de voltaje se aplico a una razón de  $dV/dt = -0.47 \text{ V/seg.}$  indicando el signo menos, que el voltaje aplicado a la compuerta es siempre negativo. La curva mostrada en la figura 1.3.17, por ser la correspondiente a un óxido de la mas alta calidad eléctrica, tiene un comportamiento muy cercano al ideal y se puede considerar como referencia. Como puede observarse, desde voltaje cero hasta aproximadamente -30 volts, la corriente medida permanece practicamente constante. Esto indica que el óxido de la estructura MOS está funcionando bien como aislante eléctrico en este rango de voltaje y la corriente registrada es unicamente la debida a la corriente de desplazamiento a través del aislante dada por  $I_D = C_{ox} dV/dt$ . Para magnitudes de voltaje mayores, el óxido comienza a conducir en forma no lineal hasta que ocurre su ruptura dieléctrica, provocándose un daño que generalmente es irreversible. Mediante el analisis detallado de estas características en la región cercana a la ruptura del dióxido de silicio, se ha determinado que para campos eléctricos intensos la conducción electrónica en el material está limitada por emisión de tipo Fowler-Nordheim, es decir, por un proceso de tunelaje de electrones desde la vecindad del nivel de Fermi del electrodo a través de una barrera triangular (la brecha de energía prohibida del óxido) hacia la banda de conducción del óxido.<sup>(149)</sup> La dependencia de la corriente con el voltaje aplicado se ha calculado teóricamente considerando la disminución en la altura de esta barrera producida por la fuerza imagen sobre los electrones.<sup>(149)</sup> Esta teoría ha predicho una dependencia de la densidad de corriente  $J$  con el voltaje aplicado  $V$ , de la forma:

$$J \approx (1/V^2) \exp(1/V) \quad (1.3.21)$$

la cual concuerda satisfactoriamente con los resultados experimentales.

La presencia de impurezas y/o estados de atrapamiento tanto

en el volumen del óxido de la estructura como en la interfaz. producen cambios apreciables en las características I-V. De estos cambios precisamente se extrae información sobre la cantidad, distribución y tipo de cargas presentes en el óxido. En la figura 1.3.10 se muestran las características IV rampa para varias estructuras MOS reportadas por algunos autores para ejemplificar la integridad eléctrica de distintos óxidos<sup>[29]</sup>. En esta figura, la muestra (A) fue depositada por APCVD (deposición de vapores químicos a presión atmosférica) a 700°C. (B) es un óxido APCVD similar pero recocido a 1000°C por 30 min. en una atmósfera de nitrógeno, y (C) es un óxido depositado por PECVD a una tasa de depósito de 510 Å/min. a 350°C usando un proceso convencional. En

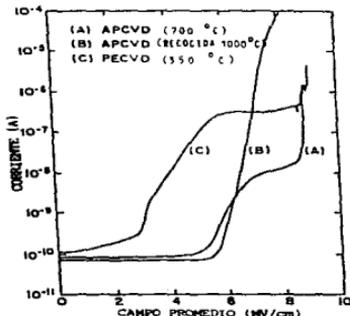


Fig. 1.3.10 Características I-V rampa de varias estructuras MOS (Ref. 29).

todos los casos, las tasas de la rampa de voltaje fueron  $\approx 0.5$  V/seg. La curva I-V rampa que aparece en la figura para la muestra (A) refleja características importantes para el estudio de la calidad eléctrica del óxido en cuestión. En esta, se observa un incremento de corriente (inyección de corriente) que ocurre a campos de  $\approx 5-6$  MV/cm y después un pronunciado hombro. Este efecto se explica como sigue: Cuando una corriente fluye a

través del óxido, algunos electrones son capturados en trampas profundas de volumen, creando una carga espacial. A una corriente adecuadamente alta, el atrapamiento es suficiente para crear un campo interno opuesto al voltaje rampa  $V$  y afectar significativamente el campo eléctrico en la interfaz inyectora. El hombro o borde de atrapamiento en la curva I-V ocurre cuando el campo eléctrico cerca de la interfaz de inyección se mantiene aproximadamente constante. En esta situación, el campo eléctrico interno de la carga espacial electrónica construida cancela prácticamente el incremento debido al voltaje rampa. Una vez que todas las trampas están llenas, o que se ha alcanzado el equilibrio dinámico entre atrapamiento y emisión por el alto campo eléctrico, la curva puede ir a través del borde, hacia una nueva característica Fowler-Nordheim antes de su ruptura. Como se ha mencionado, las trampas en el volumen del óxido están generalmente relacionadas a la incorporación de hidrógeno o agua y pueden ser reducidas por un recocido a altas temperaturas. La curva (B) de la figura 1.3.16 muestra como las características IV de la estructura MOS con el óxido recocido presentan las mismas características que la muestra sin recocer, excepto que el borde de atrapamiento ocurre a un nivel de corriente mayor. Se ha mencionado<sup>(118)</sup> que aun los óxidos térmicos tienen cierta cantidad de trampas de volumen por incorporación de agua e hidrógeno. Sin embargo en estos generalmente no se observan bordes de atrapamiento en las curvas IV rampa. Se ha establecido<sup>(119)</sup> que la ausencia de estos bordes de atrapamiento en estructuras MOS con óxidos térmicos es debido a que en este caso se requieren aplicar altos campos eléctricos para conseguir una inyección de corriente significativa. Estos intensos campos eléctricos probablemente sacan a los portadores de carga de las trampas tan pronto como son capturados, posiblemente por ionización por campo, y/o los altos campos disminuyen la tasa de atrapamiento de portadores. Debido a esto se han desarrollado métodos de inyección de portadores a bajos campos eléctricos basados en la incorporación de capas inyectoras de  $\text{SiO}_2$  ricas en silicio a las estructuras MOS normales.<sup>(119)</sup> Esta técnica de inyección de carga

a bajos campos mediante capas inectoras, es poderosa para determinar parámetros de trampas tales como sección transversal de captura y probabilidad de captura. Esta probabilidad de captura está relacionada con el nivel de corriente en el cual el borde es observado, con la tasa de la rampa y con el centroide de la distribución de carga. Este último parámetro se calcula combinando las medidas de IV rampa con medidas de capacitancia voltaje en estructuras MOS.<sup>(13)</sup>

Como se puede observar, en la figura 1.3.18, en la muestra (C), el óxido tiene una integridad eléctrica muy pobre. Esto es, ocurre inyección prematura de portadores de carga a muy bajos campos eléctricos, aun cuando la ruptura dieléctrica ocurre aproximadamente a una intensidad de campo similar a la de los otros óxidos. Las causas de esta baja integridad eléctrica pueden ser varias. Por ejemplo, se sabe que existen algunos mecanismos de conducción en aislantes a bajos campos aplicados<sup>(14)</sup> tal como el mecanismo de conducción iónica que produce una característica óhmica que depende exponencialmente de la temperatura. Generalmente la conducción iónica, disminuye con el tiempo de aplicación de un campo eléctrico constante, debido a que los iones no pueden ser fácilmente inyectados hacia o extraídos desde el óxido. Después de que la corriente inicial fluye, se produce una carga espacial positiva y negativa cerca de las interfaces Al-SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-Si, causando una distorsión de la distribución del potencial similar a la producida por carga atrapada en el óxido. Otro mecanismo de conducción eléctrica que ocurre en aislantes a bajos voltajes y elevadas temperaturas es la conducción por electrones excitados térmicamente saltando de un estado de impureza aislado, al siguiente.<sup>(15)</sup> Este mecanismo de conducción también produce una característica óhmica y depende exponencialmente de la temperatura, de manera que su característica I-V es idéntica a la conducción iónica. Sin embargo, una diferencia importante entre estos mecanismos es que los electrones en principio pueden ser inyectados o extraídos hacia o desde el aislante más fácilmente que los iones móviles, haciendo que el efecto no cambie con el tiempo.

La inyección prematura también puede estar relacionada con no uniformidades en las interfaces con el óxido producidas por asperezas o rugosidades en los sustratos o por partículas microscópicas. Las no uniformidades o fluctuaciones microscópicas en el espesor de las interfaces inyectoras dan lugar a regiones de alto campo eléctrico que causan una inyección asistida por el campo.<sup>23,24</sup> Otra posibilidad que depende fundamentalmente de la polaridad del voltaje aplicado a la estructura MOS es la existencia de regiones ricas en silicio en la interfaz Si-SiO<sub>2</sub> que como se ha mencionado funcionan eficientemente como inyectoras de carga.<sup>25,26</sup>

Para finalizar esta sección se mencionan someramente algunos aspectos acerca de la ruptura dieléctrica. La ruptura en capacitores de película delgada ha sido descrita<sup>24</sup> como un proceso en varias etapas que consiste de (1) un proceso de iniciación seguido por (2) inestabilidad y corrientes de fuga, (3) el colapso del voltaje y descarga de la energía electrostática almacenada en el espécimen y, (4) el establecimiento de un nuevo estado de baja resistividad. La descarga usualmente ocurre en un filamento y para capacitores con electrodos metálicos muy delgados ( $< 1000 \text{ \AA}$ ) pueden ocurrir rupturas que no ponen en cortocircuito al material (rupturas locales). En este tipo de ruptura las altas corrientes y temperaturas localizadas evaporan el material del electrodo alrededor del canal de ruptura, aislando el área dañada. Los aspectos anteriormente descritos sobre inyección prematura de carga están íntimamente relacionados con la ruptura dieléctrica del dióxido de silicio ya que inciden directamente en la primera etapa (de iniciación) de este proceso. Así, es claro que las propiedades de interfaz y defectos tales como defectos en los sustratos, partículas, migración de aluminio y contaminación por sodio, influyen determinadamente en la ruptura dieléctrica de las películas de dióxido de silicio que forman parte de una estructura MOS.

**Capítulo 2**  
**Desarrollo experimental.**

**2.1 Sistema utilizado para el depósito por PECVD de las películas de SiO<sub>2</sub>.**

**a) Descripción general del sistema.**

El sistema en el cual fueron depositadas las películas de Si<sub>2</sub> se muestra esquemáticamente en la figura 2.1.1. Este es un sistema de descarga incandescente diseñado y construido por el grupo de semiconductores no-cristalinos del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México<sup>(119)</sup>. Se construyó para preparar por la técnica PECVD películas delgadas en base al silicio, tales como: a) silicio amorfo hidrogenado o fluorinado b) silicio amorfo hidrogenado dopado tipo-p o tipo-n c) óxidos, nitruros, oxinitruros y carburos de silicio amorfo hidrogenado o fluorinado, así como de otras aleaciones. En este esquema del sistema se señalan (con líneas más gruesas) las líneas que van desde los tanques de los gases utilizados en este trabajo hasta la cámara de reacción en la que se depositaron las películas.

La conformación básica del sistema es la siguiente:

- Subsistema de suministro de gases.
- Subsistema de distribución de gases.
- Cámaras de reacción (tres) y doble cruz de interconexión.
- Dos subsistemas de bombeo, uno de alto vacío previo y otro de los gases de proceso.
- Líneas de escape.
- Consola electrónica.

Además está el subsistema de purga y una cámara de mediciones en alto vacío.

- El subsistema de suministro de gases, consiste de 12 cilindros de alta presión en donde están contenidos los gases fuente: (dos) Silano (SiH<sub>4</sub>), 5% de fosfina (PH<sub>3</sub>) en silano, 5% de diborano (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) en silano, tetrafluoruro de silicio (SiF<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), amoníaco (NH<sub>3</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), hidrógeno (H<sub>2</sub>), nitrógeno (N<sub>2</sub>) y argón (Ar). Todos estos

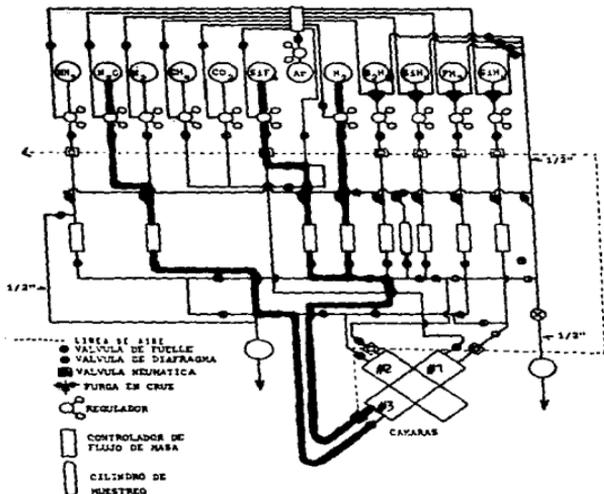


Fig. 2.3.1 Sistema de oscarga inductiva del IEM.

gases son de ultra-alta pureza. La presión de cada uno de los tanques es reducida y controlada mediante un regulador apropiado. Los gases, los cilindros y reguladores, son de diversas marcas, como Matheson, Linde, Unión Carbide, etc. quienes garantizan la pureza de los gases y la calidad de los tanques y reguladores. Todos estos cilindros están colocados y sujetos sobre un mueble que se encuentra dentro del laboratorio, bajo una campana con extracción permanente de aire. Esto con la idea de proteger al operador contra fugas pequeñas de gas.

- El subsistema de distribución de gases, como su nombre lo indica, permite llevar los distintos gases desde la salida del

regulador hasta cualquiera de las cámaras de reacción. v está constituido por: válvulas neumáticas. válvulas manuales de diafragma v de fuelle v controladores de flujo de masa (CFM). Las líneas de gas están construidas con tubo de acero inoxidable sin costura. casi en su totalidad de 1/4 " de diámetro. las válvulas neumáticas normalmente están cerradas v sólo se abren con una presión de 60 Psi de aire cuando se desea hacer un depósito. El uso de estas válvulas es solo como dispositivo de seguridad. por lo cual. están colocadas solamente en las líneas de los gases considerados mas peligrosos por su toxicidad. corrosividad o inflamabilidad. Las válvulas manuales de diafragma v de fuelle son de acero inoxidable v están colocadas estratégicamente. para abrir v cerrar líneas. v así dirigir los gases por los conductos deseados. Los CFM son marca Vacuum General. modelo UC2. que miden la razón de flujo de masa a través de mediciones de cambios en la conductancia térmica del gas que pasa por un elemento del controlador v genera una señal eléctrica proporcional al flujo: circuitos electrónicos permiten una retroalimentación para efectuar el control de las razones de flujos mediante válvulas de solenoide. Las razones de flujos deseadas se programan desde la consola electrónica. Los CFM tienen distintos elementos que son intercambiables para trabajar en intervalos de. 0 - 1 sccm. 0 - 10 sccm ó 0 - 100 sccm. en donde. 1 sccm = 1 centímetro cúbico por minuto "standard". es decir. a presión p=1 atm =760 Torr v temperatura T=0°C. La conexión de las líneas de gases que están entre la salida del regulador de los tanques v los CFM (en donde la presión es normalmente positiva con respecto a la atmósfera) está hecha con conectores de acero inoxidable de compresión marca Gvrollock v conectores de cuerda NPT para la conexión con las válvulas. va que la mayoría de ellas tiene este tipo de entrada. Entre los CFM v las cámaras de reacción las líneas están unidas mediante conectores de anillo metálico marca cajón. tipo VCR. que son conectores de vacío que resisten mejor la difusión de gases atmosféricos hacia adentro de las líneas. aunque también soportan presiones positivas de hasta 3000 psi. En todas las conexiones se han hecho pruebas de fuga usando Helio v periódicamente son

sometidas a esta.

- Las tres cámaras de reacción y la cámara de medición están conectadas a los brazos laterales de una doble cruz de acero inoxidable, con conexiones de vacío tipo CF (con empaque de anillo de cobre, presionado por tornillos y tuerca). El brazo inferior de la doble cruz está conectado a la bomba turbomolecular del subsistema de bombeo de vacío previo mientras que el brazo superior tiene una tapa donde está conectada la cabeza de medición de un analizador de gases residuales, que es un espectrómetro de masas marca Balzers, modelo QMG064, que detecta presiones parciales del orden de  $10^{-9}$  torr de gases con pesos moleculares entre 1 y 64. Entre las cámaras y la doble cruz hay válvulas electro neumáticas de compuerta de 150 mm de diámetro (marca Balzers, modelo SW150 PF), que permiten aislar o comunicar las cámaras con la doble cruz, de manera que con la misma bomba turbomolecular se puede bombear cualquiera de las cámaras de reacción y hacer un prevacío de hasta  $10^{-7}$  torr en la cámara seleccionada. En las figuras 2.1.2 y 2.1.3 se muestra una vista esquemática plana y lateral respectivamente de la doble cruz con las conexiones mencionadas anteriormente.

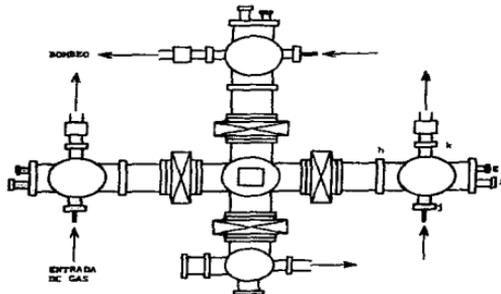


Fig. 2.1.2 Vista plana de la cruz y las cámaras de reacción.

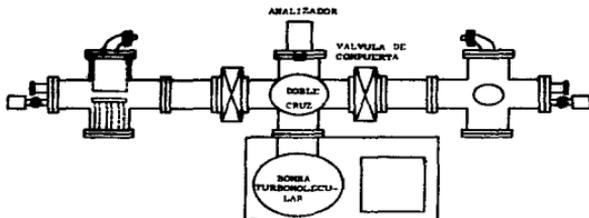


Fig. 2. 1.3 Vista lateral de la configuración de la doble cruz y cámaras.

- Cada una de las cámaras de reacción es de acero inoxidable y tiene la forma de una cruz orientada en un plano vertical, cuyos brazos son de 150 mm de diámetro. La construcción detallada de cada cámara de reacción se muestra en la figura 2.1.4. Se trata de un sistema de acoplamiento capacitivo de radiofrecuencia, con dos electrodos (a) y (b) en su interior que son placas paralelas circulares de acero inoxidable de 14 cm de diámetro y separadas por 1.5 cm. El electrodo inferior (a) está sostenido con postes de cerámica aislante desde la brida que va sobre el lado inferior de la cámara. La conexión eléctrica para aplicar la radiofrecuencia a este electrodo se hace mediante el pasamuro (c) que tiene en el centro la misma brida. El electrodo superior (b) está aterrizado y sirve para montar los sustratos dentro de la cámara. Los sustratos generalmente se sujetan al electrodo superior mediante una tapa de acero inoxidable con cuerda que se acopla al perímetro del electrodo, y que presiona los sustratos sobre el electrodo para asegurar un buen contacto térmico: la tapa lleva recortes que exponen los sustratos al depósito. Encima del electrodo superior, pero exterior a la cámara se encuentran un calentador (e) y un termopar (f). Estos permiten controlar la temperatura del electrodo y por ende, de los sustratos, en el valor deseado para efectuar el depósito. El termopar penetra en

el cuerpo del electrodo (la punta del termopar queda aproximadamente a una distancia de  $1/16$ " de la superficie del electrodo interior a la cámara), para que la medida de la temperatura represente de la manera más fiel posible la temperatura del sustrato. Para confinar el plasma en la región entre los dos electrodos, esta se encierra dentro de una lámina de acero inoxidable que forma un cilindro con un conjunto de agujeros sobre su superficie lateral que permiten el paso de los gases. Este aditamento se denomina anillo para confinar el plasma y se puede apreciar esquemáticamente en la figura 2.1.4.

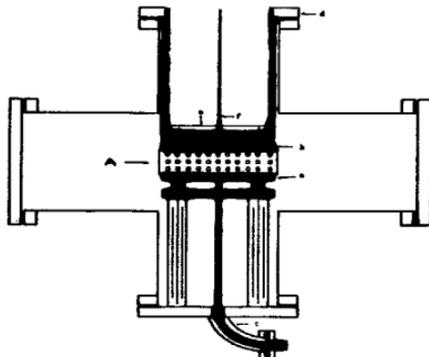


Fig. 2.1.4 Detalles de la cámara de reacción. a y b-electrodos c-pasamuros para rf. d-brida desmontable. e-calentador. f-termopar. A-anillo para confinar el plasma.

Como se ve en la figura 2.1.2 el brazo lateral opuesto al que está conectado a la válvula electrónica, lleva dos conexiones. (i) con una ventana de cuarzo que tiene una transmitancia constante en un amplio rango espectral (para longitudes de onda entre 2500 Å - 50000 Å). v permite hacer mediciones del espectro de emisión óptica del plasma para

estudiar los radicales presentes en el momento del depósito. La otra conexión (g) lleva un medidor de presión que es un manómetro de capacitancia (marca MKS, modelo 222B) que mide presiones dentro de la cámara al momento del depósito y tiene un rango de 1  $\mu$ Torr a 10 Torr. Este tipo de medidor tiene una respuesta lineal, que no depende del tipo de gas y es de alta precisión. Dos conectores mas (j y k) están soldados al cuerpo de la cruz, a la altura de los electrodos y diametricamente opuestos. En uno hay una brida ciega donde van soldadas dos líneas que vienen del subsistema de gases para la entrada de estos a la cámara. El otro es para la salida de los gases de la cámara y conduce al subsistema de bombeo de proceso que será descrito mas adelante. Las conexiones de la cruz que forma la cámara son del tipo ISO (con anillo de contrate de acero inoxidable y empaque de vitón, presionado por cuatro mordazas). Estas conexiones permiten un rápido montaje o desmontaje para colocar o sacar los sustratos en o desde la cámara y así también facilita la limpieza de la cámara. Finalmente, cabe mencionar que todas las conexiones de la cámara de vacío se someten también a pruebas de fuga con helio para evitar la entrada de contaminantes hacia esta. Por la configuración de la cámara, de la entrada y salida de gases descrita anteriormente, se le denomina cámara de plasma de placas paralelas de flujo transversal con acoplamiento capacitivo de radiofrecuencia.

- El subsistema de bombeo de alto vacío utiliza una bomba turbomolecular marca Pfeiffer, modelo TSUS10 respaldada por una bomba de paletas rotatoria. Este equipo tiene una velocidad aproximada de bombeo (para nitrógeno) de 500 l/min y puede hacer un prevacío de limpieza en la cámara seleccionada de hasta  $10^{-7}$  Torr en poco más de una hora.

Una bomba tipo Roots marca Leybold-Heraeus, modelo WSU 151, respaldada también por una bomba de paletas rotatorias realiza el bombeo de la cámara de reacción durante el depósito de las películas. Durante la operación de esta bomba mecánica su aceite es recirculado a través de un equipo de filtraje (marca Pfeiffer-Salzers, modelo OFC 004). Este contiene un filtro

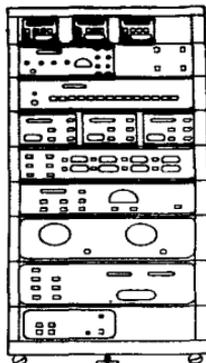
mecánico para eliminar partículas de polvo formadas por la reacción de los gases (por ejemplo cuarzo), y un filtro químico para neutralizar los gases corrosivos como HF, F<sub>2</sub> etc. La utilización de una bomba Roots presenta varias ventajas. Una de ellas es que debido a su gran velocidad de bombeo se puede reducir la presión en la cámara al momento del depósito aun para flujos de gases relativamente grandes. Además reduce la contaminación del material depositado con hidrocarburos provenientes del aceite de la bomba mecánica. Entre la bomba Roots y la cámara de reacción están colocadas en serie una válvula de paso manual y una válvula motorizada de garganta (Vacuum General, modelo MDV015) conectada eléctricamente a una unidad de control (Vacuum General Modelo 80-2) que recibe una señal del medidor de presión de la cámara descrito anteriormente. La válvula de garganta controla la presión en la cámara de reacción en el valor deseado.

- Las líneas de escape que van conectadas a la salida del subsistema de bombeo llevan los gases nocivos producidos por las múltiples reacciones químicas que ocurren en el plasma o los mismos gases fuente que no alcanzaron a reaccionar dentro de la cámara, hasta un quemador que se encuentra a la salida de las líneas de escape. Este quemador es alimentado con gas doméstico y ayuda a descomponer los gases residuales.

- En la consola electrónica (mostrada en la figura 2.1.5) se encuentra todo el equipo electrónico que permite un fácil control de flujos, presiones, temperaturas y potencias. Los equipos que contiene son:

- Generador de radiofrecuencia de 250 W, 13.56 MHz, marca RF Plasma Products, modelo HFS-251.
- Acoplador de radiofrecuencia, marca RF Plasma Products, modelo MN-500.
- Fuente de alimentación e indicador para el manómetro de capacitancia, marca MKS, modelo PDR-5B.
- Fuente de alimentación e indicador para los controladores de flujo, marca Vacuum General, modelo DM1400.
- Tres controladores de válvulas de garganta motorizadas, marca

- Vacuum General, modelo 80-2.
- Analizador de gases residuales, marca Balzers, modelo QMG 064.
- Medidor de vacío tipo pirani, marca Balzers, modelo TPG 100.
- Cuatro interruptores para abrir o cerrar las válvulas electroneumáticas de compuerta.
- Tres controladores de temperatura, marca Doric, modelo 7012C.



CONTROLADORES DE TEMPERATURA  
DORIC 7012 C

PIRANI BALZERS TPG 100  
INTERRUPTORES PARA VALVULAS NEUMATICAS.

ANALIZADOR DE GASES RESIDUALES  
BALZERS QMG 064

CONTROLADORES DE VALVULAS DE GARGANTA  
VACUUM GENERAL 80-2

FUENTE DE ALIMENTACION E INDICADOR PARA  
VALVULAS GENERAL DV-14-50

FUENTE DE ALIMENTACION E INDICADOR PARA  
MANTENIDORES DE CAPACITANCIA, GRS P28-10

AMPLIFICADOR DE RADIOFRECUENCIA  
P. F. PLAZA PROCHETA, HP 100

GENERADOR DE RADIOFRECUENCIA  
P. F. PLAZA PROCHETA, HP 101

REGLADOR DE LINEA  
VENTILADOR

Fig. 2.1.8 Consola electrónica del sistema.

b) Detalles y adaptación del sistema para el depósito de  $\text{SiO}_2$ .

Los depósitos de las películas de  $\text{SiO}_2$  se hicieron en la cámara marcada con el # 3 en la figura 2.1.1. Debido a que en la primera serie de depósitos que se hicieron las películas resultaron poco uniformes se fueron haciendo modificaciones en la configuración de la cámara de reacción y observando los cambios correspondientes en la uniformidad de las películas depositadas. Se hicieron depósitos sin el anillo para el confinamiento del plasma, después se quitó la placa para sujetar los sustratos y

en lugar de eso los sustratos (de silicio) se pegaron con pintura de plata en el electrodo superior. Finalmente se invirtieron las posiciones de los electrodos y en todos los depósitos siguientes se colocaron simplemente los sustratos sobre el electrodo inferior para su calentamiento. Así, el esquema de la cámara de reacción en la cual se hicieron todos los depósitos de las películas que se reportan en este trabajo es el mostrado en la figura 2.1.6. Debido a que ya no se utilizó la cuerda sobre el perímetro del electrodo inferior, éste se eliminó y consecuentemente se redujo el espesor de la pared interna del electrodo (aproximadamente a 1/16 ") para optimizar el calentamiento del sustrato.

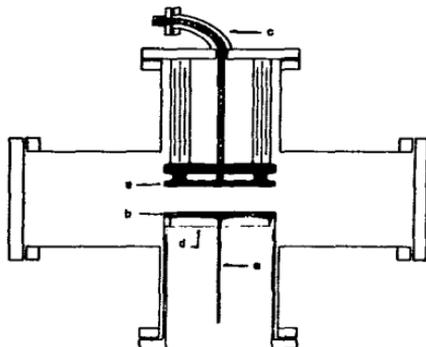


Fig. 2.1.6 Detalles de la cámara de reacción modificada para el depósito de  $\text{SiO}_2$ , a y b-electrodos, c-pasamuros para rf, d-calentador, e-termopar tipo k.

Dada la importancia para este trabajo, de tener una medida precisa y confiable de la temperatura de los sustratos, se hizo un estudio de la evolución (con el tiempo de calentamiento) de la temperatura del electrodo tanto en la superficie interior a la

cámara como en la superficie exterior colocando termopares tipo K (chromel-alumel.  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $1300^{\circ}\text{C}$ ) sobre dichas superficies. Se encontró que programando el controlador de temperatura (Doric) en un valor de temperatura deseado dentro del rango de 250 a  $350^{\circ}\text{C}$  con una incertidumbre de  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ . después de 45 minutos de haberse iniciado el calentamiento las temperaturas de la superficie del electrodo interior y exterior a la cámara se hacen iguales y se mantienen en el valor especificado con una incertidumbre de  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ . Para asegurar una mayor estabilidad en la temperatura el tiempo de calentamiento de los sustratos antes de iniciar cada depósito fue de 60 minutos.

Finalmente, también a raíz de este trabajo se agregó como parte del sistema de descarga incandescente, un subsistema para el análisis óptico del plasma. Este sistema óptico se implementó con el siguiente equipo: Sistema de lentes colocadas sobre un montaje con posicionador X-Y, modelo 77260, monocromador modelo 77250 con rejilla de difracción modelo 77296 de 1200 líneas/mm que opera eficientemente en el rango de longitudes de onda de 1880 Å - 7000 Å, todo este equipo de la Cia. Oriol Corporation. Fotomultiplicador marca RCA, modelo 1P28A, fuente de poder DC de 0-40 volts, modelo 6200B, fuente de poder DC, 0-1000 Volts modelo 63441A, graficadora XY modelo 7046A, todos estos de la Cia. Hewlett Packard, electrómetro digital con salida analógica marca Keithley, modelo 616, además de un motor accionado con la fuente DC. El sistema óptico es mostrado en la figura 2.1.7 y la manera en que opera es la siguiente: La radiación proveniente del plasma dentro de la cámara atraviesa la ventana de cuarzo, es recogida por el sistema de lentes de CaF y enfocada a la entrada del monocromador, el cual nos proporciona en la salida radiación con la longitud indicada en su carátula. La amplitud de esta radiación es detectada por el fotomultiplicador que envía hacia el electrómetro una corriente proporcional a esta amplitud. Finalmente, la salida analógica de voltaje proporcional a la corriente se conecta a la coordenada Y de la graficadora. El monocromador tiene un potenciómetro polarizado con un voltaje dc que gira junto con el mecanismo que gira su rejilla para cambiar

la longitud de onda. La caída de potencial entre los extremos del potenciómetro es directamente proporcional a la longitud de onda, y se manda a la coordenada X de la graficadora. La rejilla es girada junto con el potenciómetro por medio del motor para así obtener un barrido de intensidad de emisión del plasma Vs longitudes de onda. La grafica resultante constituye el espectro de emisión óptica del plasma. Dicho sistema fue calibrado en términos de la longitud de onda de la radiación usando la luz de un laser de He-Ne de 633 nm. Por falta de una fuente de luz calibrada no fue posible calibrar la amplitud de la radiación de manera que las señales obtenidas son de intensidad relativa.

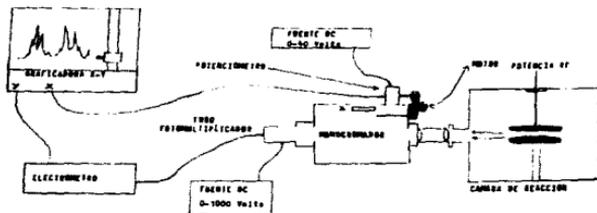


Fig. 2.1.7 Sistema para detectar la emisión óptica del plasma

## 2.2 Operación del sistema de depósito.

El procedimiento general de operación del sistema, que se siguió para el depósito de las películas de  $\text{SiO}_2$ , se describe a continuación. Se parte de una situación en donde todas las bombas del sistema están operando y las válvulas de todo el sistema están cerradas, además de que la cámara de reacción está completamente limpia y sin sustratos.

i) Se abre la cámara, se extrae el electrodo superior (el vivo del rf) y se colocan los sustratos de silicio sobre el otro electrodo (el ánodo) aproximadamente en la posición central, la colocación de estos sustratos se hace usando guantes estériles desechables y cubrebocas para evitar contaminar la cámara. Se vuelve a colocar el electrodo superior cerrando la cámara.

ii) Se abren las válvulas de garganta y de paso correspondientes, para que las bombas del proceso bombeen sobre la cámara. Cuando la presión llega aproximadamente a 0.1 torr, se cierra la válvula de paso de la cámara. No se debe permitir que la presión llegue a valores mucho más bajos, dado que se corre el riesgo de contaminar la cámara con aceite de la bomba de palotas rotatorias.

iii) Se abre la válvula electroneumática de compuerta que comunica a la cámara con la bomba turbomolecular. Se enciende el calentador de sustratos y su controlador de temperatura para producir la temperatura deseada para el depósito. Se acciona el analizador de gases residuales para que proporcione la lectura de la presión total en la cámara y se espera hasta que alcance un vacío del orden de  $10^{-7}$  Torr. Generalmente, en condiciones normales se alcanzan estas presiones en 1 hora, tiempo suficiente para que además la temperatura del sustrato se estabilice alrededor del valor prefijado.

iv) Se programan los CFM para que en el momento de arranque establezcan los flujos deseados. Se abren las válvulas necesarias del subsistema de manejo y distribución de gases, incluyendo las válvulas de los cilindros relevantes, para que los gases lleguen a sus respectivos CFM. También se abren las válvulas entre los CFM y la cámara a excepción de las últimas.

v) Se cierra la válvula neumática de compuerta que aísla la bomba turbomolecular de la cámara. se encienden los CFM. se abren las válvulas que permiten la entrada de los gases a la cámara. se abre la válvula de paso para el bombeo con la bomba Roots v se acciona la válvula de garganta. Se espera un lapso de tiempo hasta que los flujos v la presión en la cámara se estabilicen en los valores deseados. Se dejan fluyendo los gases durante diez minutos para purgar las líneas de posibles gases contaminantes o residuales.

vi) Se enciende el generador de radiofrecuencia (rf) y se sube la potencia hasta el valor deseado para el depósito v si es necesario se ajusta el acoplamiento entre el generador de rf v el plasma. En este momento comienza el depósito.

vii) Trancurrido el tiempo deseado para el depósito. se baja la potencia entregada por el generador rf hasta apagar el plasma. En este momento se termina el depósito.

viii) Se apaga el calentador del sustrato v se inicia un flujo externo de aire sobre la cámara v el calentador para enfriarlos.

ix) Se cierran todas las válvulas de las líneas del subsistema de manejo de gases. comenzando por las más próximas a la cámara hasta llegar a las válvulas de los cilindros. Antes de que la presión en la cámara baje demasiado. se cierra la válvula de garganta v la válvula de paso asociada para impedir el bombeo con la bomba Roots a presiones menores de 0.1 Torr.

x) Se activa nuevamente la válvula neumática de compuerta entre la cámara v la bomba turbomolecular. v se espera hasta que la temperatura de los sustratos haya llegado a un valor próximo al valor ambiental.

xi) Se interrumpe el flujo externo de aire. se cierra la válvula neumática de compuerta v se admite aire o nitrógeno a la cámara de reacción. Finalmente se abre la cámara v se extraen los sustratos con las películas depositadas siguiendo el mismo procedimiento descrito en el paso (i.-). Se guardan los sustratos en cajas para su caracterización posterior.

Se ha descrito la operación del sistema en detalle para demostrar que fue posible descartar que las variaciones en la

operación fueran el origen de la falta de reproducibilidad en los depósitos hechos si hidrógeno.

Dados los problemas en la reproducibilidad de los depósitos preliminares (mencionados con detalle más adelante), se decidió hacer limpieza de los electrodos de la cámara de reacción antes de cada depósito, fundamentalmente con el objeto de remover la capa de óxido de silicio que se forma en el depósito anterior. El proceso de limpieza fué el siguiente:

a) Después de concluir un depósito se desmontan los electrodos y se lavan, sumergiendo cada uno durante 10 minutos en solución "P etch" descrita en el capítulo I, sección 2d. b) Se enjuagan con agua deionizada de 10 MQ-cm de resistividad y se soplean con nitrógeno seco y ultrapuro. c) Se instalan dentro de la cámara de reacción y se cierra la cámara. d) Se evacúa la cámara hasta  $10^{-7}$  Torr y se calienta el sistema con la finalidad de que los electrodos degasifiquen moléculas de agua u otros contaminantes que podrían estar adheridos a su superficie. e) transcurrida una hora de calentamiento, se apaga el calentador y se hace fluir aire sobre el exterior de la cámara para su enfriamiento. f) Una vez que la temperatura ha llegado a un valor próximo al valor ambiental se cierra la válvula neumática de compuerta. En estas condiciones se puede iniciar el procedimiento para un nuevo depósito.

## 2.3 Preparación de sustratos y estructuras MOS.

### a) Características y limpieza de los sustratos.

Las películas de óxido fueron depositadas sobre trozos de obleas de silicio cristalino de dos clases:

- Trozos de aproximadamente 2 cm X 2 cm cortados de obleas de 3" de diámetro de silicio tipo n, orientación (111), con resistividad de 200  $\Omega$  cm, pulidas por una cara v de 300 mils de espesor.

- Trozos de 1/4 de obleas de 2" de diámetro de silicio tipo-n, orientación (100), v resistividad 0.1  $\Omega$  cm, pulido por una cara v de 300 mils de espesor. La concentración de impurezas donadoras correspondiente a esta resistividad resulta ser  $N_D = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Las medidas de espectroscopia de transmisión de infrarrojo se hicieron usando los sustratos de alta resistividad para asegurar una buena transmisión en la región de infrarrojo. El silicio de baja resistividad se usó fundamentalmente en la preparación de las estructuras MOS que se usaron para el estudio de las propiedades eléctricas de las películas.

Cabe señalar aquí que las medidas de elipsometría v de ataque químico se hicieron en muchos de los casos sobre ambos tipos de sustratos de silicio v en ningún caso se encontraron diferencias importantes. Esto mostró en principio que las propiedades intrínsecas de las películas no se alteran por el tipo de sustrato sobre el cual son depositadas.

Antes de depositar las películas de  $\text{SiO}_2$ , las obleas fueron sometidas a un régimen de limpieza, hecho con base en esquemas establecidos.<sup>(9,17)</sup> Este proceso consiste en lo siguiente:

- i) Desengrasado de la oblea durante 5 minutos de agitación ultrasónica en tricloroetano ( $\text{ClCH}_2\text{CCl}_2$ ) al 100% a 70°C.
- ii) Agitación ultrasónica durante 5 minutos en acetona ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ), a temperatura ambiente.
- iii) Enjuague con agua deionizada (15 MQ-cm) circulante, a temperatura ambiente.
- iv) Inmersión durante 5-10 minutos en peróxido básico ( $1\text{NH}_4\text{OH}:1\text{H}_2\text{O}_2:5\text{H}_2\text{O}$ ), en agitación ultrasónica a 65°C.

- v) Enjuague como en iii)
- vi) Inmersión 5-10 minutos en peróxido ácido ( $1\text{HCl}:1\text{H}_2\text{O}_2:5\text{H}_2\text{O}$ ) con agitación ultrasónica a  $65^\circ\text{C}$ .
- vii) Repetición del proceso iii).
- viii) Inmersión 10-15 seg. en HF al 48% a temperatura ambiente.
- ix) Repetición del proceso iii).
- x) Secado de la oblea sopletando con  $\text{N}_2$  limpio y seco.

La finalidad de esta limpieza fue que la superficie del silicio cristalino, sobre la cual se depositaron las películas de  $\text{SiO}_2$ , quedara libre de grasa, contaminantes iónicos como el sodio (Na), y que el óxido nativo que se forma en la superficie del silicio fuera de un espesor mínimo.

#### b) Preparación de las estructuras MOS.

Las películas de  $\text{SiO}_2$  que se caracterizaron eléctricamente (formando parte de estructuras MOS) fueron depositadas variando el flujo de  $\text{N}_2\text{O}$ , con el objeto de investigar posibles tendencias de su calidad eléctrica en función de este flujo. Los valores de los otros parámetros relevantes para el depósito se seleccionaron y fijaron en aquellos usados para producir películas con buena uniformidad, con índice de refracción cercano a 1.46, y tasas de ataque menores que 14 Å/seg. Así, todas estas películas fueron depositadas a una temperatura de  $250^\circ\text{C}$ , a una presión de 350 mTorr, una potencia de plasma de 60 Watts, una razón de flujo de  $\text{H}_2$  de 30 sccm, y una razón de flujo de  $\text{SiF}_4$  de 1.5 sccm. Los espesores del  $\text{SiO}_2$  en las estructuras MOS caracterizadas variaron entre 800 Å y 1200 Å.

Los contactos eléctricos metálicos (metal de la compuerta de la estructura) se prepararon por evaporación térmica de aluminio a través de mascarillas de acero inoxidable. Para esto se utilizó un bote de tungsteno libre de sodio (grado microelectrónico), de la marca R.D. Mathis modelo MEGA, calentándolo sin carga dentro de la evaporadora para su limpieza previa a la evaporación. En la metalización se utilizó alambre de aluminio de pureza 99.999%. La evaporación se llevó a cabo a una presión entre  $10^{-6}$  -  $10^{-8}$

torrs. el espesor y la tasa de depósito del aluminio se monitoreó con un medidor de espesores in-situ marca Inficon. El espesor promedio del aluminio evaporado sobre las películas de  $\text{SiO}_2$  fué de 1000 Å. depositado a una tasa promedio de 15 Å/seg. Las mascarillas utilizadas definieron un conjunto de discos circulares con área aproximada  $A=7.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$ . Esto permitió tener un gran número de capacitores MOS de área A, distribuidos en una sola pieza de silicio cristalino. La mayoría de las muestras (pero no todas) fueron sometidas después de la metalización a un tratamiento térmico (recocido), introduciéndolas en un tubo de cuarzo con un flujo de  $\text{N}_2$  ultra puro a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Este recocido o tratamiento térmico se hizo por varias razones. En primer lugar, para asegurar un buen contacto eléctrico entre el aluminio y el  $\text{SiO}_2$ . En segundo lugar, para poder hacer una comparación de la calidad de nuestros óxidos va que este recocido es un proceso estandar en la tecnología de fabricación de estructuras MOS y normalmente se ha hecho en los trabajos científicos que se han reportado sobre dióxido de silicio depositado a bajas temperaturas por plasma o por otras técnicas<sup>26,28,27,29</sup>.

**2.6 Equipo utilizado para el análisis y evaluación estructural de las películas.**

**a) Elipsometría.**

El espesor  $v$  el índice de refracción de las películas de  $\text{SiO}_2$  fue determinado por la técnica de elipsometría descrita en la sección 1.2. c). En este caso se utilizó un elipsómetro manual de ángulo variable marca Gaertner, modelo L117 que utiliza como fuente e luz un laser de Helio-Neón: con un haz de 1 mm de diámetro, longitud de onda de 6328 Å  $v$  con una potencia de aproximadamente 1 mWatt. Los tambores que permiten rotar el analizador o el polarizador de este elipsómetro están graduados para medir ángulos desde  $0^\circ$  hasta  $360^\circ$  con intervalos de  $1^\circ$   $v$  además tienen una escala vernier que permite medir hasta décimas de grado ( $.1^\circ$ ). El ángulo de incidencia utilizado fue de  $70^\circ$ . Los valores tanto del índice de refracción como del espesor de las películas fueron calculados tomando lecturas de ángulos para el analizador  $v$  polarizador iniciales  $v$  finales.  $A_i$ ,  $P_i$   $v$   $A_f$ ,  $P_f$  respectivamente, para los cuales ocurre extinción del haz reflejado e introduciendo estos valores al programa específico óxido/nitruro modelo LSP de la misma marca Gaertner. Este programa calcula los ángulos  $\psi$   $v$   $\Delta$  en base a las ecuaciones 1.2.22  $v$  1.2.23 descritas en la teoría  $v$  calcula el espesor  $v$  el índice de refracción de las películas con base en la ecuación elipsométrica 1.2.19, minimizando el error en  $\psi$   $v$   $\Delta$ . Todas las medidas fueron tomadas para óxidos depositados sobre silicio cristalino de manera que como valores de índice de refracción  $n_s$   $v$  del coeficiente de extinción  $k_s$  del sustrato se tomaron,  $n_s = 3.85$   $v$   $k_s = -0.02$ .<sup>(10)</sup>

La precisión especificada por Gaertner en la medida de espesores mediante este elipsómetro es de 2.5 Å hasta 10 Å sobre el rango total de medidas.<sup>(10)</sup> En cuanto al índice de refracción la precisión está sujeta a factores tales como: medidas de regiones diferentes en la película  $v$  cambios reales de la película causados por factores externos ambientales como humedad  $v$  temperatura. Sin embargo, se menciona que la precisión  $v$

reproducibilidad son excelentes entre distintos operarios cuando la muestra no es movida v el instrumento no es alterado. En nuestro laboratorio. con el objeto de calibrar el elipsómetro v de encontrar la incertidumbre asociada a estas medidas. distintos operarios tomamos 10 medidas sobre un mismo de una película de dióxido de silicio térmico proporcionada por el fabricante. Se encontró una incertidumbre de un 5 % en el espesor de la película. que en este caso fue de 770 Å. Al menos este nivel de incertidumbre debe ser considerado implícitamente en los resultados obtenidos. En cuanto a la calibración. esta fue correcta dentro del rango de incertidumbre va que el valor dado por el fabricante fue de 1.462 v el valor promedio encontrado por nosotros fue de 1.465. además de que ambos valores concordenon bastante bien con los reportados en la literatura<sup>(2,3)</sup>. También tomamos medidas sobre películas de  $\text{SiO}_2$  con distintos espesores v encontramos que para películas con espesores menores que 400 Å la incertidumbre en el espesor e índice de refracción crece considerablemente tal v como lo predice la teoría. Debido a esto. para tener la mínima incertidumbre se decidió que todos nuestros óxidos depositados y estudiados fueran de espesores mayores que 700 Å.

#### b) Espectroscopia en infrarrojo.

Las medidas de transmitancia IR fueron hechas con un espectrofotómetro de transformada de Fourier (FT-IR) marca Nicolet. modelo 5-MX. que opera en el rango de números de onda de 400 a 4600  $\text{cm}^{-1}$  con un límite de detección mejor que  $\pm 0.1$  % T del nivel de ruido en la región espectral de interés. la resolución en número de onda es de 4  $\text{cm}^{-1}$ . la velocidad de barrido del espejo móvil del interferómetro de Michelson es de 0.032  $\text{cm}/\text{seg}$  v el sistema toma 60 barridos por minuto. Todos los espectros de transmisión de las películas se obtuvieron tomando como referencia una oblea del tipo mencionado anteriormente (de alta resistividad) sin película de  $\text{SiO}_2$ . Es decir. del espectro de transmisión de una oblea con película de  $\text{SiO}_2$  se restó el espectro de transmisión de una oblea sin película. De este modo

se corrige por la absorción del sustrato. Antes de tomar los espectros de transmisión en infrarrojo de las películas de calibró el equipo tomando el espectro de transmisión de una película patrón que incluye el fabricante para este fin.

c) Ataque químico.

El ataque químico de las películas de  $\text{SiO}_2$  fue efectuado con la solución "P etch" descrita en la sección 1.2 d). Los reactivos utilizados fueron de la marca J.T. Baker. El agua utilizada para preparar la solución fue deionizada por un sistema de purificación de agua en cuatro etapas Milli-Q Mod. ZD20-11584, que alcanza resistividades en el rango de 15-18 M $\Omega$ -cm. La temperatura de la solución durante el ataque fue aproximadamente 20°C.

Los medidas de ataque químico se obtuvieron de la manera siguiente: Se midió varias veces en un punto determinado el espesor  $v$  el índice de refracción de la película de  $\text{SiO}_2$ . Posteriormente se introdujo cada película en la solución "P etch", sujetando el sustrato por un extremo  $v$  agitándola durante un tiempo  $\Delta t = 10$  segundos medido con cronómetro. Transcurridos los 10 segundos se enjuagó la muestra con agua deionizada circulante durante unos 20 seg. Finalmente se sopletó la superficie de la película con  $\text{N}_2$  prepurificado y seco. Una vez atacada la película se volvieron a tomar medidas del espesor  $v$  índice de refracción sobre el mismo punto. Con esto se determinó el cambio en el espesor  $\Delta d$   $v$  se calculó la tasa de ataque  $\Delta d/\Delta t$  (Å/seg).

## 2.5 Sistema desarrollado para la caracterización eléctrica del $\text{SiO}_2$ .

Dado que las características eléctricas de nuestros óxidos se evaluaron incorporando el óxido como parte de una estructura MOS se implementó un sistema de pruebas específico para la caracterización eléctrica de este tipo de estructuras. Dicho sistema es mostrado esquemáticamente en la figura 2.5.1, en donde se señalan los componentes más importantes que son: Caja

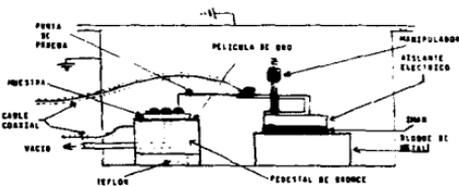


Fig. 2.5.1 Sistema de pruebas para caracterizar eléctricamente estructuras MOS.

metálica, pedestal, manipulador con punta de prueba, cable coaxial con conectores BNC y aislantes eléctricos. La caja metálica es una cámara de acero inoxidable que aterrizada eléctricamente funciona como una jaula de Faraday, que elimina considerablemente el ruido eléctrico externo y permite medir corrientes muy pequeñas. El pedestal es un bloque cilíndrico de bronce pulido y recubierto con una película de oro en una de sus caras. La película evita la formación de óxido y así asegura un buen contacto eléctrico entre el pedestal y el sustrato de silicio del capacitor MOS. El pedestal tiene además una cavidad de diámetro pequeño que permite hacer vacío atrás de la oblea de silicio para que se adhiera firmemente al pedestal. El contacto óhmico con el semiconductor del dispositivo se logra mediante la aplicación de una aleación de Indio - Galio al dorso de la oblea

de silicio antes de colocarla encima del pedestal.

Una vez colocada la muestra sobre el pedestal, el contacto eléctrico con la compuerta de aluminio de el capacitor seleccionado para ser caracterizado, se hace mediante una punta de prueba montada sobre un manipulador XYZ. El manipulador tiene un iman pegado en su base, que permite posicionar y fijar la punta sobre algun capacitor MOS (plano XY). El extremo del manipulador que sujeta la punta de prueba se hizo con una cinta de acero que permite moverla en la dirección Z mediante un tornillo. De esta manera se puede en cierta medida controlar la presión de la punta sobre el aluminio. Esta presión debe ser suficiente para que la punta (aguja) de prueba penetre la capa de óxido nativo que se forma sobre el aluminio y haga buen contacto eléctrico con el metal. Sin embargo no debe ser excesiva ya que si atraviesa al aluminio y penetra en el óxido de silicio se pueden producir efectos no deseables tales como reducción del área de contacto, pérdida de contacto eléctrico o incluso se puede provocar la pre-ruptura del óxido. La punta de prueba se hizo con un alambre de tungsteno de .5 mm de diámetro aguzado electrolíticamente en una solución de sosa (NaOH) al 10% y posteriormente se recubrió la punta con una película de oro.

La aplicación de voltaje y medición de corriente o capacitancia se hace mediante dos cables coaxiales de la misma longitud para reducir capacitancias espurias. Se conecta la parte interna de uno de ellos al pedestal y el otro a la punta de prueba. El blindaje de estos cables se aterriza eléctricamente para minimizar el ruido eléctrico en las señales. El otro extremo de los cables sale del sistema de pruebas y se conecta a través de conectores BNC a una caja con un switch de dos polos-dos tiros que permite derivar cada una de las señales y medir alternativamente capacitancia o corriente a través de las estructuras MOS. El pedestal y el manipulador con la punta de prueba están aislados eléctricamente de la caja metálica mediante bloques de teflón.

Para medir las características de Capacitancia Vs Voltaje y Corriente Vs Voltaje se utilizó el siguiente equipo: 2 fuentes de



proporcional a la capacitancia medida que es medido por el voltmetro programable. Esta señal se manda a la computadora donde se vuelve a convertir en un valor de capacitancia. La aplicación de la rampa de voltaje a la estructura MOS, se hace mediante la fuente programable y el medidor CV que tiene entradas especiales para este fin, el valor del voltaje aplicado es enviado simultáneamente a la computadora.

Para las medidas de Corriente Vs Voltaje, y Voltaje de ruptura se conectan en serie la otra fuente de voltaje, el capacitor MOS, una resistencia de protección de 6 K $\Omega$  y el electroómetro, en este orden. La resistencia de protección impide que la corriente a través del circuito se dispare mas allá del valor límite que resiste el electroómetro cuando ocurre la ruptura dieléctrica del aislante.

La calibración de este sistema fue hecha comparando varias de las características I vs V y C vs V con medidas obtenidas en un sistema calibrado que se encuentra instalado en el CINVESTAV del IPN.

Capítulo 3  
Resultados experimentales.

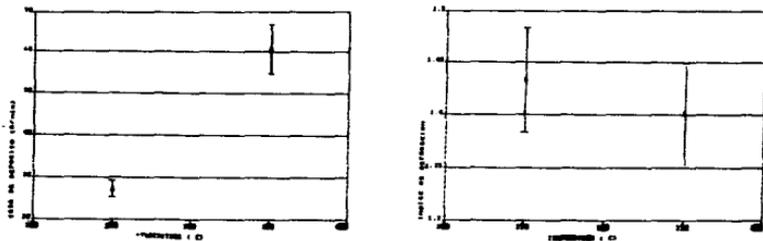
El trabajo experimental que llevo a la obtención de películas de dióxido de silicio de calidad eléctrica aceptable, se puede dividir en tres etapas. En la etapa inicial se hicieron depósitos utilizando como gases fuente únicamente  $\text{SiF}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$  con la finalidad de eliminar a priori la incorporación de hidrógeno en las películas. La importancia de esta primera etapa, fue en primer lugar que en esta se demostró en forma original que era posible preparar dióxido de silicio con los gases mencionados. En segundo lugar se asentaron las bases para las etapas siguientes. Va que en esta etapa se estudio la dependencia de algunas de las propiedades importantes de las películas tales como uniformidad, estequiometría, densidad y tasa de depósito en función de los parámetros de depósito. Mediante este estudio se determinaron algunas de las condiciones mas viables a ser usadas subsecuentemente para la preparación de un buen material. En una segunda etapa que resultó fundamental para el buen desarrollo y término de este trabajo se hicieron estudios sistematicos agregando hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) a los gases anteriores para determinar su efecto sobre estas películas. En estas dos etapas las películas de dióxido de silicio fueron depositadas sobre sustratos de silicio cristalino tipo-n con orientación (111) y resistividad de 200  $\Omega\text{-cm}$ , lo cual permitió observar con claridad los espectros de transmisión en el infrarrojo y así mismo hacer medidas del espesor e índice de refracción de las películas por la técnica de elipsometría. Mediante los espectros de infrarrojo, medidas de índice de refracción, tasas de depósito y tasas de ataque químico se evaluó la calidad de los óxidos en cuanto a estequiometría y densidad. A través de la dependencia de estos parámetros se escogieron condiciones con la mayor posibilidad de producir óxidos de buena calidad eléctrica. Así, en la etapa final se hicieron estudios de las propiedades eléctricas de las películas de  $\text{SiO}_2$  depositadas a partir de  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2$  variando fundamentalmente las razones de flujos de los gases reactivos.

Los sustratos utilizados en este caso fueron de baja resistividad. 0.1  $\Omega$ -cm tipo-n.

### 3.1 SiO<sub>2</sub> depositado a partir de SiF<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O, y efectos del N<sub>2</sub> sobre sus características.

Las películas de dióxido de silicio depositadas en la primer etapa, usando únicamente SiF<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O fueron preparadas usando el siguiente rango de condiciones: razones de flujos de N<sub>2</sub>O entre 30 v 80 sccm, razones de flujo de SiF<sub>4</sub> entre .0.1 sccm v 2 sccm, temperaturas de sustrato entre 250°C v 350°C, presiones en la cámara entre 350 v 800 mTorr v potencias rf entre 30 v 80 Watts. Debe señalarse que se utilizaron razones de flujos de SiF<sub>4</sub> considerablemente pequeñas comparadas con las tasas de flujo de N<sub>2</sub>O para reducir el ataque del fluor sobre la película de dióxido de silicio en crecimiento.

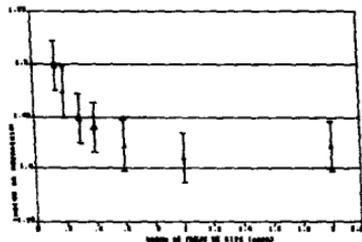
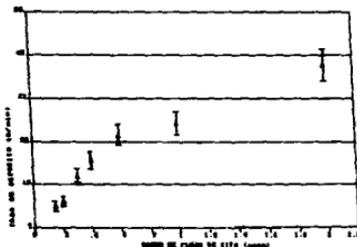
Las figuras 3.1.1 (a) v (b) muestran la variación de la tasa de depósito v el índice de refracción al variar la temperatura de



(a) (b)  
Fig. 3.1.1 Variación de (a) tasa de depósito e (b) índice de refracción al variar la temperatura de 250°C a 350°C. P=500 mTorr, W=80 Watts, N<sub>2</sub>O=40 sccm, SiF<sub>4</sub>=1 sccm.

250°C a 350°C, manteniendo los otros parámetros fijos en los

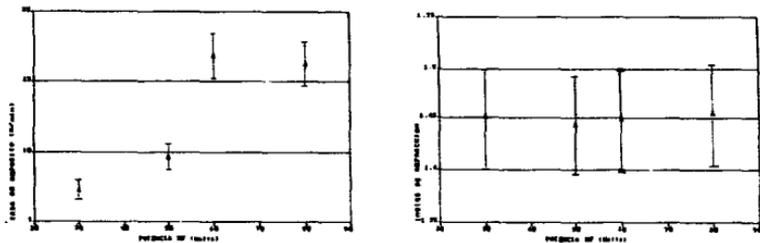
valores:  $P=500$  mTorr.  $W=60$  Watts. razones de flujo de  $N_2O=60$  sccm v de  $SiF_4=1$  sccm. De estas se puede ver que aún cuando la tasa de depósito es mucho más baja a  $250^\circ C$ . el índice de refracción del óxido resulta más cercano al valor deseado de 1.46. Debido a esto v sobre todo al interés en las bajas temperaturas de depósito. los depósitos subsiguientes se hicieron a  $250^\circ C$ . Las figuras 3.1.2 (a) v (b) muestran la variación de la tasa de depósito v el índice de refracción en función de la razón de flujo de  $SiF_4$  en sccm. usando la misma presión. potencia v razón de flujo de  $N_2O$  que en el caso anterior. En estas gráficas se observa que al aumentar la razón de flujo de  $SiF_4$  la tasa de depósito aumenta en forma aproximadamente lineal. Sin embargo. el índice de refracción disminuye pero en forma no lineal. observándose un efecto de saturación. Los mejores valores de índice de refracción se obtienen para razones de flujo de  $SiF_4$  pequeñas. que corresponden a tasas de depósito también pequeñas. Así. en los siguientes depósitos para estudiar el efecto de la presión v la potencia se fijó la razón de flujo de  $SiF_4$  en 0.3 sccm.



(a) (b)  
Fig. 3.1.2 Variación de (a) la tasa de depósito e (b) índice de refracción en función de la tasa de flujo de  $SiF_4$ . Tasa  $250^\circ C$ ,  $P=500$  mTorr,  $W=60$  Watts,  $N_2O=60$  sccm.

La variación de la tasa de depósito v el índice de

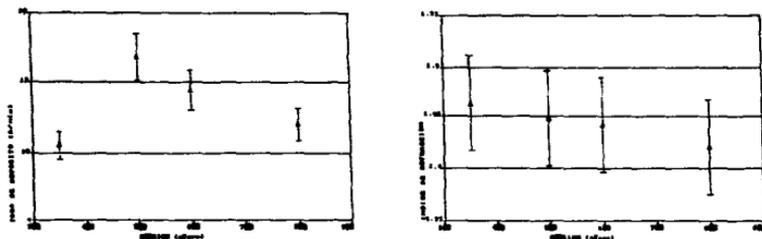
refracción en función de la potencia rf se muestra en las figuras 3.1.3 (a) v (b). Para estos depósitos la presión fue  $P=500$  mTorr v la razón de flujo de  $N_2O$  de 60 sccm. En este caso, respecto al comportamiento de la tasa de depósito se observan dos regiones. Primero, al variar la potencia rf de 30 a 60 Watts, la tasa de depósito aumenta en forma no lineal. Después, al aumentar la potencia de 60 a 80 Watts, la tasa de depósito permanece dentro de las barras de incertidumbre, aproximadamente constante. Respecto al índice de refracción, se observa que permanece constante dentro de las barras de incertidumbre. De estos resultados se determinó que la potencia de 60 Watts era la más adecuada para tener una tasa de depósito aceptable, sin alterar el índice de refracción.



(a) (b)  
 Fig. 3.1.3. Variación de (a) tasa de depósito e (b) índice de refracción en función de la potencia rf.  $T=300^{\circ}C$ ,  $P=500$  mTorr,  $N_2O=60$  sccm,  $SvF_4=0.3$  sccm.

Finalmente se estudió el efecto de la presión, en la mismas condiciones que en el caso anterior pero fijando la potencia en  $W=60$  Watts. En las figuras 3.1.4 (a) v (b) se muestra que la tasa de depósito primero aumenta al ir de 350 mTorr a 500 mTorr para después disminuir a mayores presiones, mientras que el índice de

refracción disminuye al aumentar la presión desde 350 mTorr hasta 800 mTorr en forma casi lineal.



(a) (b)  
 Fig. 2.1.4. Variación de (a) tasa de depósito e (b) índice de refracción en función de la presión en la cámara. T=250°C. W=20 Watts. N<sub>2</sub>O=60 cc/cm. SiF<sub>4</sub>=c.3 cc/cm.

Debe señalarse que en todos los resultados anteriores los puntos marcados en la gráficas representan valores promedio extraídos de películas depositadas en las mismas condiciones pero en diferentes corridas. Las barras que aparecen en las gráficas no representan la incertidumbre en las medidas sino el grado de reproducibilidad en los depósitos. Es decir, los resultados evidencian los problemas de reproducibilidad que se presentaron en esta primera etapa de depósitos.

Los espectros de transmisión en infrarrojo tomados en estas muestras evidenciaron bandas de absorción correspondientes a enlaces Si-O característicos de SiO<sub>2</sub><sup>(2.1.5)</sup> y no presentaron picos en 3620 cm<sup>-1</sup> entre 2000 cm<sup>-1</sup> y 2270 cm<sup>-1</sup> asociados con OH y SiH<sub>3</sub><sup>(2.1.6)</sup>. Se observó en todos los espectros un pico de absorción en aproximadamente en 930 cm<sup>-1</sup> que se asoció con enlaces SiF.

De las medidas de ataque químico sobre estos óxidos se encontró tasas de ataque relativamente altas (20-30 Å/seg) y

también se presentaron problemas de reproducibilidad en dichas tasas.

Como ejemplo representativo de los resultados de transmisión de infrarrojo obtenidos para las películas de  $\text{SiO}_2$  depositadas únicamente utilizando  $\text{SiF}_4$  v  $\text{N}_2\text{O}$  como gases fuentes, la figura 3.1.5 muestra el espectro de transmisión de una película cuvas condiciones de depósito fueron las siguientes: flujo de  $\text{SiF}_4 = .2$  sccm, flujo de  $\text{N}_2\text{O} = 20$  sccm, presión de depósito  $P = 500$  mtorr, temperatura de sustrato  $T_s = 250^\circ\text{C}$ , potencia rf.  $W = 60$  watts.

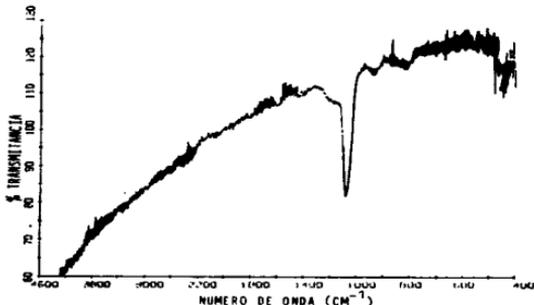


Fig. 3.1.5 Espectro de transmisión IR de una película de  $\text{SiO}_2$  depositada bajo las condiciones:  $P=500$  mtorr,  $T_s = 250^\circ\text{C}$ ,  $W=60$  Watts,  $\text{SiF}_4 = .2$  sccm,  $\text{N}_2\text{O}=20$  sccm.

El índice de refracción de esta película fué de  $n = 1.456$ . la razón de depósito  $RD = 25$  Å/min. v una razón de ataque de aproximadamente 25 Å/seg. En esta figura se observa un pico de absorción pronunciado en  $1074 \text{ cm}^{-1}$  con un pequeño hombro hacia números de onda mayores (se extiende hasta  $1250 \text{ cm}^{-1}$  aproximadamente). Se observan otros tres picos en  $935 \text{ cm}^{-1}$ ,  $817 \text{ cm}^{-1}$  v  $453 \text{ cm}^{-1}$ . Los picos en  $1074 \text{ cm}^{-1}$ ,  $817 \text{ cm}^{-1}$  v  $453 \text{ cm}^{-1}$  claramente se pueden asociar respectivamente con las vibraciones de alargamiento, doblamiento v balanceo características de

enlaces Si-O-Si en  $\text{SiO}_2$  v que fueron mencionadas con detalle en la sección 1.2.b. Dado que en estos depósitos no se utilizó hidrógeno, el pico en  $935 \text{ cm}^{-1}$  se puede asociar más bien con enlaces Si-F que con enlaces Si-H.

Con el objeto de determinar el origen de los problemas de reproducibilidad se hizo un estudio sistemático de las condiciones de depósito. Muchos depósitos fueron hechos bajo condiciones similares, calentando el equipo por el mismo tiempo, chequeando separadamente los valores de cada parámetro antes v después de cada depósito v limpiando la cámara antes de cada depósito. Como resultado de este estudio se encontró que las propiedades de las películas v la tasa de depósito dependen del estado de la cámara de reacción. En general, pero no exclusivamente, la tasa de depósito disminuyó cuando la cantidad de depósito residual sobre las paredes de la cámara incrementó. No obstante, la observación más importante fue la correlación encontrada entre las propiedades de las películas v la humedad en el ambiente cuando el reactor fue abierto. Existe la posibilidad de una conexión entre este efecto v el de la acumulación de depósito en las paredes, dado que 1) Este depósito probablemente era de forma porosa porque se forma a una temperatura menor de  $100^\circ\text{C}$  v lejos del plasma. 2) la cantidad de vapor de agua y gas absorbida por la pared limpia v la pared con depósito probablemente sería muy distinta. Dados los problemas en medir v controlar la humedad en nuestro laboratorio, no fue posible estudiar este efecto con precisión. Pero la observación sugirió que la adición de una pequeña cantidad de hidrógeno en forma controlada podía ser benéfica. Este hidrógeno efectivamente resolvió los problemas de irreproducibilidad, se logró reducir la tasa de ataque a valores menores que  $10 \text{ \AA}/\text{seg}$  e incrementar las tasas de depósito. Además no se observó picos en el análisis IR asociados con H v el pico asociado a enlaces SiF fue disminuido. En general las características de los óxidos mejoraron sustancialmente con la introducción del hidrógeno. Los resultados obtenidos para las películas de  $\text{SiO}_2$ , usando  $\text{SiF}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2$  se muestran en la siguiente sección. En la discusión de este trabajo

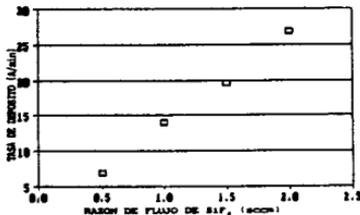
se propone el o los posibles mecanismos que desempeña el  $H_2$  al ser agregado a la mezcla de  $SiF_4$  y  $N_2O$ .

### 3.2 SiO<sub>2</sub> depositado a partir de SiF<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>.

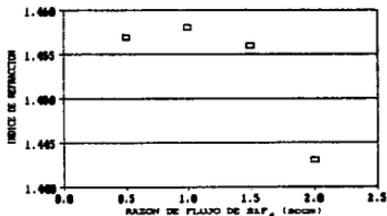
#### a) Resultados de índice de refracción y tasa de depósito.

En las figuras 3.2.1-3.2.3 se muestran las variaciones del índice de refracción y la tasa de depósito promedio respecto a variaciones en los flujos de las distintos gases. SiF<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, involucrados en el depósito de las películas de SiO<sub>2</sub>. Todos los resultados mostrados en estas gráficas fueron tomados de películas depositadas a una temperatura de sustrato T<sub>s</sub> = 250°C, una presión en la cámara de P = 350 mTorr y una potencia rf incidente de W=60 watts. Antes de cada depósito se lavaron los electrodos con solución "P etch" para quitar el SiO<sub>2</sub> depositado en la corrida anterior.

La reproducibilidad de las películas de corrida a corrida en cuenta a estas características fue buena siendo mejor aún para películas con mayores índices de refracción, lo cual implicó en general menores tasas de depósito. Las variaciones en el índice de refracción en el peor de los casos fue de ± 0.005 v en la tasa de depósito fue de ± 1 Å/min.



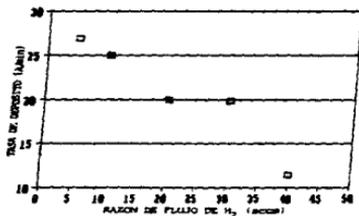
(a)



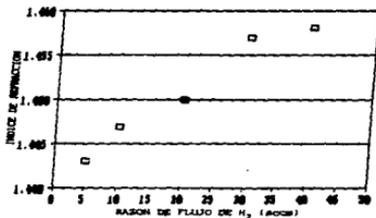
(b)

Fig. 3.2.1 (a) Tasa de depósito y (b) índice de refracción en función de la razón de flujo de SiF<sub>4</sub>. P=350 mTorr T=250°C, W=60 Watts, N<sub>2</sub>O=60 sccm, H<sub>2</sub>=5 sccm.

En la figura 3.2.1 (a) se muestra la gráfica de la tasa de depósito en Å/min vs razón de flujo de  $\text{SiF}_4$  en sccm para películas depositadas manteniendo constantes las razones de flujo de  $\text{N}_2\text{O}$  v  $\text{H}_2$  en 60 sccm v 5 sccm respectivamente. En la figura 3.2.1 (b) se muestra la gráfica del índice de refracción vs el flujo de  $\text{SiF}_4$  en sccm para las mismas películas. De estas dos figuras se observa que la tasa de depósito aumenta en forma aproximadamente lineal al aumentar la razón de flujo de  $\text{SiF}_4$ , desde .5 sccm hasta 2 sccm, mientras que el índice de refracción se puede considerar aproximadamente constante para razones de flujo de  $\text{SiF}_4$  menores que 1.5 sccm v luego disminuye al aumentar la razón de flujo hacia 2 sccm.



(a)

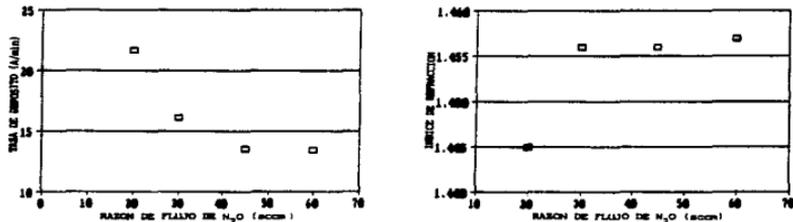


(b)

Fig. 3.2.2 (a) Tasa de depósito y (b) índice de refracción en función de la razón de flujo de  $\text{H}_2$ .  $P=200$  mWorr  $T=250$  °C.  $W=60$  Watts.  $\text{N}_2\text{O}=60$  sccm.  $\text{SiF}_4=2$  sccm.

Finalmente, en las figuras 3.2.3 (a) v (b) se muestran las gráficas de la tasa de depósito v el índice de refracción en función de la razón de flujo de  $\text{N}_2\text{O}$ , manteniendo las razones de flujo de  $\text{SiF}_4$  v de  $\text{H}_2$  en 1.5 v 30 sccm respectivamente. En este caso, las películas fueron depositadas sobre silicio cristalino tipo n, orientación (100) v resistividad de  $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$  para su

posterior caracterización eléctrica. De estas figuras se observa que la tasa de depósito de las películas inicialmente disminuye en forma apreciable al aumentar la razón de flujo de  $N_2O$  v posteriormente se presenta una saturación dentro del rango mostrado con tasas de depósito bajas. El índice de refracción nuevamente tiene un comportamiento inverso, es decir primero aumenta apreciablemente al aumentar el flujo de  $H_2$  v después se mantiene mas estable en valores entre 1.455 v 1.46.

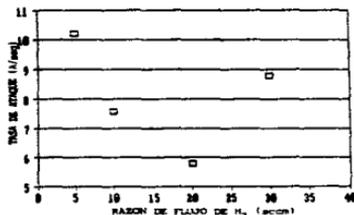


(a) Tasa de depósito y (b) índice de refracción en función de la razón de flujo de  $N_2O$ .  $P=350$  mTorr  $T=250^{\circ}C$ ,  $W=60$  Watts,  $N_2=5$  sccm,  $SiF_4=1.5$  sccm.

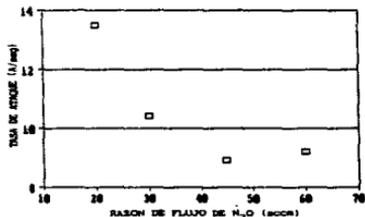
#### b) Resultados del ataque químico.

Los resultados del ataque químico son mostrados en las figuras 3.2.4 (a) v (b). Las películas usadas para obtener estos resultados fueron depositadas bajo las siguientes condiciones: temperatura de sustrato  $T_s = 250^{\circ}C$ , presión en la cámara  $P = 350$  mTorr v potencia rf  $W = 60$  watts. En la figura 3.2.4 (a) se muestra la gráfica de razón de ataque en Å/seg. vs razón de flujo de hidrógeno, manteniendo la razón de flujo de  $N_2O$  en 60 sccm v de  $SiF_4$  en 2 sccm. Se observa que la razón de ataque disminuye de un valor aproximado de 10 Å/seg. a uno menor que 6 Å/seg. cuando la razón de flujo de hidrógeno va de 5 sccm a 20 sccm, v después

al aumentar el flujo de  $H_2$  a 30 sccm la razón de ataque vuelve a subir aproximadamente a 9 A/seg. Por otro lado, en la figura 3.2.4 (b) se muestra la gráfica de razón de ataque en función de la razón de flujo de  $N_2O$  manteniendo fija la razón de flujo de  $H_2$  en 30 sccm y la de  $SiF_4$  en 1.5 sccm. En este caso se observa que la tasa de ataque más grande (13.5 A/seg.) es para la razón de flujo de  $N_2O$  más pequeña (20 sccm) y disminuye a aproximadamente 2/3 de este valor para razones de flujo más grandes, observándose nuevamente un comportamiento de saturación dentro del rango de flujos mostrados. Las películas utilizadas en esta gráfica también fueron caracterizadas eléctricamente.



(a)



(b)

Fig. 3.2.4 (a) Tasa de ataque en función de la razón de flujo de hidrógeno, con razones de flujo de  $SiF_4 = 2$  sccm y  $N_2O = 0$  sccm. (b) Tasa de ataque en función de la razón de flujo de  $N_2O$ , con razones de flujo de los otros gases, de  $SiF_4 = 1.5$ , e  $H_2 = 30$  sccm. En ambos,  $T = 350^\circ C$ ,  $V = 250$  Volts,  $P = 350$  mTorr.

### c) Resultados de transmisión de infrarrojo.

Las figuras 3.2.5 -3.2.8 muestran los espectros de transmisión en infrarrojo para películas depositadas a partir de  $SiF_4$ ,  $N_2O$  o  $H_2$ , variando la razón de flujo de hidrógeno desde 5 hasta 30 sccm respectivamente manteniendo los demás parámetros como sigue: razón de flujo de  $SiF_4 = 2$  sccm, razón de flujo de

$N_2O = 60$  sccm. temperatura de sustrato  $T_s = 250^\circ C$ . presión de depósito  $P = 350$  mtorr v potencia del plasma  $W = 60$  watts. En particular el espectro mostrado en la figura 3.2.5 correspondiente a la razón de flujo de hidrogeno mas pequeña usada (5 sccm) v es semejante al espectro mostrado en la figura 3.1.5 que corresponde a una película depositada sin  $H_2$ . Esta

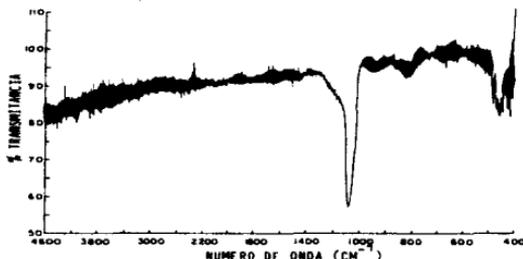


Fig 3.2.5 Espectro de transmisión IR de  $SiO_2$  depositado por PECVD a  $250^\circ C$ , usando razones de flujo de gases:  $SiF_4 = 2$  sccm,  $N_2O = 60$  sccm,  $H_2 = 5$  sccm.

semejanza v el comportamiento de los espectros tomados para las películas depositadas con  $H_2$  al aumentar esta razón de flujo indican que la banda de absorción cercana a  $930\text{ cm}^{-1}$  se debe asociar a enlaces  $SiF_2$  v no a enlaces  $SiH$ . En los espectros mostrados en las figuras 3.2.5-3.2.8 se observan algunas tendencias importantes. Por ejemplo, el mínimo en la transmitancia IR que corresponde a las vibraciones de alargamiento ( $1075\text{ cm}^{-1}$ ) de enlaces  $Si-O$  se desplaza de mayores números de onda ( $1082\text{ cm}^{-1}$ ) a valores menores ( $1068\text{ cm}^{-1}$ ) al aumentar la razón de flujo de hidrogeno. El mínimo correspondiente a la absorción IR asociada a las vibraciones de enlaces  $SiF_2$  ( $930\text{ cm}^{-1}$ ) se va haciendo menos intenso conforme aumenta la razón de flujo de hidrogeno hasta desaparecer

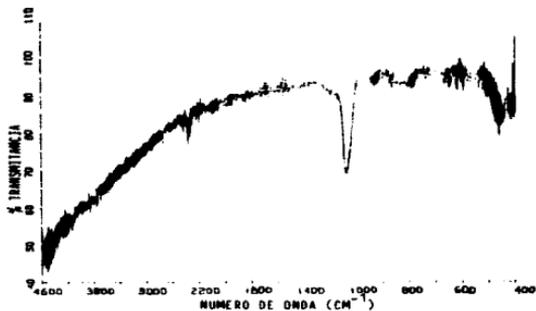


Fig 3.2.6 Espectro de transmisión IR de SiO depositado por PECVD a 250 °C, usando razones de flujo de gases:  $\text{SiF}_4 = 2$  sccm,  $\text{N}_2\text{O} = 60$  sccm,  $\text{H}_2 = 10$  sccm.

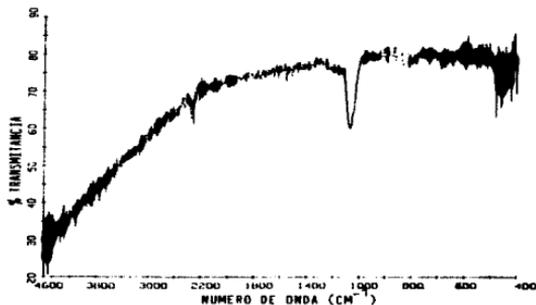


Fig 3.2.7 Espectro de transmisión IR de SiO depositado por PECVD a 250 °C, usando razones de flujo de gases:  $\text{SiF}_4 = 2$  sccm,  $\text{N}_2\text{O} = 60$  sccm,  $\text{H}_2 = 20$  sccm.

prácticamente para una razón de flujo de hidrógeno de 30 sccm. Un efecto similar ocurre para el pico de absorción asociado a las vibraciones de doblamiento de enlaces Si-O ( $800\text{ cm}^{-1}$ ).

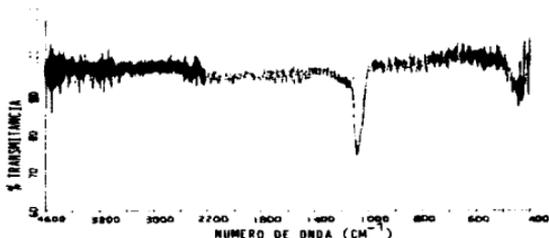
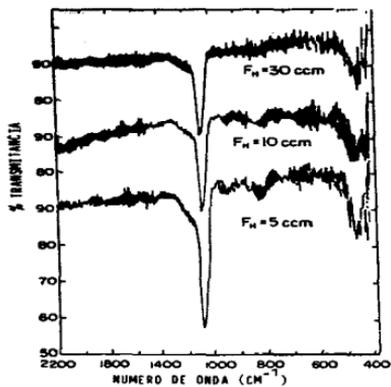


Fig 3.2.8 Espectro de transmisión IR de  $\text{SiO}_2$  depositado por PECVD a  $250^\circ\text{C}$ , usando razones de flujo de gases:  $\text{SiF}_4 = 2\text{ sccm}$ ,  $\text{N}_2\text{O} = 60\text{ sccm}$ ,  $\text{H}_2 = 30\text{ sccm}$ .

En la figura 3.2.9 se superponen tres de los espectros de transmisión de infrarrojo, para 5, 10 y 30 sccm de hidrógeno en donde se pueden apreciar más claramente las tendencias mencionadas anteriormente.

En ninguno de los espectros de transmisión de IR que se obtuvieron para las películas delgadas de  $\text{SiO}_2$  depositadas con las mezclas de gases  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ , bajo diversas condiciones, se observan picos de absorción asociados con enlaces OH, SiH o SiOH. Tampoco se observaron picos asociados a enlaces SiN o NH, al menos dentro del límite de detección del espectrofotómetro (FT-IR) previamente mencionado.



**Fig. 2.2.9** Espectros de transmisión IR para SiO<sub>2</sub> depositado con SiF<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, y diferentes flujos de hidrógeno. El pico de absorción en 980 cm<sup>-1</sup> disminuye cuando el flujo de hidrógeno aumenta.

### 2.3 Resultados de las mediciones eléctricas.

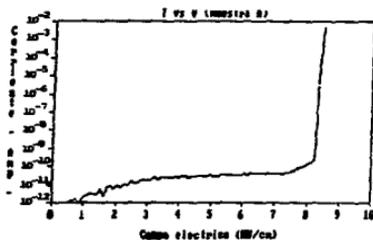
Las características eléctricas de nuestros óxidos se evaluaron incorporando el óxido como parte de una estructura MOS tomando en consideración las ventajas ya mencionadas en la sección 1.3. Las propiedades eléctricas del volumen del óxido ( $Q_{ot}$ ) y su resistencia a la ruptura dieléctrica se estudiaron mediante medidas de corriente vs. voltaje. El comportamiento electrónico de la interfaz Si-SiO<sub>2</sub> ( $Q_{ot}$  v  $Q_f$ ) se evaluó a través de medidas de capacitancia (a 1 MHz) vs voltaje rampa (V/seg). Todas las medidas fueron obtenidas mediante la aplicación de una rampa de voltaje con una tasa de  $dV/dt=0.5$  V/seg. Para cada muestra se tomaron medidas sobre varios puntos (un promedio de 5-6 puntos por muestra) escogidos al azar.

Las medidas eléctricas se hicieron sobre películas de SiO<sub>2</sub> depositadas en general, utilizando una potencia de radiofrecuencia de 60 Watts, una presión en la cámara de 350  $\mu$ Torr, y una temperatura de sustrato de 250°C. Así, fundamentalmente se investigó la dependencia de las propiedades eléctricas de las películas en función de las razones de flujo de los distintos gases fuente.

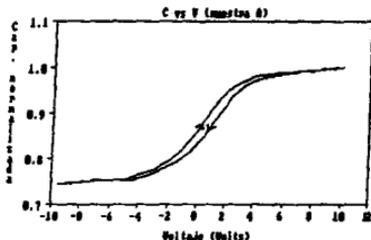
Inicialmente se variaron las razones de flujo de hidrógeno y de SiF<sub>4</sub>. En este caso, algunos de los resultados ya fueron parcialmente reportados en un artículo que será publicado (ver referencia 121), del cual se anexa una copia en el apéndice E de este trabajo. La figura 9 de este apéndice, muestra la curva I-V para una estructura MOS incorporando un óxido depositado con razones de flujo de SiF<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub> de 2, 60 y 30 sccm. De esta figura se puede observar que el óxido sufre ruptura dieléctrica destructiva cuando la intensidad del campo eléctrico aplicado es arriba de 3 MV/cm. La figura 10 del apéndice E muestra la curva C-V de una estructura MOS incorporando el mismo tipo de óxido. De esta figura se observa un efecto de histéresis cuando el voltaje es barrido de 10 a -10 Volts y regresa a 10 Volts. La dirección de esta histéresis es indicativa mas bien de estados de interfaz que de arrastre de iones móviles. También se observa una cantidad de cargas fijas del orden de  $2.5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ .

Posteriormente se caracterizaron eléctricamente las películas de  $\text{SiO}_2$  depositadas con diferentes razones de flujo de  $\text{N}_2\text{O}$ , manteniendo los razones de flujo de  $\text{SiF}_4$  y  $\text{H}_2$  en 1.5 y 30 sccm respectivamente. Las características corriente vs voltaje rampa y capacitancia vs voltaje rampa mostradas en las figuras 3.3.1 a 3.3.9 muestran que en general la calidad eléctrica de estos óxidos resultó mayor que los descritos anteriormente y por tal razón se describen con más detalle a continuación. En la tabla 3.3.1 que se incluye al final de esta sección se dan los valores del espesor, índices de refracción y tasas de ataque de los óxidos que fueron caracterizados eléctricamente junto con las propiedades eléctricas que determinaron la calidad de las películas y su interfaz con el silicio cristalino. En la tabla también se incluyen las razones de flujo de gas usadas en estos depósitos.

Las figuras 3.3.1 (a) y (b) muestran respectivamente las características corriente vs voltaje rampa y capacitancia normalizada vs voltaje rampa para la muestra (A). En este caso la película de dióxido de silicio fue preparada usando una razón de flujo de  $\text{N}_2\text{O}$  = 60 sccm. Las estructuras MOS fueron medidas tal y como se prepararon, es decir sin tratamiento térmico. En estas figuras se puede apreciar que a campos eléctricos menores que 7.2 MV/cm, la corriente de desplazamiento,  $I = C \, dV/dt$  domina, siendo C la capacitancia en picofarads y  $dV/dt$  la tasa de la rampa. Arriba de este voltaje se aprecia un pequeño hombro que se asocia con inyección de electrones desde el semiconductor. Después ocurre subitamente la ruptura del óxido para un campo eléctrico de 8.3 MV/cm. En esta curva no se alcanza a observar la conducción de Fowler-Nordheim antes de la ruptura. De la curva de capacitancia normalizada en función del voltaje mostrada en la figura 3.3.1 (b) se observa una histeresis de .7 Volts, cuya dirección indica la presencia de estados de interfaz en la región Si- $\text{SiO}_2$ . También se observa un desplazamiento rígido de la curva C-V hacia voltajes positivos, el cual indica la presencia de carga fija negativa en el óxido. La densidad de carga fija en el óxido se calcula de la expresión 1.3.16 del capítulo anterior, es



(a)



(b)

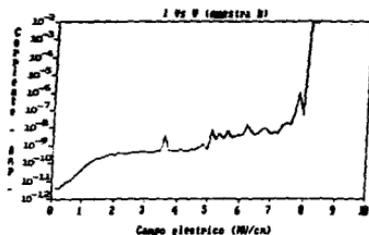
Fig. 3.3.1 (a) Curva I-V y (b) Curva C-V para la muestra A (flujo de  $N_2O_5$  a ecom, muestra sin recocer)

decir

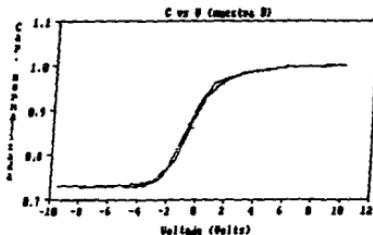
$$N_f = (Q_f/q) = C_{FB} \Delta V_{FB} / qA \quad (3.3.1)$$

donde  $\Delta V_{FB}$  es el corrimiento en voltaje de la capacitancia de banda plana  $C_{FB}$ , debido a la carga fija. A es el área del capacitor y q la magnitud de la carga electrónica ( $1.6 \times 10^{-19}$  Coul). La capacitancia de banda plana ideal  $C_{FB}$  se determina de las curvas de la figura 1.3.10, a partir del espesor del óxido y de la concentración de impurezas donadoras del sustrato de silicio utilizado. Para este caso resulta ser  $C_{FB} \approx (0.95) C_{OX}$ , con  $C_{OX} = 375$  pFarads. Así, la densidad de carga fija en el óxido para la muestra (A) es  $N_f = 8.3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ .

Las figuras 3.3.2 (a) y (b) muestran respectivamente las características I Vs V y C Vs V obtenidas para la muestra (B), la cual fue preparada en condiciones idénticas a la anterior. Las únicas diferencias son: el espesor del óxido y que esta última fue recocida después de su metalización. De la figura 3.3.2 (a) se observa una corriente de desplazamiento para campos menores que 5 MV/cm. Arriba de esta intensidad de campo eléctrico hay un ligero aumento en la corriente. La ruptura dieléctrica ocurre para un campo eléctrico de 8 MV/cm. Se aprecian varias rupturas



(a)

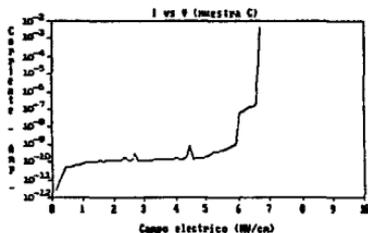


(b)

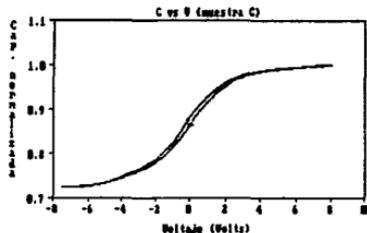
Fig. 3.3.2 (a) Curva I-V y (b) Curva C-V para la muestra B  
(flujo de  $N_2O = 45$  sccm, muestra recoocida)

locales no destructivas desde campos relativamente bajos. De la figura 3.3.2 (b) se puede apreciar que la histéresis en la curva C-V ha disminuido a un valor de 0.3 Volts, y el estiramiento de la curva también se ha reducido. La densidad de carga fija también resulta ser negativa pero menor que en el caso anterior. Este tiene un valor promedio de  $N_f = 1.8 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ .

Con el fin de ver la reproducibilidad en las propiedades eléctricas de los óxidos, en las siguientes parejas de figuras 3.3.3 - 3.3.7 (a) y (b) se muestran las características corriente-voltaje y capacitancia-voltaje de cinco muestras con óxidos depositados en condiciones similares, usando una razón de flujo de  $N_2O$  de 45 sccm. A excepción de la muestra (C), cuyas características se muestran en la figura 3.3.3, todas las demás muestras recibieron tratamiento térmico después de su metalización. De todas las curvas I-V se puede ver que hay diferencias notables entre distintas muestras. Por ejemplo, aun cuando se observa un marcado hombro en la mayoría de ellas, que se asocia a inyección y atrapamiento de carga, el campo eléctrico para el cual ocurre la inyección, y el tamaño del efecto varía de una muestra a otra. El campo eléctrico para el cual ocurre la

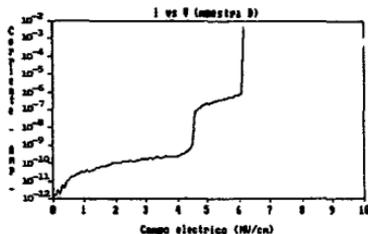


(a)

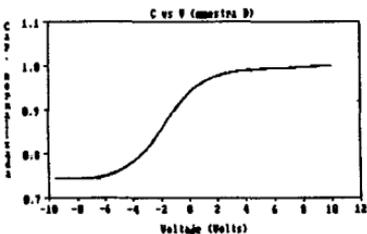


(b)

Fig. 2.3.3 (a) Curva I-V y (b) Curva C-V para la muestra C  
(flujo de  $N_2O_5$  en atm, muestra sin recocer)



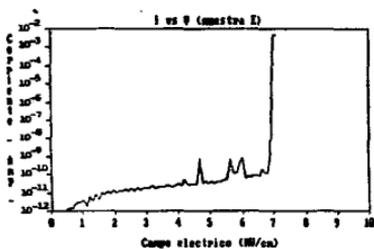
(a)



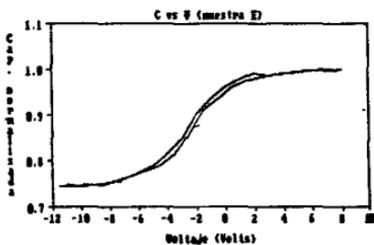
(b)

Fig. 2.3.4 (a) Curva I-V y (b) Curva C-V para la muestra D  
(flujo de  $N_2O_5$  en atm, muestra recocida)

ruptura dieléctrica también varía desde 6.1 MV/cm hasta valores de 8 MV/cm. En lo que se refiere a las curvas de capacitancia-voltaje, en algunos casos no se observa prácticamente histeresis. En los casos donde se observa histeresis, la dirección de esta es indicativa de estados de

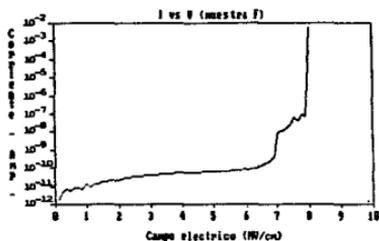


(a)

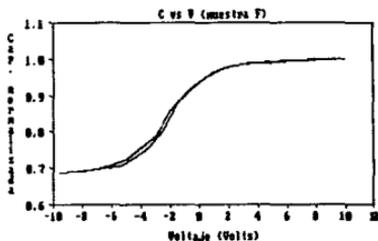


(b)

Fig. 8.8.5 (a) Curva I-V y (b) Curva C-V para la muestra E (flujo de  $N_2O_5$  es ecm, muestra recocida)



(a)

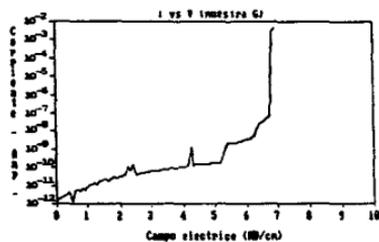


(b)

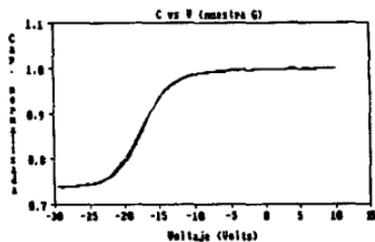
Fig. 8.8.6 (a) Curva I-V y (b) Curva C-V para la muestra F (flujo de  $N_2O_5$  es ecm, muestra recocida)

interfaz. En general este efecto resulta pequeño ( $\approx .6$  volts en el peor de los casos). También, el efecto de estiramiento es distinto para las diversas muestras. Respecto a la carga fija en el óxido, en tres de los 5 casos (muestras C, D y F) se obtiene carga fija negativa cuya densidad va desde  $2.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  hasta  $6.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  y en los dos restantes (muestras E y G) la carga

fija es positiva y tiene valores tan pequeños como  $4.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$  v tan grandes como  $4.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .



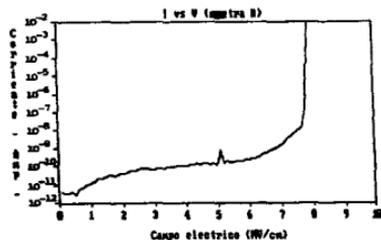
(a)



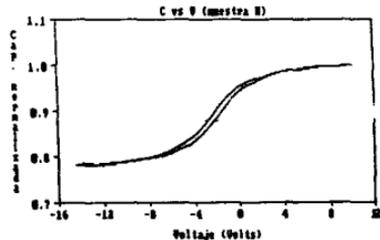
(b)

Fig. 3.3.7 (a) Curva I-V y (b) Curva C-V para la muestra G (flujo de  $\text{N}_2\text{O}$  de 45 sccm, muestra recocida)

En las figuras 3.3.8 (a) y (b) aparecen las características eléctricas de la muestra (H). El óxido en este caso fue preparado usando una razón de flujo de  $\text{N}_2\text{O}$  de 30 sccm. Para esta muestra se observa el efecto de inyección de carga a partir de  $6.2 \text{ MV/cm}$  v



(a)



(b)

Fig. 3.3.8 (a) Curva I-V y (b) Curva C-V para la muestra H (flujo de  $\text{N}_2\text{O}$  de 30 sccm, muestra recocida)

la ruptura del óxido ocurre para un campo eléctrico de 7.8 MV/cm. La carga fija es negativa y tiene una densidad promedio de  $1.9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . La dirección de la histeresis es indicativa de estados de interfaz y tiene una magnitud aproximada de .6 Volts.

Finalmente, en las figuras 3.3.9 (a) y (b) se muestran las características eléctricas de la muestra (I) preparada con una razón de flujo de  $\text{N}_2\text{O}$  de 20 sccm. A pesar de que en esta muestra el óxido tuvo un índice de refracción relativamente bajo (1.445), resultó con buenas características eléctricas. De la curva I Vs V se observa que para campos menores que 7 MV/seg la corriente de

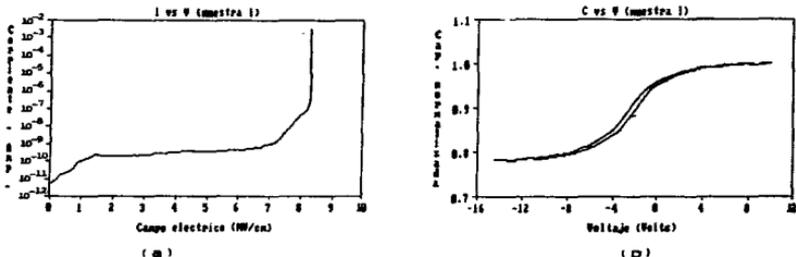


Fig. 3.3.9 (a) Curva I-V y (b) Curva C-V para la muestra I (flujo de  $\text{N}_2\text{O}$  de 20 sccm, muestra recocida)

desplazamiento domina. Después empieza a haber inversión de carga hasta que se da la ruptura dieléctrica aproximadamente en 8.2 MV/cm. La carga fija es negativa y con una densidad de  $8.9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . La histeresis, revela carga atrapada en la interfaz y tiene una magnitud de  $\approx .5$  Volts. En ninguna de las características I-V se pudo determinar el mecanismo de conducción a través del aislante, previo a la ruptura, debido a la rapidez con que ocurrió la ruptura dieléctrica. Pero es muy probable que este haya sido del tipo tunelamiento de Fowler-Nordheim.

TABLA 3.3-1 Propiedades de los oxidos

MUESTRA	RAZONES DE FLUJO SiF <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O:H <sub>2</sub> (sccm)	INDICE DE REFRACCION	ESPESOR (Å)	TASA DE ATAQUE (Å/seg)	CAMPO ELECTRICO DE RUPTURA (KV/cm)	CARGA FIJA (cm <sup>-2</sup> )
A*	1.5:60:30	1.455 ± 0.002	925	9.4	8.3	-8.3x10 <sup>11</sup>
B	1.5:60:30	1.457 ± 0.005	809	9.0	8.0	-1.8x10 <sup>11</sup>
C*	1.5:45:30	1.457 ..	896	8.3	6.6	-6.3x10 <sup>11</sup>
D	"	1.453 ..	1300	---	6.1	-2.6x10 <sup>11</sup>
E	"	1.457 -	1074	---	7.0	4.9x10 <sup>10</sup>
F	"	1.456 ..	808	8.9	8.0	-2.6x10 <sup>10</sup>
G	"	1.455 ..	1155	---	6.8	4.5x10 <sup>12</sup>
H	1.5:30:30	1.456 ± 0.003	964	10.4	7.8	-1.9x10 <sup>11</sup>
I	1.5:20:30	1.445 ± 0.002	1188	13.5	8.2	-8.9x10 <sup>10</sup>

\* muestra sin recocer.

#### 3.4 Resultados de emisión óptica del plasma.

Mediante el subsistema para el análisis óptico del plasma se obtuvieron algunos espectros de emisión. En primer lugar, se obtuvo el espectro de emisión óptica de un plasma de  $\text{SiF}_4$  bajo las siguientes condiciones: flujo de  $\text{SiF}_4 = 2$  sccm,  $P = 350$  mTorr,  $W = 60$  Watts. Este espectro fue tomado en el rango de longitudes de onda de 200 nm a 800 nm y es mostrado en la figura 3.4.1. La sensibilidad de detección se ajustó mediante el electrometro. Así, de 200nm a 350 nm la sensibilidad se mantuvo constante en  $10^{-4}$  A. de 350 nm a 470 nm se cambió a  $10^{-5}$  A. y de 470 nm hasta 800 nm se aumentó a  $10^{-6}$  A. Este espectro de  $\text{SiF}_4$  muestra una buena concordancia con el reportado<sup>(78)</sup> para una descarga de  $\text{SiF}_4 + \text{H}_2$  y que aparece en la figura 1.1.6 de este trabajo. De esta concordancia se identificaron los radicales correspondientes a los distintos máximos de emisión óptica.

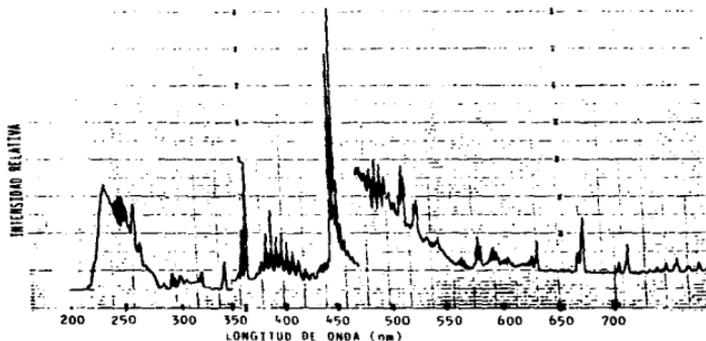


Fig. 3.4.1 Espectro de emisión óptica de una descarga de  $\text{SiF}_4$ .

El espectro de emisión óptica de  $\text{N}_2\text{O}$  que se muestra en la figura 3.4.2 se obtuvo bajo las siguientes condiciones: flujo de

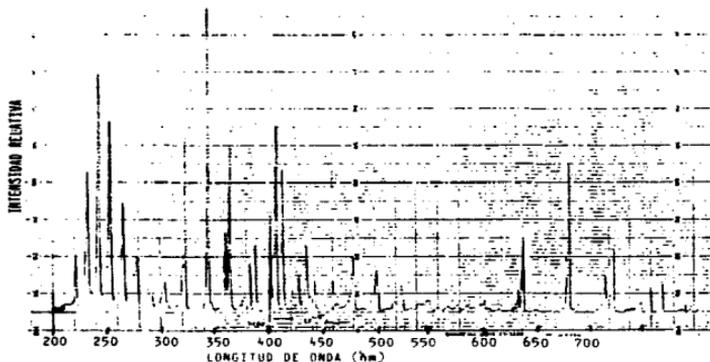


Fig. 3.4.2 Espectro de emisión óptica de una descarga de  $N_2O$ .

$N_2O = 60$  sccm.  $P = 350$  mTorr  $v$   $W = 60$  Watts. La sensibilidad del electrómetro fue de  $10^{-4}$  A. para longitudes de onda entre 200  $v$  400 nm.  $v$  de  $10^{-5}$  A para longitudes de onda mayores que 400 nm.

Finalmente, en la figura 3.4.3 se muestra el espectro de emisión óptica de la mezcla de los gases usados para el depósito de  $SiO_2$ . Las condiciones en este caso fueron:  $SiF_4 = 2$  sccm.  $N_2O = 60$  sccm.  $H_2 = 30$  sccm.  $P = 350$  mTorr.  $W = 60$  Watts. La sensibilidad del electrómetro fue de  $10^{-4}$  A para longitudes de onda entre 200 nm  $v$  400 nm.  $v$  de  $10^{-5}$  A para longitudes de onda entre 400 nm  $v$  800 nm.

Comparando los dos últimos espectros se observa que son similares en lo que respecta a la posición  $v$  cantidad de picos de emisión óptica. La diferencia que se aprecia es básicamente en la intensidad de emisión asociada a los diferentes picos. En

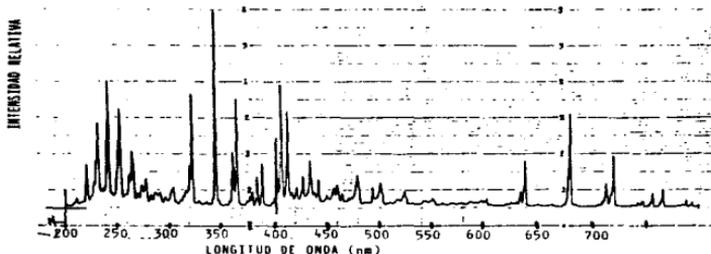


Fig. 3.4.3 Espectro de emisión óptica de una descarga de la mezcla de  $\text{SiF}_4=2\text{ccm}$ ,  $\text{N}_2\text{O}=60\text{ ccm}$ ,  $\text{N}_2=20\text{ ccm}$ .

general, la intensidad de emisión óptica de los picos de emisión correspondientes a la descarga de  $\text{N}_2\text{O}$  resultó mayor que la correspondiente a la descarga de la mezcla  $\text{SiF}_4\text{-N}_2\text{O}/\text{H}_2$ .

Se tomaron también espectros de emisión de  $\text{N}_2\text{O}$  variando la presión y la potencia del plasma. Los resultados en este caso concidieron con las predicciones teóricas, es decir, se encontró que al aumentar la potencia del plasma, manteniendo los otros parámetros fijos la intensidad de emisión óptica aumenta, y lo mismo sucede al disminuir la presión manteniendo los otros parámetros constantes.

Por último se tomaron varios espectros variando el cociente de la razón de flujo de  $\text{SiF}_4$  entre la razón de flujo de  $\text{N}_2\text{O}$  con la idea de que para un cociente grande se podría observar los picos asociados con los complejos de  $\text{SiF}_4$ . Pero se encontró que que aun para este cociente igual a 100 solamente aparecieron picos de  $\text{N}_2\text{O}$ .

**Capítulo 4**  
**Discusión.**

**a) Formación de las películas de SiO<sub>2</sub>.**

El proceso de formación de las películas de SiO<sub>2</sub> a partir del plasma de SiF<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> o SiF<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>O, se puede describir con base en un modelo simplificado, similar al propuesto para entender la cinética del depósito de películas de a-Si:F:H.<sup>(20)</sup> Esta descripción permite explicar muchos de los resultados que se obtuvieron en este trabajo.

En este modelo se supone que la energía de disociación (o equivalentemente la energía de enlace) del enlace químico de moléculas diatómicas creadas en el plasma determina las reacciones que dan lugar al depósito. En la tabla 4.1 se enlistan

Tabla 4.1. Energías de disociación de todas las moléculas diatómicas que se pueden formar a partir de Si, O, F, H y N.

	Moléculas diatómicas	Energía de disociación (eV)
1.	N-N	9.8
2.	Si-O	8.39
3.	N-O	6.54
4.	H-F	5.91
5.	Si-F	5.73
6.	O-O	5.16
7.	Si-N	4.56
8.	H-H	4.5
9.	O-H	4.43
10.	F-N	3.56
11.	N-H	3.51
12.	Si-Si	3.38
13.	Si-H	3.10
14.	F-O	2.3
15.	F-F	1.64

las moléculas diatómicas que pueden estar presentes en un plasma de  $\text{SiF}_4/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2$  con sus correspondientes energías de disociación en electrón Volts (eV) [150]. La lista se ha hecho en orden decreciente respecto a estas energías de disociación para simplificar la discusión. Con base en la jerarquía de enlaces se pueden hacer algunas observaciones interesantes. Por ejemplo, de los enlaces que forman un compuesto solidificable, el más favorecido es justamente el Si-O. Dicho en otros términos, es muy probable que de la mezcla de elementos Si, O, F, H y N la película resulte fundamentalmente constituida por enlaces SiO. Respecto a las moléculas diatómicas que contienen H o F la más favorecida es precisamente la de HF que es un compuesto volátil. Los enlaces tales como C-H, Si-H, O-F, Si-F, mediante los cuales el H o el F podría incorporarse a la película, tienen energéticamente menos probabilidad de formarse. También, comparando la energía del enlace Si-F con la de los enlaces Si-H, se deduce que la incorporación de fluor en las películas de  $\text{SiO}_2$  es más probable, que la incorporación de hidrogeno.

Lo anterior da sólo una justificación burda de la composición de la película. La descripción de la formación de la película con base en el modelo simplificado se aplica considerando la reacción entre moléculas adsorbidas en la superficie de la película y las especies producidas en fase gaseosa. Se supone que la reacción queda determinada por una diferencia entre las energías de disociación de los enlaces químicos relevantes. Como se mencionó en la sección 1.1.c., las reacciones superficiales son el proceso dominante en el depósito de películas en una descarga incandescente y también las que producen material de buena densidad. Dentro de este esquema no se considera la contribución que pueda tener la nucleación en fase gaseosa al proceso de al depósito.

En el plasma, además de los átomos mencionados existe una gran variedad de radicales libres. Por ejemplo, del compuesto  $\text{SiF}_4$ , además de [Si] y [F] se pueden formar los radicales libres [SiF], [SiF<sub>2</sub>], [F<sub>2</sub>] y [SiF<sub>3</sub>]. Similarmente del compuesto  $\text{N}_2\text{O}$  se pueden formar radical tales como [O], [NO], etc.. Ahora bien, el

espectro de emisión óptica que se obtuvo (figura 2.3.15) para un plasma de SiF<sub>4</sub> (similiar al reportado por otros autores, figura 1.1.6), indica que el radical más abundante es el [SiF]. Con base en esto se puede suponer que este radical juega el principal papel en las reacciones superficiales, es decir, que la primera capa de la película consiste de unidades [SiF] químicamente adsorbidas sobre el silicio cristalino y que después la película de SiO<sub>2</sub> crece mediante reacciones energéticamente favorables entre las moléculas diatómicas de [SiF] adsorbidas, y las demás especies existentes en el plasma. Por ejemplo una reacción favorable es:



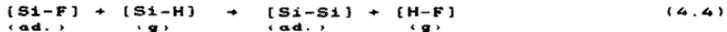
en esta, el radical [SiF] adsorbido reacciona con un átomo de oxígeno. Como resultado final, el oxígeno se enlaza con el silicio sustituyendo al fluor y este último es arrastrado lejos de la superficie. La reacción (4.1) es exotérmica ya que la energía inicial es mayor que la energía final. Otra reacción probable es la descrita por la ecuación:



en la cual, un átomo reactivo de hidrógeno remueve al fluor del enlace [Si-F] dejando un enlace suelto en la superficie. Este enlace tendrá una probabilidad considerable de ser saturado por aquel átomo con el cual forme un enlace de mayor energía. Nuevamente el átomo más viable resulta ser el oxígeno. Así, la reacción energéticamente más probable, que puede seguir después de la reacción (4.2) es:



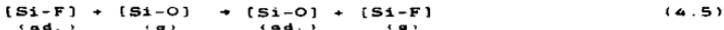
Una reacción que podría contribuir al crecimiento de capas ricas en silicio y que también es energéticamente favorable es:



sin embargo, resulta poco probable la existencia del radical [Si-H] dentro del plasma, debido en primer lugar, a que

inicialmente el silicio va se encuentra enlazado con átomos de flúor formando el compuesto  $\text{SiF}_4$  además de que la energía del enlace [Si-H] es menor que la del enlace [Si-F]. Así, aunque la reacción (4.4) sea energéticamente favorable, es poco probable que sea de importancia. Dentro de esta descripción no parece haber otras reacciones que produzcan capas ricas en silicio que tengan buena probabilidad de ocurrir. Todo esto, de alguna manera explica porque en general las películas que se depositaron incluyendo hidrógeno no resultaron con índices de refracción mayores que 1.46.

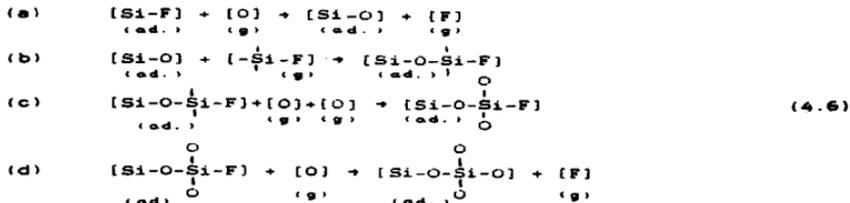
Otras reacciones tales como



también pueden dar lugar a la formación de las películas de óxido, sin embargo en estas no hay un cambio de energía por lo que se podrían considerar menos importantes. También es posible que la molécula diatómica [Si-O] sea directamente adsorbida sobre la superficie en crecimiento. En este caso y en el caso de la reacción (4.5), la molécula de [Si-O] tiene que formarse antes mediante una reacción en fase gaseosa. Ahora bien, esto puede tener dos consecuencias. Si la unidad [Si-O] que se forma en el volumen del plasma se difunde hacia el sustrato y es adsorbida o reacciona superficialmente, contribuirá al crecimiento normal del óxido, sin embargo si las condiciones en el plasma no son las adecuadas, la molécula puede reaccionar con otras similares antes de llegar a la superficie del sustrato. Si esto sucede entonces se favorece la nucleación en fase gaseosa que podría dar lugar a la formación de partículas de tamaño considerable (polvo) y por consecuencia a películas de calidad pobre.

Para explicar como se logra la estequiometría  $\text{SiO}_2$  se requiere de varias reacciones además de otras consideraciones. Un aspecto importante son los enlaces libres [Si-]. La reacción (4.2) no es la única manera de producir enlaces sueltos [Si-]. Por ejemplo, la molécula [Si-F], en forma más estricta debe escribirse como  $[\text{Si-F}]$ , ya que el silicio normalmente posee número de coordinación 4. Así, una molécula de estas adsorbida en

la superficie en crecimiento puede quedar con algunos enlaces libres Si-. Con base en esto, una manera posible de que se forme un tetrahedro elemental  $\text{SiO}_{2/2}$  es la siguiente:



Muchos de los otros resultados obtenidos en este trabajo son congruentes con el modelo propuesto para la formación de las películas, como se muestra en la siguiente discusión.

**b) Propiedades de las películas en función de los parámetros de depósito.**

Los espectros de infrarrojo indican en primer lugar que las películas están constituidas fundamentalmente de enlaces Si-O. En segundo lugar, aun en el caso en que se introdujeron cantidades considerables de hidrógeno (30 sccm) en estos espectros no se aprecia la existencia de enlaces relacionados con hidrógeno.

Un efecto importante que se observa es que al incrementar la razón de flujo de hidrógeno, la intensidad de la banda de absorción IR asociada con enlaces SiF (ver figura 3.2.9) disminuye. Por otro lado, el índice de refracción de las películas aumenta (Ver figura 3.2.2 (b)). Este comportamiento sugiere que el papel principal del hidrógeno es reducir la incorporación de flúor en las películas, posiblemente mediante la formación de enlaces HF y permite correlacionar el contenido de flúor en las películas con el índice de refracción, de tal manera que a menor contenido de flúor menor es el índice de refracción.

El origen de la disminución en la tasa de depósito al

aumentar la razón de flujo de hidrógeno no queda del todo claro, aunque se puede especular que al aumentar éste se está formando HF en cantidades importantes y se produce un proceso de ataque sobre la película en crecimiento que reduce el espesor final de la película.

El incremento observado (figuras 3.2.1 (a) y 3.2.1 (b)) en la tasa de depósito de las películas, con el aumento en la razón de flujo de  $\text{SiF}_4$ , puede explicarse de la siguiente manera. Al incrementar la razón de flujo de  $\text{SiF}_4$ , se aumenta la concentración de radicales que contienen silicio tales como el  $[\text{Si-F}]$  o  $[\text{Si-}]$ . De esto se infiere que un mayor número de ellos llega a la superficie de la película en crecimiento, y por lo tanto, si hay suficiente oxígeno se aumentará el número de reacciones superficiales por unidad de tiempo (tasa de reacción), del tipo descrito por las ecuaciones (4.1) y (4.3).

La disminución en el índice de refracción al aumentar la razón de flujo de  $\text{SiF}_4$ , (mostrada en las figuras 3.1.2 (b) y 3.2.1 (b)), puede tener dos causas que no son excluyentes. Una es que al aumentar la tasa de depósito las unidades estructurales tienen menos tiempo para su acomodo. Consecuentemente la película no alcanza a densificar adecuadamente y resulta con un índice de refracción bajo. Un hecho que apoya esta explicación es que en general (a excepción del comportamiento en función de la potencia del plasma) todos los resultados muestran que al aumentar la tasa de depósito disminuye el índice de refracción. Sin embargo, en este caso específico, la disminución del índice de refracción con el aumento de la razón de flujo de  $\text{SiF}_4$ , también podría ser causada por la incorporación de fluor en las películas, ya que al aumentar la razón de flujo de  $\text{SiF}_4$ , se aumenta también la concentración de especies con fluor dentro del plasma favoreciéndose dicha incorporación. Esta explicación es congruente con el efecto producido en el índice de refracción por la inclusión de hidrógeno en los depósitos, discutido anteriormente.

Respecto a la dependencia encontrada entre la tasa de depósito e índice de refracción de las películas y los parámetros

temperatura, presión y potencia, resulta difícil dar una explicación ligada exclusivamente con el modelo propuesto para la formación de las películas, sin embargo se pueden considerar otros factores como son la posibilidad de que el aumento en la tasa de depósito con el incremento en la temperatura del sustrato (ver figura 3.1.1 (a)) se puede deber en principio al hecho de que la movilidad superficial de las especies aumenta con la temperatura, lo cual debe afectar de algún modo la tasa de las reacciones superficiales. Luego, la disminución del índice de refracción al aumentar la temperatura de depósito se entiende nuevamente como resultado del aumento en la tasa de depósito. También, el modelo basado en la diferencia en las probabilidades de disociación por impacto de electrones de  $N_2O$  y  $SiF_4$  que se menciona en la discusión de los resultados de emisión óptica del plasma, implica que la tasa de depósito debe aumentar con la temperatura del gas (que es muy cercana a la del sustrato), dado que es muy probable que la tasa de las reacciones químicas entre los radicales de  $N_2O$  o de  $H_2$  y la molécula de  $SiF_4$  aumente con dicha temperatura.

El aumento en la tasa de depósito que se observa inicialmente al aumentar la presión (ver figura 3.1.4 (a)) se puede entender como un resultado del aumento en la densidad de electrones y por consecuencia de especies reactivas que intervienen en las reacciones superficiales. Después, la disminución en la tasa de depósito, observada para altas presiones (500 mTorr en este caso) se puede asociar con el hecho de que en tales condiciones la longitud de difusión de estos se reduce considerablemente dando como resultado una disminución en la cantidad de reacciones superficiales. Paralelamente, viniendo desde altas presiones la disminución en la tasa de depósito al reducirse la presión puede ser debida a que al aumentar la longitud de camino libre medio de los electrones el plasma se extiende fuera de los electrodos hacia las paredes depositándose parte del material en regiones ajenas al sustrato, respecto al comportamiento del índice de refracción en función de la presión mostrado en la figura 3.1.4 (b), la disminución inicial en el

índice se puede entender como una consecuencia del aumento en la tasa de depósito sin embargo el origen de la disminución posterior no es muy claro. El aumento inicial en la tasa de depósito de las películas al aumentar la potencia rf (figura 3.1.3), y el efecto posterior de saturación es un comportamiento típico en el depósito de películas por plasma cuando están limitadas por la cantidad de gases fuente. Al aumentar la potencia del plasma aumenta la densidad de electrones y su energía promedio, produciendo una mayor cantidad de moléculas disociadas. Como consecuencia de esto aumenta la tasa de depósito. Después hay una potencia a la cual se disocian todas las moléculas presentes en el gas de manera que los aumentos posteriores ya no producen efectos considerables, originándose la saturación observada en la tasa de depósito.

El comportamiento de la tasa de depósito, índice de refracción y tasa de ataque de las películas depositadas a partir de  $\text{SiF}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2$ , en función de la razón de flujo de  $\text{N}_2\text{O}$  muestra algunos aspectos interesantes. El índice de refracción permanece prácticamente constante para razones de flujo de  $\text{N}_2\text{O}$  arriba de 30 sccm (figura 3.2.3 (b)). La posible causa de esto es que cuando se introducen razones de flujo de  $\text{N}_2\text{O}$  considerables, dentro de la cámara se crea oxígeno en cantidades tales que la composición de la película es determinada por la cantidad de  $\text{SiF}_4$  que se introduce a la cámara, y va que esta cantidad es constante la composición permanece inalterada. Contrariamente, a bajas razones de flujo de  $\text{N}_2\text{O}$ , la cantidad de oxígeno en la cámara se vuelve insuficiente para reaccionar con todos los radicales  $[\text{SiF}]$  presentes, se favorece así la incorporación de fluor y como consecuencia se reduce el índice de refracción. Bajo estas condiciones entonces la composición de la película comienza a estar limitada por la razón de flujo de  $\text{N}_2\text{O}$ . En estos mismos términos el incremento en la tasa de ataque al reducir la razón de flujo de  $\text{N}_2\text{O}$  se entiende también como una consecuencia de que las películas tienen una concentración de fluor incorporado de magnitud tal que empieza a influir en forma negativa en la densificación. Sin embargo, la disminución en la densidad no es

muy grande ya que los resultados de ataque químico (figura 3.2.4 (b)) y de la caracterización eléctrica (figura 3.3.9) indican que en este caso aun los óxidos con bajo índice de refracción son de buena calidad.

### c) Calidad de los óxidos.

La calidad de las películas depositadas se determina comparando nuestros resultados de índices de refracción, tasas de ataque químico, espectros de infrarrojo y medidas eléctricas con los reportados en la literatura en relación a este trabajo. Como se ha mencionado en la teoría, se espera que los resultados de la evaluación de las propiedades intrínsecas del óxido sean congruentes con las medidas eléctricas. Sin embargo, también se ha mencionado que las propiedades eléctricas son las que a fin de cuentas determinan su calidad como aislante eléctrico.

Antes de hacer el análisis de la calidad eléctrica de las películas es importante hacer algunas observaciones sobre los resultados que se resumen en la tabla 3.3.1 de la página 173. En primer lugar, en los valores de campo eléctrico de ruptura y carga fija obtenidos para las muestras C-G (figuras 3.3.3 - 3.3.7) que fueron preparadas bajo las mismas condiciones, se observan diferencias importantes. Los diferencias son hasta un 25 % en los campos eléctricos de ruptura y hasta dos ordenes de magnitud en la carga fija. Similarsente, se observan diferencias en la histéresis de las curvas C-V, y en los voltajes a los cuales ocurre inyección prestatura de las curvas I-V correspondientes. Estos resultados indican el grado de reproducibilidad en las características eléctricas. Como consecuencia de estos resultados, el cambio en estas mismas características observado entre las muestras A (sin recocer) y B (recocida), que indica una reducción en la carga fija y en la cantidad de estados de interfaz debido al tratamiento térmico, (tal como se espera según lo establecido en la teoría de estructuras MOS), no se puede considerar significativo.

Analizando en forma integrada todos los resultados dados en la tabla 3.3.1 para las muestras C-G, se puede inferir que el

problema de reproducibilidad se debe mas bien a problemas en la interfaz Si-SiO<sub>2</sub> que a cambios reales en las propiedades volumétricas del óxido en sí. Los argumentos a favor de esta afirmación son varios. En primer lugar, la irreproducibilidad es más grave en las características C-V (carga fija y carga atrapada en la interfaz), que en las características I-V (campo eléctrico de ruptura y voltaje de inyección prematura). Además, los índices de refracción, y tasas de ataque de estas películas son muy similares entre sí. En relación con esto, se debe señalar que todas estas películas presentaron la misma tasa de depósito de manera que los distintos espesores se deben a diferencias en el tiempo de depósito. En segundo lugar, es muy probable la existencia de contaminación (polvo, impurezas metálicas, hidrocarburos, etc) sobre la superficie de los sustratos ya que aun extremando las condiciones de limpieza en nuestro laboratorio no se tienen las óptimas (Por ejemplo, el laboratorio de preparación no es estrictamente un cuarto limpio, el equipo utilizado en los procesos de preparación de las estructuras no se encuentra en un mismo laboratorio, etc.) que se requieren para la preparación de dispositivos de alta calidad electrónica.

En la tabla 4.2 se enlistan los rangos de valores de índice de refracción, tasas de ataque químico, campo de ruptura y carga fija de los óxidos que aparecen en la tabla 3.3.1, junto con los valores típicos de estos parámetros reportados en la literatura para óxidos térmicos y óxidos hechos por plasma en otros laboratorios, considerados de buena calidad. A partir de la comparación de los resultados mostrados en esta tabla se puede determinar la calidad de nuestras películas. Sin embargo, para ampliar el criterio de la comparación es conveniente hacer antes algunas observaciones. Por ejemplo, un hecho que se ve evidente en la tabla 4.2 es que en los trabajos reportados en la literatura sobre óxidos depositados por plasma (PECVD o RPECVD) generalmente se pone énfasis va sea en las propiedades volumétricas (medidas I-V) o en las propiedades de interfaz (medidas C-V). Esto es, los reportes cubren uno u otro aspecto pero no ambos, lo cual dificulta el hacer una fiel comparación.

Tabla 4.2 Propiedades de películas de óxido de silicio preparadas por oxidación térmica, por plasma y en este trabajo.

Tipo de óxido	Índice de refracción	Tasa de ataque químico (Å/año)	Campo eléctrico de ruptura (MV/cm)	espesor (Å)	Campo de ionización promedio (MV/cm)	Carga crítica ( $C/cm^2$ )	Campo de la lámpara	Referencias
Térmico	1.46-1.488	2-2.3	9-10	> 1000	-	$10^{10}$	curva C-V sin histéresis	2, 68
PECVD, 250°C (SiH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O/He) alta calidad	1.46-1.52	9-16	7-9	600-1500	el mejor 3.3	V=1 Volt	2 Volt (SR) (S) con histéresis	23
PECVD, 300°C (SiH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /He) bajo densidad de estados de interfaz	-	-	9-10 sin curvas I-V	450	-	$1.7-2.6 \times 10^{11}$	curva C-V sin histéresis	27
PECVD, 400°C (SiH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /He) calidad para dispositivo	-	2 ó 3 veces mejor que el térmico	9 sin curvas I-V	-	-	$1.10^{12}$ (SR) $2.10^{11}$ (CP)	sin histéresis	26
PECVD, (TMSH) 200-330°C	1.43-1.51	-	6, 6 sin curvas I-V	500	-	$10^{11}$	sin histéresis	19
este trabajo (SiH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> ) 250°C	1.445-1.457	6-14	6.1-8.3	800-1300	el mejor 7.5	$2.8 \times 10^{10}$ $9.10^{10}$	con y sin histéresis	

(SR) Sin recomer, (S) Resecida, (SP) Sin polarización, (CP) Con polarización

Finalmente, es importante mencionar también que en todos los casos en los cuales se han reportado medidas C-V, las estructuras MOS han recibido un tratamiento térmico a 400°C durante 30 min. en una atmósfera de N<sub>2</sub>, es decir, idéntico al que se hizo en la mayoría de nuestras películas. En los reportes en los que se ha puesto énfasis en las medidas C-V, además del tratamiento térmico se han hecho diversos tratamientos de la superficie de los sustratos de silicio sobre los cuales se depositan los óxidos.

Considerando los aspectos antes mencionados, nuestros resultados revelan que los óxidos preparados en las condiciones descritas en la tabla 3.3.1 tienen en general una buena integridad eléctrica y propiedades interfaciales respetables. Por ejemplo en lo que concierne a las propiedades volumétricas de las películas, los voltajes de ruptura de nuestros óxidos (6.1-8.3 MV/cm) son comparables a los obtenidos para dióxido de silicio depositado por PECVD a 350°C y reportado como de alta calidad (7-9 MV/cm)<sup>(22)</sup>. En lo referente al voltaje al cual ocurre inyección prematura, en este mismo reporte en el mejor de los casos dicho efecto ocurre a aproximadamente 5.2 MV/cm mientras que en nuestro mejor caso (para la muestra A sin recocer) ocurre a 7.5 MV/cm. Aun cuando en la tabla 4.2 aparecen óxidos RPECVD con voltajes de ruptura de hasta 10 eV, en tal caso no se presentan curvas I-V que den información sobre si hay o no inyección prematura. Debe señalarse que para determinar la integridad eléctrica de un aislante son importantes ambos aspectos ya que es posible tener altos campos de ruptura aun cuando ocurra inyección prematura a voltajes muy pequeños.

Respecto a las propiedades de interfaz, se obtuvieron curvas C-V prácticamente sin histéresis y con carga fija comparable a la reportada para estructuras MOS de alta calidad. Por ejemplo se lograron obtener cantidades de carga fija tan pequeñas como  $2.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  aun cuando no se hicieron tratamientos superficiales de manera especial. En algunos casos la cantidad de carga fija y la histéresis en las curvas C-V fue considerablemente mayor. Esto desde luego, pone en duda la calidad del óxido, sin embargo como se ha mencionado, dicho problema se puede deber a las condiciones

iniciales de la superficie del sustrato y/o a alguno de los múltiples pasos requeridos para fabricar los dispositivos MOS, asociándose de esta manera a problemas en la interfaz mas que a problemas en el volumen del óxido.

En resumen, dado que los campos de ruptura son bastante aceptables y que en la mayoría de las curvas I-V no se observa o es muy reducido el borde de atrapamiento de carga relacionado con trampas en el volumen del óxido se puede afirmar que los óxidos tienen en general una buena integridad eléctrica en lo que se refiere a propiedades volumétricas. Además estos resultados son congruentes con la ausencia (esperada) de enlaces que contienen hidrógeno en los espectros de transmisión IR de las películas.

En lo referente a las propiedades de interfaz dado que algunos resultados son bastante buenos, es probable que teniendo un mejor control sobre las condiciones de limpieza y preparación y/o haciendo tratamientos de la superficie de los sustratos se logre uniformizar los buenos resultados.

A continuación se discuten más algunos aspectos de los resultados. En algunas de las curvas C-V se observó un corrimiento de la capacitancia de banda plana hacia voltajes positivos. Aunque de este corrimiento (pocas veces observado) se dedujo la existencia de carga fija negativa, en realidad su origen no es claro ya que también puede ser causado por la presencia de estados de interfaz llamados lentos, que atrapan carga negativa durante un tiempo mayor que el tiempo de barrido de la curva C-V, produciendo un efecto similar al de la carga fija negativa. Respecto a los picos agudos observados en algunas de las curvas I-V, se puede considerar que estos están relacionados con pequeñas rupturas locales no destructivas del tipo descrito al finalizar la sección 1.3.c), ya que se observaron más frecuentemente en las estructuras MOS con una compuerta de aluminio delgada.

Un aspecto que es importante mencionar, es el hecho de que aún los óxidos con bajo índice de refracción (ver figura 3.3.9) resultaron con buenas características eléctricas. Estos

resultados parecen contradictorios ya que en los depósitos hechos con mezclas convencionales comunmente se espera que los óxidos con bajo índice sean poco densos y consecuentemente de baja calidad eléctrica. Sin embargo, en nuestro caso las tasas de ataque de los óxidos con bajo índice de refracción son todavía relativamente bajas, lo cual es indicativo de que tienen una densidad aceptable y que el bajo índice tiene otro origen, muy probablemente debido a la incorporación de fluor a niveles que no deterioran las propiedades eléctricas. Esto explica la aparente contradicción en los resultados.

#### d) Emisión óptica del plasma.

De los estudios de emisión óptica del plasma que se hicieron, solo se presentaron algunos resultados preliminares debido a que no fue posible distinguir tendencias claras con los cambios en los parámetros de depósito y mucho menos se pudo encontrar correlación con las propiedades de las películas. La dificultad radicó fundamentalmente en el hecho de que no se observaron diferencias apreciables entre el espectro de emisión de la descarga de  $N_2O$  y el de la descarga de la mezcla de gases  $SiF_4/N_2O/H_2$ . Sin embargo, algunos de los resultados sugieren efectos importantes. Por ejemplo, el hecho de que el espectro de emisión de la mezcla de  $SiF_4/N_2O/H_2$  sea similar al de solamente  $N_2O$ , aún incluyendo cantidades considerables de  $SiF_4$ , sugiere que la energía de disociación de la molécula de  $N_2O$  es significativamente más pequeña que la de  $SiF_4$ . Así, dado que la disociación en el plasma ocurre mediante colisiones entre los electrones y las moléculas del gas, la presencia del  $N_2O$  actúa reduciendo el número de electrones con suficiente energía para romper la molécula de  $SiF_4$ . Dicho de otra manera los electrones ganan energía poco a poco por varios mecanismos en el plasma, cuando llegan a tener suficiente energía para disociar moléculas de  $N_2O$  pierden su energía y regresan al estado inicial, de modo que quedan pocos electrones con energía mayor que el nivel de energía requerida para la disociación de  $N_2O$  y consecuentemente se hace menos probable el rompimiento de la molécula de  $SiF_4$  por

colisión de electrones. Dentro de este modelo, el hecho de que hubo depósito aún cuando se usaron grandes cantidades de  $N_2O$  en el plasma, se explica suponiendo que los radicales que se forman al romper la molécula de  $N_2O$  o de  $H_2$ , tienen la suficiente reactividad química para reaccionar con el  $SiF_4$ , y producir el depósito. Como se ha visto en la discusión de este trabajo, este modelo ayuda a interpretar varios de los resultados que relacionan la tasa de depósito y el índice de refracción con los parámetros de depósito.

El modelo aquí descrito para explicar los resultados de la emisión óptica del plasma, en el cual se supone que es poco probable que se produzca la disociación de la molécula de  $SiF_4$  por impacto de electrones no se contrapone con el modelo propuesto al inicio de este capítulo. Es posible que el hidrógeno u oxígeno atómico que se forma en el plasma disocie químicamente a la molécula de  $SiF_4$ , dando lugar a la formación de radicales  $[SiF]$  que según el modelo propuesto dan lugar al depósito de la película. También, es factible que el depósito se lleve a cabo mediante la adsorción (en la superficie del sustrato o de la película en crecimiento) de la molécula de  $SiF_4$ , sin ser disociada y la reacción posterior de esta molécula con radicales de oxígeno que sustituyen al flúor mediante una reacción del tipo descrito por la ecuación 4.1.

Consideramos que es importante continuar con estos estudios en combinación con otras técnicas de análisis del plasma, para obtener correlaciones más claras entre los parámetros de depósito y las características de las películas que permitan un mayor control y entendimiento de los métodos de depósito por plasma.

### Conclusiones.

1) Usando la nueva mezcla de gases  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  es posible obtener dióxido de silicio con una buena integridad eléctrica y propiedades de interfaz con silicio cristalino bastante aceptables, a una temperatura ( $250^\circ\text{C}$ ) suficientemente baja para extender sus aplicaciones a algunas de las mencionadas en la introducción de este trabajo.

2) Aún cuando es posible preparar el material usando solamente  $\text{SiF}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , la inclusión de hidrógeno es determinante para la calidad y reproducibilidad de las películas. Adicionalmente, la tasa de depósito y la incorporación de flúor influyen de manera importante en las propiedades eléctricas de las películas.

3) En general, los óxidos depositados con esta nueva mezcla de gases resultan con índices de refracción menores que los encontrados en los óxidos preparados a partir de mezclas convencionales. Dado que las tasas de ataque y las propiedades eléctricas indican que los óxidos aquí reportados no son porosos, es muy probable que el bajo índice de refracción se deba a pequeñas cantidades de flúor incorporado en las películas.

4) Consideramos que una de las mayores ventajas de la sustitución del  $\text{SiH}_4$  por el  $\text{SiF}_4$  es que la presencia del flúor durante la reacción inhibe la incorporación de hidrógeno en el  $\text{SiO}_2$ ; haciendo que la temperatura de depósito sea menos determinante para dicha incorporación. De esta manera es posible reducir la temperatura de depósito sin afectar drásticamente la calidad eléctrica de las películas.

### Proyecciones a futuro.

Como continuación de este trabajo se tiene planeado desarrollar en un futuro cercano los siguientes proyectos de investigación:

- 1.- Investigar la posibilidad de depositar este dióxido de silicio sobre silicio amorfo hidrogenado y/o sobre superficies metálicas, y dependiendo de esto preparar estructuras MOS y transistores de película delgada (TFTs) basados en a-Si:H.
- 2.- Investigar la posibilidad de depositar este  $\text{SiO}_2$  sobre otros semiconductores importantes como, GaAs o InP. Dado que la ausencia de un buen aislante eléctrico y/o capa de enmascaramiento para procesos de fabricación es una de las limitantes más fuertes para su uso más extensivo en la industria micro y macro-electrónica.
- 3.- Estudios y modelaje de estos plasmas complementando la técnica de emisión óptica del plasma con otras técnicas de análisis tales como espectroscopía de masas y el método de punta de prueba.

## APENDICE A

Aquí se plantea y se resuelve la ecuación de Poisson en la región de carga espacial del semiconductor bajo la aproximación de doblamiento de bandas para obtener la relación entre el campo eléctrico  $E_x$  y el potencial superficial  $\psi_s$ , bajo las siguientes suposiciones:

- 1.- El problema es unidimensional
- 2.- Concentración uniforme de impurezas..
- 3.- Semiconductor no degenerado.
- 4.- Los electrones y huecos se mueven en un campo promedio producido a su vez por una densidad de carga móvil promedio.

Bajo estas condiciones, la densidad volumétrica de carga (coul/cm<sup>3</sup>) dentro de la región de carga espacial se puede expresar como:

$$\rho(x) = q(p(x) - n(x) + N_D - N_A) \quad (A.1)$$

donde  $N_D$  y  $N_A$  son las densidades constantes de estados donadores y aceptores ionizados (inmóviles) respectivamente,  $p(x)$  y  $n(x)$  son las densidades de huecos y electrones (móviles), respectivamente y están dadas por:

$$p(x) = p_0 \exp(-\beta\psi(x)) \quad (A.2)$$

$$n(x) = n_0 \exp(\beta\psi(x)) \quad (A.3)$$

siendo  $\beta = q/kT$ , donde  $q$  es la carga electrónica,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura en grados Kelvin,  $n_0$  y  $p_0$  son las densidades en equilibrio de electrones y huecos, respectivamente, en el volumen del semiconductor. El potencial que mide el doblamiento de las bandas en función de la distancia a la superficie del semiconductor es:

$$\psi(x) = \phi(x) - \phi_s \quad (A.4)$$

donde  $\phi(x)$  se define como la diferencia:

$$\phi(x) = E_F - E_i(x) \quad (A.5)$$

siendo  $E_F$  el nivel de Fermi en el volumen del semiconductor, y  $E_i(x)$  el nivel intrínseco de Fermi del semiconductor. Este se encuentra a la mitad de la brecha prohibida y es paralelo a ambas bandas en cualquier lugar dentro del semiconductor. El valor

máximo del potencial  $\phi(x)$  es  $\phi_0$  y se da en el volumen del semiconductor, esto es,  $\phi(x \rightarrow \infty) = \phi_0$ . Luego, de la ecuación (A.4) se obtiene que muy adentro del volumen del semiconductor,  $\psi(x \rightarrow \infty) = 0$ , es decir, no hay doblamiento de las bandas. Las ecuaciones (A.2) y (A.3) conducen a que las concentraciones de electrones y huecos en el volumen del semiconductor toman respectivamente los valores  $n(x \rightarrow \infty) = n_0$  y  $p(x \rightarrow \infty) = p_0$ . Así, ya que en el volumen del semiconductor se debe satisfacer la condición de neutralidad de carga,  $\rho(x \rightarrow \infty) = 0$ , de esta se deduce que

$$N_D - N_A = n_0 - p_0 \quad (A.6)$$

En base a esto y sustituyendo las ecuaciones (A.2) y (A.3) en (A.1), la densidad de carga  $\rho(x)$  se puede escribir como:

$$\rho(x) = q[p_0(e^{-\beta\psi(x)} - 1) - n_0(e^{\beta\psi(x)} - 1)] \quad (A.7)$$

Así, la ecuación de Poisson para el potencial  $\psi(x)$  se puede expresar como:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\rho(x)/\epsilon_s = -(q/\epsilon_s)[p_0(e^{-\beta\psi(x)} - 1) - n_0(e^{\beta\psi(x)} - 1)] \quad (A.8)$$

donde  $\epsilon_s$  es la permitividad del semiconductor.

Para encontrar la relación entre el campo eléctrico  $E = -d\psi/dx$  y el potencial  $\psi$  se integra la ecuación (A.8) desde el bulbo del semiconductor (en donde  $\psi=0$ ) hasta la superficie (en donde  $\psi=\psi_0$ ), usando un factor integrante dado por:

$$-\frac{d}{dx} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 = 2(d\psi/dx) [d^2\psi/dx^2] \quad (A.9)$$

La integral por hacer es:

$$\int_0^E d \left[ \frac{d\psi}{dx} \right]^2 = - \frac{2q}{\epsilon_s} \int_0^{\psi_0} [p_0(e^{-\beta\psi} - 1) - n_0(e^{\beta\psi} - 1)] d\psi \quad (A.10)$$

integrando se obtiene:

$$E_0 = \pm \left[ \frac{2q}{\epsilon_s \beta} \right]^{1/2} F_1(\beta\psi_0, n_0, p_0) \quad (A.11)$$

donde

$$F_1(\beta\psi_0, n_0, p_0) = \left[ p_0(e^{-\beta\psi_0} + \beta\psi_0 - 1) + n_0(e^{\beta\psi_0} - \beta\psi_0 - 1) \right]^{1/2} \quad (A.12)$$

Para un semiconductor tipo-p es conveniente factorizar  $p_0$  y redefinir una función:

$$F(\beta\psi_0, n_0/p_0) = \left[ e^{-\beta\psi_0} + \beta\psi_0 - 1 + (n_0/p_0)(e^{\beta\psi_0} - \beta\psi_0 - 1) \right]^{1/2} \quad (A.13)$$

En términos de esta función el campo eléctrico  $E_0$  se expresa de la siguiente manera.

$$E_0 = \pm \left( \frac{2q}{\epsilon_0 \beta} \right)^{1/2} p_0^{1/2} F(\beta\psi_0, n_0, p_0) \quad (A.14)$$

o en términos de la longitud de Debye extrínseca para huecos definida como:

$$L_D = (\epsilon_0 / q \beta p_0)^{1/2} \quad (A.15)$$

el campo eléctrico se puede expresar finalmente como:

$$E_0 = \pm \frac{2}{q} \frac{1}{L_D} \frac{kT}{L_D} F(\beta\psi_0, n_0, p_0) \quad (A.16)$$

## APENDICE B

Aquí se obtiene la relación entre la anchura de la región de vaciamiento, denotada por  $W$  y el potencial  $\psi_n$  que representa el doblamiento total de las bandas del semiconductor.

Si se considera un semiconductor tipo-p con una distribución uniforme de impurezas, la densidad de carga espacial en la región de vaciamiento es simplemente  $\rho(x) = q(N_A - N_D)$  ya que en dicha región  $n(x)$  y  $p(x)$  se anulan. Luego, integrando una vez respecto a  $x$  la ecuación de Poisson (A.8), desde el bulbo del semiconductor (en la posición  $x=W$ ), donde el campo eléctrico se anula ( $E = -d\psi/dx = 0$ ), hasta una posición  $x$  cercana a la superficie del semiconductor, se tiene:

$$E(x) = \int_0^{E(x)} dE(x) = \frac{q}{\epsilon} (N_A - N_D) \int_W^x dx = \frac{q}{\epsilon} (N_A - N_D) (x - W) \quad (B.1)$$

Integrando nuevamente esta ecuación dentro de los mismos límites se llega a la expresión

$$\psi(x) = \int_0^{\psi(x)} E(x') dx' = \frac{1}{2} \frac{q}{\epsilon} (N_A - N_D) (W - x)^2 \quad (B.2)$$

Evaluando en la superficie del semiconductor,  $x=0$ , la relación entre la región de carga espacial y el potencial superficial es:

$$\psi_n = (q/2\epsilon) (N_A - N_D) W^2 \quad (B.3)$$

Así, para una concentración dada de estados de impurezas donadoras y aceptoras, la anchura de la región de carga espacial depende de la raíz cuadrada del potencial superficial. Ahora bien, dado que para un semiconductor tipo-p la concentración  $N_A$  de impurezas aceptoras es mucho mayor que la concentración  $N_D$  de impurezas donadoras, la ecuación (B.3) se puede escribir finalmente como:

$$\psi_n = (q/2\epsilon) N_A W^2 \quad (B.4)$$

## APENDICE C

En este apéndice se calcula la capacitancia de banda plana de un capacitor MOS ideal con semiconductor tipo-p. Debe señalarse que todas las constantes involucradas en las ecuaciones aquí utilizadas ya han sido definidas en el texto principal de este trabajo.

Se vió en la sección 1.3 a), que la capacitancia (C) total de la estructura es la combinación en serie de la capacitancia ( $C_{ox}$ ) de la capa de óxido con la capacitancia ( $C_s(\psi_s)$ ) de la región de carga espacial del semiconductor, es decir:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + C_s(\psi_s) \quad (C.1)$$

En donde la capacitancia del óxido es:

$$C_{ox} = \epsilon_{ox}/d \quad (C.2)$$

y la capacitancia del semiconductor esta dada por:

$$C_s(\psi_s) = \partial Q_s / \partial \psi_s \quad (C.3)$$

Así, para calcular la capacitancia de banda plana (correspondiente a  $V=0$ ) de la estructura MOS ideal, es necesario calcular explícitamente la capacitancia del semiconductor y evaluar en  $\psi_s = 0$ .

El cálculo de esta capacitancia requiere del cálculo de la derivada de la densidad de carga superficial  $Q_s$  en función del potencial  $\psi_s$ . La carga  $Q_s$  en terminos del potencial se expresa (ver ecuación 1.3.2) como:

$$Q_s = \pm \frac{(2)^{1/2}}{q} \frac{KT}{L_D} \epsilon_s F(\beta\psi_s, n_B/p_B) \quad (C.4)$$

en donde la función F está dada por:

$$F(\beta\psi_s, n_B/p_B) = \left[ e^{-\beta\psi_s} + \beta\psi_s - 1 + (n_B/p_B) (e^{\beta\psi_s} - \beta\psi_s - 1) \right]^{1/2} \quad (C.5)$$

Derivando la expresión (C.5) respecto a  $\psi_s$  se obtiene:

$$\partial F(\beta\psi_s, n_B/p_B) / \partial \psi_s = \frac{\beta \left[ (1 - e^{-\beta\psi_s}) + (n_B/p_B) (e^{\beta\psi_s} - 1) \right]}{2 F(\beta\psi_s, n_B/p_B)} \quad (C.6)$$

Así, la capacitancia del semiconductor se expresa explícitamente como:

$$C_s(\psi_s) = \frac{(2)^{-1/2} \epsilon_s}{L_D} \frac{[(1 - e^{-\beta\psi_s}) + (n_s/P_s)(e^{\beta\psi_s} - 1)]}{\beta(n_s/P_s)} \quad (C.7)$$

en donde se ha usado el hecho de que  $\beta = qkT$ .

En condición de banda plana,  $\psi_s = 0$ , y si se sustituye esto directamente en la ecuación (C.7) resulta una división de cero entre cero. Sin embargo, haciendo una expansión en series de los términos exponenciales se puede demostrar que:

$$C_s(\psi_s = 0) = \epsilon_s / L_D \quad (C.8)$$

de manera que sustituyendo esta expresión en la ecuación (C.1) se llega a que

$$\frac{1}{C_{FS}} = d/\epsilon_{ox} + L_D/\epsilon_s \quad (C.9)$$

o tomando el recíproco de esta expresión y reagrupando términos, la capacitancia de banda plana se puede expresar finalmente

$$C_{FS}(\psi_s = 0) = \frac{\epsilon_{ox}}{d + (\epsilon_{ox}/\epsilon_s) L_D} \quad (C.10)$$

APENDICE D

```

1000 REM *****
1100 REM +          PROGRAMA PARA MEDIR CAPACITANCIA          "CVBOON.BAS"
1200 REM *****
1300 DIM I(150),J(25)
1400 REM *****
1500 REM +          SUBPROGRAMA DE MENU PARA ESCOGER CONDICIONES DEL EXPERIMENTO
1600 REM *****
1700 KEY OFF
1800 EXPE=0:GRAF=0
1900 CLS:COLOR 0.7:LOCATE 1,31:PRINT " MENU PRINCIPAL " :COLOR 7.0
2000 LOCATE 4,1:PRINT "1.- CONTROL MANUAL"
2100 LOCATE 6,1:PRINT "2.- RAMPA DE VOLTAJE":LOCATE 6,40:PRINT EXPE:
2200 LOCATE 8,1:PRINT"3.- SALIR"
2300 COLOR 0.7:LOCATE 12,31:PRINT " TIPO DE GRAFICA " :COLOR 7.0
2400 LOCATE 14,1:PRINT "1.- GRAFICA X VS Y"
2500 LOCATE 16,1:PRINT"2.- GRAFICA X VS Y^-2":LOCATE 16,40:PRINT GRAF:
2600 LOCATE 18,1:PRINT"3.- GRAFICA log(X) VS LOG(Y)"
2700 LOCATE 22,1 :PRINT"1 RETURN + B + RETURN para seleccionar experimento. ESC
para ir al menu del experimento. SPACE BAR para especificar"
2800 LOCATE 6,40:COLOR 0.7:OLNE=300:PRINT EXPE:GOSUB 3300:LOCATE 6,39:INPUT EXPE
2900 LOCATE 6,39:COLOR 7.0:PRINT " " :EXPE
3000 LOCATE 16,40:COLOR 0.7:OLNE=310:PRINT GRAF:GOSUB 3300:LOCATE 16,39:INPUT GR
AF
3100 LOCATE 16,39:COLOR 7.0:PRINT " " :GRAF
3200 GOTO 2800
3300 C$=INKEY#:IF C$="" THEN 3300
3400 A$=""
3500 FOR Z=1 TO LEN(C$)
3600 B=ASC (MID$(C$,Z,1)):A$=A$+STR$(B)
3700 NEXT Z
3800 ANS=VAL (A$)
3900 IF ANS =27 THEN 4400
4000 IF ANS=32 THEN 4200
4100 IF ANS = 13 THEN RETURN ELSE 3300
4200 IF OLNE=300 THEN RETURN 2900
4300 IF OLNE=310 THEN RETURN 3100
4400 IF EXPE>4 GOTO 2800
4500 IF EXPE=1 GOTO 2900
4600 IF EXPE=3 THEN 4800
4700 COLOR 7.0:GOTO 4900
4800 COLOR 7.0:CLS:GOTO 30800

```

```

4900 REM ++++++
5000 REM + SUBPROGRAMA PARA DEFINIR PARAMETROS DEL EXPERIMENTO +
5100 REM ++++++
5200 #EY OF F
5300 VMA=1:VMN=-1:VPA=.1:VRAMP=.05:TRAMP=1:LMX=600:LMNC=500:LMNV=2:LMNV=-2:R=10
00
5400 SCREEN 0:0:CLS:COLOR 0:7:LOCATE 1,32:PRINT " PARAMETROS " :COLOR 7:0
5500 LOCATE 4,1:PRINT "Voltage Ma imo " :LOCATE 4,30:PRINT VMA:
5600 LOCATE 5,1:PRINT "Offset de minimo " :LOCATE 5,30:PRINT VMN:
5700 LOCATE 6,1:PRINT "Paso de voltaje " :LOCATE 6,30:PRINT VPA:
5800 LOCATE 8,1:PRINT "Voltage Rampa " :LOCATE 8,30:PRINT VRAMP:
5900 LOCATE 9,1:PRINT "Tiempo Rampa " :LOCATE 9,30:PRINT TRAMP:
6000 LOCATE 10,1:PRINT "Escala cap." :LOCATE 10,30:PRINT R:
6100 LOCATE 12,34:COLOR 0:7:PRINT " NER JER " :COLOR 7:0
6200 LOCATE 14,1:PRINT "Limit Max Capacitancia " :LOCATE 14,30:PRINT LMX:
6300 LOCATE 15,1:PRINT "Limit Min Capacitancia " :LOCATE 15,30:PRINT LMNC:
6400 LOCATE 16,1:PRINT "Limit Max voltaje " :LOCATE 16,30:PRINT LMNV:
6500 LOCATE 17,1:PRINT "Limit Min voltaje " :LOCATE 17,30:PRINT LMNV:
6600 LOCATE 20,1 :PRINT " SPACE BAR para seleccionar cual parametro Return + nu
6700 VALOR = Return:ES para Continuar "
6700 LOCATE 4,30:COLOR 0:7:OLNE=300:PRINT VMA:GOSUB 8800:LOCATE 4,29:INPUT VMA
6800 LOCATE 4,29:COLOR 7:0:PRINT " :VMA:
6900 LOCATE 5,30:COLOR 0:7:OLNE=320:PRINT VMN:GOSUB 8800:LOCATE 5,29:INPUT VMN
7000 LOCATE 5,29:COLOR 7:0:PRINT " :VMN:
7100 LOCATE 6,30:COLOR 0:7:OLNE=340:PRINT VPA:GOSUB 8800:LOCATE 6,29:INPUT VPA
7200 LOCATE 6,29:COLOR 7:0:PRINT " :VPA:
7300 LOCATE 8,30:COLOR 0:7:OLNE=360:PRINT VRAMP:GOSUB 8800:LOCATE 8,29:INPUT VRA
MP
7400 LOCATE 8,29:COLOR 7:0:PRINT " :VRAMP:
7500 LOCATE 9,30:COLOR 0:7:OLNE=380:PRINT TRAMP:GOSUB 8800:LOCATE 9,29:INPUT TRA
MP
7600 LOCATE 9,29:COLOR 7:0:PRINT " :TRAMP:
7700 LOCATE 10,30:COLOR 0:7:OLNE=390:PRINT R:GOSUB 8800:LOCATE 10,29:INPUT R
7800 LOCATE 10,29:COLOR 7:0:PRINT " :R:
7900 LOCATE 14,30:COLOR 0:7:OLNE=411:PRINT LMX:GOSUB 8800:LOCATE 14,29:INPUT LM
X
8000 LOCATE 14,29:COLOR 7:0:PRINT " :LMX:
8100 LOCATE 15,30:COLOR 0:7:OLNE=413:PRINT LMNC:GOSUB 8800:LOCATE 15,29:INPUT LM
NC
8200 LOCATE 15,29:COLOR 7:0:PRINT " :LMNC:
8300 LOCATE 16,30:COLOR 0:7:OLNE=415:PRINT LMNV:GOSUB 8800:LOCATE 16,29:INPUT LM
NV
8400 LOCATE 16,29:COLOR 7:0:PRINT " :LMNV:
8500 LOCATE 17,30:COLOR 0:7:OLNE=417:PRINT LMNV:GOSUB 8800:LOCATE 17,29:INPUT LM
NV
8600 LOCATE 17,29:COLOR 7:0:PRINT " :LMNV:
8700 GOTO 6700
8800 C=INKEY$:IF C="" THEN 8800
8900 A$=""
9000 FOR Z=1 TO LEN(C)
9100 B$=ASC(MID$(C$,Z,1)):A$=A$+STR$(B)
9200 NEXT Z
9300 ANS=VAL(A$)
9400 IF ANS =27 THEN 10800
9500 IF ANS=32 THEN 9700
9600 IF ANS = 13 THEN RETURN ELSE 8800
9700 IF OLNE=300 THEN RETURN 6800
9800 IF OLNE=320 THEN RETURN 6900
9900 IF OLNE=340 THEN RETURN 7000
0000 IF OLNE=360 THEN RETURN 7200 201

```

```

10000 IF OLNE=350 THEN RETURN 7400
10100 IF OLNE=360 THEN RETURN 7600
10200 IF OLNE=370 THEN RETURN 7800
10300 IF OLNE=411 THEN RETURN 8000
10400 IF OLNE=413 THEN RETURN 8200
10500 IF OLNE=415 THEN RETURN 8400
10600 IF OLNE=417 THEN RETURN 8600
10700 IF CHA=1 THEN 21500
10800 IF SAN =27 THEN 10900 ELSE 11000
10900 COLOR 7.0:GOTO 30900
11000 COLOR 7.0
11100 REM +*****
11200 REM +          SUBPROGRAMA PARA INTRODUCIR AL EXPERIMENTO ESCOGIDO          +
11300 REM +*****
11400 CLS:ISC=1
11500 ON GRAF GOTO 11500,11500,11500,12000
11600 XMN=LMNV:KMX=LKXV:YMN=LMNC:YMX=LMKC
11700 GOTO 12200
11800 XMN=LMNV:KMX=LKXV:YMN=LMKC -2:YMX=LKMC -2
11900 GOTO 12200
12000 XMN=LOG(LMNV):KMX=LOG(LKXV):YMN=LOG(LMNC):YMX=LOG(LMKC)
12100 GOTO 12200
12200 ON EXPE GOTO 26500,20400,30800
12300 REM +*****
12400 REM +          SUBPROGRAMA DE ANALISIS DE DATOS          +
12500 REM +*****
12600 KEY OFF
12700 RESP=0
12800 SCREEN 0.0.0
12900 CLS:COLOR 0.7:LOCATE 1.30:PRINT " MENU DE INFORMACION GENERAL":COLOR 7.0
13000 LOCATE 4.1:PRINT "1.- PENDIENTE DE LA RECTA"
13100 LOCATE 6.1:PRINT "2.- CONDUCTIVIDAD (no antes de 1)"
13200 LOCATE 8.1:PRINT "3.- ARCHIVAR DATOS"
13300 LOCATE 10.1:PRINT "4.- IMPRIMIR DATOS"
13400 LOCATE 12.1:PRINT "5.- TOMAR OTRA MEDIDA"
13500 LOCATE 14.1:PRINT "6.- ANOTAR DATOS DE MUESTRA Y FECHA"
13600 LOCATE 16.1:PRINT "7.- REGRESAR AL MENU PRINCIPAL"
13700 LOCATE 20.1:PRINT "RETURN + # * RETURN para seleccionar, ESC para ejecu
tar, SFACE BAR para rectificar)"
13800 LOCATE 8.40:COLOR 0.7:OLNE=300:PRINT RESP:GOSUB 3300:LOCATE 8.39:INPUT RES
P
13900 LOCATE 8.39:COLOR 7.0:PRINT " " :RESP
14000 C=INKEYS:IF C="" THEN 14000
14100 AS=""
14200 FOR Z=1 TO LEN(C)
14300 B=ASC(MID$(C,Z,1)):A#=#+STR$(B)
14400 NEXT Z
14500 ANS=VAL(A#)
14600 IF ANS =27 THEN 15000
14700 IF ANS=32 THEN 13800
14800 IF ANS = 13 THEN RETURN ELSE 14000
14900 IF OLNE=300 THEN RETURN 13900
15000 IF RESP =9 GOTO 14000

```

```

15100 IF RESP=1 GOTO 14000
15200 ON RESP GOTO 15400,16900,17500,18600,19200,19700,19200
15300 REM ----- SE IMPRIME EL VALOR DE LA PENDIENTE -----
15400 ON BRAN GOSUB 30900,30900,33800
15500 GOTO 46300
15600 GOSUB 46600:INPUT:"ENTRE CUALES PUNTOS?"I1,I2
15700 GOSUB 46600:INPUT:"QUIERES QUITAR ALGUNOS PUNTOS"IR#
15800 IF S#="N" OR S#="N" THEN 16400
15900 GOSUB 46600:INPUT:"CUANTOS PUNTOS "IF
16000 FOR I=1 TO F
16100 GOSUB 46600:INPUT:"QUITAR EL PUNTO "I(I)
16200 NEXT I
16300 GOSUB 46600
16400 GOSUB 46100
16500 GOSUB 46600:INPUT:"OTRA VEZ?"IR#
16600 GOSUB 46600
16700 IF R#="S" OR R#="s" THEN 15600
16800 GOTO 12900
16900 REM -----SE CALCULA LA CONDUCTIVIDAD-----
17000 GOSUB 46600:INPUT:"DAME EL ESPESOR,SEPARACION Y LARGO DE CONTACTOS"ID,S,L
17100 SIGMA=(M*S)/(D*L)
17200 LPRINT "LA CONDUCTIVIDAD ES "SIGMA
17300 GOTO 12900
17400 REM ----- SE ARCHIVAN LOS DATOS-----
17500 GOSUB 46600:INPUT:"DAME EL NOMBRE DEL ARCHIVO"IO#
17600 GOSUB 46600
17700 OPEN "D",#1,"A"++O#+".DAT"
17800 FOR I=1 TO F5
17900 PRINT#1,X(I),Y(I)
18000 NEXT I
18100 CLOSE #1
18200 LPRINT "DATOS ARCHIVADOS"
18300 LPRINT "NOMBRE DEL ARCHIVO:"O#
18400 GOTO 12900
18500 REM ----- SE IMPRIMEN LOS DATOS-----
18600 LPRINT " X Y "
18700 FOR I=1 TO K5
18800 LPRINT "(I),Y(I)"
18900 NEXT I
19000 GOTO 12900
19100 ----- PARA HACER OTRA MEDIDA-----
19200 FOR J=0 TO 50
19300 X(J)=0:Y(J)=0
19400 NEXT J
19500 IF RESP=7 THEN 1400
19600 GOTO 5400
19700 REM -----PARA ANOTAR DATOS DE MUESTRA Y FECHA-----
19800 GOSUB 46600:INPUT:" DAME DATOS DE MUESTRA Y FECHA"ID#,F#
19900 GOSUB 46600
20000 LPRINT"SE ANALIZA MUESTRA "D#:" FECHA"F#
20100 GOTO 12900

```

```

20200 GOSUB 46600:INPUT:"ANALIZAR (1).OTRA MEDIDA (2)":"RA
20300 ON RA GOTO 12300,19200
20400 REM *****
20500 REM *          SUBPROGRAMA PARA CAPACITANCIA CON RAMPA DE VOLTAJE
20600 REM *****
20700 IIV=VPA/VRAMP:K5=0:K7=0
20800 CONVOL=VMN
20900 ON GRAF GOSUB 30900,30900,33800
21000 GOSUB 39200:GOSUB 40700
21100 GOSUB 46600:PRINT "FLECHAS PARA SUBIR O BAJAR RAMPA. END PARA SUSENDER":
21200 C$=INKEY$:IF C$="" THEN 21200
21300 A$=""
21400 FOR Z=1 TO LEN(C$)
21500 B$=ASC(MID$(C$,Z,1)):A$=A$+STR$(B)
21600 NEXT Z
21700 NAS=VAL(A$)
21800 IF NAS=79 THEN 26100
21900 IF NAS=77 THEN 22100
22000 IF NAS=75 THEN 22200
22100 VSTEP=1:CONVOL=VMN:GOTO 22300
22200 VSTEP=-1:CONVOL=VMN
22300 DELTA=VSTEP*VRAMP
22400 T1=TRAMP
22500 TIME$="00:00:00"
22600 C$=INKEY$:IF C$="" THEN 23300
22700 A$=""
22800 FOR Z=1 TO LEN(C$)
22900 B$=ASC(MID$(C$,Z,1)):A$=A$+STR$(B)
23000 NEXT Z
23100 NAS=VAL(A$)
23200 IF NAS=79 THEN 26100
23300 SEG=TIMER
23400 IF SEG-T1 THEN 22600
23500 T1=T1+TRAMP:LOCATE 1,70:PRINT TIME$
23600 I7=I7+1
23700 CONVOL=CONVOL+DELTA
23800 CODE$="V"+STR$(CONVOL)+"X"
23900 LONG=LEN(CODE$)
24000 CALL IOOUTPUTS(DVS.CODE$,LONG)
24100 SODE$="E100"
24200 LONG=LEN(SODE$)
24300 CALL IOOUTPUTS(DVS.SODE$,LONG)
24400 CALL IOENTER(DVS.VV)
24500 VO=VV
24600 IF VO=VMN THEN 26400
24700 IF VO=VMN THEN 26300
24800 IF K7/DIV INT(K7/DIV) THEN 22600
24900 K5=K5+1
25000 REM FOR H=1 TO 5
25100 CALL IOENTER(VOL,XX)
25200 CAP=CL*F

```

```

25300 ON GRAF GOTO 25400,25600,25600
25400 @ 5:V0:Y(F5)=CAF
25500 GOTO 25900
25600 @ 5:V0:Y(F5)=CAP-2
25700 GOTO 25900
25800 @ 5:V0:Y(F5)=LOG(V0:Y(F5))*LOG(CAP)
25900 PSET:(K5),Y(F5)
26000 GOTO 22600
26100 GOSUB 41500:GOSUB 46600:INPUT:"CONTINUAR (1), ANALIZAR (2)":DECI
26200 ON DECI GOTO 21100,21300
26300 VSTEP=1:CONVOL=VMN:GOTO 22300
26400 VSTEP=-1:CONVOL=VMX:GOTO 22300
26500 REM *****
26500 REM * SUBPROGRAMA PARA MEDIR CAPACITANCIA CON CONTROL MANUAL *
26500 REM *****
26600 CONVOL=0:CH5=0:CH4=1
26900 ON GRAF GOSUB 30900,30900,30900,30900
27000 GOSUB 39200:GOSUB 40700
27100 GOSUB 46600:PRINT "FLECHAS PARA CONTROL,SPACE PARA SALIR, ESC PARA CAMBIAR
GRAFICA":
27200 @:IN:Y5:IF C5="" THEN 27200
27300 @5=""
27400 FOR C=1 TO LEN(C5)
27500 B=ASC(MID(C5,C,1)):A5=A5+STR$(B)
27600 NEXT C
27700 SAN=VAL(A5)
27800 IF SAN=27 THEN 30700
27900 IF SAN=32 THEN 30500
28000 IF SAN=77 THEN 28200
28100 IF SAN=75 THEN 28200 ELSE 27200
28200 VSTEP=1:GOTO 28400
28300 VSTEP=-1
28400 CONVOL=CONVOL+VPA+VSTEP
28500 IF CONVOL=VMX THEN CH5=1
28600 IF CONVOL=VMN THEN CH5=1
28700 IF CH5=0 THEN 29000
28800 GOSUB 46700:PRINT "VOLTAJE FUERA DE RANGO":GOSUB 46600:INPUT:"CUALQUIER T
ECLA NUMERICA PARA CONTINUAR":ANS7
28900 GOSUB 46700:CH5=0:GOTO 27100
29000 GOSUB 45600:GOSUB 43800:GOSUB 44400
29100 F5=F5+1
29200 ON GRAF GOTO 29300,29500,29700
29300 X(K5)=V0:Y(F5)=CAF
29400 GOTO 29800
29500 X(K5)=V0:Y(F5)=CAP-2
29600 GOTO 29800
29700 X(K5)=LOG(V0:Y(K5))*LOG(CAP)
29800 GOSUB 46600:PRINT USING "+#.##":V0:PRINT " ":PRINT USING "+#.##":CAF
29900 PSET (X(F5),Y(K5))
30000 IF K5/5>INT(1/5/5) THEN 30400
30100 LINE -X(K5),Y(F5)+Y(MX-VMN)*VSTEP/20:COL=PMAP(X(K5),0)+70:RO=PMAP(Y(K5),
1)
30200 COL=INT(COL/8):RO=INT(RO/8)-1:IF VSTEP=-1 THEN RO=RO+2:LOCATE RO,COL
30300 LOCATE RO,COL:PRINT F5

```

```

30400 GOTO 27200
30500 GOSUB 41500:GOSUB 42200
30600 SCREEN 0:GOTO 12300
30700 GOSUB 41500:GOSUB 42200:GOTO 5400
30800 SCREEN 0:END
30900 REM *****
31000 REM * SUBROUTINA PARA DIBUJAR E.TES *
31100 REM *****
31200 CLS
31300 SCREEN 2
31400 VIEW (70,0)-(545,160)
31500 WINDOW (XMN,YMN)-(XMX,YMX)
31600 LINE (XMN,YMN)-(XMX,YMX)
31700 LINE (XMN,YMX)-(XMX,YMX)
31800 LINE (XMX,YMN)-(XMX,YMX)
31900 LINE (XMN,YMN)-(XMN,YMX)
32000 ESCAX=XMX-XMN
32100 ESCAY=YMX-YMN/5
32200 FOR I=0 TO ESCAX STEP ESCAX
32300 LINE (XMN+I,YMN)-(XMN+I,YMX)
32400 COL=XMN+I:RO=0:PMAX(YMN,I):COL=INT(COL/8):RO=INT(RO/7,27)
32500 LOCATE RO,COL:PRINT XMN+I
32600 NEXT I
32700 FOR I=0 TO 5
32800 H*J=ESLAY
32900 LINE (XMN,YMN+H)-(XMX,YMN+H)
33000 NEXT I
33100 COL=PMAX(XMN,0):RO=PMAX(YMN,1):COL=INT(COL/8)+1:RO=INT(RO/7,27)-1
33200 LOCATE RO,COL:PRINT YMN
33300 COL=PMAX(XMN,0):RO=PMAX(YMN,1):COL=INT(COL/8)+1:RO=INT(RO/7,27)+1
33400 LOCATE RO,COL:PRINT YMX
33500 IF SAN < 27 THEN 46000
33600 IF RESP=1 THEN 46900
33700 RETURN
33800 REM *****
33900 REM * SUBROUTINA PARA DIBUJAR E.TES EN ESCALA SEMILOG O LOG *
34000 REM *****
34100 CLS
34200 SCREEN 2
34300 VIEW (70,0)-(545,160)
34400 WINDOW (XMN,YMN)-(XMX,YMX)
34500 LINE (XMN,YMN)-(XMX,YMN)
34600 ESCAX=ABS(XMX-XMN)/10
34700 ESCAY=ABS(YMX-YMN)/10
34800 TAM=ABS(XMX)/40
34900 SAM=ABS(XMX)/80
35000 FOR I=0 TO 10
35100 LINE (XMN+ESCAIX*I,YMN)-(XMN+ESCAIX*I,YMN+TAM)
35200 LINE (XMN,YMN+J*ESCAIY)-(XMN+SAM,YMN+J*ESCAIY)
35300 NEXT J
35400 LINE (XMN,YMN)-(XMN,YMX)

```

```

3500 LOCATE 26.5:PRINT XMN:
3560 LOCATE 22.5:PRINT XMK:
3570 LOCATE 21.1:PRINT USING "###.###":YMN:
3580 LOCATE 1.1:PRINT USING "###.###":MK:
3590 IF SAN =27 THEN 4690
3600 RETURN
3610 REM *****
3620 REM ***** SUBROUTINA PARA CALCULAR LA PENDIENTE DE LA RECTA *****
3630 REM *****
3640 N=0
3650 FOR I=L1 TO L2
3660 FOR J=1 TO F
3670 IF Q(I)=I THEN 37400
3680 NEXT J
3690 SUMY=X(I)*Y(I)+SUMY
3700 SUMX=X(I)+SUMX
3710 SUMY=X(I)+SUMY
3720 SUMXSUX(I)=SUMX*SUMY
3730 N=N+1
3740 NEXT I
3750 M=(N*SUMY-SUMX*SUMY)/(N*SUMXSQ-(SUMX^2))
3760 B=(SUMXSQ*SUMY-SUMX*SUMY)/(N*SUMXSQ-(SUMX^2))
3770 FOR I=L1 TO L2
3780 FOR J=1 TO F
3790 IF Q(K)=I THEN 38200
3800 NEXT J
3810 SDYSQ=(I)-(M*(I)+B))^2+SDYSQ
3820 NEXT I
3830 SY=(SDYSQ/(N-2))^.5
3840 SM=SY*(N/(N*SUMXSQ-SUMX^2))^.5
3850 SB=SY*(SUMXSQ/(N*SUMXSQ-SUMX^2))^.5
3860 LPRINT "LA PENDIENTE ES="M;" ENTRE LOS PUNTOS"L1:"Y"L2
3870 LPRINT "LA DESVIACION SM="SM
3880 LPRINT "LA ORDENADA AL ORIGEN ES="B
3890 LPRINT "LA DESVIACION SB="SB
3900 SUMX=0:SUMY=0:SUMXSQ=0:SDYSQ=0
3910 RETURN
3920 REM *****
39300 REM ***** SUBROUTINA PARA PONER A PUNTO EL VOLMETRO KEITHLEY 194 *****
39400 REM *****
39500 VOL=109
39600 REM CALL IOCLEAR(VOL)
39700 CODE#"C12X"
39800 LONG=LEN(CODE#)
39900 CALL IOOUTPUTS(VOL,CODE#,LONG)
40000 CODE#"C11F10P2X"
40100 LONG=LEN(CODE#)
40200 CALL IOOUTPUTS(VOL,CODE#,LONG)
40300 CODE#"C11OT26X"
40400 LONG=LEN(CODE#)
40500 CALL IOOUTPUTS(VOL,CODE#,LONG)

```

```

40500 RETURN
40700 REM *
40800 REM * SUBROUTINA PARA PONER A PUNTO LA FUENTE DE VOLTAJE KEITHLEY 230 *
40900 REM *
41000 DVS=113
41100 INFO#="IR0125"
41200 LONG=LEN(INFO#)
41300 CALL IOOUTPUTS(DVS,INFO#,LONG)
41400 RETURN
41500 REM *
41600 REM * SUBROUTINA PARA PONER EN STANDBY LA FUENTE DE VOLTAJE *
41700 REM *
41800 CODE#="E03"
41900 LONG=LEN(CODE#)
42000 CALL IOOUTPUTS(DVS,CODE#,LONG)
42100 RETURN
42200 REM *
42300 REM * SUBROUTINA PARA PONER EN CERO CHECK EL VOLMETRO *
42400 REM *
42500 CODE#="H03"
42600 LONG=LEN(CODE#)
42700 CALL IOOUTPUTS(VOL,CODE#,LONG)
42800 RETURN
42900 REM *
43000 REM * SUBROUTINA PARA PONER EN CERO LA FUENTE DE VOLTAJE KEITHLEY 230 *
43100 REM *
43200 DVS=113
43300 CODE#="V"+STR$(0)+"X"
43400 LONG=LEN(CODE#)
43500 CALL IOOUTPUTS(DVS,CODE#,LONG)
43600 RETURN
43700 REM *
43800 REM * SUBROUTINA PARA LEER VOLTAJE *
43900 REM *
44000 CALL IOENTER(DVS,VV)
44100 VD=VV
44200 RETURN
44300 REM *
44400 REM * SUBROUTINA PARA MEDIR CAPACITANCIA *
44500 REM *
44600 FOR H=1 TO 5
44700 FOR J=1 TO 500
44800 NEXT J
44900 CALL IOENTER(VOL,XX)
45000 YY=YY+XX
45100 NEXT H
45200 CAP=(YY/5)*R
45300 YY=0
45400 RETURN
45500 REM *
45600 REM * SUBROUTINA PARA CAMBIAR VOLTAJE *

```

```

45000 REM *****
45900 CODE#="V"STR#="CONVOL"X"
45910 LONG=LEN(IDE#)
46000 CALL IODUTPUTS(DVS.CODE#,LONG)
46100 CODE#="FIPU"
46200 LONG=LEN(IDE#)
46300 CALL IODUTPUTS(DVS.CODE#,LONG)
46400 RETURN
-----
46500 LOCATE 24,1:PRINT "!!LOCATE 24,1:RETURN
46700 LOCATE 23,1:PRINT "!!LOCATE 23,1:RETURN
46800 LOCATE 22,35:PRINT "!!LOCATE 22,
40:RETURN
46900 FOR H=1 TO 65
47000 PSET (H),Y(H)
47100 IF H/5=INT(H/5) THEN 47600
47200 IF X(H) > Y(H) THEN DS=1 ELSE DS=-1
47300 LINE -(H),Y(H)*(YD-YM)/DS/10:COL=PMAP(X(H),0)+70:RO=PMAP(Y(H),1)
47400 COL=INT(COL/8)+RO:PRINT(RO/8) IF DS=-1 THEN RU=RO+2:LOCATE RO,COL
47500 LOCATE RO,COL:PRINT H
47600 NEXT H
47700 IF RESP #1 GOTO 15600
47800 GOSUB 46000:INPUT "Resgraficar (1), tomar mas datos (2), analizar (3)";DEC
47900 ON DEC GOTO 5400,46000,12300
48000 GOSUB 46000:SAN=0:GOTO 19300

```

LOW TEMPERATURE SiO<sub>2</sub> FILMS\*

C. FALCONETTI, A. ORTIZ, S. LOPEZ, J. C. ALONSO AND S. MILNE  
Instituto de Investigaciones en Materiales, U.N.A.M., Apartado Postal 70-560, 04510 Mexico DF, Mexico.  
(Received 31st Dec. 1970; revised August 14, 1970; accepted September 14, 1970)

Silicon dioxide films have been deposited by the plasma-enhanced chemical-vapour deposition technique using silicon halides (SiCl<sub>4</sub> and SiF<sub>4</sub>) and O<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>O as reactive materials. In the case of SiF<sub>4</sub>, an H<sub>2</sub> flow was also added to the mixture of reactive gases. Infrared transmittance, ellipsometry and electrical measurements have been used to characterize the films. Also, the chemical etching rate with a "P etch" solution was used to characterize the films. The IR percentage transmittance of the films shows the absorption peaks of SiO<sub>2</sub> at 1070, 800 and 450 cm<sup>-1</sup>. No absorption peaks related to SiOH or SiH were observed. In the case of SiF<sub>4</sub> films a small absorption peak due to SiF at 930 cm<sup>-1</sup> is present when a low H<sub>2</sub> flow is used. At higher H<sub>2</sub> flows this peak decreases and eventually disappears. The refractive index was 1.468 ± 0.005 for SiCl<sub>4</sub> oxides. For SiF<sub>4</sub> films it was in the range 1.445-1.46, depending on the deposition conditions. The etching rate of the films was in the range of 5-11 Å min<sup>-1</sup>. The oxides incorporated in a metal-oxide-semiconductor structure show good capacitance vs. voltage characteristics and the current vs. voltage curves indicate good insulating properties up to 4 MV cm<sup>-1</sup>.

1. INTRODUCTION

Insulating films deposited at low temperatures with good electronic qualities are in demand for microelectronics and thin film transistor technology among other applications. The low temperatures are necessary to prevent diffusion of shallow junctions and interdiffusion of metallic layers in silicon-based integrated circuits. In the case of thin film devices on amorphous silicon it is required that good insulating layers be deposited at temperatures below that at which hydrogen diffuses out of the  $\alpha$ -Si (1000°C, 1000°C). Plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD) is one of the techniques that have been experimented with to deposit insulating films such as SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>1-3</sup>. Deposition of SiO<sub>2</sub> films at low temperatures using this technique has resulted in general in a porous, poor electronic quality material with a

\* Presented at the 17th International Conference on Metallurgical Coatings and 8th International Conference on Thin Films, San Diego, CA, U.S.A., April 2-6, 1970.  
\* Present new address: Project EROBATEM, Centro de Investigaciones del IPN, Apartado Postal 14-740, 07000 Mexico DF, Mexico.

**URGENT**

Please correct this copy and answer queries

**URGENT**

To be published in the next issue. Please send corrected proof by return of mail - or at the very latest by: 17 Dec 1970

If the corrected proof has not been returned by the above date it will be printed as it is now.

210

Editors: *Ching L. Li* and *Edward S. Rabinovitch*, Michigan Metals, 204 Stadium Road, Detroit, MI 48201, U.S.A.

THIN SOLID FILMS

AUTHOR	EDITOR	MASTER COPY	pages	TSE
QUERIES	CORRECTION	VOL. 75B pp.		1530

ALL CORRESPONDENCE CONCERNING THIS PAPER SHOULD

Only typewritten correction will be accepted at this stage.

APPENDICE E

large concentration of water-related impurities<sup>1-3</sup>. However, in recent work it has been reported that good quality oxides can be obtained with PECVD<sup>7</sup> or with remote PECVD<sup>8</sup> by lowering the deposition rate of the oxide using a high flow of inert carrier gas (helium). It is likely in general that some of the byproducts of the chemical reaction remain on the deposited film. In all cases reported the oxide has been deposited from a mixture of SiH<sub>4</sub> and either O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> or SiC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Therefore it is not surprising to find hydrogen and nitrogen in the films in those cases where SiH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O are used as reactive gases. Following this line of thinking, a reasonable choice of source gases should be a silicon halide such as SiCl<sub>4</sub> or SiF<sub>4</sub> and O<sub>2</sub> or possibly N<sub>2</sub>O. In this situation the only remaining byproducts are chlorine- or fluorine-related chemical species. Since both of these elements have been used in the past to reduce localized states at the Si-SiO<sub>2</sub> interface, this characteristic might be advantageous. Also, chlorine has been used as gettering element for one of the major sources of electrical instabilities in oxide films, namely mobile sodium ions<sup>5,9</sup>. In the present work the deposition of SiO<sub>2</sub> films by PECVD using SiCl<sub>4</sub> and O<sub>2</sub> or SiF<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O is reported. These films have been characterized by IR transmission, ellipsometry, electrical and chemical etch rate measurements.

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

The oxide films obtained with SiCl<sub>4</sub> were deposited in a commercial planar etch system with a 30 kHz power generator<sup>10</sup>. The chamber pressure during deposition was 0.6 Torr (predeposition pressure was 10<sup>-2</sup> Torr). The power density used was 160 mW cm<sup>-2</sup>. The SiCl<sub>4</sub> vapour was obtained from a liquid source with an O<sub>2</sub> carrier gas flow of 3.5 sccm (standard cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>). An independent flow of oxygen (20 sccm) was fed to the chamber through a separate flowmeter. In the case of oxides deposited with SiF<sub>4</sub>, a PECVD system was used. This system was operated with an r.f. generator at 13.5 MHz. A Roots vacuum pump backed by a mechanical pump was used during deposition of the films. The pressure during deposition in the chamber was 350 mTorr (predeposition pressure was 0.1 mTorr). The SiF<sub>4</sub> flow was in the range 0.5-2 sccm, the N<sub>2</sub>O flow was 60 sccm and the hydrogen flow was in the range 0-40 sccm. The oxide films were deposited on crystalline silicon wafers with (100) orientation and either p-type (25 Ω cm) or n-type (0.1 Ω cm) resistivity. The substrate temperature was 200 °C in the case of SiCl<sub>4</sub> and 250 °C for the SiF<sub>4</sub> oxides. The IR transmittance characteristics were obtained with a Nicolet 5-MX Fast Fourier Transform infrared spectrophotometer in the range 400-4600 cm<sup>-1</sup> using a silicon substrate as reference. The detection limit of this instrument for chlorine, fluorine and hydrogen is about 0.1 at.%. The thickness and refractive index of the films were measured with a Gaertner Model L117 ellipsometer using the 630 nm line of an He-Ne laser.

## 3. EXPERIMENTAL RESULTS

### 3.1. Oxides Deposited with SiCl<sub>4</sub>

The deposition conditions described above for oxides obtained from the SiCl<sub>4</sub> and O<sub>2</sub> reaction resulted in a deposition rate of 100 ± 10 Å min<sup>-1</sup>. The thickness of

## LOW TEMPERATURE SiO<sub>2</sub> FILMS

the oxide films studied was in the range 400-2700 Å. The refractive index of these films was 1.466 ± 0.005. The etching rate of these oxides in "P etch" solution (5 parts 49% hydrofluoric acid, 10 parts 70% nitric acid and 360 parts water)<sup>11</sup> was 8 ± 1 Å s<sup>-1</sup>. A typical IR percentage transmittance spectrum for these samples is shown in Fig. 1 in the range 400-4600 cm<sup>-1</sup>. This spectrum presents the absorption peaks characteristic of SiOSi bonds in silicon dioxide<sup>12</sup> at ca. 1070, 800 and 450 cm<sup>-1</sup>. The location of these peaks indicates a fairly stoichiometric oxide. No absorption peaks at ca. 3400, 2100 and at 945 cm<sup>-1</sup> associated with OH, SiOH and SiH bonds<sup>13</sup> are present. The small peak above 2200 cm<sup>-1</sup> corresponding to the CO bond was not present in all cases and is due to post-deposition contamination of the sample.

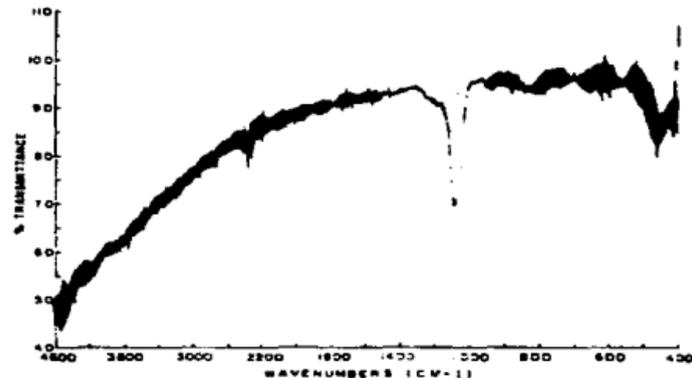


Fig. 1. IR percentage transmittance spectrum of a SiCl<sub>4</sub> oxide. The absorption peaks characteristic of SiOSi bonds in SiO<sub>2</sub> at 1070, 800 and 450 cm<sup>-1</sup> are present. No absorption peaks associated with OH, SiOH or SiH bonds are observed.

Figure 2 shows a characteristic high frequency capacitance vs. voltage (*C-V*) curve for a metal-oxide-semiconductor (MOS) structure fabricated with these oxides deposited on a low resistivity (0.1 Ω cm) n-type silicon wafer. The metallic contacts were aluminium dots 0.14 cm in diameter, thermally evaporated through a metallic mask to define the MOS capacitor structure. After metallization the devices were given a thermal annealing at 400 °C in N<sub>2</sub> for 30 min. These curves did not show

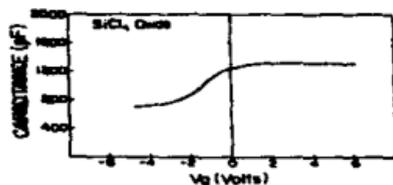


Fig. 2. Capacitance vs. voltage curve for an MOS structure incorporating an  $\text{SiCl}_4$  oxide the substrate was a 0.1  $\Omega$  cm  $n$ -type  $\text{Si}(100)$  wafer. The metal contacts were thermally evaporated aluminium dots 0.14 cm in diameter. No measurable hysteresis effect was observed with the direction of the voltage sweep.

any measurable hysteresis effect with the direction of the voltage sweep. If the capacitance value at flat band,  $C_{FB}$ , is taken as  $0.9C_{ox}$ , where  $C_{ox}$  is the oxide capacitance<sup>11</sup>, then an initial shift of the flat-band voltage of 0.5 V is calculated. This shift corresponds to a positive fixed interfacial charge density of  $4.3 \times 10^{-12} \text{ C cm}^{-2}$  ( $1.6 \times 10^{11}$  positive charges per  $\text{cm}^2$ ). This is not a large amount of fixed charge considering the type of oxides used in these structures. The characteristic behaviour of the current as a function of applied voltage for these oxides is shown in Fig. 3.

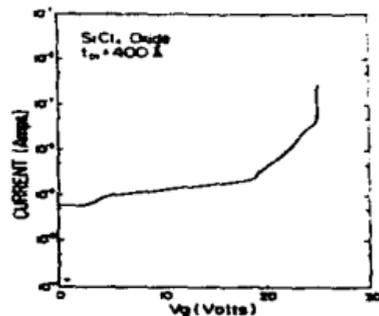


Fig. 3. Ramp  $I$ - $V$  characteristic curve on a semi-logarithmic scale for a 400  $\text{\AA}$   $\text{SiCl}_4$  oxide. The current measured at voltages below 15 V is basically a displacement current. In general, destructive breakdown occurred at voltages above 17 V.

where a ramp  $I$ - $V$  curve of an MOS structure is plotted on a semi-logarithmic scale. In this case the oxide thickness  $t_{ox}$  was 400  $\text{\AA}$ . The ramp rate of the applied voltage was  $0.75 \text{ V s}^{-1}$ . At voltages below 15 V a displacement current of the order of  $10^{-10} \text{ A}$  due to the ramped voltage is present; however, in a point-by-point  $I$ - $V$  measurement the current at these voltages is of the order of  $10^{-11} \text{ A}$ . Above 15 V a real electron current across the oxide is measured. These curves present some noise and, in some cases, current spikes due to localized breakdowns. In general, destructive breakdown occurred at voltages in the range 17–20 V (i.e. at electric fields in the range 4–5  $\text{MV cm}^{-1}$ ).

### 3.2. Oxides Deposited with $\text{SiF}_4$

The oxide films deposited with the reaction of  $\text{SiF}_4$  and  $\text{H}_2$  were uniform in thickness in general; however, the presence of  $\text{H}_2$  was limited in terms of good reproducibility of the deposition rate and the refractive index of the films. The rate of deposition was proportional to the flow of  $\text{SiF}_4$  for a given flow of  $\text{H}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$ , as Fig. 4 shows for an  $\text{H}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$  flow of 5 and 60 sccm respectively. The reproducibility factor introduced by the  $\text{H}_2$  flow, its presence also affected the deposition rate and the refractive index of the films. Figure 5 shows the behaviour of the deposition rate as a function of the  $\text{H}_2$  flow during deposition using 2 sccm of  $\text{SiF}_4$  and 60 sccm of  $\text{N}_2\text{O}$ . It is observed that the rate decreases as the  $\text{H}_2$  flow increases. On the other hand, the index of refraction is directly proportional to the  $\text{H}_2$  flow, as is shown in Fig. 6 where the index of refraction of the films is plotted as a function of the hydrogen flow. In this case the flows of  $\text{SiF}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  were the same as in Fig. 5. Thus the refractive index of the oxides for these deposition conditions can be varied from 1.44 to 1.46 by changing the  $\text{H}_2$  flow from 5 to 40 sccm. At  $\text{H}_2$  flows higher than 40 sccm the thickness uniformity of the film becomes rather poor.

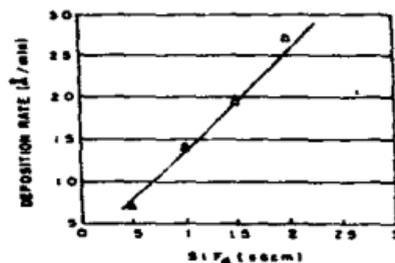


Fig. 4. Deposition rate as a function of  $\text{SiF}_4$  flow. A fairly linear behaviour is observed in the range of flows studied. The  $\text{H}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$  flows were fixed at 5 and 60 sccm respectively.

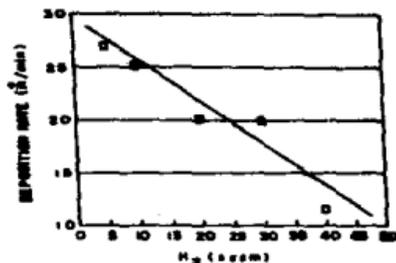


Fig. 5. Deposition rate as a function of  $H_2$  flow. The flows of  $SiF_4$  and  $N_2O$  were fixed at 2 and 60 sccm respectively.

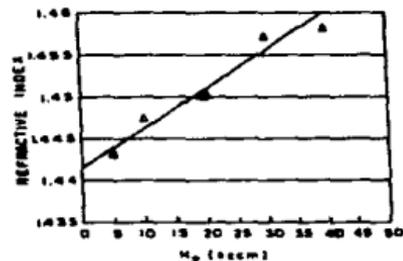


Fig. 6. Index of refraction as a function of  $H_2$  flow. The index of refraction was obtained from ellipsometry measurements on the films using 630 nm light.

The etch rate in "P etch" solution was  $9 \pm 1 \text{ \AA s}^{-1}$  for those oxides in which the refractive index was in the range 1.45–1.46. Figure 7 shows the percentage transmittance in the range  $4600\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$  for an oxide deposited with 5 sccm of  $H_2$ . The absorption peaks associated with  $SiO_2$  at  $1070$ ,  $800$  and  $450 \text{ cm}^{-1}$  are clearly present in this spectrum. No absorption peaks associated with OH, SiH or SiOH bonds are present; however, there is a small peak at

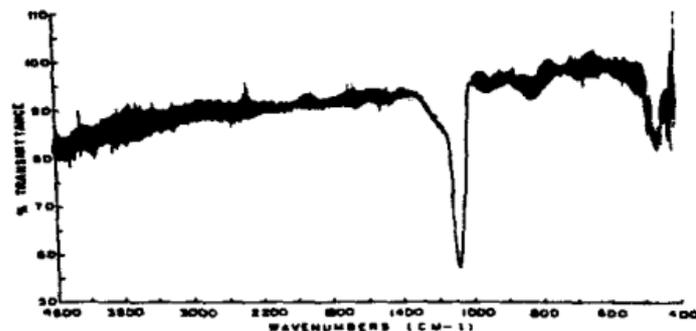


Fig. 7. IR percentage transmittance spectrum of an  $SiF_4$  oxide. The  $H_2$  flow in this case was 5 sccm. Besides the absorption peaks associated with  $SiO_2$  vibration modes at  $1070$ ,  $800$  and  $450 \text{ cm}^{-1}$  there is a small peak at  $690 \text{ cm}^{-1}$  associated with SiF bonds. No absorption peaks associated with OH, SiOH or SiH bonds are observed.

approximately  $960 \text{ cm}^{-1}$  associated with SiF bonds<sup>14</sup>. This peak was consistently observed in several spectra taken on the same sample and over several samples deposited under the same conditions. Thus, even though the magnitude of this peak is small, it does not represent a spurious signal due to noise in the measurement system (detection limit is 0.1 at  $^{\circ}$ ). The behaviour of this peak with the  $H_2$  flux is illustrated in Fig. 8, where the percentage transmittance spectra for oxides deposited with 5, 10 and 30 sccm of  $H_2$  are shown in the range  $2200\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ . The  $SiF_4$  and  $N_2O$  flows were 2 and 60 sccm respectively. As the  $H_2$  flow increases, the amplitude of the peak decreases. For oxides deposited with 30 sccm of  $H_2$  the peak has disappeared from the IR percentage transmittance spectrum.

Figure 9 shows the ramp I–I' curve for an MOS structure incorporating an  $SiF_4$  oxide deposited with  $N_2O$ ,  $SiF_4$  and  $H_2$  flows of 60, 2 and 30 sccm respectively. The substrate was a (100)- $n$ - $\Omega$  silicon wafer of  $0.1 \text{ \Omega cm}$  resistivity. The oxide thickness is  $1090 \text{ \AA}$  and the ramp rate is  $0.5 \text{ V}$ . The aluminium metallization was done by thermal evaporation through a metal mask. A post-metallization anneal at  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  in flowing  $N_2$  for 30 min was also performed. At voltages lower than 30 V the current measured is basically the displacement current. In general, a destructive breakdown was observed at voltages higher than 30 V. Figure 10 shows a C–I' curve for one of these devices. A hysteresis effect was observed when the voltage was ramped from 10 to  $-10 \text{ V}$  and back to 10 V. The direction of this hysteresis is indicative of interface

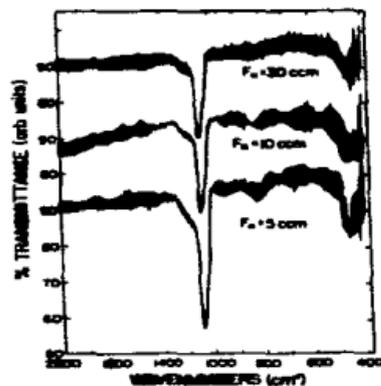


Fig. 8. IR percentage transmittance spectra for  $\text{SiF}_4$  oxide deposited with different  $\text{H}_2$  flows. The absorption peak at  $940\text{ cm}^{-1}$  decreases as the  $\text{H}_2$  flow increases.

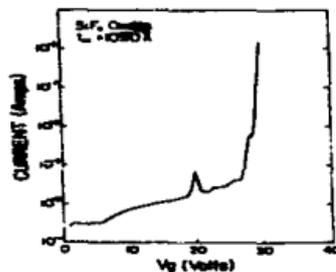


Fig. 9. Ramp  $I$ - $V$  curve on a semi-logarithmic scale for an MOS structure incorporating an  $\text{SiF}_4$  oxide. Destructive breakdown of the oxide occurred at voltages above 30 V.

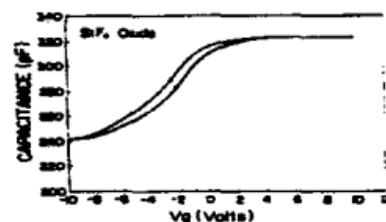


Fig. 10. Capacitance vs. voltage curve for an MOS device incorporating a  $1000\text{ \AA}$   $\text{SiF}_4$  oxide. This curve shows a hysteresis effect with the direction of the voltage sweep associated with interface states.

states rather than mobile ion drift. A fixed positive charge of  $2.5 \times 10^{11}$  charges per  $\text{cm}^2$  is also seen to be present.

#### 4. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The deposition of silicon dioxide films of good electronic quality by plasma-enhanced chemical vapour deposition using silicon halides as the silicon source has been shown to be feasible. The IR percentage transmittance spectra of these films reveal no presence of  $\text{SiOH}$  or  $\text{SiH}$  bonds, even though no particular care was taken to obtain a good predeposition vacuum in the chamber. It is probable that the halide by-products of the deposition reaction act as hydrogen-gettering agents. In the case of  $\text{SiF}_4$  oxides there was an absorption peak at  $940\text{ cm}^{-1}$ ; such absorption peaks have been assigned to  $\text{SiF}$  bonds<sup>10</sup>. However, there is also a peak assigned to  $\text{SiOH}$  bonds<sup>11</sup> at  $940\text{ cm}^{-1}$ . The possibility that this peak is associated with  $\text{SiOH}$  bonds is unlikely because of the behaviour observed in the percentage transmittance spectra as the flow of  $\text{H}_2$  is increased (the  $940\text{ cm}^{-1}$  peak decreases as the  $\text{H}_2$  flow increases). Therefore it is likely that the peak is related to  $\text{SiF}$  bonds and that the effect of the hydrogen is to help in reducing the amount of fluorine remaining in the film by reacting with fluorine from the deposition plasma products. This mechanism could also explain the reduction of the deposition rate with increasing flow of  $\text{H}_2$ , since the presence of  $\text{HF}$  in the deposition plasma will result in an etching process competing with the deposition process. The dependence of the refractive index on the  $\text{H}_2$  flow is not understood. In general, refractive index values lower than 1.45 are indicative of a low density oxide. The increase in  $\text{H}_2$  flow results in a refractive index value closer to that reported for stoichiometric  $\text{SiO}_2$ , namely 1.46<sup>12</sup>. It is not clear whether this effect is due to the reduction of the deposition rates or to another, more direct role of hydrogen in the deposition process. The linear dependence of the deposition rate on the flow of  $\text{SiF}_4$  indicates that in the range of flows studied the deposition process is limited by the amount of reactive material arriving at the substrate surface and not

by the reaction process itself. The etch rate of these oxides is low and indicates fairly dense oxides<sup>1-11</sup>.

The electrical characteristics of the oxides deposited using either SiCl<sub>4</sub> or SiF<sub>4</sub> show good insulating properties at electric fields lower than 4 MV cm<sup>-2</sup> (3 MV cm<sup>-2</sup> for SiF<sub>4</sub> oxides). The fixed positive charge measured from the C-V curves of the MOS structures incorporating these oxides is quite low (of the order of 2.5 × 10<sup>11</sup> charges per cm<sup>2</sup>). The C-V curves for SiF<sub>4</sub> oxides present a hysteresis effect which indicates the presence of interface states, while curves from oxides deposited with SiCl<sub>4</sub> do not show this effect.

In summary, silicon dioxide films of good electrical characteristics have been obtained by PECVD at low temperature using silicon halides (SiCl<sub>4</sub> and SiF<sub>4</sub>) as reactant materials. In these films electrical currents of the order of 10<sup>-11</sup> A are obtained at low electric fields, and dielectric breakdown is observed at fields higher than 3 MV cm<sup>-2</sup>. The positive fixed charge measured is of the order of 2.5 × 10<sup>11</sup> charges per cm<sup>2</sup>. The IR percentage transmittance measurements show no presence of SiOH or SiH bonds, even though no special attention was paid to predeposition vacuum conditions. It is suggested that chlorine-fluorine-related byproducts of the deposition reaction act as hydrogen-gettering agents, helping to reduce the amount of hydrogen left in the oxide film. The etch rates with "P etch" solution for these oxides are low and compare favourably with those reported by other authors<sup>9-11</sup> for oxides deposited by PECVD using SiH<sub>4</sub>. These results together with the refractive index measurements and the IR percentage transmittance indicate that these oxides are reasonably dense and close to SiO<sub>2</sub> stoichiometry, especially if it is considered that they were obtained at substrate temperatures of 250 and 200 °C in the case of SiF<sub>4</sub> and SiCl<sub>4</sub> oxides respectively.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to acknowledge the technical assistance of M. A. Canseco, E. Martínez, R. Orduña, J. García-Coronel and M. Guerrero. This work was partially supported by CONACYT and CONACYT-NSF.

#### REFERENCES

1. A. C. Adams, *Solid State Technol.*, **6** (1983) 135.
2. R. H. Vogel, S. R. Butler and F. J. Feigl, *J. Electron Mater.*, **14** (1985) 129.
3. M. E. Zwaan, F. J. Feigl, S. R. Butler and R. L. Thomas, *J. Electron Mater.*, **14** (1985) 343.
4. C. Kays, T. P. Ma and R. C. Barker, *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) 3938.
5. J. Barry and E. Tierney, *J. Appl. Phys.*, **60** (1986) 3126.
6. G. Lucovsky, P. D. Richard, D. V. Yu, S. Y. Lee and R. Markunas, *J. Vac. Sci. Technol.*, **4** (1986) 681.
7. S. S. Kim, D. V. Tau and G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol.*, **4** (1988) 1740.
8. A. Behrigh, S. R. Butler, F. J. Feigl, H. W. Krauss and K. W. Jones, *Appl. Phys. Lett.*, **30** (1977) 104.
9. R. J. Krieger, *Appl. Phys. Lett.*, **20** (1971) 488.
10. C. Falcony, A. Orús, S. Lopez, M. Peralta, L. Cota-Arenas and G. Soto, *in press*.
11. W. A. Phillips and H. S. Lehman, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 1013.
12. P. G. Pan, S. S. Chao, Y. Takagi and G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol.*, **4** (1986) 689.
13. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York, 2nd edn., 1981, p. 376.
14. T. Shimada, Y. Katojima and S. Horigome, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19** (1980) L265.

#### Referencias

- 1) J.A. Amick, G.L. Schnable and J.L. Vossen, J. Vac. Sci. Technol., 14 (5),1053,(1977).
- 2) W.A. Pliskin, J. Vac. Sci. Technol.,14 (5),1064,(1977).
- 3) E.A. Irene, J. Electrochem. Soc. 121 (12),1613,(1974).
- 4) J.K. Srivastava, M. Prasad, and J.B. Wagner, J. Electrochem. Soc. 132 (4),955,(1985).
- 5) R.R. Kazouk and B.E. Deal, J. Electrochem. Soc.,126 (9),1573,(1979).
- 6) Y. Ota and S.R. Butler, J. Electrochem. Soc.,121 (8),1107,(1974).
- 7) G. Smolinsky and T.P.H.F. Wendling, J. Electrochem. Soc. 132 (4),950,(1985).
- 8) W. Kern and R.S. Rosler, J. Vac. Sci. Technol.,14 (5),1082,(1977).
- 9) R.S. Rosler, Solid State Technol., 20 ,63,(1977).
- 10) F.S. Becker, D. Pawlik, H. Anzinger, and A. Spitzer, J. Vac. Sci. Tecchnol., 15 (6) 1555,(1987).
- 11) M.E. Bader, R.P. Hall and G. Strasser, Solid State Technol., 149, May (1990).
- 12) J.R. Woodward, D.R. Bowen, J. Gonzalez -Hernandez, S. Lee, D. Martin and R.Tsu., J. Appl. Phys.,57 (6),2243,(1985).
- 13) J.A. McMillan and E.M. Peterson, J. Appl. Phys.,50 (8),5238,(1979).
- 14) D.L. Staebler and J.I. Pankove, Appl. Phys. Lett.,37(7),609,(1980).
- 15) Y. Uchida, "Semiconductors and Semimetals", Vol 21A, editado por J.I. Pankove, Academic Press, Inc., (1984).
- 16) A.C. Adams, Solid State Technology, 26,135,(1983).
- 17) J.R. Mollalan, J. Electrochem. Soc. 126 (6),930,(1979).
- 18) A. C. Adams, F.B. Alexander, C.D. Capio, and T.E. Smith, J. Electrochem. Soc., 128 (7),1545, (1981).
- 19) I.T. Emesh, G. D'Asti, J.S. Mercier and P.Leung, J. Electrochem. Soc.,136 (11),3404,(1989).
- 20) S.S Chao, J.E. Tyler, Y. Takagi, P.G. Pai, G. Lukovskv, S.Y. Lin,

- C.K. Wong and M.J. Mantini, J. Vac. Sci. Technol. A4(3), 1574, (1986).
- 21) F.J. Feigl, D.R. Young, D.J. Dimaria, S. Lai and J. Calise, J. Appl. Phys. 52 (9), 5665, (1981).
- 22) G. Lucovsky, S.Y. Lin, P.D. Richard, S.S. Chao, Y. Takagi, P. Pai, J.E. Keem and J.E. Tyler., J. Non-Crvst. Solids. 75, 429, (1985).
- 23) J. Batey and E. Tierney, J. Appl. Phys. 60 (9), 3136, (1986).
- 24) P.D. Richard, R.J. Markunas, G. Lucovsky, G.G. Fountain, A.N. Mansour, and D.V. Tsu, J. Vac. Sci. Technol. A3 (3), 867, (1985).
- 25) G. Lucovsky, P.D. Richard, D.V. Tsu, S.Y. Lin and R.J. Markunas, J. Vac. Sci. Technol. A4 (3), 681, (1986).
- 26) S.S. Kim, D.V. Tsu, and G. Lucovsky J. Vac. Sci. Technol. A5 (3), 1740, (1988).
- 27) G.G. Fountain, R. A. Rudder, S.V. Hattangady, and R.J. Markunas, J. Appl. Phys. 63 (9), 4744, (1988).
- 28) P.F. Schmidt and W. Michel, J. Electrochem. Soc. 104 (4), 231, (1957).
- 29) T. Goda, H. Nagayama, A. Hishinuma and H. Kawahara, Mat. Res. Soc. Proc., Vol. 105, 283, (1986).
- 30) J. Klerer, J. Electrochem. Soc., 108 (11), 1070, (1961).
- 31) S.K. Kav, C.K. Maiti, N.B. Chakraborti, J. Materials Science, 25, 2344, (1990).
- 32) B. R. Bennet, J.P. Lorenzo, K. Vaccaro, and A. Davis, J. Electrochem. Soc., 134 (10), 2517, (1987).
- 33) E.H. Snow, A.S. Grove., B.E. Deal and C.T. Sah, J Appl. Phys., 36, (5), 1664, (1964).
- 34) P. Solomon, J. Vac. Sci. Technol. 14(5), 1122, (1977).
- 35) S.I. Raider, L.V. Gregor and R. Flitsch, J. Electrochem. Soc. 120 (3), 425, (1973).
- 36) S.R. Hofstein, IEEE Trans. Electron Devices, E D-14 (11), 749, (1967).
- 37) E. Yon, W.H. Ko and A.B. Kuper, IEEE Trans. Electron Devices, ED-13 (12), 276, (1966).

- 38) R.J. Krieger, Appl. Phys. Lett. 20,449.(1972).
- 39) R.L. Meek, J. Electrochem. Soc., 120 (2),308.(1973).
- 40) A. Rohatgi, S.R. Butler, F.J. Feigl, H.W. Kraner and K.W. Jones, Appl. Phys. Lett. 30 (2),104.(1977).
- 41) R.J. Krieger, Y.C. Cheng and D.R. Colton, J. Electrochem. Soc. 119 (3),388.(1972).
- 42) Y.J. Van Der Meulen, C.M. Osborn and J.F. Ziegler, J. Electrochem. Soc., 122 (2),284.(1975)
- 43) R.Williams and M.H. Woods, J. Appl. Phys. 46 (2),696.(1975).
- 44) E.M. Rhoderick, J. Phys. D: Appl. Phys. 3,1153.(1970).
- 45) E.H. Nicollian, J. Vac. Sci. Technol., 14 (5),112.(1977).
- 46) T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda and Y. Nagasawa J. Appl. Phys., 64 (7),3516.(1988).
- 47) M. Suemitsu, T. Kaneko and N. Miyamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (12),2421.(1989).
- 48) M. Suemitsu, T. Kaneko and N. Miyamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (12),2425.(1989).
- 49) H.F. Sterling and R.C.G. Swann, Solid State Electron., 9,753, (1965).
- 50) R.J. Joyce, H.F. Sterling and J.H. Alexander, Thin Solid Films, 1,481.(1967/68).
- 51) R.C. Chittick, J.H. Alexander and H.F. Sterling, J. Electrochem. Soc., 116,77.(1969)
- 52) W.E. Spear and P.G. Lecomber, Solid State Commun., 17,1193, (1975).
- 53) W.E. Spear and P.G. Lecomber, Philos. Mag., 32,935.(1976).
- 54) A.C. Adams, in "Plasma Deposited Thin Films", J. Mort and F. Jansen, editors, Chap. 5, CRC Press, Inc., Florida, (1986).
- 55) F. Jansen, in "Plasma Deposited Thin Films", J. Mort and F. Jansen, editors, Chap 1, CRC Press, Inc., Florida, (1986).
- 56) J.A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol., 11(4),666.(1974).
- 57) T.D. Moustakas, in "Semiconductors and Semimetals", J.I. Pankove, editor, Vol 21A, Chap. 4, Academic Press, New York, (1984).
- 58) M. Hirose, in "Semiconductors and Semimetals", J.I. Pankove,

- editor, Vol 21A, Chap. 2, Academic Press, New York, (1984)
- 59) B. Chapman, in "Glow Discharge Processes", Chap. 5, John Wiley & Sons., (1980).
  - 60) K.L. Chopra, "Thin Film Phenomena", Chap. IV, pag. 328, (1969), McGraw-Hill.
  - 61) W. Fuhs, in "Plasma Deposited Thin Films", J. Mort and F. Jansen, editors, Chap 3, CRC Press, Inc., Florida, (1986).
  - 62) W.L. Jhonson, Solid State Technol., pag. 191, April (1983).
  - 63) M.J. Rend, J. Vac. Sci. Technol., 16(2), 420, (1979).
  - 64) B. Chapman, in "Glow Discharge Processes", Chap. 2, John Wiley & Sons., (1980).
  - 65) A.T. Bell, "Techniques and Applications of Plasma Chemistry" J.R. Hollahan and A.T. Bell, editors, Chap 1, (1974).
  - 66) B. Chapman, in "Glow Discharge Processes", Chap. 3, John Wiley & Sons., (1980).
  - 67) P. Kocian, J. Non-Crvst. Solids, 35 & 36, 195, (1980).
  - 68) K. Tanaka and A. Matsuda, Mat. Sci. Reports 2, 139, North-Holland Amsterdam, (1987).
  - 69) J. Perrin, J.P.M. Schmitt, G. De Rosny, B. Drevillon, J. Huc and A. Lloret, Chemical Physics, 73, 383, (1982).
  - 70) G. Turban, I. Catherine, and B. Grolleau, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2 (1), 61, (1982).
  - 71) M. Hirose, in "Plasma Deposited Thin Films", J. Mort and F. Jansen, editors, Chap 2, CRC Press, Inc., Florida, (1986).
  - 72) F. Jansen, in "Plasma Deposited Thin Films", J. Mort and F. Jansen, editors, Chap 1, CRC Press, Inc., Florida, (1986).
  - 73) G. Turban, Y. Catherine and B. Grolleau, Thi Solid Films, 60, 147, (1979).
  - 74) R.W. Kirk, in "Techniques and Applications of Plasma Chemistry" J.R. Hollahan and A.T. Bell, editors, Chap 9, pag 347, (1974).
  - 75) F. J. Kampas, "Semiconductors and Semimetals", J.I. Pankove, editor, Vol 21A, Chap. 8, Academic Press, New York, (1984).
  - 76) P.A. Longeway, "Semiconductors and Semimetals", J.I. Pankove, editor, Vol 21A, Chap. 9, Academic Press, New York, (1984).

- 77) B. Drevillon, J. Huc and N. Boussaes, *J. Non-Cryst. Solids*, **59 & 60**, 735, (1983).
- 78) R.W. Collins and C.J. Tuckerman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(5), 2343, (1986).
- 79) F. Jansen, J. Mort, and M. Morgan, *Can. J. Chem.*, **63**, 217, (1984).
- 80) A. Matsuda, M. Matsumura, K. Nakagawa, Y. Yamasaki and K. Tanaka, *Journal De Physique*, suppl. **10**, **42**, C4-687, (1981).
- 81) S. Fujita and A. Sasaki, *J. Electrochem. Soc.*, **135**(10), 2566, (1988).
- 82) J.C. Knights, *J. Non-Cryst. Solids*, **35 & 36**, 159, (1980).
- 83) C.J. Mogab, A.C. Adams, and D. Fleam, *J. Appl. Phys.*, **49**(7), 3796, (1978).
- 84) A. Matsuda, K. Nakagawa, K. Tanaka, M. Matsumura, S. Yamasaki, H. Okushi and S. Iisima, *J. Non-Cryst. Solids* **35 & 36**, 183, (1980).
- 85) F.J. Kampas and R.W. Griffith, in "Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors" (R.A. Street, D.K. Biegelsen, and J.C. Knights, eds.), pp 1-5, Am. Inst. Phys., New York, (1981a).
- 86) M. Hirose, T. Hamasaki, Y. Mishima, H. Kurata, and Y. Osaka, in "Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors" (R.A. Street, D.K. Biegelsen, and J.C. Knights, eds.), pp 10-15, Am. Inst. Phys., New York, (1981a).
- 87) W.A. Pliskin, *Thin Solid Films*, **2**, 1, (1968).
- 88) W.A. Pliskin and H.S. Lehman, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (10), 1013, (1965).
- 89) A.G. Revesz, in "Field-Effect Transistors: Physics, Technology and Applications" (J.T. Wallmark and H. Johnson, eds.), Chap. 4, Prentice Hall, New Jersey, (1966).
- 90) E.H. Nicollian and J.R. Brews, in "MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and technology", Chap 13, Jhon Wiley and Sons, New York, (1982).
- 91) A. H. Edwards, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **61**, 3, (1986).
- 92) S. N. Mott, in "Conduction in Non-Crystalline Materials", Iarendon Press, Oxford, Chap. 9, (1987).

- 93) E.W.J. Mitchell, and E.G.S. Paige, *Phil. Mag.* **1**, (ser. 8), 1085, (1956).
- 94) E. N. Economou, in "Amorphous and Liquid Semiconductors", (Ed. by J. Tauc), Plenum Press, New York, Chap 3, (1974).
- 95) N.F. Mott and E.A. Davis, in "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", Clarendon Press, Oxford, Chap 2, (1979).
- 96) H. Fritzsche, in "Amorphous and Liquid Semiconductors", (Ed. by J. Tauc), Plenum Press, New York, Chap 5, (1974).
- 97) R.T. Conley, en "Espectroscopia Infrarroja", (Version en español de: J.C. Calderón y R.A. Ruiz), Alhambra, España, (1979).
- 98) K.V. Shalimova, en "Física de los Semiconductores", (versión en español, A. Grdian), MIR, Moscu, cap. 10, (1975).
- 99) I.A. Steer and R.G.J. Miller, in "Laboratory Methods in Vibrational Spectroscopy", (Ed. by H.A. Willis, J.H. Van der Maas and R.G.J. Miller, John Wiley & Sons Ltd. New York, Chap 5, (1987).
- 100) P.R. Griffiths, in "Laboratory Methods in Vibrational Spectroscopy", (Ed. by H.A. Willis, J.H. Van der Maas and R.G.J. Miller, John Wiley & Sons Ltd. New York, Chap 5, (1987).
- 101) F.L. Galeener and G. Lucovsky, *Phys. Rev. Lett.* **37** (22), 1474, (1976).
- 102) P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4** (3), 689, (1986).
- 103) T. Shimada, Y. Katayama, S. Horigome, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** (5), L265, (1980).
- 104) J.E. Potts, E.M. Peterson and J.A. McMillan, *Solar Energy Materials*, **10**, 145, (1984).
- 105) O.S. Heavens in "Optical properties of thin solid films," Dover Publications, New York, (1965).
- 106) E. Hecht and A. Zajac, "OPTICA", Fondo Educativo Interamericano, E.U.A., (1977).
- 107) R. F. Spainer, (Rudolph Research) in "Ellipsometry: A century

- old new technique". Industrial Research, september, (1975).
- 108) F.L. McCrackin, E. Passaglia, R. R. Stromberg, and H.L. Steinberg, J. of Research of the National Bureau of Standards -A. Physics an Chemistry, 67A, (4), (1963).
- 109) Gaertner Scientific Corporation, "Li17 Manual Ellipsometer", (1990).
- 110) R.J. Kutko, Solid State Technol., february, (1978).
- 111) S.T. Dunham and B. Agrawal, Mat. Res. Soc. Proc., Vol. 105, 301, (1988).
- 112) E.H. Nicollian and J.R. Brews, in "MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology, John Wiley & Sons, New York, (1982).
- 113) D.J. DiMaria, R.Ghez, and D.W. Dong, J. Appl. Phys. 51 (9), 4830, (1980).
- 114) R. Williams, J. Vac. Sci. Technol., 14 (5), 1106, (1977).
- 115) S.M. Zee, in "Physics of Semiconductor Devices", 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, Chap. 7, 1981.
- 116) B.E. Deal, J. Electrochem. Soc., 127 (4), 979, (1980).
- 117) E.H. Nicollian, Solid State Technology, 107, august, (1989).
- 118) M. Lenzlinger and E.H. Snow, J. Appl. Phys., 40 (1), 278, (1969).
- 119) W. Pickin, A. Ortiz, M. Garcia, D. Mendoza, J.C. Alonso, E. Martinez, S. Cruz, S. Muhl, en "Sistema de descarga incandescente para la preparación de silicio amorfo hidrogenado v materiales relacionados". Informes técnicos del grupo de semiconductores no-cristalinos del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, (1987).
- 120) R.C. Weast, M.J. Astle and W.H. Bayer, editors, "Handbook of Chemistry and Physics", 67<sup>th</sup> edition, 1986-1987, Florida, CRC PRESS.
- 121) C. Falcony, A. Ortiz, S. López, J.C. Alonso and S. Muhl, Thin Solid Films, 198, (1991), (To be published).