

25
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO DE LA CINETICA DE ELECTRONES Y
QUIMICA DEL PLASMA DE DIVERSAS DESCARGAS
USADAS PARA DEPOSITAR SiO₂ A BAJAS
TEMPERATURAS.

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A :



LOURDES

MENDOZA

GONZALEZ



FACULTAD DE CIENCIAS
REGION ESCOLAR

CIUDAD UNIVERSITARIA, MEXICO, D. F.,

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: Estudio de la cinética de electrones y química del plasma de diversas descargas usadas para depositar SiO_2 a bajas temperaturas.

realizado por LOURDES MENDOZA GONZALEZ

con número de cuenta B330003-7 , pasante de la carrera de FISICA

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis		
Propietario	DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRON	<i>J. Alonso</i>
Propietario	DR. ARMANDO ORTIZ REBOLLO	<i>Armando Ortiz</i>
Propietario	DR. DARIO NUÑEZ ZUNIGA	<i>Dario Nuñez</i>
Suplente	DR. RAMIRO GARCIA GARCIA	<i>Ramiro Garcia</i>
Suplente	DR. SALVADOR CRUZ JIMENEZ	<i>Salvador Cruz</i>

Consejo Departamental de Física
P. en C. *Roberto Alejandro Ruelas Mayorga*
DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA
Coordinador de Licenciatura

A MIS PADRES:

**ALBERTINA GONZÁLEZ DE MENDOZA
ANTONJO MENDOZA QUINTERO**

**COMO UNA FORMA SENCILLA DE CORRESPONDER A TODO EL APOYO QUE ME HAN
BRINDADO .**

A MIS HERMANOS :

LETICIA, ANTONJO, GERARDO Y SERGIO

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón por toda la paciencia que tuvo y el tiempo que dedicó para dirigir este trabajo .

Agradezco a los Sinodales:

Dr. Armando Ortiz Rebollo
Dr. Darío Núñez Zúñiga
Dr. Ramiro García García
Dr. Salvador Cruz Jiménez

La revisión y sugerencias que hicieron a este trabajo.

ÍNDICE

	PAGINA
RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	3
Películas depositadas por PECVD.....	5
Propósito y estructura.....	8
CAPÍTULO I PROCESO PECVD	
Descripción del método.....	11
Tipos de reactores y detalles.....	13
Variables de depósito.....	19
CAPÍTULO II FUNDAMENTOS DEL PLASMA Y PROCESO PECVD.	
Definición de Plasma.....	22
Generación y sustentación de una descarga luminiscente.....	23
Procesos que ocurren en una descarga luminiscente.....	24
Cinética de electrones y química del plasma.....	28

Soluciones a la ecuación de Boltzmann.....	31
Dependencia de la energía promedio de los electrones en función del campo eléctrico y la presión.....	38
Condensación y Nucleación.....	41
CAPÍTULO III DEPÓSITO DE SiO_2 A PARTIR DE $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$, $\text{SiF}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2$ Ó $\text{SiF}_4/\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$.	
Generalidades.....	49
Propiedades generales de SiO_2 depositadas a partir de $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ y $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{He}$	51
Propiedades generales de SiO_2 depositadas a partir de $\text{SiF}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2$	55
Propiedades generales de SiO_2 depositadas a partir de $\text{SiF}_4/\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$	60
CAPÍTULO IV MODELO.	
Introducción.....	65
Suposiciones del modelo.....	68
Justificación del modelo.....	69
Expresiones finales.....	74

CAPÍTULO V RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Introducción.....	80
Mezcla $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$	82
Mezcla $\text{SiF}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2$	86
Mezcla $\text{SiF}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$	90
CONCLUSIONES.....	96
APÉNDICE 1.....	98
APÉNDICE 2.....	100
APÉNDICE 3.....	101
APÉNDICE 4.....	104
APÉNDICE 5.....	106
APÉNDICE 6.....	108
APÉNDICE 7.....	112
APÉNDICE 8.....	114
APÉNDICE 9.....	116
REFERENCIAS.....	119

RESUMEN

Los métodos de depósito por plasma han sido ampliamente usados en la preparación de películas delgadas con propiedades eléctricas, mecánicas y ópticas aplicables en tecnologías modernas de semiconductores, sin embargo estos métodos carecen de un modelo general que establezca las características finales de los depósitos realizados bajo determinadas condiciones, de aquí la importancia de proponer modelos que expliquen los procesos que ocurren dentro de plasmas específicos.

En este trabajo, se investiga la química del plasma y los procesos de disociación, por impacto de electrones, de moléculas de gases tales como SiH_4 , SiF_4 , H_2 , N_2O , usadas en mezclas diversas para depositar películas delgadas de dióxido de silicio a bajas temperaturas ($< 300\text{ }^\circ\text{C}$) por la técnica de Depósito de Vapores Químicos Asistido por Plasma (PECVD). En la primera etapa, se hace una revisión de: a) la función de distribución de energía de los electrones en plasmas de depósito idealizados y del efecto de las colisiones inelásticas sobre su comportamiento y b) las secciones transversales y energías umbrales de disociación, por impacto de electrones, de las moléculas en el plasma. Posteriormente, con base en lo anterior, se propone un modelo analítico que permite hacer una estimación de las constantes y tasas de reacción asociadas al proceso de disociación de las

diferentes moléculas en el plasma. Finalmente, mediante una comparación de la cantidad estimada de los diferentes radicales neutros producidos en la descarga de una mezcla determinada y, con base en un modelo simplificado para las reacciones químicas entre estos, se explican las propiedades y los posibles mecanismos de crecimiento de películas de SiO_2 a partir de plasmas de $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$, $\text{SiF}_4/\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$, y $\text{SiF}_4/\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$.

INTRODUCCIÓN

Los procesos por plasma permiten el depósito de películas dieléctricas y semiconductoras a temperaturas relativamente bajas; esta propiedad presenta grandes ventajas para la industria de la microelectrónica, ya que las bajas temperaturas son necesarias para prevenir difusión superficial e interdifusión de los multicomponentes de un microcircuito. Por medio de estas técnicas, semiconductores extrínsecos, aislantes y conductores se pueden combinar para formar componentes de multicapas importantes en la industria tales como dispositivos fotovoltaicos, fotoreceptores xerográficos, transistores de películas delgadas para despliegues visuales etc. Estos procesos hacen posible el depósito de películas delgadas en áreas relativamente grandes (mucho más grandes que una oblea de silicio cristalino) por lo cual han sido también utilizados en la fabricación de componentes de una nueva tecnología llamada macroelectrónica[1].

Los procesos de depósito por plasma más utilizados son: el método de depósito químico de vapores asistido por plasma **PECVD** (por sus siglas en inglés plasma-enhanced chemical vapor deposition), el depósito por plasma remoto **RPECVD** (del inglés remote-plasma-enhanced chemical vapor deposition) y el método denominado en inglés **SPUTTERING**. A continuación se explicará brevemente cada uno de estos métodos.

En el método **PECVD**, el material que da origen a la formación de la película delgada se encuentra en forma gaseosa, es decir, el sustrato se encuentra inmerso en un

plasma del gas o gases fuente que contienen el material a depositar. Las colisiones que se dan en el plasma producen diferentes especies químicamente activas (radicales) que reaccionan entre sí en la superficie del sustrato, para formar así una película sólida.

la técnica de depósito **RPECVD** es muy similar a la técnica **PECVD**, solo que aquí el sustrato es colocado fuera de la región del plasma (por lo que se le conoce como depósito por plasma remoto), además no todos los gases de reacción se descomponen en el plasma. Las especies formadas en el plasma viajan a la región de depósito para combinarse con el gas inyectado a esta zona, formándose así la película.

A diferencia de los métodos anteriores, en el método de **SPUTTERING** las películas delgadas se depositan a partir de una fuente sólida (llamada blanco) que se encuentra inmersa en un plasma de un gas de trabajo (Argón por ejemplo). Los iones altamente energéticos generados por el plasma bombardean el blanco desprendiendo de este los átomos superficiales, los cuales son transportados y finalmente depositados sobre el sustrato.

El uso de un material precursor gaseoso representa, en algunos casos, significativas ventajas sobre el uso de fuentes sólidas como en el caso de sputtering. En este último el sustrato tiene que ser necesariamente colocado en la misma línea de acción que la fuente (blanco), para que los átomos desprendidos puedan ser depositados. Este método no solo es restringido espacialmente, sino también composicionalmente, ya que no es posible obtener una amplia gama de materiales que actualmente se requieren en la industria de la microelectrónica y que es posible obtener por depósitos hechos con fuentes gaseosas.

El método **RPECVD** aunque presenta algunas ventajas sobre el método **PECVD** es una técnica relativamente nueva,

razón por la cual es todavía poco utilizada en la industria, además de que presenta tasas de depósito bajas.

La técnica de depósito por plasma que actualmente es más utilizada, es la técnica PECVD, ya que ofrece mayores ventajas que las otras técnicas antes mencionadas. Una de las características más sobresalientes de las técnicas por plasma, es que el depósito se obtiene a temperaturas que van de 250 a 350°C [2], que son relativamente bajas comparadas con las que se utilizan en el método térmico CVD que es muy similar a PECVD, solo que en CVD la descomposición de los gases precursores se produce térmicamente, por lo que las temperaturas requeridas son altas (700 a 900°C) [2,3], las cuales no son muy benéficas para la fabricación de componentes electrónicos. En el proceso PECVD la descomposición de los gases precursores se lleva a cabo mediante la aplicación de un campo eléctrico que da lugar a la formación de un plasma fuera de equilibrio o descarga brillante. De esta manera, sin la necesidad de elevadas temperaturas, se le proporciona a los gases precursores la energía necesaria para descomponerlos y poder obtener finalmente el depósito

PELÍCULAS DELGADAS DEPOSITADAS POR PECVD.

Existe actualmente un gran número de materiales orgánicos e inorgánicos que son sintetizados por la técnica de PECVD, en la que los gases precursores son descompuestos en una descarga luminiscente, y la película delgada puede ser

crecida sobre el sustrato a temperaturas por debajo de los 300° C . Entre los depósitos que más importancia tienen para la industria podemos mencionar: el nitruro de silicio a partir de silano y amonía ó silano y nitrógeno; óxido de silicio a partir de silano y oxígeno ú óxido nitroso; silicio amorfo (para celdas solares) a partir de silano y mezclas de silano e hidrógeno, y varios semiconductores(Ge, AsGa, etc.). A continuación se presenta una lista más completa de los diferentes tipos de materiales depositados por PECVD.

Dentro de las películas aislantes podemos mencionar las siguientes[2,4]: Dioxido de Silicio, Nitruro de Silicio, Óxido de Silicio, Oxinitruro de Silicio, Carburo de Silicio.

Como semiconductores amorfos tenemos los siguientes[4]:Silicio amorfo hidrogenado(a-Si:H), Silicio amorfo fluorinado(a-Si:F), Germanio amorfo hidrogenado(a-Ge:H), $a-Si_{1-x}Ge_x:H$ y $a-Si_{1-x}C_x:H$.

Como películas de semiconductores podemos mencionar[2]: Silicio policristalino($\mu c-Si$), Silicio epitaxial(c-Si), Galio epitaxial(c-Ga).

Ya que los procesos que suceden dentro de una descarga luminiscente son complicados, no existe un modelo general que nos diga cuales serán las características finales de una película depositada bajo ciertas condiciones. En la mayoría de los casos, las propiedades de las películas depositadas

por PECVD se controlan empíricamente basándose en resultados obtenidos con anterioridad, lo que implica un gasto enorme en términos de trabajo experimental. En los casos menos complicados, cuando la descarga se produce en un solo gas, como en las descargas de silano para el depósito de a-Si:H, se ha logrado optimizar el proceso gracias al desarrollo de modelos y técnicas de análisis del plasma aplicadas a su estudio.

En los casos de descargas que involucran mezclas de distintos gases, debido a su complejidad, existe muy poco trabajo de modelaje; de aquí, surge la necesidad de un modelo que ayude al estudio y entendimiento de dichas descargas. En este trabajo se propone un modelo analítico simplificado para describir los procesos que suceden en estos plasmas. Por medio de este modelo se pretende predecir y mejorar las características finales de los depósitos.

Debido a la complejidad del proceso PECVD existen diversas formulaciones que se usan para describir los sucesos dentro de la descarga luminiscente. Una de estas formulaciones rompe conceptualmente el proceso en tres submodelos o sub-procesos secuenciales[5,6], los cuales tratan la cinética de electrones, la química del plasma y los procesos de superficie. El sub-proceso de la cinética de electrones calcula la generación y distribución de electrones para ser usados en el sub-proceso de la química de plasma. Este sub-

proceso (química de plasma), tiene como finalidad especificar la tasa de producción de radicales y el flujo de radicales incidente sobre la superficie del sustrato, este flujo es usado como entrada para el sub-proceso de la cinética de superficie, el cual como último paso del proceso predice la modificación de las propiedades de la superficie como un resultado de los flujos recibidos. El presente trabajo está enfocado básicamente al estudio de los dos primeros sub-procesos.

PROPÓSITO Y ESTRUCTURA.

El propósito específico del presente trabajo es explicar, mediante un modelo analítico simplificado, los procesos que ocurren dentro de plasmas de distintas mezclas que han sido utilizadas para depositar películas de Dioxido de Silicio (SiO_2) por PECVD. Con este modelo se explican los resultados obtenidos experimentalmente con anterioridad, que están relacionados principalmente con la producción de radicales de las moléculas presentes en el plasma, como son la incorporación de flúor e hidrógeno en las películas depositadas, así como la dependencia de la tasa de depósito con el tipo y cantidad de radicales producidos.

El contenido de este trabajo esta estructurado de la siguiente manera:

Capítulo I: aquí se hace una descripción general del método PECVD para el depósito de películas delgadas. También se hace mención de los principales tipos de reactores que se utilizan en los depósitos PECVD, haciendo una descripción de las características y condiciones del sistema PECVD utilizado como referencia en este trabajo. Finalmente, se hace un análisis acerca de las variables de depósito que interactúan entre sí para determinar las propiedades de la película depositada.

Capítulo II: en este capítulo se mencionan las características principales de una descarga luminiscente y se hace una descripción acerca de la generación y sustentación de la descarga, mencionando los principales procesos que tienen lugar, como son: la disociación, excitación e ionización. También se exponen los aspectos generales y más importantes de la cinética de los electrones y la química del plasma, como son la tasa de producción de radicales dentro del plasma, la función de distribución de energía de los electrones, las constantes de tasa de reacción para colisiones electrón-molécula y finalmente se mencionan brevemente los procesos de condensación y nucleación.

Capítulo III: aquí se presentan las propiedades generales de las películas de Dioxido de Silicio depositadas a partir de diferentes mezclas de gases fuente y bajo determinadas condiciones de depósito .

Capítulo IV: Describe el modelo propuesto con base en el análisis hecho en los capítulos anteriores y se exponen las suposiciones necesarias para lograr la simplificación de los cálculos de las constantes de tasa de reacción y de la tasa de producción de radicales.

Capítulo V: Este capítulo presenta los resultados obtenidos con base en el modelo propuesto, así como el análisis y discusión de dichos resultados.

Al final de este trabajo se presentan las conclusiones obtenidas.

CAPÍTULO I

PROCESO PECVD

DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO

En cualquier proceso de depósito por vapor, la parte más importante es la creación de especies condensables que dan lugar a la formación de la película. Estas especies son creadas a partir de gases llamados precursores los cuales son siempre compuestos moleculares, que sin energía de entrada no reaccionan entre si, ni son condensables, es decir necesitan de la aplicación de energía para poder obtener las especies que formen el depósito. La energía para generar una reacción CVD puede ser suministrada de varias maneras. Por ejemplo, en el método CVD térmico la descomposición de los gases precursores se produce mediante su calentamiento hasta alcanzar temperaturas muy altas que van desde los 700 a 900° C[2,3]. En el proceso PECVD, la descomposición de los gases precursores se lleva a cabo mediante la aplicación de un campo eléctrico que da lugar a la formación de una descarga luminiscente. De esta manera, sin la necesidad de elevadas temperaturas se les proporciona a los gases precursores la energía necesaria para descomponerlos y obtener el depósito. A partir de los gases precursores son creadas una gran

variedad de especies debido al impacto de electrones que producen no solo disociación, sino también excitación y ionización de las moléculas del gas. De estos tres procesos, el de disociación por impacto de electrones con las moléculas de los gases es el principal para generar las reacciones químicas que se llevan a cabo dentro de la descarga, y que dan lugar al depósito.

Como se muestra en la fig 1.1, los radicales producidos por disociación en la fase gaseosa, se difunden hacia el sustrato y paredes de la cámara, donde pueden ser adsorbidos. Finalmente las reacciones químicas heterogéneas (reacciones que se realizan en la superficie del sustrato) entre moléculas y/o átomos reactivos sobre la superficie del sustrato forman el producto sólido que da lugar al depósito. Dentro del plasma también existen especies iónicas que se pueden mover hacia los electrodos debido a la influencia del potencial eléctrico aplicado, ocurriendo procesos secundarios tales como las reacciones ion-molécula y molécula-partícula neutra, que tienen lugar a través de las colisiones en fase gaseosa(1).

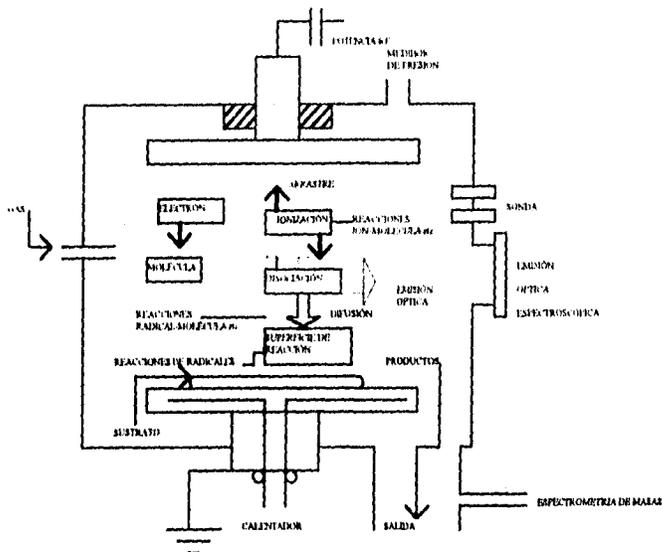


Fig 1.1 Representación esquemática de los procesos que ocurren en un depósito por plasma.

TIPOS DE REACTORES Y DETALLES

La importancia científica y comercial de los materiales depositados por plasma ha dado como resultado la proliferación de diversos equipos experimentales y comerciales. Existen diferentes métodos para el acoplamiento de la energía eléctrica con el plasma, una configuración común es la de acoplamiento capacitivo directo que consiste de dos electrodos opuestos localizados dentro de la cámara de vacío. El acoplamiento capacitivo directo permite un grado de flexibilidad en el diseño del reactor y el control sobre los procesos; esto puede ser imposible de obtener con otro tipo de acoplamiento como en el caso de usar electrodos externos o

bobinas[1]. Otra característica importante del acoplamiento capacitivo directo es que por medio de los electrodos internos pueden ser creados campos eléctricos uniformes en áreas grandes, lo que da como resultado depósitos uniformes sobre áreas grandes.

Dentro de los reactores para depósitos PECVD se encuentran básicamente dos tipos, que son, los reactores de flujo radial y los reactores de flujo transversal. En un reactor de flujo radial el plasma se genera entre dos electrodos circulares, el electrodo superior esta conectado a un generador rf, mientras el electrodo inferior está eléctricamente aterrizado y sobre éste se colocan los sustratos. Los gases precursores se alimentan a través de un disco de anillos que se encuentran debajo del electrodo inferior, estos gases entran hacia la región del plasma(región entre los dos electrodos) y fluyen radialmente por medio de una bomba de vacío hacia el centro del electrodo inferior (fig 1.2a). Un reactor de flujo radial inverso funciona de manera similar, solo que en éste, el gas entra a la región del plasma desde el centro del electrodo inferior y fluye radialmente hacia las orillas con la ayuda de bombas de vacío(figura 1.2b). Los reactores de flujo transversal al igual que los de flujo radial están compuestos de dos electrodos circulares dentro de los cuales se forma el plasma, en este caso los gases precursores entran a la

región del plasma desde un extremo del reactor, y son extraídos de la región del plasma por el extremo contrario mediante una bomba de vacío como se muestra en la figura 1.2c.

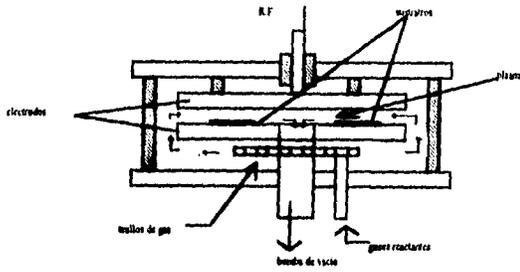


fig 1.2a Esquema de un reactor de flujo radial para un depósito PECVD

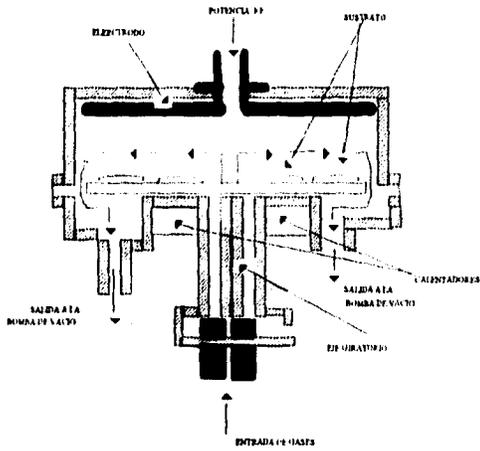


fig 1.2b Esquema de un reactor de flujo radial inverso para un depósito PECVD

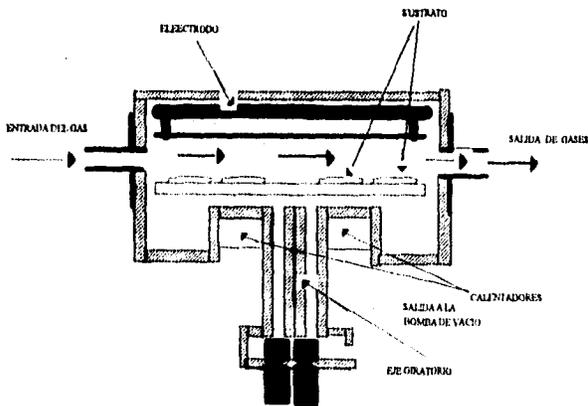


fig 1.2c Esquema de un reactor de flujo transversal para un depósito PECVD

El sistema PECVD que se toma como referencia en este trabajo es el que utiliza un flujo transversal, acoplamiento capacitivo directo y una frecuencia de campo eléctrico rf de 13.56 MHz[7]. Las razones por las que se elige un acoplamiento capacitivo directo son, como ya se ha mencionado, los grados de libertad que se tienen en cuanto a la geometría del reactor y a la capacidad de hacer depósitos uniformes en áreas relativamente grandes. Con respecto a la frecuencia del campo eléctrico de excitación, se elige una radio frecuencia debido a que a altas frecuencias solo los electrones pueden seguir al campo eléctrico aplicado, mientras que a bajas frecuencias incluso los iones más pesados pueden seguir el campo eléctrico y golpear la superficie de depósito, dañando la película en crecimiento. También, generalmente, se utiliza una frecuencia rf porque ésta es más eficiente para generar ionización y sostener la descarga[7]. Estas características de la técnica PECVD se aplican a un reactor que consta de dos electrodos paralelos (fig 1.3) en forma de disco. El sustrato que puede ser de silicio, vidrio u otro material, se coloca en el electrodo eléctricamente aterrizado. Las tasas de flujo de los gases fuente que entran a la cámara de depósito se miden y controlan por controladores de flujo de masa. La presión total del gas durante el depósito es medida por un manómetro y regulada por una válvula de garganta; La temperatura del

sustrato se sostiene en el valor establecido para el depósito mediante un calentador alimentado por un controlador de temperatura; La potencia eléctrica se proporciona mediante un generador de radiofrecuencias y se acopla a la descarga mediante un circuito de acoplamiento entre el generador rf y la cámara de reacción, cuyo propósito es incrementar la potencia de la descarga. El prevacío de limpieza y la extracción de los gases de la cámara en el momento de depósito se hace mediante un arreglo de bombas usadas en forma cíclica.

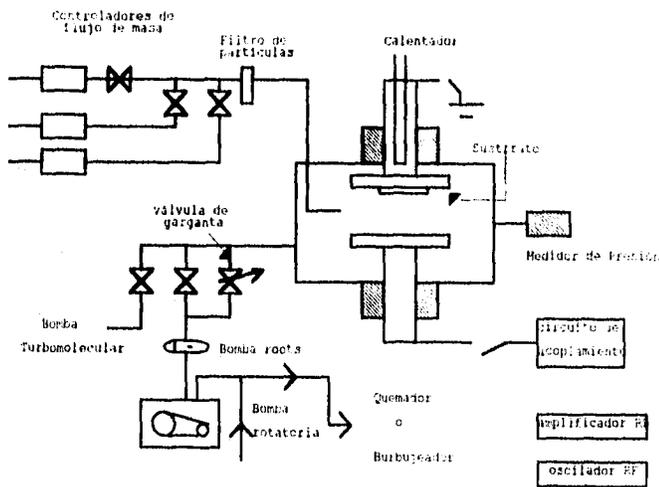


fig 1.3 Esquema del sistema PECVD tomado como referencia en este trabajo.

VARIABLES DE DEPÓSITO.

En un proceso PECVD existen ciertas variables (variables independientes) que deben ser controladas, ya que estas interactúan mutuamente para determinar las propiedades de la película, y el cambio en alguna de ellas puede modificar notablemente las características del depósito resultante.

Las variables de depósito que deben ser consideradas son, las tasas de flujo de los gases, la presión total del gas (mezcla) durante el depósito, la temperatura del sustrato, la potencia eléctrica aplicada y la geometría del sistema. Para variar alguna de las propiedades del depósito es necesario, en algunas ocasiones, un cambio en más de uno de los parámetros antes mencionados. Por ejemplo una combinación de potencia eléctrica, presión y tasas de flujo tienen que ser cambiados para variar las tasas de depósito ya que un aumento de la potencia rf aumenta la tasa de depósito, pero es necesario un incremento en la tasa de flujo de los gases reactivos para mantener la uniformidad. De igual manera para un nivel de potencia fijo, una disminución en la tasa de flujo da, generalmente, como resultado una disminución de la tasa de depósito, pero puede requerir una disminución en la presión de la cámara para obtener una buena uniformidad. La generación de radicales y su difusión a las paredes o

traslado desde la zona de reacción es también una función de la presión, potencia y tasa de flujo. El espacio entre electrodos es también un factor importante ya que la probabilidad de reacciones en fase vapor (reacciones que se realizan lejos del sustrato, también llamadas reacciones homogéneas) puede decrecer reduciendo el espacio entre dichos electrodos (este espacio es siempre del orden de centímetros). Una manera práctica de reducir un alto nivel de reacciones homogéneas, es hacer decrecer la densidad de radicales mediante la reducción de la potencia de (entrada) y la presión total del gas[1].

Una de las características más importantes del proceso de depósito para las aplicaciones en la microelectrónica tales como microcircuitos integrados, encapsulaciones etc; es la relativamente baja temperatura del sustrato a la cual los procesos pueden ser operados. Es sabido que las propiedades de las películas delgadas, generalmente dependen de la temperatura del sustrato durante el proceso de depósito, ya que ésta afecta directamente la movilidad superficial de especies condensadas y la probabilidad de adherencia[1]. Como todos los depósitos por plasma crecen por la condensación de diferentes especies, se espera que la composición de la película y por tanto las propiedades de ésta dependan de la temperatura del sustrato. Por ejemplo, se ha encontrado experimentalmente que películas depositadas a bajas

temperaturas de sustrato, a partir de SiH_4 o SiF_4 (como películas de silicio amorfo), contienen una alta concentración de átomos monovalentes, como son: hidrógeno y flúor[1] .

Como se puede apreciar un depósito por PECVD es un proceso difícil de controlar y predecir ya que el resultado final depende tanto de la intervención de las variables independientes, así como en algunas ocasiones de la geometría y características del reactor utilizado. De aquí la necesidad de proponer un modelo que ayude a comprender los procesos que ocurren dentro del plasma.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS DEL PLASMA Y PROCESO PECVD

DEFINICIÓN DE PLASMA

Un plasma se define como un gas parcialmente ionizado que contiene especies neutras (átomos y moléculas) y concentraciones iguales de especies cargadas positivamente y negativamente, como son: iones positivos, iones negativos y electrones, siendo móvil alguna de estas especies[2,8]. Un plasma es en promedio eléctricamente neutro, lo anterior es satisfecho cuando las dimensiones del volumen del plasma son significativamente mas grandes que la longitud de Debye[9]:

$$\lambda_D = (\epsilon_0 k T_e / n e^2)^{1/2} \dots \dots (2.1)$$

La cual define la distancia sobre la cual una carga desbalanceada puede existir. En la ecuación anterior ϵ_0 es la permitividad del espacio libre, k es la constante de Boltzmann, T_e es la temperatura del electrón, n la densidad de electrones y e es la carga del electrón.

Tanto en la naturaleza como en el laboratorio existen muy diversos tipos de plasmas, pero en este trabajo sólo nos interesan aquellos producidos en una descarga luminiscente, que están caracterizados por tener un grado de ionización típico de 1×10^{-4} [10] (plasma débilmente ionizado). Entre las características que distinguen a las descargas luminiscentes podemos mencionar las siguientes: La densidad de electrones es de $10^9 - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, la energía promedio de los electrones esta en la región de 2-10 eV[10], la cual corresponde a temperaturas del electrón de $10^4 - 10^5 \text{ K}$ [10], mientras que los

iones tienen solo temperaturas en una región cercana a la temperatura ambiente (300-500 K). La ausencia de equilibrio térmico entre electrones e iones produce lo que se llama un plasma frío o no equilibrado, que es una de las características que destacan la importancia del proceso PECVD en la industria de la microelectrónica. Además se encuentra que los electrones libres del plasma describen una función de distribución de energía $f(\epsilon)$ no maxwelliana [11,10].

GENERACIÓN Y SUSTENTACIÓN DE UNA DESCARGA LUMINISCENTE.

Para formar y sostener un plasma formado en una descarga luminiscente se requiere de alguna fuente de energía para producir la ionización requerida. La mayoría de las descargas luminiscentes son generadas sometiendo al gas a un campo eléctrico de radio frecuencia (rf de 13.56 MHz). El campo eléctrico inicialmente acelera a unos cuantos electrones libres que se encuentran presentes en el gas. Aunque el campo eléctrico también actúa sobre los iones, estos prácticamente permanecen inmóviles debido a que su masa es mucho más grande que la masa de los electrones (ver apéndice 1), por lo cual la energía y, por lo tanto, la temperatura de los electrones es mayor que la de los iones (lo que explica el desequilibrio termodinámico del plasma). Los electrones acelerados sufren colisiones elásticas e inelásticas con las especies del gas. Durante las colisiones elásticas los electrones no pierden mucha energía debido a la diferencia de masas, esto se puede aclarar a través de la función de transferencia de energía $4MeMi/(Me+Mi)^2$ (ver apéndice 2). Estos electrones acelerados adquieren rápidamente la energía necesaria para causar disociaciones, excitaciones y ionizaciones, al colisionar inelásticamente

con las especies del gas. Debido a la ionización se crea una segunda generación de electrones, los cuales son también acelerados por el campo eléctrico provocando rápidamente los procesos de avalancha, dando lugar al estado de descarga luminiscente.

PROCESOS QUE OCURREN EN UNA DESCARGA LUMINISCENTE.

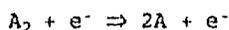
Existe una gran diversidad de procesos dentro de una descarga luminiscente, sin embargo, los procesos que se consideran principales son: 1) los procesos llamados primarios que se producen por las colisiones inelásticas electrón-molécula, tales como la disociación, la excitación y la ionización y 2) los procesos secundarios, inversos a los primarios como son las reacciones químicas, la relajación y la recombinación, respectivamente. Las disociaciones dan lugar a la generación de radicales, los cuales son responsables de las reacciones químicas que generan los compuestos de los que se forma la película. Mientras que las excitaciones dan lugar a las relajaciones de los átomos o moléculas (proceso inverso de la excitación) las cuales determinan la coloración del plasma. El proceso de ionización, como ya se dijo anteriormente permite sostener la descarga luminiscente. A continuación explicaremos brevemente cada uno de estos procesos.

DISOCIACIÓN.

Una molécula es la unión estable de dos o más átomos. "Estable" significa que para que una molécula se disocie en sus átomos constituyentes se le debe suministrar energía de una fuente exterior. En otras palabras, una molécula existe porque la energía del sistema unido es menor que la del sistema de átomos separados. Si las interacciones entre un determinado grupo de átomos reducen su energía total, se

puede formar una molécula; si las interacciones aumentan su energía total, los átomos se repelen entre sí.

Dentro de una descarga luminiscente un proceso de disociación sucede, cuando un electrón sufre una colisión inelástica con una molécula, produciéndose el rompimiento de ésta última y teniendo como resultado la creación de radicales. Estos últimos tienen mayor actividad química que las moléculas originales y son los responsables de la formación de la película. Este proceso lo representamos de la siguiente manera:



Para que una disociación ocurra se requiere que el electrón tenga una energía mayor o igual que la energía umbral de disociación de la molécula, esta energía de disociación es distinta para cada gas.

EXCITACIÓN

La excitación es el proceso en el cual un electrón de una molécula en estado base es capaz de experimentar una transición a un nivel de mayor energía dentro del átomo o molécula, mediante la absorción de un cuanto de energía igual a la diferencia de energía entre el nivel final y el nivel inicial. Este proceso es el resultado del impacto de un electrón con un átomo, que al igual que en la disociación, requiere de una energía mínima, que se denomina potencial de excitación. Este potencial generalmente es mayor que la energía de disociación, por lo que la cantidad de disociaciones producidas es mayor que la cantidad de átomos excitados en el plasma. Este proceso se puede representar de la siguiente manera:



donde A^* representa el estado excitado.

IONIZACIÓN

En este proceso, un electrón acelerado choca con un átomo removiendo de éste un electrón, produciéndose de esta manera un ion positivo y dos electrones, el proceso lo podemos representar de la siguiente manera:

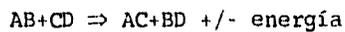


Como mencionamos anteriormente estos dos electrones libres son de nuevo acelerados por el campo eléctrico, lo cual hace que el proceso se multiplique y se pueda mantener de esta manera el estado de Plasma.

Para que un electrón pueda producir ionización, se necesita que tenga como mínimo una energía igual a la energía con la cual el electrón esta enlazado con el átomo, a esta energía se le conoce como potencial de ionización, cuyo valor es distinto para átomos de distintos gases. El potencial de ionización es mayor que el potencial de excitación y, por lo tanto, mayor que la energía de disociación. Debido a esto, el número de ionizaciones es menor que el número de excitaciones y disociaciones, lo que le da la característica de un plasma debilmente ionizado.

REACCIONES QUÍMICAS.

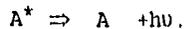
Las reacciones químicas se llevan a cabo por la existencia de radicales activos, generados por la disociación de las moléculas del gas. Estos radicales reaccionan entre si para dar lugar a la formación del material que será depositado sobre el sustrato. (Estas reacciones serán explicadas posteriormente con mayor detalle.). Se pueden representar de la siguiente manera:



RELAJACIÓN

Como es sabido, los estados excitados son estados inestables, cuyo tiempo de vida varía desde algunos nanosegundos a segundos, por lo tanto el electrón excitado tiende a regresar a su estado base. Este proceso en el que el electrón regresa a su estado base se denomina relajación.

Cada transición de nivel es acompañada por la emisión de un fotón de una energía determinada, E , igual a la diferencia entre los niveles cuánticos involucrados. La relajación la podemos representar de la siguiente manera:



RECOMBINACIÓN

Como se ha mencionado, la recombinación es el proceso inverso de la ionización, es decir, es el proceso en el que un electrón es capturado por un ión positivo para formar un átomo neutro. Se ha comprobado que éste es un proceso poco probable sin la intervención de un tercer cuerpo, que puede ser un átomo de gas o la pared de la cámara. Este proceso tiende a disminuir la cantidad de electrones y especies con carga, por lo cual, es necesario suministrar energía de manera continua al sistema.

CINÉTICA DE ELECTRONES Y QUÍMICA DEL PLASMA

Para poder explicar los procesos que ocurren dentro del plasma, es necesario estimar la tasa a la cual se crean especies excitadas, iones y radicales. Si, por ejemplo, nosotros queremos saber cual es la tasa a la cual se crean especies excitadas en el plasma, podemos hacer uso de la siguiente expresión[2]:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = \kappa[A][e] \dots \dots \dots (2.2).$$

donde $d[A^*]/dt$ es la tasa de formación de una concentración $[A^*]$ de estados excitados A^* , κ es el coeficiente de tasa de reacción, $[A]$ es la concentración de especies A y $[e]$ es la concentración o densidad de electrones. Por medio de una ecuación similar a la ecuación (2.2) podremos calcular la tasa de formación de iones y radicales.

25

2ej

as de altas energías son
as colisiones inelásticas
es importante para poder
de reacción κ , el cual
velocidad del electrón, de
energía y de la sección
stica, como se muestra en la

$$\int_0^{\infty} \sigma_i(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \dots (2.3)$$

el electrón, m la masa del
transversal de colisión y es
ción de distribución en energía
os da la fracción de electrones
ia ϵ . El termino $[2\epsilon/m]^{1/2}$
electrón.

que presenta una molécula para
una colisión depende de la probabilidad de que esta
colisión pueda ocurrir. Depende del tamaño y tipo de molécula
involucrada en la colisión, del tipo de colisión y es también
función de la energía del electrón. Si la energía del
electrón es menor que la energía umbral requerida (E_0), la
sección transversal de colisión es cero. En general, la
sección transversal para una colisión inelástica presenta la
forma mostrada en la fig. 2.1 [8,11]:

Sabemos que solo los electrones de altas energías son los que toman parte en las colisiones inelásticas descritas anteriormente, esto es importante para poder determinar el coeficiente de tasa de reacción κ , el cual queda definido en términos de la velocidad del electrón, de la función de distribución en energía y de la sección transversal de la colisión inelástica, como se muestra en la ecuación (2.3)

$$\kappa = \int_0^{\infty} [2\varepsilon/m]^{1/2} \sigma_i(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \dots (2.3)$$

donde ε es la energía del electrón, m la masa del electrón, σ_i es la sección transversal de colisión y es función de ε , y $f(\varepsilon)$ es la función de distribución en energía de los electrones, es decir, nos da la fracción de electrones que tienen una energía dada ε . El termino $[2\varepsilon/m]^{1/2}$ representa la velocidad del electrón.

La sección transversal que presenta una molécula para una colisión es proporcional a la probabilidad de que esta colisión pueda ocurrir. Depende del tamaño y tipo de molécula involucrada en la colisión, del tipo de colisión y es también función de la energía del electrón. Si la energía del electrón es menor que la energía umbral requerida (E_0), la sección transversal de colisión es cero. En general, la sección transversal para una colisión inelástica presenta la forma mostrada en la fig. 2.1 [8,11]:

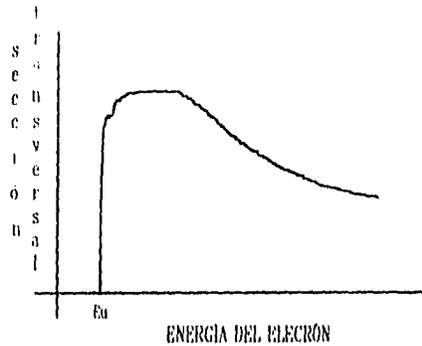


Fig. 2.1 Representación esquemática de la sección transversal de disociación para un molécula de gas.

La función de distribución f representa la densidad de electrones en el espacio fase (espacio de velocidad y posición). Si \mathbf{r} describe la posición de un elemento de volumen $d\mathbf{r}$, en el que existe una cierta distribución de velocidades, entonces f puede ser expresado como $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$. El producto de $f d\mathbf{r} d\mathbf{v}$, en el cual $d\mathbf{r} = dx dy dz$ y $d\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z$, nos da el número de electrones cuyas posiciones están localizadas dentro del elemento de volumen $d\mathbf{r}$ y cuyas velocidades están dentro del elemento de volumen $d\mathbf{v}$. Si dividimos $f d\mathbf{r} d\mathbf{v}$ entre $d\mathbf{r}$ nos queda $f d\mathbf{v}$, el número de electrones por unidad de volumen en \mathbf{r} con velocidades en el intervalo de \mathbf{v} a $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$. Si el producto $f d\mathbf{v}$ es integrado, podemos obtener la densidad de electrones en el punto \mathbf{r} . Entonces

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} \dots \dots (2.4)$$

La función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ se determina por medio de un balance de la energía adquirida por los electrones vía el campo eléctrico y la transferencia de energía de éstos hacia las moléculas a través de las colisiones elásticas e

inelásticas. La ecuación que toma en cuenta estos procesos se conoce como la ecuación de Boltzmann, y se expresa en el espacio fase de la siguiente manera[9]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \bar{v} \cdot \nabla f + \frac{e\bar{E}}{m} \cdot \nabla f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} \dots (2.5)$$

El primer término de la ecuación(2.5) nos da la variación local de la función de distribución con el tiempo, el segundo término describe la variación en la función de distribución resultante de la corriente de electrones hacia dentro y fuera de un elemento de volumen considerado(está relacionado con la descripción de la difusión). El tercer término da la variación de la función de distribución resultante de la aplicación del campo eléctrico \bar{E} actuando sobre los electrones.

El término del lado derecho nos da la transferencia neta de electrones desde un elemento de volumen $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ por el mecanismo de colisiones binarias entre electrones y moléculas, iones y otros electrones.

SOLUCIONES A LA ECUACIÓN DE BOLTZMANN

Una técnica que ha sido utilizada[9] para encontrar la solución a la ecuación (2.5), es considerar que la solución puede ser expresada como la suma de una parte isotrópica más una pequeña perturbación anisotrópica. Esta técnica se basa en la observación de que en ausencia de cualquier campo o gradiente de concentración de electrones la velocidad es completamente isotrópica. El efecto de un gradiente espacial y fuerzas externas produce una perturbación sobre la solución isotrópica. En base a estas

consideraciones la función de distribución se expresa de la siguiente manera:

$$f = f^0 + \phi(v) \dots (2.6)$$

donde f^0 es la función de distribución isotrópica y $\phi(v)$ es la distribución anisotrópica. Se debe tomar en cuenta que la contribución anisotrópica es grande cuando v esta en la dirección del gradiente o fuerza causante de la perturbación, y que es pequeña cuando es perpendicular a ésta. Por esta razón, se puede expresar de la siguiente manera a la distribución anisotrópica:

$$\phi(\vec{v}) = \frac{\vec{v}}{v} \cdot f' \dots (2.7)$$

entonces

$$f = f^0 + \left(\frac{\vec{v}}{v} \right) \cdot f' \dots (2.8)$$

Sustituyendo esta última expresión en la ecuación de Boltzmann, se obtienen dos ecuaciones diferenciales acopladas que pueden ser resueltas para f^0 y f' . El procedimiento es sumamente complejo y las ecuaciones se pueden encontrar en la referencia[9]. En este trabajo solo se describen las suposiciones más importantes que nos llevan a las soluciones que nos interesan.

Si se considera un plasma debilmente ionizado, homogéneo e isotrópico en presencia de un campo eléctrico alterno $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$, las colisiones coulombianas (electrón-electrón, electrón-ion) pueden ser despreciadas, ya que éstas tienen mayor importancia cuando el grado de ionización es

mayor que el de una descarga luminiscente. De esta manera f' se puede expresar como $\frac{df^o}{dv}$ y las ecuaciones diferenciales se pueden expresar en función de f^o unicamente.

Un caso importante que se deriva de aquí, es cuando se supone un campo eléctrico $E_0 = 0$, para este caso f^o resulta ser de la siguiente forma:

$$f^o = C \exp(-mv^2 / 2KT_x) \dots (2.9)$$

que tiene la forma de una Maxwelliana. Bajo estas condiciones los electrones están en equilibrio con el gas y están caracterizados por la temperatura del gas T_g . Cabe señalar, que esto no contradice el hecho de que los electrones se comportan de acuerdo con la distribución de Fermi-Dirac, ya que para electrones libres, ésta se aproxima a la distribución de Maxwell.

Debido a que resulta más útil trabajar en términos de la energía $\epsilon = \frac{1}{2}mv^2$, definiendo $f(\epsilon) = \frac{4\pi v}{m n} f^o(v)$, la función $f(\epsilon)$ normalizada resulta ser la siguiente:

$$f(\epsilon) = \frac{2\sqrt{e\epsilon}^{1/2}}{\Gamma(1/2)(KT)^{1/2}} \dots (2.10)$$

donde $\Gamma(1/2)$, es la función gamma evaluada en 1/2 (ver apéndice 3)

o con $\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2}KT$ se llega a la siguiente relación:

$$f(\epsilon) = (2.07) \epsilon^{1/2} (\epsilon)^{3/2} e^{-15 \frac{\epsilon}{E_0}} \dots (2.11)$$

Si ahora se considera un campo eléctrico de baja intensidad, la energía perdida por los electrones debido a las colisiones inelásticas puede ser despreciada, ya que solo unos cuantos electrones alcanzan la energía suficiente para producir tales procesos, en tales condiciones se obtiene la siguiente solución para f^0 [9]:

$$f^0 = C \exp - \left(\int_0^v m v dv / (e^2 E_0^2 M / 6 m^2 \mathcal{G}_m^2) \right) \dots (2.12)$$

donde M es la masa molecular y \mathcal{G}_m puede ser expresada como

$$\mathcal{G}_m = N v \sigma_m(v) \dots (2.13)$$

con N la concentración de moléculas y $\sigma_m(v)$ la sección transversal de colisión. Para ciertos gases tales como helio e hidrógeno, $\sigma_m(v)$ varía como $1/v$ y la frecuencia de colisión es independiente de la velocidad, en este caso la ecuación anterior está dada de la siguiente manera [9]:

$$f^0 = C \exp - \left[(m v^2 / 2) / (e^2 E_0^2 M / 6 m^2 \mathcal{G}_m^2) \right] \dots (2.14)$$

esta ecuación tiene la forma de una maxwelliana, si consideramos $kT = e^2 E_0^2 M / 6 m \mathcal{G}_m^2$. Cuando la sección transversal de colisión es independiente de la velocidad, la frecuencia de colisión es lineal con la velocidad, entonces la distribución anterior se expresa de la siguiente manera:

$$f^0 = C \exp \left[(mv^2)^2 / (e^2 E_0^2 M / 6m^2 N^2 \sigma_m^2) \right] \dots (2.15)$$

Esta última función es conocida como la distribución de Druyvesteyn, que varía como $\exp(-\alpha v^4)$. El denominador de la ec(2.15) representa el cuadrado de la energía térmica promedio del electrón $(KT)^2$, por lo tanto se puede escribir como sigue:

$$f^0 = C e^{-\frac{(mv^2)^2}{(KT)^2}} \dots (2.16)$$

con
$$(KT)^2 = \frac{e^2 E_0^2 M}{6m^2 N^2 \sigma_m^2} \dots (2.17)$$

La función de distribución de Druyvesteyn normalizada en terminos de la energía ϵ es (ver apéndice 3):

$$f(\epsilon) = \frac{2\sqrt{\epsilon} e^{-\frac{\epsilon^2}{(KT)^2}}}{\Gamma(\frac{3}{4})(KT)^{\frac{3}{2}}} \dots (2.18)$$

Usando la relación entre $\langle \epsilon \rangle$ y KT (ver apéndice 4) se puede expresar como:

$$f(\epsilon) = 1.03826 (\epsilon)^{\frac{1}{2}} (\epsilon)^{-\frac{3}{2}} e^{-0.547 \frac{\epsilon^2}{\langle \epsilon \rangle}} \dots (2.19)$$

La cola de esta distribución decrece más rápidamente que la distribución maxwelliana. También, dada una energía promedio, la distribución de Druyvesteyn predice menos electrones con alta energía que la distribución maxwelliana (ver figura 2.2).

La distribución de Druyvesteyn proporciona soluciones valiosas de la ecuación de Boltzmann, para intensidades de

campo eléctrico suficientemente bajas como para permitir despreciar las colisiones inelásticas. Las condiciones que se dan para estas ecuaciones raramente son validas para las descargas en estado estacionario.

La solución de la ec. de Boltzmann tomando en cuenta las colisiones inelásticas es muy compleja y no se tiene una solución analítica, por lo que se recurre a métodos de solución numérica en estos casos.

Un resultado importante con respecto a la función de distribución, es reportado por Y. Ohomori[12] donde, para un gas de monosilano debilmente ionizado, encuentra que la función de distribución corresponde a una distribución de Druyvesteyn.

Por otro lado Dreicer[13], encuentra, en su trabajo realizado para un plasma de hidrógeno parcialmente o fuertemente ionizado, que existe una relación entre el grado de ionización del plasma y la función de distribución en energía. Se encuentra, que para plasmas en los que el campo eléctrico aplicado es cero, la función de distribución corresponde a una distribución Maxwelliana. Si lo que se tiene es un plasma debilmente ionizado, la función de distribución de energía es del tipo de la de Druyvesteyn. Finalmente si el plasma esta fuertemente ionizado se encuentra que la función de distribución de energías correspondiente es nuevamente una distribución maxwelliana.

Por lo tanto, se puede decir que la función de distribución de energía es función del grado de ionización del plasma.

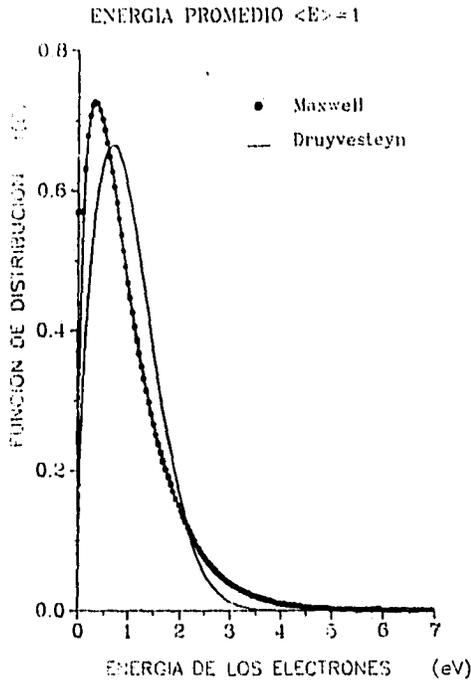


fig. 2.2 Comparación de la función de distribución de Druyvesteyn con la función de distribución Maxwelliana para $\langle E \rangle = 1$

DEPENDENCIA DE LA ENERGÍA PROMEDIO DE LOS ELECTRONES EN FUNCIÓN DEL CAMPO ELÉCTRICO Y LA PRESIÓN.

Una conclusión importante de la distribución de Druvesteyn, es que la energía promedio de los electrones es función solamente de E_0/P . (donde E_0 es el campo eléctrico y P la presión). Esta dependencia se demuestra en el apéndice 5, y esta dada por la ecuación 2.20.

$$\langle \epsilon \rangle = 0.7396708 \frac{e0K}{\sigma_m} \sqrt{\frac{M}{6m}} \left(\frac{E_0}{P} \right) \dots (2.20)$$

De esta ecuación se observa que existe una relación directamente proporcional entre la energía promedio de los electrones y el cociente E_0/P , (ver también la referencia[11])

Para este trabajo es útil realizar el cálculo teórico de esta constante de proporcionalidad para el óxido nítrico, cuyo resultado es la siguiente relación lineal (ver apéndice 5):

$$\langle \epsilon \rangle = 1.78 (E_0/P) \text{ eV} \dots (2.21)$$

Por otro lado, en el estudio realizado por Dreicer[13], para un gas de hidrógeno parcialmente ionizado, en el que son tomadas en cuenta las colisiones inelásticas, se encuentra que para un determinado grado de ionización existe también una relación lineal entre $\langle \epsilon \rangle$ y E_0/P [9] dada de la siguiente manera:

$$\langle \epsilon \rangle = 3.006 + 0.035368 (E_0/P) \dots (2.22)$$

En el trabajo de Y. Ohomori[12], para un gas de monosilano debilmente ionizado, considerando también colisiones inelásticas, se encuentra que la energía promedio satisface la siguiente relación:

$$\langle \epsilon \rangle = a_0 + a_1 (E_0/P) + a_2 (E_0/P)^2 + a_3 (E_0/P)^3 + a_4 (E_0/P)^4 \dots (2.23)$$

donde las a_i son constantes

Esta relación está considerada para valores de E_0/P en un intervalo de 40-100 ($Vcm^{-1}Torr^{-1}$). Interpolando esta ecuación para valores pequeños de E_0/P se pueden despreciar los términos de grado mayor que uno, quedando la siguiente relación

$$\langle \epsilon \rangle = a_0 + a_1 (E_0/P) \dots (2.24)$$

con $a_0 = 1.985 \times 10^{-2}$ y $a_1 = 0.06024$

llegando nuevamente a una relación lineal entre la energía promedio del electrón y el cociente (E_0/p) .

En los tres casos analizados se obtienen relaciones lineales con distintos parámetros, pero se observa que para el caso de Dreicer y Y. Ohomori las pendientes correspondientes son del mismo orden de magnitud. Sin embargo, la pendiente que se calculó en base a la ecuación

2.20 para el óxido nitroso, es mucho mayor que las obtenidas por Dreicer y Y. Ohomori. Esto puede ser atribuido a que en el primer caso sólo se consideran colisiones elásticas, y estas no representan una pérdida significativa de energía para los electrones. En los casos de Dreicer y Ohomori, están siendo consideradas las colisiones inelásticas, y estas si representan una disminución en la energía promedio de los electrones, que se ve reflejada en la disminución de la pendiente de la recta correspondiente. En la figura 2.3 se muestran gráficamente estos resultados.

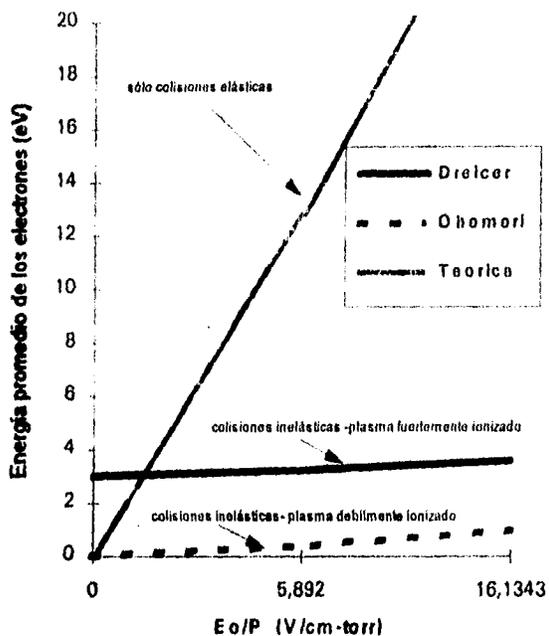


fig 2.3 Representación de la dependencia lineal de la energía promedio de los electrones y el cociente E_o/P .

CONDENSACIÓN Y NUCLEACIÓN

Una vez que se han creado radicales químicamente activos, mediante el plasma de un proceso PEVCD, se difunden hacia regiones donde su concentración es menor, y en particular hacia el sustrato, en donde se adhieren y reaccionan con

otros radicales. También pueden reaccionar (durante su trayecto)antes de llegar al sustrato. Estas reacciones que se efectuan en el volumen del plasma, lejos del sustrato, se denominan reacciones en fase vapor u homogéneas y no son deseables porque forman polvos que no son beneficios para el depósito. Las reacciones que se realizan en la superficie del sustrato se llaman reacciones heterogéneas y son las responsables de la formación de la película.

La etapa inicial en la formación de una película delgada se le denomina nucleación. Este proceso tiene que ocurrir sobre un sustrato ya sea del mismo material a depositar, o puede tener una naturaleza química diferente al material de la película. El proceso de nucleación es en esencia un proceso de condensación.

La condensación de un átomo de vapor está determinada por su interacción con la superficie del sustrato de la siguiente manera: El paso inicial es el choque del átomo de vapor sobre el sustrato, después del choque, el átomo puede ser físicamente adsorbido por la superficie, y estarse moviendo sobre ésta. El átomo adsorbido tiene un tiempo de residencia sobre la superficie, durante el cual puede interaccionar con otros átomos adsorbidos para formar un racimo estable llamado cúmulo y ser adsorbido químicamente (incorporado permanentemente sobre la superficie) con la liberación del calor de condensación. Si el átomo no es adsorbido, éste se

reevapora, por lo tanto la condensación es el resultado de un equilibrio entre los procesos de adsorción y desorción. y se inicia con la formación de los cúmulos (también llamados núcleos), por tanto el proceso de formación de cúmulos es llamado nucleación.

Una vez formados los cúmulos, estos pueden crecer principalmente por dos caminos: Maduración o Coalescencia[14]. Un arreglo de cúmulos sobre una superficie puede experimentar un proceso de maduración mediante el transporte de masas de pequeños cúmulos hacia cúmulos de mayor tamaño por difusión atómica superficial.

El otro proceso de crecimiento de cúmulos es el de coalescencia; este proceso es simplemente cuando dos o más cúmulos se unen, por ejemplo, dos cúmulos se combinan para formar un cúmulo de mayor tamaño, y éste último representa un estado de energía más bajo que el de los cúmulos por separado.

Como se explicó anteriormente, no todo el material que incide sobre el sustrato se condensa, la razón de la cantidad de material condensado sobre el sustrato a la cantidad de material que llega a éste, se le denomina **coeficiente adherencia** y siempre es menor que uno. Este coeficiente depende de la temperatura del sustrato, del coeficiente de difusión superficial, del tiempo medio de residencia de las especies adsorbidas, y de la razón de

material incidente. El coeficiente de adherencia se expresa de la siguiente manera[15]:

$$\alpha_i = \frac{dM/dt}{\dot{M}} \dots (2.25)$$

Donde dM/dt es la masa depositada por unidad de superficie por unidad de tiempo y \dot{M} es la tasa de incidencia de masa por unidad de superficie sobre el sustrato en $g\text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

A partir de esta última ecuación, se puede ver que la tasa de depósito de la película, es función de la cantidad de material reactivo que llega a la superficie del sustrato por unidad de tiempo y del coeficiente de adherencia. Si la tasa de depósito se define como la variación del espesor de la película con respecto del tiempo, como lo indica la siguiente relación

$$R = \frac{d\lambda}{dt} \dots (2.26)$$

donde λ es el espesor de la película y R es tasa de depósito, y como el volumen de la película queda determinado por la relación $V = A\lambda \Rightarrow \lambda = \frac{V}{A}$ donde A es el área de depósito, entonces la ecuación 2.26 se puede escribir de la siguiente manera:

$$R = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \dots (2.27)$$

Sabemos que la densidad ρ de la película se define como $\rho = \frac{m}{V}$, donde m es la masa condensada en el sustrato ($m=MA$), por tanto podemos expresar la tasa de depósito como:

$$R = \frac{1}{\rho} \frac{dM}{dt} \dots (2.28)$$

De la ecuación 2.25 se tiene que $\frac{dM}{dt} = \alpha \dot{M}$, entonces sustituyendo esta última expresión en la ecuación 2.28 se llega a la siguiente relación:

$$R = \frac{1}{\rho} \alpha \dot{M} \dots (2.29)$$

De la ecuación de difusión [16]

$$J_z = -D \frac{\partial n_1}{\partial z} \dots (2.30)$$

donde J_z es el número promedio de moléculas que llegan al sustrato por unidad de área (en la dirección z perpendicular al plano), por unidad de tiempo, con D el coeficiente de difusión y $\partial n_1 / \partial z$ el gradiente de concentración.

Por lo tanto, podemos escribir \dot{M} de la siguiente manera:

$$\dot{M} = \sum_i m_i D \nabla C_i \dots (2.31)$$

donde m_i es la masa de una molécula y ∇C_i es el gradiente de concentración ($= \partial n_i / \partial z$). De modo que

$$R = \frac{m_i}{\rho} \alpha_i D \nabla C_i \dots (2.32)$$

ya que podemos expresar la densidad ρ de la siguiente manera

$$\rho = \frac{m_i}{v_i}$$

donde v_i es el volumen que ocupa la molécula i , se llega a la siguiente expresión para la tasa de depósito:

$$R = \sum_i v_i \alpha_i D_i \nabla C_i, \dots \dots (2.33)$$

Como se puede ver de esta última expresión, la tasa de depósito es función del coeficiente de adherencia, el coeficiente de difusión, el gradiente de concentración y el volumen molecular.

En algunos trabajos [17], se ha reportado que para el caso de depósito de a-Si:H por PECVD se satisface una relación similar, en la que la tasa de depósito sobre el sustrato depende de este coeficiente de adherencia, así como también de la densidad de radicales producidos en el plasma, como lo indica la siguiente relación:

$$R_d = \sum_i b^3 n_i \alpha_i D_i \nabla C_i \left(x = \pm \frac{d}{2} \right), \dots \dots (2.34)$$

donde b es la longitud de enlace promedio de átomos de silicio en la película, n_i es el número de átomos de silicio en radicales i , α_i es el coeficiente de adherencia, D_i es el

coeficiente de difusión, d es el espacio entre los electrodos y C_1 es la densidad de radicales.

Es importante hacer notar, que además del coeficiente de adherencia y la concentración de radicales, existen otros factores que intervienen en el crecimiento de las películas, como lo exponen algunos modelos[18]. Estos modelos consideran que la energía de enlace de las moléculas presentes en el plasma, es un factor clave para el crecimiento de la película, ya que las reacciones en la superficie de la película entre moléculas adsorbidas y especies excitadas en fase gaseosa están determinadas por una diferencia en la energía de disociación de los enlaces químicos relevantes. Si aplicamos este modelo para los depósitos de dióxido de silicio, se tiene, que la energía de enlace entre silicio y oxígeno, es mayor que cualquier otra energía de enlace entre el silicio y otro radical existente en el plasma, como se muestra en la tabla 2.1[7]. Por lo tanto con base en este modelo, en la superficie del sustrato los radicales de silicio existentes en el plasma tienden a oxidarse, para formar la película de SiO_2 .

Tabla 21 Energías de enlace para los radicales oxígeno en los depósitos de SiO₂ por PECVD.

MOLÉCULA DIATÓMICA	ENERGÍA DE ENLACE (eV)
N-N	-9.8
Si-O	-8.39
N-O	-6.54
H-F	-5.91
Si-F	-5.73
O-O	-5.16
Si-N	-4.56
H-H	-4.5
O-H	-4.43
F-H	-3.56
N-H	-3.51
Si-Si	-3.38
Si-H	-3.1
F-O	-2.3

CAPÍTULO III

DEPÓSITO DE SiO_2 A PARTIR DE PLASMAS DE $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$, $\text{SiF}_4/\text{N}_2\text{O}$ $/\text{H}_2$ o $\text{SiF}_4/\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$

GENERALIDADES

El depósito de películas dieléctricas a bajas temperaturas con buenas características, tiene gran importancia no solo en la fabricación de circuitos integrados, sino también en otras aplicaciones tales como transistores de películas delgadas y otras tecnologías basadas en a-Si:H. Las propiedades de los aislantes depositados por PECVD han sido estudiadas ampliamente en los últimos años, principalmente las características relacionadas con las aplicaciones en el área de circuitos integrados.

Uno de los aislantes más importantes en la industria de circuitos integrados es el dióxido de silicio (SiO_2). Para su aplicación se requiere un control de sus propiedades eléctricas que a su vez dependen de sus propiedades físicas, mecánicas y químicas, tales como estequiometría, densidad, esfuerzos internos, y resistencia al ataque químico. Muchas de estas propiedades se determinan a partir de medidas rutinarias del índice de refracción, de la tasa de ataque químico (en soluciones especiales) y de la transmisión en el infrarrojo (IR) de las películas[19]. Un óxido de silicio

estequiométrico (SiO_x $x=2$) con buenas propiedades dieléctricas tiene un índice de refracción de 1.46, una resistencia al ataque químico (en una solución específica llamada solución "P") menor que 10 A/seg. y su espectro IR presenta tres bandas de absorción centradas en 1075 cm^{-1} , 800 cm^{-1} y 450 cm^{-1} , correspondientes a las frecuencias de vibración de estiramiento, doblamiento y balanceo de los enlaces Si-O-Si, respectivamente. En general, valores del índice de refracción menores que 1,46 y tasas de ataque mayores que 10 A/seg. son indicativos de un óxido poroso y de baja densidad. Valores más altos que 1,46 para el índice de refracción indican que el material es rico en silicio (SiO_x , $x < 2$). Estos cambios en composición química también se ven reflejados en los espectros de IR, ya que, por ejemplo, hay un corrimiento de la banda centrada en 1075 cm^{-1} hacia frecuencias menores cuando el material es rico en silicio. La presencia de impurezas en los óxidos se observa mediante la aparición de otras bandas de absorción en los espectros IR y en los cambios producidos en los valores del índice de refracción y tasa de ataque químico.

Los factores más importantes que influyen en las propiedades de las películas de SiO_2 depositadas por PECVD son, la mezcla de gases utilizada y la tasa de depósito (R). Las variables que más influyen sobre R son: la tasa de flujo total de gases reactivos, la presión de depósito, la

temperatura del sustrato, la potencia rf y la proporción relativa de los gases reactivos. El depósito de películas de SiO_2 por PECVD requiere obviamente de un gas fuente de silicio y de un gas que contenga oxígeno. Existen diferentes mezclas de gases a partir de las cuales se ha depositado este material. En este capítulo se muestran las diferencias en la propiedades del SiO_2 que se obtienen usando diferentes mezclas.

PROPIEDADES GENERALES DE SiO_2 DEPOSITADO A PARTIR DE SiH_4 / N_2O y SiH_4 / N_2O / He .

Una de las mezclas más comunes para depositar SiO_2 por PECVD es la que utiliza silano (SiH_4) como material fuente de silicio mas una gran cantidad de óxido nitroso (N_2O) u oxígeno (O_2) como gas oxidante.

El material depositado a bajas temperaturas por PECVD a partir de mezclas de SiH_4 / N_2O ó SiH_4 / O_2 , resulta en general con propiedades estructurales pobres según lo indican los valores de índices de refracción, tasa de ataque y los espectros IR. Por ejemplo, bajo condiciones de depósito típicas, tales como las mostradas en la tabla 3.1 [20,21], los óxidos resultan con índices de refracción mayores que 1.46 (en la región entre 1.46 -1.48) y tasas de ataque mayores que 10 A/seg., lo cual indica que el material es rico en silicio y a la vez poroso y/o poco denso. Además, éstas

películas contienen una gran concentración de hidrógeno (5-10% atómico, detectado y medido por espectroscopía IR) incorporado en forma de enlaces Si-H, Si-OH o H₂O. La incorporación de hidrógeno depende de la tasa de depósito y de la temperatura de sustrato. En general, las películas depositadas a menor temperatura (200 °C) contienen más hidrógeno y por lo tanto son de menor calidad que las películas depositadas a mayor temperatura (350 °C). Manteniendo la temperatura de sustrato constante, las propiedades de las películas quedan determinadas básicamente por la tasa de depósito, la cual se controla con las otras variables de depósito. Por ejemplo, al aumentar la concentración de silano y/o la potencia rf se obtienen tasas de depósito altas (hasta de 500 Å/min) [20]. Sin embargo, estas películas resultan generalmente de menor calidad que aquellas depositadas más lentamente usando pequeñas tasas de flujo de silano y potencias rf bajas. Las figuras 3.1 y 3.2 muestran respectivamente el aumento en la tasa de depósito y el índice de refracción de las películas al aumentar el porcentaje de silano manteniendo fijas las otras variables en ciertos valores (ver ref. [21]).

Tabla 3.1 Condiciones típicas para el depósito de SiO_2 a partir de $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$

Frecuencia rf	ref [20]	ref [21]
	13,56 MHz	13,6 MHz
Tasa de flujo de N_2O	500 sccm	1660 sccm
Tasa de flujo de SiH_4	4 sccm	24 sccm
Presión (P)	1000 mT	1000 mT
Temperatura (T)	275°C-350°C	200°C
Área de electrodos (A)	$\pi(18,3\text{cm})^2$	$\pi(24\text{cm})^2$
separación entre electrodos (d)	3,2 cm.	2,6 cm
Potencia rf (W)	25 watt	16-32 watts
Densidad de potencia (P_{μ})	0,03 W/cm^2	$8,8 \times 10^{-3}$ -0,18 W/cm^2

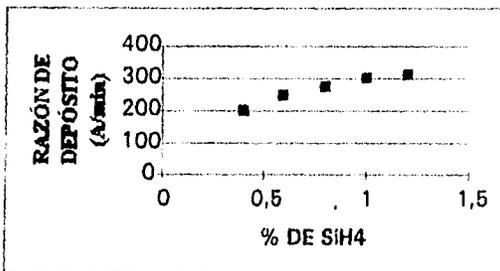


Fig. 3.1 Variación de la tasa de depósito en función del % de silano

para la mezcla $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$ [21]

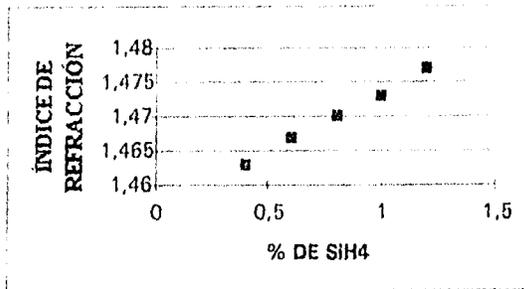


fig. 3.2 Variación del índice de refracción en función del % de silano

para la mezcla N_2O/SiH_4 [21]

En trabajos recientes[20] se han reportado óxidos de buena calidad (con un contenido de hidrógeno menor) que han sido obtenidos por PECVD disminuyendo la tasa de depósito usando una tasa de flujo grande de algún gas portador inerte (por ejemplo Helio). Así para una mezcla de $SiH_4/N_2O/He$ con tasas de flujo respectivos de 0.8/100/2000 sccm, se obtienen películas de SiO_2 de buena calidad depositadas a 350 °C a una tasa de 60 Å/min. Sin embargo, además del costo que representa el uso de grandes cantidades de helio, las temperaturas de depósito son todavía altas para algunas aplicaciones.

En conclusión, el depósito de películas de SiO_2 a temperaturas bajas por PECVD a partir de SiH_4 ha dado como

resultado material con propiedades estructurales pobres, que consecuentemente tiene también propiedades dieléctricas pobres. La principal causa del deterioro en las propiedades de las películas es el gran contenido de impurezas relacionadas con la incorporación de hidrógeno. Ya que en este caso el dióxido de silicio ha sido depositado a partir de un gas componente de silicio que contiene hidrógeno, no es sorprendente el hecho de encontrar este elemento incorporado en las películas. Para evitar la incorporación de hidrógeno, un cambio razonable en los gases fuente que se ha propuesto, es el uso de halogenuros de silicio, tal como: SiF_4 . En estas condiciones el único producto secundario que permanece es el flúor que puede ser extraído usando una tasa de flujo de gas reductor como lo es el hidrógeno. A continuación se muestran las características de películas de SiO_2 depositadas PECVD usando mezclas de $\text{SiF}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2$

PROPIEDADES GENERALES DE SiO_2 A PARTIR DE $\text{SiF}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2$

Los óxidos depositados a partir de tetrafluoruro de silicio (SiF_4) tienen características diferentes a los depositados a partir de silano. Bajo las condiciones de depósito mostradas en la tabla 3.2 [22] las películas tienen en general, índices de refracción que varían en la región de

1.44 a 1.46. Sin embargo, a pesar de que éstos índices de refracción son bajos, los óxidos tienen tasas de ataque bajas (menores que 10 A/seg.), lo que indica que su densidad es aceptable. La tasa de depósito para estos óxidos es baja (< 30 A/min), a pesar de que las densidades de potencia rf utilizadas son altas, comparadas con las que se usan en mezclas de $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$.

Tabla 3.2 Condiciones típicas para el depósito de SiO_2 a partir de una mezcla de $\text{SiF}_4/\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ [22]

Frecuencia rf	3.68 MHz
Tasa de flujo de SiF_4	0.5-2 sccm
Tasa de flujo de H_2	0-40 sccm
Tasa de flujo N_2O	60 sccm
Presión (P)	360 mT
Temperatura (T)	260°C
Área de electrodos (A)	$\pi(7.6\text{cm})^2$
separación entre electrodos (d)	2.6 cm.
Potencia rf (W)	60 watt
Densidad de potencia (p_{rf})	0.339 W/cm. ²

Los espectros de transmisión IR para estos óxidos demuestran que no hay enlaces OH, SiH o SiOH incorporados en las películas pero sí enlaces Si-F, lo cual indica incorporación de flúor.

La cuantificación del flúor incorporado en las películas mediante la técnica de reacciones nucleares resonantes (RNR) [23] y el comportamiento de la tasa de depósito y el índice de refracción de las películas en función de las tasas de flujos de SiF_4 y H_2 , explican el papel que juegan tanto el flúor como el hidrógeno en sus características. La figura 3.3 muestra que la tasa de depósito es proporcional a la tasa de flujo de SiF_4 para valores dados de las tasas de flujo del hidrógeno y el óxido nitroso. Esta dependencia casi lineal de la tasa de depósito con la tasa de flujo de SiF_4 indica que, en el intervalo de tasas de flujo utilizadas, los procesos de depósito están limitados básicamente por la cantidad de material reactivo que contiene silicio (Radicales SiF) que llega a la superficie del sustrato.

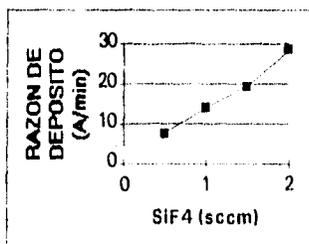


Fig. 3.3 Razón de depósito en función del flujo

de SiF_4 para una mezcla de $\text{SiF}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2$ [19]

No es extraño entonces que parte del flúor proveniente del SiF_4 se incorpore en las películas. Las figuras 3.4 y 3.5

muestran respectivamente que la concentración de átomos de flúor disminuye y el índice de refracción de las películas aumenta al aumentar la tasa de flujo de hidrógeno. Esto indica por un lado, que el efecto del hidrógeno es el de reducir la cantidad de flúor incorporado en la película debido a que reacciona con los precursores del depósito, y por otro lado, que el bajo índice de refracción de las películas se debe al flúor incorporado y no a que las películas sean poco densas. Así, la pureza y el índice de refracción de los óxidos para estas condiciones de depósito se puede controlar y variar con un cambio de la tasa de flujo de H_2 . La alta afinidad del flúor con el hidrógeno parece ser responsable de la capacidad que se tiene para obtener depósitos de óxido de silicio de alta calidad a temperaturas de 250 °C. La presencia de flúor en el plasma ayuda al proceso de extracción o recolección de hidrógeno y viceversa reduciendo la probabilidad de que este elemento permanezca en el óxido depositado. La disminución de la tasa de depósito conforme aumenta la tasa de flujo de hidrógeno, mostrada en la figura 3.6, se explica también mediante el mecanismo de recolección de flúor por parte del hidrógeno, ya que es muy probable que se forme HF como producto secundario durante las reacciones de depósito. La presencia de HF en el plasma de depósito puede generar un proceso de ataque compitiendo con el proceso de depósito.

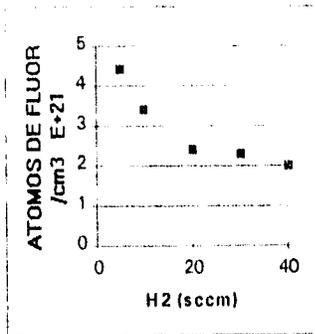


fig.3.4 Variación de la concentración de átomos incorporados al depósito en función de la tasa de flujo de hidrógeno. [23]

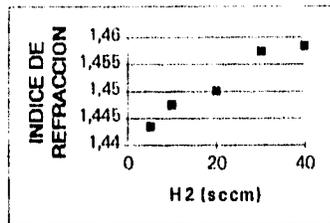


fig. 3.5 Variación del Índice de refracción en función de la tasa de flujo de hidrógeno. [23]

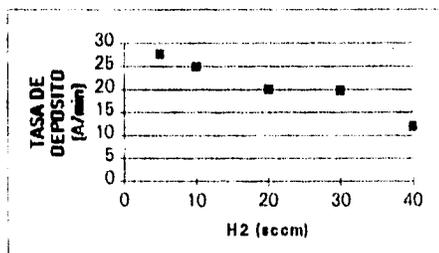


fig.3.6 Variación de la rapidez de depósito conforme la tasa de flujo de hidrógeno aumenta. [22]

En resumen, los óxidos depositados por PECVD a partir de mezclas de $\text{SiF}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2$ resultan con incorporación de flúor, cuya cantidad puede ser controlada mediante la introducción de una tasa de flujo de hidrógeno. A pesar de contener estas impurezas, es posible preparar, aún a bajas temperaturas (250 °C), óxidos con propiedades estructurales cercanas al óxido estequiométrico. Sin embargo, las tasas de depósito que presentan introducen limitaciones para ciertas aplicaciones.

Con la finalidad de incrementar las tasas de depósito, manteniendo las buenas propiedades de los óxidos, en algunos trabajos recientes [23] se ha utilizado silano (SiH_4) en lugar de H_2 como recolector de residuos de flúor. Los resultados se muestran a continuación.

PROPIEDADES GENERALES DE SiO_2 A PARTIR DE MEZCLAS DE $\text{SiF}_4/\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$

Se ha reportado [23] que bajo las condiciones de depósito de la tabla 3.3, al introducir SiH_4 en lugar de H_2 en la descarga se aumenta efectivamente la tasa de depósito de las películas. Esto sucede aún cuando las potencias rf que se

requieren (para obtener películas con buena uniformidad y también para evitar las reacciones en fase vapor), en este caso, son mucho menores que las utilizadas en los óxidos depositados a partir de $\text{SiF}_4/\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$. La figura 3.7 muestra que la tasa de depósito aumenta de 10 a 500 Å/min al aumentar la tasa de flujo de SiH_4 de 0 a 1.5 sccm. Este aumento es muy rápido inicialmente y a altos flujos de silano tiende a saturarse. El índice de refracción para este caso también aumenta con la tasa de flujo de silano, desde valores ligeramente menores que 1.46 hasta alcanzar valores por arriba de 1.46 para tasas de flujo de silano sobre 1 sccm, lo que indica un ligero exceso de Si en el óxido. Los espectros de transmisión IR correspondientes a estos óxidos muestran la presencia de hidrógeno incorporado en todos ellos. En lo que se refiere a las tasas de ataque de las películas, estas son relativamente altas (en el intervalo de 15-18 Å/seg). Por otro lado, las propiedades de los óxidos son prácticamente independientes de la tasa de flujo de SiF_4 , al menos dentro de la región de las tasas de flujo utilizadas (ver tabla 3.3).

Tabla 3.3 Condiciones típicas para el depósito de SiO_2 a

partir de $\text{SiF}_4/\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ [23]

Frecuencia rf	13.56 MHz
Tasa de flujo de SiF_4	1-6 sccm
Tasa de flujo de SiH_4	0-2 sccm
Tasa de flujo N_2O	60-100 sccm
Presión (P)	300 mT
Temperatura (T)	250°C
Área de electrodos (A)	$\pi(7.5\text{cm})^2$
separación entre electrodos (d)	2.5 cm.
Potencia rf (W)	8 watt
Densidad de potencia (W/cm^2)	0.046 W/cm^2

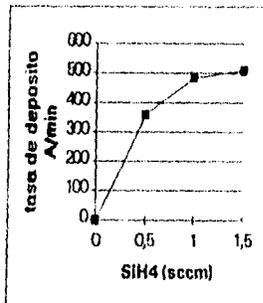


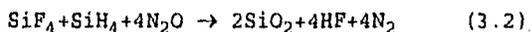
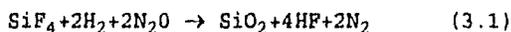
Fig 3.7 Variación de la tasa de depósito

al aumentar la tasa de flujo de silano [20]

Lo anterior indica que el uso de silano como una fuente de hidrógeno (y de silicio) resulta en altas tasas de depósito, pero favorece la incorporación de impurezas de hidrógeno en los óxidos y las propiedades de estos tienden a ser más parecidas a los óxidos depositados a partir de silano únicamente. Los resultados también indican que la participación del gas SiF_4 en las reacciones de depósito es mínima o casi nula.

El incremento en la tasa de depósito que se observa cuando se introduce silano en lugar de hidrógeno es entendible, ya que el SiH_4 es una fuente no solo de hidrógeno sino también una fuente adicional de silicio.

Este proceso es mejor entendido comparando las siguientes reacciones químicas:



Se ve claramente que en el segundo caso (Ec. 3.2), la cantidad de material fuente de silicio se está duplicando respecto al primer caso (3.1) la cual implica en principio un aumento al doble en la tasa de depósito. Sin embargo, en la práctica el aumento observado en la tasa de depósito al introducir ambas fuentes de silicio, SiF_4 y SiH_4 , no es del doble sino de más de un orden de magnitud (ver figuras 3.3 y

3.7) aún cuando la potencia rf es mucho menor cuando se usa esta mezcla. Este resultado y los demás relacionados con las propiedades de las películas, tales como la incorporación de hidrógeno, índice de refracción, tasas de ataque y la poca injerencia que tiene el SiF_4 en estas propiedades, parecen indicar que el SiH_4 es mucho más reactivo, o se hace mucho más fácilmente reactivo en el plasma, que el SiF_4 . En un trabajo más reciente (ref 24), se ha demostrado que una manera de producir radicales Si-F que ayuden a la recolección de hidrógeno en películas depositadas por PECVD a partir de mezclas de SiF_4 y SiH_4 es la pre-descomposición del SiF_4 en un plasma remoto de mayor potencia. Esta estrategia, sin embargo, tiene todavía algunas limitaciones prácticas que tienen que ver con la uniformidad de los depósitos, por lo que surge todavía la cuestión de si existen condiciones que hagan posible la activación de ambos tipos de especies, (Si-F) y (Si-H), dentro de un mismo plasma. La respuesta a esta interrogante requiere de un entendimiento de la actividad química de los radicales de uno u otro gas fuente de silicio, lo cual tiene que ver precisamente con su tasa de producción dentro del plasma, es decir con la química del plasma.

CAPÍTULO IV

MODELO

Como se mencionó en la introducción de este trabajo, existen pocos modelos aplicados al estudio de plasmas para depósito que utilizan mezclas de gases, de aquí surge la necesidad de proponer un modelo analítico simplificado que nos permita entender los procesos que ocurren dentro de estos plasmas, y con base en este modelo explicar los resultados experimentales presentados para el caso particular de películas de dióxido de silicio. Es importante predecir las características finales del depósito, como son la tasa de depósito y la incorporación de flúor e hidrógeno, porque estas determinan en gran parte la calidad y las propiedades eléctricas de los depósitos.

Como ya se ha visto, en un reactor de depósito asistido por plasma ocurren muchos procesos (excitación, disociación ionización, etc.) generados por colisiones inelásticas de los electrones con las moléculas de la mezcla en cuestión. Como las energías para la disociación molecular son significativamente más pequeñas que las energías de ionización, la densidad de radicales neutros es mucho más alta que la densidad de especies iónicas, por esta razón

generalmente se supone que la película se forma a partir de enlaces entre radicales neutros.

La formación de una película depende entonces del tipo y la cantidad de radicales químicamente activos que se producen dentro del plasma. Por lo tanto, para efectos del depósito, uno de los procesos más importantes a analizar es el de la disociación molecular. El propósito del modelo desarrollado en este capítulo es justamente hacer una estimación de la cantidad de especies que se generan en el plasma, y a partir de esto explicar la dependencia de la tasa de depósito y la incorporación de flúor o hidrógeno para películas de SiO_2 , tales como , con algunas variables de depósito.

En el capítulo 2 se estableció la relación que nos indica la tasa de producción de especies dentro de un plasma[2], que en este caso se expresa de la manera siguiente:

$$\frac{d[AB_x]}{dt} = \kappa_{AB} [e^-] [AB] \dots (4.1)$$

donde $[e^-]$ es la concentración de electrones, $[AB]$ es la concentración del gas molecular, κ es el coeficiente de tasa de reacción y $[AB_x]$ la concentración de especies producidas a partir de la molécula AB.

Para calcular la tasa de producción de especies es necesario calcular el valor de la constante de tasa de reacción (ec. 4.2) para cada proceso, el cual depende de la

sección transversal de disociación de la molécula y de la función de distribución de energía de los electrones, como se muestra en la siguiente expresión integral

$$\kappa = \int_0^{\infty} \left[\frac{2\varepsilon}{m} \right]^{1/2} \sigma(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \dots (4.2)$$

donde $f(\varepsilon)$ es la función de distribución de energía de los electrones y $\sigma(\varepsilon)$ es la sección transversal de colisión .

En este trabajo se toma a $\sigma(\varepsilon)$ como la sección transversal de colisión para el proceso de disociación, por lo tanto $d[AB_x]/dt$ de la ecuación (4.1) corresponde a la tasa de producción de radicales.

Para simplificar la expresión de la constante de reacción, en este modelo se hacen suposiciones sobre la sección transversal de disociación, y la función de distribución de energías. Las suposiciones del modelo que permiten calcular analíticamente las constantes de reacción se presentan a continuación.

SUPOSICIONES DEL MODELO

- 1) Se supone a la sección transversal de disociación $\sigma(\epsilon)$ como una función escalón, es decir:

$$\sigma(\epsilon) = \begin{cases} \sigma_0 = \text{cte} & \text{si } \epsilon \geq E_u \\ 0 & \text{si } \epsilon < E_u \end{cases}$$

con σ_0 y E_u son distintas para cada gas y E_u es la energía umbral de disociación.

- 2) La función de distribución de energías $f(\epsilon)$, corresponde a una función de distribución de Druyvesteyn, y tanto, ésta como la energía promedio de los electrones son determinadas solamente por el gas óxido nitroso (NO_2)

- 3) Existe una dependencia lineal entre la energía promedio de los electrones $\langle \epsilon \rangle$ y el cociente E_e/P , donde E_e es el campo eléctrico efectivo (ver apéndice 6) y P es la presión, dada de la siguiente manera:

$$\langle \epsilon \rangle = a_0 + a_1 (E_e/P).$$

con una pendiente correspondiente a la de un plasma equivalente debilmente ionizado.

4) La densidad de electrones en el plasma se considera constante.

JUSTIFICACIÓN DEL MODELO

1) En este trabajo se realizó una revisión bibliográfica de la sección transversal de disociación de los gases que forman las diferentes mezclas utilizadas para el depósito de dióxido de silicio. Se encontró que las gráficas de $\sigma(\epsilon)$ correspondientes a estos gases tienen aproximadamente la forma de la curva punteada mostrada en la figura 4.1. Observando esta curva vemos que antes del valor umbral de energía E_u , $\sigma(\epsilon)$ vale cero, y solo después de dicho valor $\sigma(\epsilon)$ es distinta de cero. Los valores máximos encontrados para la sección transversal y los valores correspondientes de la energía umbral de disociación de las moléculas de los gases utilizados en las mezclas para el depósito de dióxido de silicio se muestran en la tabla 4.1

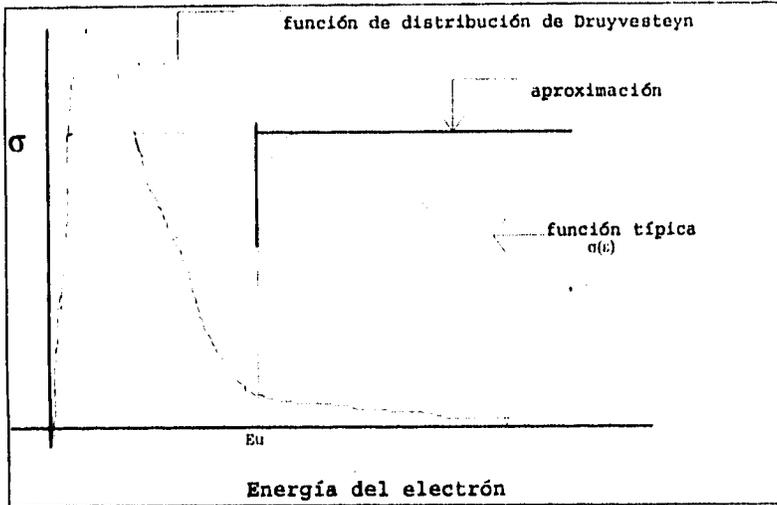


fig. 4.1 Representación esquemática de la sección transversal típica de las moléculas $\sigma(e)$ y de la función de distribución de energía $f(e)$

tabla 4.1 valores de la energía umbral y sección transversal de disociación para los gases utilizados.

Gas	ENERGÍA UMBRAL DE DISOCIACIÓN (eV)	SECCIÓN TRANSVERSAL DE DISOCIACIÓN (cm ²)
N ₂ O	3.9 [25]	1x10 ⁻¹⁶ [25]
SiH ₄	8 [17, 26]	1.2x10 ⁻¹⁵ [26]
SiF ₄	10.5 [27]	1x10 ⁻¹⁶ [27]
H ₂	8.8 [28]	9x10 ⁻¹⁷ [28]

Por otro lado, la energía promedio de los electrones calculada en este trabajo (ver más adelante la tabla 4.2)

resultó ser menor que cualquiera de las energías umbrales de disociación. Debido a esto, para energías por encima de la energía umbral se puede aproximar $\sigma(\epsilon)$ por un valor constante (el valor máximo) sin cometer gran error en el cálculo de la constante de reacción, ya que éste involucra el producto de las funciones $\sigma(\epsilon)$ y $f(\epsilon)$ en una región en donde la función de distribución decrece muy rápidamente (ver figura 4.1).

Del análisis anterior, la primera suposición importante para este modelo que permite realizar el cálculo de la constante de tasa de reacción, queda justificada.

2) Con respecto a la función de distribución de energías $f(\epsilon)$, se mencionó en el capítulo II que $f(\epsilon)$ es función del grado de ionización del plasma, y se tiene que para un plasma débilmente ionizado, la función de distribución de energía para los electrones está representada por la función de distribución de Druyvesteyn. Ya que este modelo se desarrolla para el depósito de películas delgadas depositadas por PECVD, que utiliza un plasma débilmente ionizado, es aplicable una función de distribución de Druyvesteyn (ecuación 2.19). Además esta función también se ajusta a la suposición de tomar a la sección transversal de disociación como constante ya que para estos plasmas la frecuencia de colisión es lineal en v lo que implica σ constante [2].

El modelo se desarrolla para depósitos de películas de SiO_2 a partir de distintas mezclas, como son $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$, $\text{SiF}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ y $\text{SiF}_4/\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$, en las que la tasa de flujo de N_2O es significativamente más grande que la tasa de flujo de los demás componentes de la mezcla [20,23,24]. Además, como se observa en la tabla 4.1, el valor de la energía umbral de disociación para el óxido nitroso es menor que para cualquiera de los otros gases. Entonces, dado que el óxido nitroso es el gas más abundante y el más fácil de disociar, la pérdida de energía de los electrones en el plasma se deberá principalmente a las colisiones inelásticas que éstos sufren con las moléculas de este gas. Así, para un valor dado de la potencia rf, para efectos de determinar la función de distribución y energía promedio de los electrones, se puede ignorar la presencia de los demás gases componentes de la mezcla y considerar que estas cantidades quedan determinadas únicamente por el óxido nitroso.

3) En el capítulo II se mostró que, para plasmas con diferentes grados de ionización existe una dependencia lineal entre la energía promedio de los electrones y el cociente E_e/P donde E_e es el campo efectivo (ver apéndice 6) y P es la presión. Se mostró también, que, debido a las colisiones inelásticas hay una fuerte disminución en el valor de la constante de proporcionalidad (pendiente de la recta), cuando

se pasa del caso teórico de un plasma donde no hay ionización al caso de plasmas de laboratorio debilmente y fuertemente ionizados. Sin embargo, el valor de la pendiente es similar (del mismo orden de magnitud) en los dos tipos de plasmas de laboratorio estudiados.

Ya que el modelo propuesto en este trabajo se refiere a plasmas debilmente ionizados, y como no tenemos alguna otra referencia, consideraremos que la energía promedio de los electrones tiene una dependencia lineal en función del cociente (E_e/P), cuya pendiente será la correspondiente a la pendiente obtenida por Ohomori[12], ya que las características de este plasma se parecen más a las características de los plasmas para los cuales se realiza el modelo. La ordenada al origen correspondiente a esta recta se determina mas adelante, una vez conociendo los valores de la energía promedio y del cociente E_e/P (ver apéndice 7) para una potencia determinada, de tal manera que la relación resultante tendrá la siguiente forma:

$$\langle \epsilon \rangle = a_0 + 6.024 \times 10^{-2} (E_e/P) \dots (4.3)$$

(el valor de a_0 se calcula en el siguiente capítulo)

4) En la referencia[25] se reportan los resultados experimentales de las mediciones de la densidad de electrones para un plasma de Óxido Nitroso (N_2O), en el cual

se tiene que esta densidad es independiente de la potencia y de la tasa de flujo, y tiene un valor aproximado de 1×10^{10} cm^{-3} . Con base a la segunda suposición, se tomará este valor de la densidad de electrones para los cálculos necesarios.

EXPRESIONES FINALES

Una vez expuestas y justificadas las suposiciones de este modelo podemos aplicarlas para calcular, por medio de las ecuaciones 4.1 y 4.2, las constantes de tasa de reacción y por lo tanto la tasa de producción de radicales para los gases utilizados en las distintas mezclas para el depósito de dióxido de silicio. Estos cálculos se hacen en el siguiente capítulo a partir de las expresiones finales que aquí se obtienen.

a) Sustituyendo la función de distribución de energías

$$f(\varepsilon) = 1.038(\varepsilon)^{1/2} \langle \varepsilon \rangle^{-1/2} \exp[-0.547 \varepsilon^2 / \langle \varepsilon \rangle^2] \dots (4.4)$$

en la ecuación (4.2), se obtiene que:

$$\kappa_1 = \left[\frac{2}{m} \right]^{1/2} \int_{E_w}^{\infty} \varepsilon^{1/2} \sigma_1(\varepsilon) (1.03826) \varepsilon^{1/2} \langle \varepsilon \rangle^{-3/2} e^{-\frac{0.547 \varepsilon^2}{\langle \varepsilon \rangle^2}} d\varepsilon$$

Realizando esta integral, tomando en cuenta la suposición (1), se tiene que la constante de tasa de reacción queda determinada de la siguiente manera (ver apéndice 8):

$$K = 56.24 \times 10^4 \langle \sigma \rangle^{1/2} \sigma \cdot e^{-\frac{eV_e}{kT_e}} \frac{cm^3}{sg} \dots (4,5)$$

Para calcular los valores de la constante de tasa de reacción de cada reacción, es necesario conocer no solo los valores de la sección transversal de disociación de cada gas, sino también la energía promedio de los electrones para una potencia determinada. De acuerdo con la segunda suposición planteada en este modelo, la energía promedio de los electrones de la mezcla correspondera a la energía promedio que tienen en el plasma de óxido nitroso unicamente. Entonces, ésta energía promedio se puede calcular a partir de la ecuación 4.5 si se conoce la sección transversal de colisión y el valor de la constante de tasa de reacción para disociar al óxido nitroso en condiciones dadas de potencia rf y presión de depósito, de interés para este trabajo. En la revisión bibliográfica realizada respecto al diagnóstico y modelaje de descargas luminiscentes de N₂O se encontraron trabajos [25,29] en donde se reportan valores de la constante de reacción para varios procesos de disociación de este gas en condiciones de densidad de potencia rf (2,4x10⁻² watt/cm³)

y presión (500 mTorr) muy cercanas a las de los plasmas analizados en el capítulo III. Utilizando el siguiente valor

como promedio de la constante de tasa de reacción

$$k_{N_2O} = 2.25 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{sg}$$

y la sección transversal de la tabla 4.1, la ec 4.5 se satisface para un valor de la energía promedio de

$$\langle \epsilon \rangle = 2.47 \text{ eV.}$$

Este valor se puede adoptar como válido para cualquiera de las descargas luminiscentes de las mezclas estudiadas en este trabajo, sostenidas a una potencia de 8 watts (correspondiente a una densidad de potencia de 1.81×10^{-2} watt/cm³) y a una presión de 350 mTorr, ya que la ganancia de energía de los electrones (proporcional a la densidad de potencia e inversamente proporcional a la presión) en este caso es muy cercana a la reportada.

En el modelo se estableció que la energía promedio de los electrones es función del cociente E_e/P (donde E_e es el campo eléctrico efectivo y P es la presión del plasma). De acuerdo con la relación (4.3), se tiene que determinar el valor de la constante a_0 ; para esto, sabemos que la energía promedio para una potencia de 8 watts es igual a 2.47 eV y el valor correspondiente de E_e/P es 5.892 V/cm-torr (apéndices 6

y 7), esto implica, de la ecuación (4.3) que el valor de la constante a_0 es:

$$a_0 = 2.115 \text{ eV}$$

entonces la dependencia de la energía promedio de los electrones del cociente E_e/P queda determinada de la siguiente manera:

$$\langle \epsilon \rangle = 2.115 + 6.024 \times 10^{-2} (E_e/P) \dots (4.6)$$

Por medio de esta última expresión, podemos calcular un valor para la energía promedio de los electrones para una potencia de 60 watts, ya que E_e/P para esta potencia es de 16.1343 V/mt-torr (ver apéndices 6 y 7), por lo tanto, la energía promedio para una potencia de 60 watts es:

$$\langle \epsilon \rangle = 3.087 \text{ eV}$$

Dado que ya conocemos el valor de la energía promedio de los electrones para las potencias de 8 y 60 watts (ver tabla 4.2), así como los valores de las energías umbrales de disociación y las secciones transversales de disociación para los gases listados (tabla 4.1), se está en condiciones de calcular los valores de las constantes de tasa de reacción correspondientes para estas dos potencias, por medio de la ecuación 4.5.

Tabla 4.2 Energía promedio de los electrones para potencias de 8 y 60 Watts

POTENCIA (Watts)	DENSIDAD DE POTENCIA (WATTS/cm ³)	Ee/P (V/cm-torr)	(e) (eV)
8	1.81x10 ⁻²	5.892	2.47
60	13.575x10 ⁻³	16.1343	3.087

Una vez teniendo los valores de las constantes de reacción, es posible calcular la tasa de producción de radicales correspondiente a partir de la ecuación (4.1). Para este cálculo se considera que la concentración de electrones es independiente de la potencia rf y de la tasa de flujo de gases [25] y que tiene un valor constante de $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.

Para calcular la concentración de cada gas en determinada mezcla se utiliza la siguiente relación (ver apéndice 9):

$$[Gas_i] = \left(\frac{F_{Gas_i}}{F_{Gas_1} + F_{Gas_2} + F_{Gas_3}} \right) \left(\frac{P_T}{KT_g} \right) \dots \dots (4.7)$$

donde F_{Gas_x} es la tasa de flujo del gas correspondiente.

P_T es la presión total de la mezcla

K es la constante de Boltzmann

T_g es la temperatura del gas (mezcla)

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos al aplicar el modelo a distintos plasmas utilizados para el depósito de películas de Dióxido de Silicio.

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con base en el modelo propuesto en el capítulo anterior; en éste capítulo se calculan las constantes de reacción y la tasa de producción de radicales para cada uno de los gases componentes de las distintas mezclas: $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$, $\text{SiF}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2$ y $\text{SiF}_4/\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$. Con base en la estimación de las tasas de producción de radicales se pueden explicar muchos de los resultados experimentales discutidos con anterioridad [22,23]. Si se considera que la tasa de depósito de las películas de dióxido de silicio es directamente proporcional a la tasa de producción de radicales de silicio (ec. 2.34).

El cálculo de la constante de tasa de reacción, para potencias de 8 watts y 60 watts, aplicado al sistema de depósito y condiciones (presión, temperatura y geometría) utilizados como referencia en este trabajo, se hace a partir de la ecuación (4.5), sustituyendo en cada caso los valores correspondientes de la sección transversal de disociación, la energía umbral de disociación y la energía promedio de los electrones. Los resultados obtenidos para las constantes de tasa de reacción junto con los valores de los parámetros utilizados para su cálculo se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 Constantes de reacción obtenidas para potencias de 8 y 60 watts, junto con los parámetros importantes para su cálculo

POTENCIA 8 WATTS

POTENCIA 60 WATTS

GAS	ENERGÍA UMBRAL DE DISOCIACIÓN (eV)	SECCIÓN TRANSVERSAL DE DISOCIACIÓN (cm ²)	DENSIDAD DE POTENCIA (watts/cm ³)	ENERGÍA PROMEDIO DE LOS ELECTRONES (eV)	CONSTANTE DE TASA DE REACCIÓN (cm ³ /sg)	DENSIDAD DE POTENCIA (watts/cm ³)	ENERGÍA PROMEDIO DE LOS ELECTRONES (eV)	CONSTANTE DE TASA DE REACCIÓN (cm ³ /sg)
N ₂ O	3.9 [25]	1x10 ⁻¹⁶ [25]	0.0181	2.47	2.25x10 ⁻⁹ [29]	0.1358	3.0187	4.127x10 ⁻⁹
SiH ₄	8 [17.26]	1.2x10 ⁻¹⁵ [26]			3.416x10 ⁻¹⁰			3.010x10 ⁻⁹
SiF ₄	10.5 [27]	1x10 ⁻¹⁶ [27]			4.502x10 ⁻¹³			1.764x10 ⁻¹¹
H ₂	8.8 [28]	9x10 ⁻¹⁷ [28]			7.678x10 ⁻¹²			1.044x10 ⁻¹⁰

Si comparamos las constantes de tasa de reacción obtenidas para los distintos gases, nos damos cuenta que la constante de tasa de reacción para el óxido nitroso es mayor que cualquiera de los otros gases. Esto es consistente con las bases establecidas en el modelo. Por otro lado, también debe notarse que las constantes de tasa de reacción del SiH_4 calculadas para ambas potencias son mayores que las del SiF_4 calculadas a las mismas potencias.

Una vez conociendo los valores de las constantes de tasa de reacción, es posible calcular las tasas de producción de radicales mediante la ecuación 4.1. Dado que en el modelo se estableció que el valor de la concentración de electrones tiene un valor constante de $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$, y que la concentración de algún gas en una mezcla en particular ésta dada por la ecuación 4.7.

A continuación se presentan y se discuten los resultados obtenidos mediante la aplicación del modelo simplificado para las distintas mezclas de gases utilizadas para el depósito de SiO_2 .

a) Mezcla $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$.

En la tabla 5.2 se muestran las tasas de producción de radicales SiH_x y N_xO en función de la tasa de flujo de silano para la mezcla $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$, con tasas de flujo

respectivos de 1-5 sccm y 60 sccm, para una presión de 350 mT y una potencia de 8 watts.

Tabla 5.2 tasas de producción de radicales para la mezcla $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ para una potencia de 8 watts y presión de 350 mT.

tasa de flujo de SiH_4 sccm	$d[\text{SiH}_x]/dt$ (cm^{-3}) $\times 10^{15}$	$d[\text{N}_x\text{O}]/dt$ (cm^{-3}) $\times 10^{17}$
0	0	1.4540
1	0.3619	1.4314
2	0.7121	1.4071
3	1.0511	1.3847
4	1.3797	1.3631
5	1.6980	1.3421

Mezcla SiH₄/N₂O
potencia 8 Watts

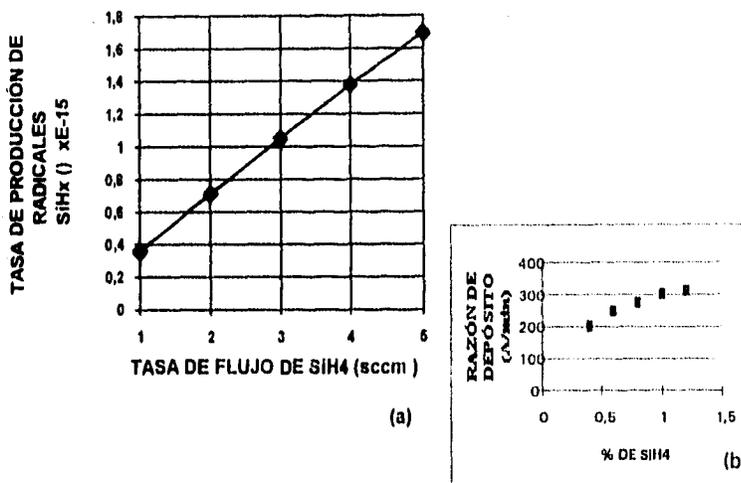


Fig. 5.1 (a) variación de la producción de radicales SiH_x en función de la tasa de flujo de SiH₄

(b) Variación de la razón de depósito en función de la tasa de flujo de SiH_x

De la tabla 5.1 se puede ver que la constante de tasa de reacción para el gas óxido nitroso, es un orden de magnitud mayor que la constante de tasa de reacción para el silano (para una potencia de 8 watts), lo que se ve reflejado en la tabla 5.2, ya que la tasa de producción de radicales N_xO es dos ordenes de magnitud mayor que la tasa de producción de radicales SiH_x. Esto se puede explicar con base en las energías umbrales de disociación y las constantes de tasa de reacción correspondientes a estos gases (tabla 5.1), ya

que es mucho más fácil disociar la molécula de N_2O que la molécula de SiH_4 . En la gráfica 5.1 se puede observar, que la cantidad de producción de radicales presenta una dependencia lineal con la tasa de flujo de Silano para los resultados obtenidos con el modelo propuesto.

Las principales especies que se forman en esta mezcla son SiH_x ($x=2,3$), H_x ($x=1,2$), O , N_x ($x=1,2$). De acuerdo con el capítulo II, la formación de la película depende en gran parte de las energías de enlace de las moléculas diatómicas, por lo tanto con base en la tabla 2.1, los enlaces más probables son $N-N$ (9.8 eV), $Si-O$ (8.39 eV), $N-O$ (6.54 eV), $O-O$ (5.16 eV), por lo que se tiene una probabilidad alta de formación de enlaces $Si-O$, que son los responsables de la formación de la película de SiO_2 .

Ya que la cantidad de oxígeno que se tiene es abundante, se deduce que la formación de la película queda determinada por la cantidad de radicales de silicio que se tienen, por lo tanto, al aumentar la tasa de flujo de SiH_4 , la tasa de depósito aumentará, lo que está de acuerdo con los resultados presentados en el capítulo III (fig. 3.1).

Debido a que el silicio proviene de radicales SiH_x , es de esperarse que exista hidrógeno incorporado en la película depositada. La incorporación de hidrógeno en el depósito, provoca la disminución de enlaces de silicio y oxígeno, lo que dará como resultado una película rica en silicio (SiO_x $x <$

2). Ambos resultados han sido obtenidos experimentalmente como se reporta en el capítulo III.

b) Mezcla $\text{SiF}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2$.

En la tabla 5.3 se presentan los resultados obtenidos para la tasa de producción de radicales de la mezcla $\text{SiF}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2$, con tasas de flujo respectivos de 0-6, 60 y 5 sccm, presión de 350mT y potencia de 60 watts.

Los radicales formados en un plasma para el depósito de SiO_2 mediante esta mezcla son: SiF_x , O, N_x , H_x . De la tabla 5.1 se puede ver que nuevamente la constante de tasa de reacción para la formación de radicales relacionados con el óxido nitroso, es mayor que la constante de tasa de reacción para la formación de radicales a partir de tetrafluoruro de silicio y de hidrógeno por dos y un orden de magnitud, respectivamente, para una potencia de 60 watts. Con base en esto, la tasa de producción de radicales N_xO será mayor que la tasa de producción de radicales H_x y SiF_x , por lo que la formación de la película de SiO_2 dependerá de la cantidad de radicales de Silicio que se encuentren en el plasma. Por lo tanto, se deduce, que al aumentar la cantidad de SiF_4 , la tasa de depósito aumentará, lo que está de acuerdo con los resultados presentados en el capítulo III (fig. 3.3).

Tabla 5.3 Tasas de producción de radicales SiF_x , N_xO y H_x para la mezcla $\text{SiF}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2$, para una presión de 350 mT

y potencia de 60 Watts

TASA DE FLUJO DE SiF_4 (sccm)	$d[\text{SiF}_x]/dt$ (cm^{-3}) $\times 10^{13}$	$d[\text{N}_x\text{O}]/dt$ (cm^{-3}) $\times 10^{17}$	$d[\text{H}_x]/dt$ (cm^{-3}) $\times 10^{14}$
0	0	2.4618	5.1881
1	1.7268	2.4245	5.1095
2	3.4022	2.3883	5.0332
3	5.0281	2.3532	4.9592
4	6.6072	2.3190	4.8873
5	8.1409	2.2859	4.8173
6	9.6314	2.2538	4.7497

MEZCLA : SiF₄/N₂O/H₂

POTENCIA: 60 Watt

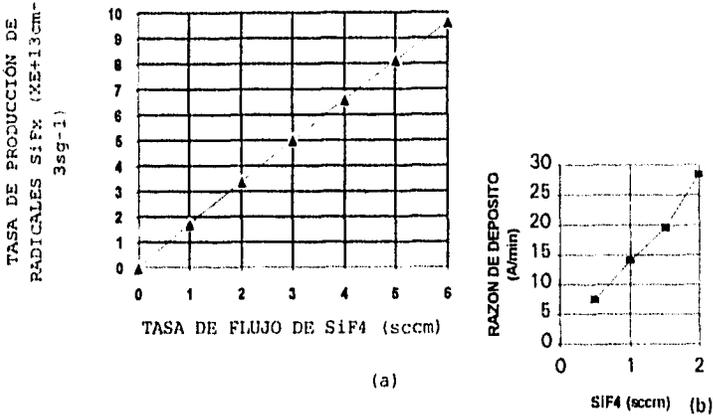


Fig. 5.2 (a) variación de la producción de radicales SiF_x en función de la tasa de flujo de SiF₄.

(b) variación de la razón de depósito en función de la tasa de flujo de SiF₄.

Se nota también, de la figura 5.2 (a) y 5.2(b) que para cambios aproximadamente iguales en la tasa de producción de radicales SiF_x, corresponden cambios aproximadamente iguales en la tasa de depósito, para la correspondiente variación en la tasa de flujo de SiF₄, (esto se observa más claramente para variaciones en las tasas de flujo de cada 0.5 sccm.).

De la tabla 2.1 se puede ver que en este plasma los enlaces de Si-F tienen una energía de amarre relativamente grande (5.73 eV), por lo que es de esperarse que en la

película resultante quede flúor incorporado. También se tendrá la formación de enlaces H-F (5.91 eV), y ya que la afinidad del hidrógeno con el flúor es mayor que la afinidad del silicio con el flúor, es de esperarse que al aumentar la cantidad de hidrógeno en el plasma, disminuya la cantidad de flúor incorporado en la película, resultado que ha sido obtenido experimentalmente, como se observa en la figura 3.4.

Este último resultado indica que el papel del hidrógeno en el plasma es el de la recolección del flúor, pero además, la formación de enlaces HF, puede generar un proceso de ataque, compitiendo con el proceso de depósito, por tanto se espera que si la tasa de flujo de hidrógeno aumenta, la tasa de depósito disminuya, como se muestra en la figura 3.6. Comparando las razones de depósito de las mezclas $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ y $\text{SiF}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2$, podemos ver que ambas presentan un comportamiento aproximadamente lineal en función de la tasa flujo del gas fuente de silano, pero existe una gran diferencia en el orden de magnitud, que puede ser explicada, con base a la tasa de producción de radicales correspondiente al gas fuente de silicio, ya que como se puede ver de las tablas 5.2 y 5.3, la tasa de producción de radicales SiH_x , es dos ordenes de magnitud mayor que la tasa de producción de radicales SiF_4 , (a pesar de que para la segunda mezcla se usa una potencia rf mayor que en la primera mezcla), además de que como ya se dijo en párrafos anteriores, en la segunda

mezcla se forman enlaces H-F, que pueden actuar como un proceso en contra de la formación de la película.

c) Mezcla SiF₄/SiH₄/N₂O.

A continuación se presentan las tasas de producción de radicales para la mezcla SiF₄/SiH₄/N₂O con tasas de flujo respectivos de 2, 0-60 y 60 sccm, presión de 350 mT y potencia de 8 watts.

Tabla 5.4 Tasas de producción de radicales SiF_x, N_xO, SiH_x, para la mezcla SiF₄/SiH₄/N₂O, para una potencia

de 8 watt y una presión de 350 mT.

TASA DE FLUJO DE SiH ₄ (sccm)	d[SiF _x]/dt (cm ⁻³)X10 ¹¹	d[N _x O]/dt (cm ⁻³)X10 ¹⁷	d[SiH _x]/dt (cm ⁻³)X10 ¹⁵
0	8.0442	1.2061	0
1	7.9163	1.1869	0.3003
2	7.7925	1.1684	0.5913
3	7.6728	1.1504	0.8733
4	7.5566	1.1330	1.1468
5	7.4436	1.1161	1.4120
6	7.3342	1.0996	1.6695

MEZCLA: SiF₄/N₂O/SiH₄

POTENCIA: 8 Watt

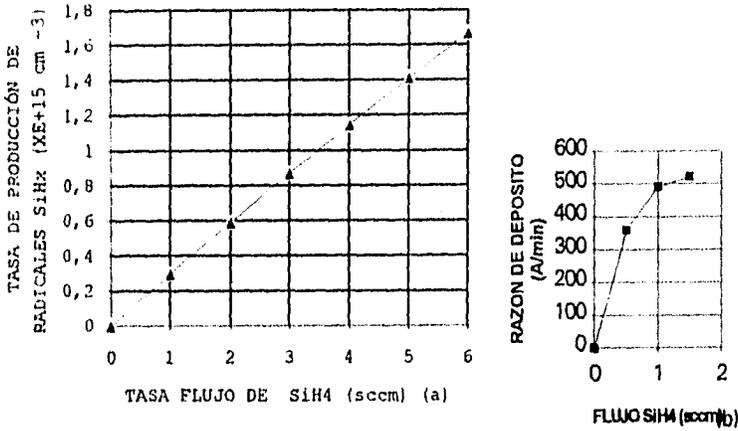


Fig. 5.3 (a) variación de la producción de radicales SiH_x en función de la tasa de flujo de SiH₄.

(b) variación de la razón de depósito en función de la tasa de flujo de SiH₄.

Comparando la tasa de producción de radicales SiH_x, con la tasa de producción de radicales SiF_x para esta mezcla (ver tabla 5.4), se observa que la primera es casi cuatro ordenes de magnitud mayor que la segunda, por lo que la cantidad de silicio dentro del plasma y por tanto la formación de la película, se espera que dependa únicamente de la tasa flujo de SiH₄. Como se muestra en la figura 5.3, la cantidad de radicales SiH_x tiene una dependencia aproximadamente lineal de la tasa de flujo de SiH₄, de esta manera, se predice, que

la tasa de depósito aumentará conforme aumente la tasa de flujo de silano, como se reporta en el capítulo III (fig 3.7).

De la figura 5.3(b), se observa que la tasa de depósito no tiene un comportamiento similar al de las dos mezclas anteriores, ya que para tasas de flujo de SiH_4 muy pequeños, la tasa de depósito aumenta de manera aproximadamente lineal, pero para tasa de flujo mayores (0,5-1.5), se observa que la tasa de depósito tiene un comportamiento asintótico. Este comportamiento, puede ser atribuido a que para tasas de flujo mayores de silano, existe una cantidad muy grande de radicales químicamente activos dentro del plasma, lo que da lugar a que ocurran reacciones en fase vapor dando como resultado la formación de polvos y por lo tanto la disminución en la tasa de depósito.

Al tener una mayor cantidad de radicales de hidrógeno que de flúor dentro del plasma, es de esperarse que la película tenga hidrógeno incorporado. Si se quisiera equilibrar la producción de radicales silicio-flúor con la producción de radicales de silicio-hidrógeno, para de esta manera evitar la incorporación de hidrógeno en el depósito, mediante el modelo se puede determinar la tasa de flujo de tetrafluoruro de silicio necesario para lograr dicho equilibrio. De la ec. 4.1 se tiene que:

$$\begin{aligned} \frac{d[Si - H_x]}{dt} &= \frac{d[Si - F_x]}{dt} \\ \Rightarrow \\ k_{SiH_4}[e][SiH_4] &= k_{SiF_4}[e][SiF_4] \\ \Rightarrow \\ k_{SiH_4}[SiH_4] &= k_{SiF_4}[SiF_4] \end{aligned}$$

pero la concentración para cada uno de estos gases está dada de la siguiente manera (ec.5.3):

$$[SiH_4] = \frac{F_{SiH_4}}{F_{SiH_4} + F_{SiF_4} + F_{N_2O}} \left(\frac{P_1}{KT_g} \right)$$

y

$$[SiF_4] = \frac{F_{SiF_4}}{F_{SiH_4} + F_{SiF_4} + F_{N_2O}} \left(\frac{P_1}{KT_g} \right)$$

\Rightarrow

$$k_{SiH_4} F_{SiH_4} = k_{SiF_4} F_{SiF_4}$$

\Rightarrow

$$F_{SiF_4} = \frac{k_{SiH_4}}{k_{SiF_4}} F_{SiH_4}$$

$$F_{SiH_4}^* = 1 \text{ sccm}$$

$$k_{SiH_4} = 3.41 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{seg}$$

Si por ejemplo

y

$$k_{SiF_4} = 4.502 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 / \text{seg}$$

esto implica que la tasa de flujo de SiF_4 será:

$$F_{SiF_4}^* = 757.44 \text{ sccm}$$

Como se observa, la tasa de flujo de tetrafluoruro de silicio necesario para lograr el equilibrio es muy grande, lo que experimentalmente no es práctico, por esta razón en algunos trabajos [24] se ha optado por realizar una descomposición previa del tetrafluoruro de silicio en un plasma remoto, esto justo antes de entrar al reactor del plasma directo, para de esta manera reducir la incorporación de hidrógeno y flúor en la película.

En resumen, con este modelo, se determinó que para las tres mezclas analizadas, la tasa de depósito, depende de la cantidad de radicales de silicio producidos en el plasma, esto es, que la tasa de depósito está en función de la tasa de flujo del gas fuente de silicio. Para la mezcla SiH_4/N_2O ,

explica cual es la causa de la incorporación de hidrógeno en la película resultante. De igual manera se deduce la razón por la cual, la película de SiO_2 depositada mediante la mezcla $\text{SiF}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2$ resulta con incorporación de flúor, así como también el papel del hidrógeno como recolector de flúor y de como la formación de enlaces H-F disminuye la tasa de depósito.

Para la mezcla $\text{SiH}_4/\text{SiF}_4/\text{N}_2\text{O}$, se explica porque la tasa de depósito depende únicamente de la tasa de flujo de silano como gas fuente de silicio, y la incorporación de hidrógeno en el depósito final. De igual manera, explica la diferencia que existe entre las tasas de depósito para las tres mezclas analizadas.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos de la aplicación del modelo a las diversas descargas brillantes utilizadas para el depósito de SiO_2 son, en general, consistentes con los resultados experimentales obtenidos con anterioridad.

Los cálculos realizados de las tasas de producción de radicales producidos (a partir de los gases; N_2O , SiH_4 , SiF_4 , H_2) utilizados en las diferentes mezclas, indican que en cualquiera de éstas hay radicales de oxígeno en exceso. Debido a esto, la tasa de depósito y las propiedades de las películas de SiO_2 quedan determinadas por la cantidad de radicales de silicio que se producen en la descarga.

Se encuentra una clara correlación entre a) el tipo y cantidad de radicales de silicio (SiF_x o SiH_x) y b) las tasas de depósito y las propiedades de las películas que se reportan experimentalmente para cada una de las mezclas. La tasa de producción de radicales de hidrógeno en el caso de óxidos depositados a partir de SiF_4 como único material fuente de silicio explica el papel del hidrógeno como recolector de flúor.

A pesar de que el modelo propuesto es muy simple, contiene los elementos físicos suficientes para describir los

procesos de depósito por PECVD de distintas mezclas utilizadas para el depósito de películas de SiO_2 .

Por lo cual, los resultados obtenidos en éste trabajo son estimulantes y sugieren que las suposiciones y el conjunto de valores adoptados para las secciones transversales de los gases estudiados, son adecuadas para modelar las descargas rf en las mezclas utilizadas para el depósito de SiO_2 . El modelo propuesto, se pueden considerar como un paso importante en el entendimiento de los procesos que ocurren dentro de este tipo de plasmas.

En principio, es posible aplicar el modelo propuesto al estudio de plasmas utilizados para el depósito de otros materiales, cuidando que las suposiciones hechas para este modelo sean validas en cada caso. Por ejemplo, se está considerando aplicar el modelo al estudio de depósitos de películas de sulfuro de estaño mediante una mezcla de $\text{SnCl}_4/\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, en la que la molécula de H_2S , es la más fácil de disociar.

Otro ejemplo de aplicación sería el depósito de películas de carburo de silicio mediante una mezcla de SiH_4/CH_4 en la que la energía umbral de disociación del silano es menor que la energía umbral de disociación para el metano.

APÉNDICE 1

Trabajo realizado por el campo eléctrico sobre los iones y electrones.

Para mantener el estado de descarga luminosa se requiere de una fuente de energía externa. En general, esta energía es suministrada mediante la aplicación de un campo eléctrico, el cual actúa directamente sobre las partículas cargadas. Si M_e y M_i son las masas de un electrón y de un ion, respectivamente, y consideramos un campo eléctrico E actuando sobre un ion libre inicialmente en reposo, el trabajo hecho por el campo eléctrico y por lo tanto la energía transferida al ion será $\mathcal{E}ex$, donde x es la distancia viajada en el tiempo t , pero

$$x = 1/2 ft^2$$

donde f es la aceleración debida al campo eléctrico, dada de la siguiente manera:

$$\mathcal{E}e = M_i f$$

de aquí que el trabajo hecho y , por tanto, la energía adquirida por el ion es [8]:

$$W = \mathcal{E}ex = \mathcal{E}e (E e / 2M_i) t^2 = (E e t)^2 / 2M_i$$

De igual manera, se obtiene una relación para el electrón libre y como $M_i \gg M_e$, se tiene entonces que $W_e \gg W_i$, por lo tanto, los electrones adquieren una energía mayor del campo eléctrico que los iones. Los iones absorben una pequeña

cantidad de energía directamente del campo eléctrico , que no es mucho mayor que la energía de las moléculas neutras, por lo cual los iones se pueden considerar relativamente inmóviles.

APÉNDICE 2

Función de transferencia de energía en colisiones elásticas.

La fracción de energía transferida de la masa m_1 a la masa m_2 en una colisión elástica es(8):

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{m_2}{m_1 v_1^2} \left(\frac{2m_1 v_1 \cos \theta}{m_2 + m_1} \right)^2 = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cos^2 \theta$$

si en la colisión θ vale 180° tenemos:

$$\frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2}$$

esta relación es conocida como función de transferencia de energía y claramente tiene un valor de 1 cuando $m_1 = m_2$, sin embargo cuando $m_1 \ll m_2$ se reduce a :

$$\frac{4m_1}{m_2} \ll 1$$

es decir, debido a la diferencia de masas se tiene que el valor de la función de transferencia de energía es muy pequeño, por lo tanto si m_1 es la masa del electrón y m_2 la masa de un ion, la energía transferida del electrón a el ion en una colisión elástica es muy pequeña, por lo que prácticamente no pierde energía en el proceso.

APÉNDICE 3

Función de distribución de Druyvesteyn normalizada en función de la energía ϵ

La función de distribución de Druyvesteyn esta definida de la siguiente manera [7]:

$$f^0 = C e^{-\left[\frac{(mV/2)^2}{e^2 E_0^2 M / 6m^2 N^2 a_0^2} \right]} = C e^{-\left[\frac{(mV/2)^2}{(kT)^2} \right]} \dots\dots (a)$$

Para encontrar el valor de la constante C de normalización se tiene que:

$$n = 4\pi \int_0^\infty f^0 V^2 dV \dots\dots (b)$$

⇒

sustituyendo (a) en (b)

$$n = 4\pi \int_0^\infty C e^{-\left[\frac{(mV/2)^2}{(kT)^2} \right]} V^2 dV$$

$$\text{si } 1/2 mV^2 = \epsilon$$

⇒

$$n = \frac{4\pi C \sqrt{2}}{m^{3/2}} \int_0^{\infty} e^{-\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)^2} \epsilon^{1/2} d\epsilon =$$

$$\frac{4\pi C \sqrt{2} \sqrt{kT}}{m^{3/2}} \int_0^{\infty} \left(\frac{\epsilon}{kT}\right)^{1/2} e^{-\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)^2}$$

$$\text{si } y = (\epsilon/kT)^{1/2}$$

$$\Rightarrow n = \frac{4\pi C \sqrt{2} (kT)^{3/2}}{2m^{3/2}} \int_0^{\infty} y^{-1/4} e^{-y^2} dy$$

ya que la función $\Gamma(x)$ esta definida de la siguiente manera[30]:

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt$$

y si $x-1 = -1/4 \Rightarrow x = 3/4$, entonces

$$\Rightarrow n = \frac{2\sqrt{2}\pi C (kT)^{3/2}}{m^{3/2}} \Gamma\left(\frac{3}{4}\right)$$

$$\Rightarrow C = \frac{nm^{3/2}}{\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) 2\sqrt{2}\pi (kT)^{3/2}}$$

por lo tanto:

$$f^0(V) = \frac{nm^{3/2}}{\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) 2\sqrt{2}\pi (kT)^{3/2}} e^{-\frac{(mv^2/2)}{(kT)^2}}$$

Y

$$f^o(\varepsilon) = \frac{4\pi^2}{m} \frac{nm^{3/2}}{\Gamma(3/4)2\sqrt{2\pi}(kT)^{3/2}} e^{-\frac{(mv^2/2)^2}{(kT)^2}} = \frac{2\sqrt{2\pi}}{\Gamma(3/4)(kT)^{3/2}} e^{-\varepsilon^2/(kT)^2}$$

\Rightarrow

$$f(\varepsilon) = \frac{f^o(\varepsilon)}{n}$$

\therefore

$$f(\varepsilon) = \frac{2\sqrt{2\pi}}{\Gamma(3/4)(kT)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon^2}{(kT)^2}}$$

APÉNDICE 4

Función de distribución de Druyvesteyn en términos de la relación entre $\langle \epsilon \rangle$ y KT .

Una vez conociendo la función $f(\epsilon)$ normalizada (apéndice 3), se puede calcular la energía promedio $\langle \epsilon \rangle$ para la distribución de Druyvesteyn de la siguiente manera:

La energía promedio de los electrones queda definida de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \langle \epsilon \rangle &= \int_0^{\infty} \epsilon f(\epsilon) d\epsilon = \int_0^{\infty} \frac{\epsilon 2\sqrt{\epsilon}}{\Gamma(3/4)(KT)^{3/2}} e^{-\epsilon/(KT)} d\epsilon = \\ &= \frac{2}{\Gamma(3/4)} \int_0^{\infty} \left(\frac{\epsilon}{KT}\right)^{3/2} e^{-\epsilon/(KT)} d\epsilon \end{aligned}$$

$$\text{si } x = (\epsilon/KT)^2 \Rightarrow \epsilon = KT x^{1/2} \quad \text{y} \quad d\epsilon = 1/2 (KT x^{-1/2}) dx$$

$$\text{sabemos que } \Gamma(x) = \Gamma(x+1)/x \Rightarrow \Gamma(3/4) = \{\Gamma(7/4)\} / \{3/4\}$$

∴

⇒

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{2}{\Gamma(3/4)} \int_0^{\infty} \frac{1}{2} KT x^{1/4} e^{-x} dx = \frac{KT}{\Gamma(3/4)} \Gamma\left(\frac{5}{4}\right) = \frac{\Gamma(5/4)}{\Gamma(3/4)} KT$$

y si $\Gamma(7/4)=0.91906 \Rightarrow \Gamma(3/4)=0.91906/(3/4) = 1.22541$ [30]

$$\langle \varepsilon \rangle = 0.739640KT$$

Por lo tanto, la función de Distribución de Druyvesteyn queda determinada de la siguiente manera:

$$f(\varepsilon) = 1.03826(\varepsilon)^{1/2} \langle \varepsilon \rangle^{-3/2} e^{-\frac{0.5413^2}{(\varepsilon)^2}}$$

APÉNDICE 5

Dependencia lineal entre $\langle \epsilon \rangle$ y E_0/P

De la ecuación (2.17) se tiene que:

$$\Rightarrow KT_e = \frac{eE_0}{N_0 \sigma_m} \sqrt{\frac{M}{6m}} \dots (a)$$

Ya que $PV = N_0KT_g$

con T_g la temperatura del gas \Rightarrow

$$N_0 / V = P / KT_g = N$$

$$\Rightarrow KT_e = \frac{eE_0}{\frac{P}{KT_g} \sigma_m} \sqrt{\frac{M}{6m}} = \frac{eKT_g E_0}{P \sigma_m} \sqrt{\frac{M}{6m}}$$

$$\Rightarrow kT_e = \frac{KT_g e}{\sigma_m} \sqrt{\frac{M}{6m}} \left(\frac{E_0}{P} \right) \dots (b)$$

Dado que $\langle \epsilon \rangle = 0.7396708 KT_e$ para la distribución de

Druyvesteyn (ver apéndice 4) \Rightarrow

$$\langle \epsilon \rangle = 0.7396708 \frac{eT_g K}{\sigma_m} \sqrt{\frac{M}{6m}} \left(\frac{E_0}{P} \right) \dots (c)$$

$$\therefore \langle \epsilon \rangle \propto \frac{E_a}{P}$$

Si:

$$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$T_g = 250^\circ\text{C} = 523 \text{ K}$$

$$\sigma_m = 1.1584 \times 10^{-19} \text{ mt}^2 \text{ (sección transversal de transferencia de momento [29])}$$

$$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ Kg}$$

$$m_p = 1.673 \times 10^{-27} \text{ Kg} \quad \therefore \quad M = 7.3612 \times 10^{-26} \text{ Kg para el Oxido}$$

Nitroso.

$$K = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K (constante de Boltzman).}$$

Sustituyendo en la ec (c) se tiene que:

$$\langle \epsilon \rangle = 1.78 (E_a/P) \dots (d)$$

APÉNDICE 6

Campo eléctrico efectivo.

Un electrón en el vacío y bajo la acción de un campo eléctrico alterno $E = E_0 e^{i\omega t}$ oscila 90° fuera de fase con el campo, y no puede en promedio, recibir energía del campo. El electrón gana energía del campo rf solo si cambia su fase al colisionar. La ecuación del movimiento del electrón en presencia de colisiones de frecuencia γ es [31]:

$$m\dot{u} = -e\bar{E} - m\gamma\bar{u}$$

Si estas cantidades varían en el tiempo como $\exp(i\omega t)$, la velocidad promedio del electrón es:

$$u = \frac{eE}{m(\gamma + i\omega)}$$

y la corriente de electrones es:

$$j = neu = \frac{ne^2 E^2 (\gamma - i\omega)}{m(\gamma^2 + \omega^2)}$$

por lo tanto la potencia dentro del plasma es:

$$\frac{ne^2 E^2 \omega}{2m(\gamma^2 + \omega^2)}$$

comparando esta expresión con la potencia de una descarga dc:

$$\frac{ne^2 E^2}{m\gamma}$$

se llega a la expresión del campo eléctrico efectivo :

$$E_i^1 = E^1 \left(\frac{\gamma^2}{\gamma^2 + \omega^2} \right)$$

Como en este trabajo se tiene que $\gamma \gg \omega$ entonces el campo electrico efectivo en este caso en particular es igual a el campo electrico, y este se define a través de la densidad de potencia del plasma de la siguiente manera:

$$\frac{W}{vol} = \frac{ne^2}{m\gamma} E_i^2 \dots (1) [6, 7]$$

donde W es la potencia aplicada al plasma

v es el volumen del plasma

n es la densidad de electrones en el plasma

m masa del electrón

e carga del electrón

γ es la frecuencia de colisión

Considerando los siguientes valores:

W=8 watts

$v=4.418 \times 10^{-14} \text{ mt}^3$ [37]

$n=1 \times 10^4 \text{ mt}^{-3}$

$m=9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$

$e=1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$

la frecuencia de colisión γ y esta definida de la siguiente manera:

$$\gamma = \kappa_i \cdot N$$

con κ_i definida por la ec (4.5) del capítulo IV
y considerando a σ_m como la sección transversal de momento
con el siguiente valor

$$\sigma_m = 11.584 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

y $E_0 = 0.01 \text{ eV}$, por lo tanto el valor de κ_i es el siguiente:

$$\kappa_i = 1.02388 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{sg}$$

mientras que N representa la concentración de partículas y
tiene el siguiente valor:

$$N = 6.462 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

$$\Rightarrow \gamma = 6.6163 \times 10^8 \text{ sg}^{-1}$$

∴ efectuando todos los cálculos tenemos:

$$E_e = 206.21 \frac{\text{Volts}}{\text{m}}$$

para una potencia de 8 watts

de igual manera se determina el valor del campo eléctrico
para una potencia de 60 watts, obteniendo el siguiente
resultado:

$$E_e = 564.73 \frac{\text{Volts}}{\text{m}}$$

Con estos valores del campo eléctrico efectivo, se calcula el cociente E_e/P , con un valor para la presión correspondiente a 350 mT, dando los siguientes resultados:

Para una potencia de 8 Watts:

$$\frac{E_e}{P} = \frac{2.0621 \text{ V/cm}}{0.350 \text{ T}}$$

∴

$$\frac{E_e}{P} = 5.892 \frac{\text{V}}{\text{cm-T}}$$

Y para una potencia de 60 Watts:

$$\frac{E_e}{P} = \frac{0.56473 \text{ V/cm}}{0.350 \text{ T}}$$

∴

$$\frac{E_e}{P} = 16.1343 \frac{\text{V}}{\text{cm-T}}$$

APÉNDICE 7

Obtención de la ordenada al origen de la relación $\langle \epsilon \rangle = a + 6.024 \times 10^{-2} (E_e/P)$.

Si la dependencia de la energía promedio $\langle \epsilon \rangle$ en función del cociente E_e/P esta dada de la siguiente manera, para el modelo propuesto en este trabajo:

$$\langle \epsilon \rangle = a + 6.024 \times 10^{-2} (E_e/P) \dots (a)$$

De esta relación se tiene que determinar el valor de la constante a , para esto, sabemos que la energía promedio para una potencia de 8 watts es igual a 2.47 eV y el valor correspondiente de E_e/P es 5.892 V/cm-torr (ver apéndice 6), esto implica, de la ecuación (a) que el valor de la constante a es:

$$a = 2.115$$

entonces

$$\langle \epsilon \rangle = 2.115 + 6.024 \times 10^{-2} (E_e/P) \dots (5.2)$$

Por medio de esta relación, es posible determinar la energía promedio de los electrones para una potencia de 60 watts, ya

que E_e/P para dicha potencia, tiene un valor de 16.1343
V/cm-torr(ver apéndice 6), por tanto:

$$\langle \epsilon \rangle = 2.115 + 6.024 \times 10^{-2} (16.1343)$$

∴

$$\langle \epsilon \rangle = 3.087 \text{ eV}$$

APÉNDICE 8

Constante de tasa de reacción.

Una vez teniendo establecida la función de distribución de Druyvesteyn (ver apéndice 4), se puede determinar una relación para el coeficiente de razón de reacción.

Ya que dicho coeficiente se encuentra definido por la siguiente relación:

$$\kappa_i = \int_{E_v}^{\infty} \left[\frac{2E}{m} \right]^{1/2} \sigma_i(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$$

se tiene que

$$\kappa_i = \left[\frac{2}{m} \right]^{1/2} \int_{E_v}^{\infty} \varepsilon^{1/2} \sigma_i(\varepsilon) (1.03826) \varepsilon^{1/2} \langle \varepsilon \rangle^{-3/2} e^{-\frac{0.547 \varepsilon^2}{\langle \varepsilon \rangle^2}} d\varepsilon$$

y si $\sigma_i(\varepsilon) = \text{cte.} = \sigma$ (suposición del modelo propuesto)

$$\Rightarrow \kappa_i = \left[\frac{2}{m} \right]^{1/2} (1.03826) \sigma \langle \varepsilon \rangle^{-3/2} \int_{E_v}^{\infty} \varepsilon e^{-\frac{0.547 \varepsilon^2}{\langle \varepsilon \rangle^2}} d\varepsilon$$

integrando

$$\kappa_1 = 1.898 \left[\frac{\langle \epsilon \rangle}{2m} \right]^{1/2} \sigma v \frac{0.547 E_p^2}{(\epsilon)^2 E_p^2}$$

∴

$$K_1 = 56.24 \times 10^6 \langle \epsilon \rangle^{1/2} \sigma v \frac{0.547 E_p^2}{(\epsilon)^2 E_p^2} \frac{\text{cm}^3}{\text{sg}}$$

es la constante de razón de reacción.

APÉNDICE 9

Concentración de los gases componentes de una mezcla determinada.

Si tenemos una mezcla de gases compuesta por Gas1, Gas2 y Gas3.

sabemos que $F=PS$

donde F es el flujo de un gas determinado, P es la presión y S es la velocidad de bombeo (en un depósito PECVD), entonces para la mezcla de gases inicial se tiene que:

$$F_T = P_T S$$

=

$$P_T = \frac{F_T}{S} \dots (a)$$

donde

$$F_T = F_{Gas1} + F_{Gas2} + F_{Gas3}$$

\Rightarrow

$$S = \frac{F_{Gas1} + F_{Gas2} + F_{Gas3}}{P_T} \dots (b)$$

De la ecuación del gas ideal se tiene:

$$\frac{N}{V} = \frac{P}{KT_g} = \text{CONCENTRACION} \quad (c)$$

\Rightarrow

$$[Gas] = \frac{P_{Gas}}{KT_g} \quad (d)$$

\Rightarrow de la ecuación (c)

$$[Gas] = \frac{F_{Gas}}{SKT_g}$$

sustituyendo la ec (b) en la ec anterior tenemos:

$$[Gas] = \frac{F_{Gas}}{\frac{F_{Gas1} + F_{Gas2} + F_{Gas3}}{P_T} (KT_g)}$$

\therefore

$$[Gas] = \frac{F_{Gas}}{F_{Gas1} + F_{Gas2} + F_{Gas3}} \left(\frac{P_T}{KT_g} \right) \quad (e)$$

De igual manera se puede obtener una relación para la concentración de los demás gases componentes de la mezcla.

REFERENCIAS

- [1] F. Jansen, Ph. D. Plasma Deposited Thin Films cap.1, segunda edición 1988. editorial CRC.
- [2] Rafael Reif, en Handbook of Plasma Processing Technology cap. 10. Editado por Stephen M. Rossnagel, Jerome J. Cuomo, William D. Westwood, editorial Noyes Publications, 1990.
- [3] Myron J. Rand. J. Vac. Sci. Technol., 16(2), Mar./Apr. (1979). 420-427.
- [4] A.C. Adams. cap. 5, W. Fushs, cap 3. Plasma Deposited Thin Films. segunda edición 1988. editorial CRC.
- [5] Larry E. Kline and Mark J. Kushner. Solid State and Materials Sciences. Vol. 16/Issue 1 1989. pag.1
- [6] Mark J. Kushner. J. Appl. Phys. 62(7), 1 Oct. (1987), 2803-2811
- [7] J.C. Alonso H. Dioxido de Silicio Depositado a Partir de una Nueva Mezcla de Gases (Tesis Doctoral 1991)
- [8] Brian Chapman. Glow Discharge Processes. editorial Jhon Wiley & Sons. 1980.
- [9] Alexis T. Bell. Techniques and Applications of Plasma Chemistry. capítulo 1, 1974 editorial Jhon Wiley & Sons, .
- [10] M. Venugopalan, R. Avni. Thin Films From Free Atoms and Particles. capítulo 3, 1985. editorial Academic Press, INC.
- [11] Joseph L. Cecchi, en Handbook of Plasma Processing Technology cap. 2. Editado por Stephen M. Rossnagel, Jerome J. Cuomo, William D. Westwood, editorial Noyes Publications, 1990.
- [12] Y Ohomori, M Shimozuma and H. Tagashira. J. Phiy.S.D: Appl. Phiy.S. 19(1986) 1029-1040.
- [13] H. Dreicer. Physical Review Vol. 117, No.2 Jan.15 (1960). 343-354
- [14] King-Ning Tu, James W. Mayer, Leonard C. Feldman. Electronic Thin Film Science. capítulo 5. 1992 editorial Macmillan Publishing Company (1992).

- [15] Leon I. Maissel and Reinhard Glang. Handbook of Thin Film Technology. capitulo 8, 1970 editorial Mc Graw-Hill.
- [16] Federick Reif, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, 1996, editorial Mc Graw-Hill.
- [17] Mark J. Kushner. J. Appl. Phys. 63(8), 15 April (1988). 2532-2547.
- [18] A. Matsuda, M. Matsumura, K. Nakagawa, Colloque C4, supplément au No.42, october (1981). 687-690.
- [19] W.A. Pliskin and H.S. Lehman. J. Electrochem. Soc: 112(10), (1965), 1013.
- [20] J. Batey and E. Tietney. J. Appl. Phys. 60(9), 1 November (1986). 3136-3145.
- [21] A.C. Adams, F.B. Alexander, C.D. Capio. J. Electrochem. Soc. Vol 128, No. 7 (1981), 1545-1551.
- [22] C. Falcony, A. Ortiz, S. Lopez, J.C. Alonso and S. Muhl. Thin Solid Films, 199(1991) 269-278.
- [23] J.C. Alonso, A. Ortiz and M. García. C. Falcony, E.P. Zironi and J. Rickards. J. Vac. Sci. Technol. A 11(6), Nov/Dec (1993). 2945-2949.
- [24] J.C. Alonso, A. Ortiz, C. Falcony, and M. García. J. Vac. Sci. Technol. A 13(2), Mar/Apr 1995. 244-247.
- [25] Todd A. Cleland and D. W. Hess. J. Electrochem. Soc., Vol. 136, No.10, October 1989. 3103-3111.
- [26] J. Perrin, J.P.M. Schmitt, G. De Rosny, B. Drevillon, J. Huc and A. Lloret. Chemical Physics 73(1982) 383-394.
- [27] Todd R. Hayes, Randy J. Shul, Fran A. Baiocchi, Robert C. Wetzael, and Robert S. Freund. J. Chem. Phys. 89(7), 1 October 1988. 4035-4041.
- [28] S.J.B. Corrigan. J. Chem. Phys Vol. 43. No.12 15 december 1965. 4381-4386.
- [29] Larry E. Kline, William D. Partlow, Robert M. Young, Robert R. Mitchell, and Thomas V. Congedo. IEEE Transactions on Plasma Science, Vol.19, No.2, April 1991. 278-284.
- [30] David R. Lide Ph.D. CRC: Handbook of Chemistry and Physics. 1990-1991, editorial CRC Press, IN, Co.

[31] Alan Garscadden. Mat.Res.Symp.Proc. Vol. 165 1990. 3-15.