

2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE SiO_2 CON ALTAS TASAS DE DEPÓSITO, MEDIANTE LA TÉCNICA DE DEPÓSITO DE VAPORES QUÍMICOS ASISTIDO POR UN PLASMA REMOTO INDUCTIVO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C O

P R E S E N T A:

SERGIO JULIO RAMÍREZ VARGAS

ASESOR: DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN

CIUDAD UNIVERSITARIA, MÉXICO D. F., OCTUBRE DE 1999.



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.

PAGINACION

DISCONTINUA.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:

"Preparación de películas delgadas de SiO_2 con altas tasas de depósito, mediante la técnica de depósito de vapores químicos asistido por un plasma remoto inductivo"

realizado por RAMÍREZ VARGAS SERGIO JULIO

con número de cuenta 4213543-9, pasante de la carrera de Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de tesis

Propietario : Dr. Juan Carlos Alonso Huítrón
Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM

Propietario : Dra. Alicia Oliver Gutiérrez
Instituto de Física UNAM

Propietario : Dra. Ma. del P. Constanza Ortega Bernal Ma de P. de C. de S. de S.
Facultad de Química UNAM

Suplente : Dr. Armando Ortiz Rebollo
Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM

Suplente : Dr. Ramiro García García
Instituto de Física UNAM

Consejo Departamental de Física

Dra. Patricia Goldstein Menache
Coordinadora de Licenciatura

A la memoria de mi padre Noé Ramírez.

y

*A mi madre Celia Vargas, por todo el todo el cariño y
comprensión que de ellos he recibido.*

*A mis hermanas y hermanos: Noemí, Delfina, Gema, Guadalupe,
Ignacio y Martín, por su motivación.*

*A mis sobrinos: Areli, Adalberto, Aristides, Andrea, Alejandro,
Adaya, David, Fabiola y Miguel Angel, con mucho cariño.*

Agradecimientos

Un profundo agradecimiento a mi asesor el Dr. Juan Carlos Alonso, por todo el apoyo y paciencia que me tuvo en la realización de este trabajo.

A los miembros del jurado:

Dra. Alicia Oliver Gutiérrez.

Dra. María del Pilar Constanza Ortega Bernal.

Dr. Armando Ortiz Rebollo.

Dr. Ramiro García García.

Por sus valiosos comentarios y sugerencias.

A mi amiga Lourdes M. de quien en su momento recibí todo el apoyo.

RESUMEN

El material aislante más importante en la industria de circuitos integrados es el dióxido de silicio (SiO_2), el cual es empleado en estructuras MOSFET'S, como película aislante entre componentes de circuitos integrados, en dispositivos optoelectrónicos, etc.. Las películas de SiO_2 son obtenidas mediante diversas técnicas de depósito. El dióxido de silicio de la más alta calidad es el crecido por oxidación térmica del silicio ($1000 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$). Sin embargo, ésta técnica tiene la limitante de que solo se puede crecer SiO_2 sobre sustratos de silicio. El proceso de depósito de vapores químicos (CVD) asistido térmicamente no tiene ésta limitante y permite obtener películas de SiO_2 con propiedades cercanas al óxido crecido por oxidación térmica. El inconveniente que presentan ambas técnicas, es la alta temperatura a la cual se realizan los procesos, lo que es una desventaja para algunas aplicaciones en que las bajas temperaturas ($< 500\text{ }^\circ\text{C}$) son esenciales. Es por esto que el objetivo en este trabajo fue el de lograr depósitos de películas delgadas de dióxido de silicio de la mejor calidad posible, a baja temperatura y con una alta tasa de depósito. Para lograr esto, se construyó un sistema de depósito de películas por plasma remoto con acoplamiento inductivo (RPECVD-inductivo, del inglés remote plasma enhanced chemical vapor deposition) y se empleó la mezcla de gases $\text{SiCl}_4/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$.

En este trabajo, se da una breve descripción de las técnicas más comunes para depositar películas delgadas de SiO_2 , sus ventajas y desventajas, y se muestran esquemas de las cámaras de depósito típicas de estos sistemas. Enseguida se explican los cuatro pasos en los que consiste el proceso de depósito por plasma remoto y se hace un análisis de los procesos físicos y químicos involucrados en el depósito de las películas de SiO_2 . Posteriormente, se da una descripción de la configuración y componentes del sistema RPECVD-inductivo montado, se dan las características de los sustratos empleados y condiciones en que se depositaron las películas, así como las técnicas y características del equipo utilizado para caracterizar a éstas. Finalmente se dan los resultados de las películas depositadas, los cuales se interpretan y discuten en la parte de la discusión. Estos resultados muestran que las películas de SiO_2 obtenidas a una temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$ son de muy buena calidad y con una alta tasa de depósito ($900\text{ \AA}/\text{min.}$).

Índice

	Pag.
Introducción.....	1
Capítulo 1. Técnicas de depósito de películas delgadas.....	4
1.1. CVD Térmico.....	5
1.2. Técnicas de depósito por plasma.....	6
1.2.1. Técnica de depósito de vapores químicos asistido por plasma directo (PECVD-directo).....	7
1.2.2. Técnica de depósito de vapores químicos asistido por plasma remoto (RPECVD).....	9
a).- RPECVD-CAPACITIVO.....	10
b).- RPECVD-INDUCTIVO.....	11
Capítulo 2. Procesos físicos y químicos involucrados en la técnica RPECVD con acoplamiento inductivo.....	13
Proceso 1. Generación de especies químicamente activas.	14
a).- Absorción de energía de los electrones.....	14
b).- Pérdida de energía de los electrones.....	17
Proceso 2. Transporte de especies.....	23
Proceso 3. Interacciones.....	24
Proceso 4. Reacciones superficiales.....	25
Capítulo 3. Desarrollo experimental.....	27
3.1. Descripción del sistema construido en este trabajo.....	28
3.1.1. Características.....	28
3.1.2. Componentes importantes.....	29
3.2. Depósito de películas de SiO ₂	30
3.2.1. Preparación del sustrato.....	30
3.2.2. Condiciones de depósito.....	31
3.2.3. Caracterización de las películas.....	32
a).- Métodos de caracterización.....	32
b).- Requisitos que deben cumplir las películas de	

dióxido de silicio.....	34
c).- <i>Equipo de caracterización</i>	36
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	37
4.1. Resultados.....	38
4.2. Discusión.....	43
Conclusión.....	50
Referencias.....	51

INTRODUCCIÓN

Después del silicio el material en película delgada más extensamente utilizado en la industria microelectrónica es el dióxido de silicio (SiO_2), debido a sus excelentes propiedades aislantes así como a la versatilidad que las técnicas de depósito de vapores químicos (CVD), asistidas térmicamente ó por plasma, ofrecen para su preparación. Las técnicas CVD convencionales (CVD-térmico) usadas para el depósito del SiO_2 , proporcionan altas tasas de depósito lo cual es importante para aplicaciones industriales y para disminuir el daño ocasionado al sustrato durante este proceso. Sin embargo estas técnicas utilizan altas temperaturas de depósito (700 – 1000 °C), por lo que se ven limitadas para ciertas aplicaciones como son los circuitos integrados a gran escala (VLSI) y otras estructuras de multicapas, en las cuales se requieren bajas temperaturas de depósito (200-500 °C) para prevenir difusión en las uniones poco profundas e interdifusión de los metales y semiconductores en un sistema de multicapas.¹⁻⁴

En las técnicas de depósito de vapores químicos asistido por plasma (PECVD), la energía de reacción es suministrada eléctricamente por un generador de RF, lo cual permite reducir las temperaturas del sustrato. Mediante la técnica de CVD asistido por plasma directo se han depositado películas de dióxido de silicio de buena calidad a bajas temperaturas (350 °C) y altas tasas de depósito (> 1500 Å/min) a partir de una reacción de silano y óxido nítrico en presencia de un flujo alto de helio⁵. así como también películas de silicio amorfo hidrogenado a partir de mezclas de SiH_4 y H_2 las cuales se han aplicado en celdas solares obteniéndose buenos resultados⁶. Sin embargo, en esta técnica el sustrato está localizado en la zona del plasma, típicamente en uno de los electrodos⁷ y por lo tanto está sujeto al bombardeo de partículas energéticas que ocasionan daño a la película lo que tiene consecuencias graves para ciertas aplicaciones. También, debido a que en la técnica PECVD todos los gases se pasan a través del plasma, se tiene muy poco control sobre las reacciones que dan lugar al depósito. La técnica de depósito de vapores químicos asistido por plasma remoto (RPECVD) permite superar estos problemas ya que en ésta el sustrato se encuentra fuera de la región del plasma y no todos los gases se introducen a través de la zona del plasma. Esto hace posible depositar películas a temperaturas bajas y con una

introducción mínima de daño estructural y eléctrico a la película y a su interfaz con el sustrato, así como tener un mayor control sobre la producción de radicales y sobre las reacciones químicas que han de formar la película. En diversos laboratorios se han producido películas de SiO₂ por RPECVD a temperaturas bajas a partir de mezclas de gases como son SiH₄/N₂O/He y SiH₄/O₂/He ó SiCl₄/O₂/H₂/Ar, los cuales reportan películas de material con buenas características a temperatura baja, pero con una baja tasa de depósito comparada con las obtenidas por métodos industriales como el PECVD⁵ y el CVD térmico, lo que limita sus aplicaciones en la industria de circuitos integrados a gran escala. Al parecer las películas de SiO₂ depositadas por RPECVD y que utilizan al SiH₄ como fuente de silicio, tienen tasas de depósito limitadas a valores menores que 120 Å/min, ya que se ha reportado que la contaminación por radicales OH's en las películas está relacionada con la tasa de depósito, de tal manera que a mayor tasa de depósito, existe una mayor incorporación de enlaces SiOH.^{8,9} En las películas de SiO₂ que utilizan como fuente de silicio al SiCl₄, también se reportan tasas de depósito bajas, menores a 30 Å/min.¹⁰ Las bajas tasas de depósito aparentemente inherentes a la técnica RPECVD, junto con el reciente descubrimiento del efecto de oxidación subcutánea que ocurre durante el proceso de depósito,^{11,12} tienen importantes implicaciones que impiden su aplicación para la fabricación de algunos dispositivos electrónicos. Por ejemplo, el efecto de oxidación subcutánea claramente degrada las características de las estructuras metal-aislante-semiconductor (MIS) de GaAs. Se ha mostrado que para formar buenas estructuras MIS con GaAs es necesario crecer una capa de silicio de entre 20 y 50 Å sobre el sustrato de GaAs antes de depositar el óxido.^{8,11,12} Esta película delgada de silicio no debe ser consumida completamente en el proceso de oxidación subcutánea durante el depósito. Es claro que las bajas tasas de depósito favorecen la extinción de esta capa, mientras que las altas tasas de depósito lo evitan.¹² Otra aplicación donde las bajas tasas de depósito son una desventaja, es en los dispositivos electroluminiscentes de película delgada de corriente alterna con estructura metal-aislante-semiconductor-aislante-metal (MISIM).^{13,14} La preparación de estas estructuras requiere altas tasas de depósito de materiales aislantes de alta calidad tanto en la capa activa del semiconductor como en la capa del contacto conductor transparente (TCC), sin dañar la película que está debajo o la interfaz. Para completar esto, no únicamente las bajas temperaturas

sino también las altas tasas de depósito son altamente ventajosas; éstas reducen el tiempo que el sustrato subyacente está expuesto a los procesos de reacción. A la fecha, debido a las altas temperaturas de sustrato requeridas y/o las bajas tasas de depósito, las películas de SiO_2 depositadas por RPECVD, se han visto limitadas en su aplicación a este tipo de dispositivos.

Para superar las limitaciones antes mencionadas, en el IIM-UNAM surgió la motivación de estudiar la posibilidad de incrementar las tasas de depósito de las películas de dióxido de silicio depositadas por RPECVD sin degradar sus propiedades estructurales y eléctricas. Con este propósito se diseñó un sistema de depósito de vapores químicos asistido por plasma remoto operado con un plasma de alta potencia mediante una bobina inductora. Cabe señalar que la cámara de vacío para este sistema fue construida con acero inoxidable y en su totalidad en el taller del IIM. El objetivo de este trabajo fue construir y poner en operación este sistema de RPECVD inductivo con el que se depositaron películas de dióxido de silicio sobre sustratos de silicio con tasas de depósito altas (mayores a 1100 $\text{\AA}/\text{min}$) y a temperaturas bajas, a partir de una mezcla de $\text{SiCl}_4/\text{H}_2\text{-Ar}/\text{O}_2$. La idea del uso de altas potencias de plasma es similar en parte a aquélla previamente usada para el depósito por PECVD directo de dióxido de silicio de buena calidad a altas tasas.⁵ Estas películas delgadas de SiO_2 depositadas por RPECVD han logrado ser aplicadas en el laboratorio del IIM-UNAM para la preparación de estructuras electrofuminiscentes de película delgada de corriente alterna (AC-TFEL).¹³

Los métodos más comunes para depositar películas delgadas para aplicaciones en dispositivos electrónicos son los procesos de depósito de vapores químicos ó CVD, los cuales dependiendo de la manera en que se activa la reacción se dividen en a).- Depósito de vapores químicos térmico (CVD-térmico), b).-Depósito de vapores químicos asistido por plasma (PECVD), c).- Depósito de vapores químicos asistido por plasma remoto, ya sea con acoplamiento capacitivo o acoplamiento inductivo (RPECVD-capacitivo ó RPECVD-inductivo), y otros como el Foto CVD.

1.1. - CVD Térmico.

La técnica de depósito de vapores químicos asistido por temperatura es la más extensamente utilizada para formar películas aislantes en base al silicio en la fabricación de dispositivos semiconductores. En esta técnica el proceso de depósito de las películas delgadas se produce a partir de la reacción química de los gases que contienen los elementos fuente deseados al pasar sobre la superficie caliente del sustrato. en dicho proceso la energía es suministrada térmicamente ya sea por un horno o una bobina de inducción de RF. Un sistema CVD típico se muestra en la fig. 1.1.1

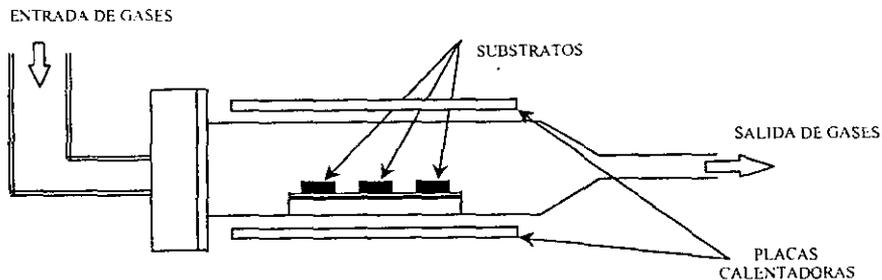


Fig. 1.1.1 Dispositivo típico para depositar películas por CVD-térmico

La principal ventaja del proceso CVD térmico es su flexibilidad, ya que una extensa variedad de películas pueden ser formadas con idénticas propiedades eléctricas y composición química en casi cualquier sustrato que pueda tolerar las temperaturas de depósito. Las tasas de depósito son relativamente altas, típicamente en el rango de 1000 Å/min o más, la uniformidad y reproducibilidad son muy buenas, las tasas de crecimiento son constantes con el tiempo y hay aparatos comerciales disponibles para producir grandes volúmenes.¹⁶ La principal desventaja de este método es que los sustratos deben calentarse a temperaturas elevadas, en el rango de 600 a 1000 ° C, para permitir que la reacción deseada ocurra, lo cual es desfavorable en la construcción de circuitos integrados a gran escala VLSI² y de transistores en base al silicio amorfo. En estas aplicaciones se requieren temperaturas bajas (200 - 350 °C) para prevenir interdifusión entre los componentes de los circuitos y/o la degradación de las películas subyacentes en el ambiente gaseoso.

1.2. -TÉCNICAS DE DEPÓSITO POR PLASMA.

El mayor estímulo para la investigación en el área de depósito de vapores químicos asistido por plasma (PECVD), proviene del interés más general que se tiene por los procesos de depósito de materiales electrónicos a bajas temperaturas, donde las bajas temperaturas usualmente significan temperaturas por debajo de 500 °C.^{1,17} Siendo esta técnica la que más se ha aplicado con buenos resultados en la preparación de películas de silicio amorfo hidrogenado,⁶ películas aislantes de dióxido de silicio, en la fabricación de transistores de película delgada, y ha sido de gran importancia en la industria de circuitos integrados a gran escala (VLSI).

Un plasma es un gas que contiene especies cargadas y neutras como son: electrones, iones positivos, iones negativos, átomos y moléculas. En promedio un plasma es eléctricamente neutro, ya que cualquier carga desbalanceada dentro del plasma resulta en un campo eléctrico que tiende a mover las cargas de tal manera que se elimina este desbalance. Como resultado, la densidad local de electrones más la de iones negativos será igual a la densidad local de iones cargados positivamente.

Para formar y sustentar un plasma se necesita de una fuente de energía que produzca la ionización requerida, ésta puede ser obtenida por la aplicación de un fuerte campo eléctrico. Nuestro interés se centra en la creación y sustentación de plasmas mediante campos eléctricos producidos por un generador de radiofrecuencias de 13.56 Mhz.

En las descargas eléctricas o plasmas usados para el depósito de películas delgadas, los electrones libres ganan energía del campo eléctrico aplicado y pierden esta energía a través de colisiones con moléculas neutras del gas. La transferencia de energía a las moléculas conduce a la formación de una variedad de nuevas especies incluyendo átomos, iones y moléculas en estado metaestable, radicales libres, etc.. Estos productos son químicamente activos y de este modo pueden servir como precursores a la formación de nuevos compuestos estables.

1.2.1. -TÉCNICA DE DEPÓSITO DE VAPORES QUÍMICOS ASISTIDO POR PLASMA DIRECTO(PECVD-directo)

En esta técnica una descarga eléctrica aplicada (mediante dos electrodos) al vapor de los materiales fuente, genera las reacciones químicas que darán origen al depósito de la película¹⁶. El proceso de depósito por PECVD consiste esencialmente en tres pasos: 1) La entrega de los gases constitutivos a la cámara de depósito, 2) la descomposición y excitación por plasma de todos los gases reactantes y 3) reacciones químicas entre radicales que generan el depósito de la película delgada sobre un substrato caliente que está inmerso en el plasma. Este proceso se lleva a cabo en un reactor típico PECVD como el mostrado en la figura 1.2.1, en el que también se muestran sus componentes principales.

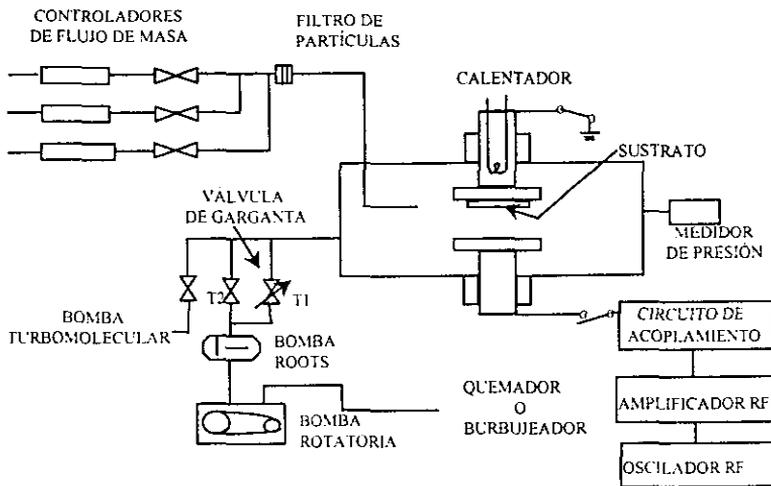


Fig 1.2.1 Sistema de depósito por PECVD-directo

Este sistema consta esencialmente de una cámara de depósito donde toma lugar el crecimiento de la película, un capacitor de placas paralelas colocado dentro de la cámara de depósito, que conectado a una fuente de RF crea el plasma, un conjunto de tuberías y controladores de flujo de masa que permiten suministrar los gases a la región de descomposición por plasma, un calentador y controlador de temperatura conectados al porta sustrato y un sistema de bombas de vacío para evacuar la cámara antes del depósito y para extraer los gases residuales durante el mismo.

Entre otras, las principales ventajas que ofrece esta técnica, están las temperaturas de depósito bajas (esenciales en la industria de circuitos integrados), la versatilidad de la técnica para realizar depósitos sobre cualquier sustrato y sobre áreas grandes, además de los bajos costos de operación de la técnica. Sin embargo, una desventaja que presenta, es el hecho de que el sustrato se encuentra inmerso en la zona del plasma y en consecuencia sujeto al bombardeo de partículas energéticas que ocasionan daño a la película.^{7,16,18} También, otra desventaja es que debido a que todos los gases se suministran a través del plasma, se tiene muy poco control sobre las reacciones que dan lugar al

depósito, por lo cual se ha visto limitada la aplicación de estas películas al desarrollo de procesos más avanzados.^{16,19}

1.2.2. - TÉCNICA DE DEPÓSITO DE VAPORES QUÍMICOS ASISTIDO POR PLASMA REMOTO (RPECVD)

El método de depósito RPECVD, es un método que presenta importantes ventajas respecto al PECVD para preparar, a bajas temperaturas, no sólo películas de SiO₂, sino también de otros materiales aislantes y semiconductores. Las ventajas provienen de las dos principales diferencias entre el método PECVD y el RPECVD. En el método PECVD el sustrato se encuentra inmerso en el plasma. Como consecuencia, el sustrato y la película en crecimiento están expuestos al bombardeo de partículas energéticas y pueden sufrir algún daño. También, debido a que en el PECVD todos los gases de alimentación se descomponen en el plasma, se tiene poco control sobre las reacciones químicas que dan lugar al depósito de la película. En contraste, en el método RPECVD el sustrato se coloca fuera de la zona del plasma,^{1,7,18} lo cual reduce el daño de la película en crecimiento y del sustrato. Además, en el método remoto no todos los gases reactantes son excitados en el plasma sino solamente un subconjunto de ellos, permitiendo ésto tener un mayor grado de control sobre la producción de radicales, y por ende, de las reacciones químicas que han de formar la película.

Dentro de los sistemas de depósito por plasma remoto existen dos variantes, el sistema de depósito de vapores químicos asistido por plasma remoto capacitivo (RPECVD-capacitivo) y el sistema de depósito de vapores químicos asistido por plasma remoto inductivo (RPECVD-inductivo). La diferencia entre uno y otro radica esencialmente en la manera como se activa el plasma, esto es, mediante un acoplamiento capacitivo ó un acoplamiento inductivo, pero en ambos casos el plasma se genera en una zona lejos de la cámara de depósito,^{1,18} de ahí el que a esta técnica se le denomine de plasma remoto.

a). - RPECVD-CAPACITIVO

En la figura 1.2.2.a se muestra un reactor de depósito por plasma remoto con acoplamiento capacitivo (RPECVD-capacitivo). En este tipo de reactor el plasma se genera por descomposición de una parte de los gases fuente mediante un capacitor cilíndrico, en el que es aplicada una señal de RF entre el electrodo central y la pared cilíndrica de dicho capacitor.

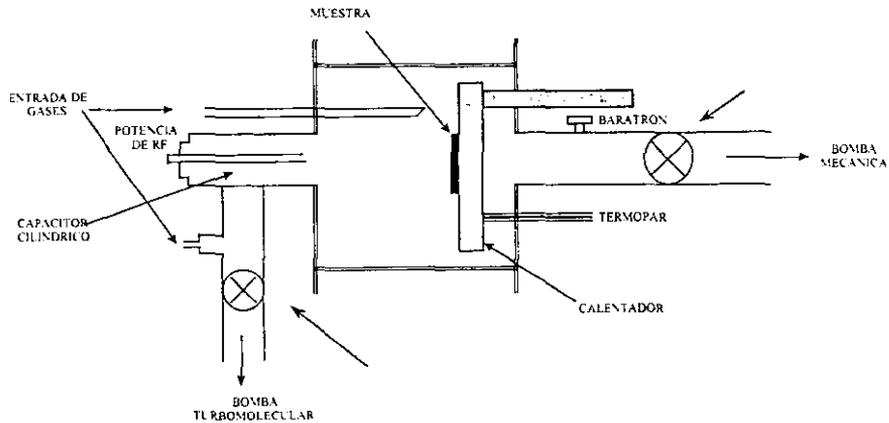


Fig. 1.2.2.a Esquema de un reactor típico de depósito de vapores químicos asistido por plasma remoto capacitivo.

Se han preparado películas de dióxido de silicio de alta calidad estructural por esta técnica, utilizando una mezcla de $\text{SiCl}_4/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ a temperaturas de sustrato menores a $200\text{ }^\circ\text{C}$.¹⁰ Estas películas en las que se ha sustituido el SiH_4 por el SiCl_4 , como fuente de silicio, han logrado reducir de entrada la posible contaminación con hidrógeno de la película, ya que se utiliza como material fuente de silicio un gas que contiene átomos de cloro en vez de átomos de hidrógeno. Sin embargo estas películas a pesar de tener buenas propiedades estructurales, presentan una tasa de depósito ($30\text{ \AA}/\text{min}$) muy baja, por lo que sus aplicaciones se ven limitadas.

b). -RPECVD - INDUCTIVO

Si bien la técnica de depósito RPECVD con acoplamiento capacitivo, muestra tener grandes ventajas sobre la técnica de depósito por plasma directo, aún así ésta ha requerido innovaciones y mejoras que permitan realizar depósitos de películas de buena calidad y con altas tasas de depósito. Es en base a estos requerimientos que recientemente se ha empleado la técnica RPECVD con acoplamiento inductivo; esta técnica permite crecer películas libres de hidrógeno, estequiométricas y a bajas temperaturas de sustrato. También, utilizando esta técnica de depósito se han fabricado películas de SiO_2 a partir de una mezcla de $\text{O}_2/\text{Ar}/\text{SiH}_4$ y han sido aplicadas en una gran variedad de dispositivos, produciendo estructuras MIS con buen comportamiento, como son: a) aislantes de tres capas (óxido-nitruro-óxido) para transistores de efecto de campo de (In,Ga)As b) aislantes de tres capas que han sido utilizados en estructuras Ge-MIS y c) aislantes de SiO_2 que han sido utilizados en estructuras Si-MIS en las cuales el campo de ruptura ha excedido 1×10^7 V/cm.²⁰ La calidad de estas películas aislantes radica esencialmente en la mejora que este proceso ofrece sobre el PECVD al reducir de manera considerable la incorporación de hidrógeno en la película. Sin embargo, cabe señalar que en los casos en que se usa SiH_4 , es necesario hacer un tratamiento térmico a 400 °C para reducir la cantidad de hidrógeno incorporado en la película.

Un reactor típico de depósito por RPECVD-inductivo, se muestra en la figura 1.2.2.b En este tipo de reactor el plasma se genera mediante la aplicación de la señal RF a la bobina que enrolla al tubo de cuarzo por donde se suministran parte de los gases, generalmente Ar ó He y O_2 , en el caso de depósitos de SiO_2 .

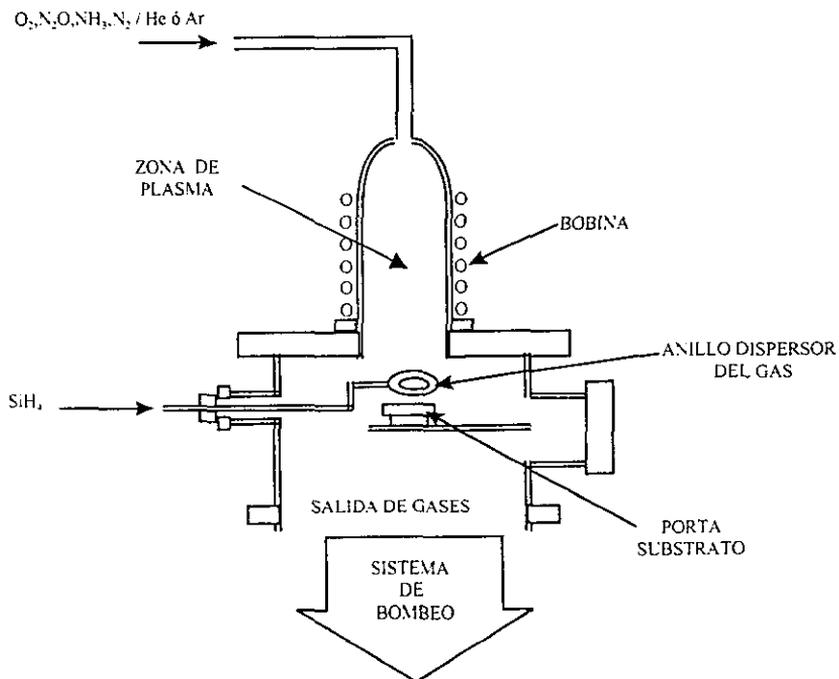


Fig. 1.2.2.b Cámara de reacción para un sistema de depósito RPECVD-inductivo.

CAPITULO 2

PROCESOS FÍSICOS Y QUÍMICOS INVOLUCRADOS EN LA TÉCNICA RPECVD CON ACOPLAMIENTO INDUCTIVO.

Todo proceso RPECVD toma lugar en los siguientes cuatro pasos: 1).-Excitación en el plasma de uno ó más gases reactivos junto con cualquier gas inerte como diluyente para producir especies químicamente activas y especies metaestables, 2).- Transporte de las especies químicamente activas y metaestables hacia la zona de depósito, 3).- Generación de precursores de depósito por la interacción de estas especies con el gas reactante adicional (inyectados a la zona de depósito) y 4).- Adsorción y reacciones químicas de los precursores de depósito sobre la superficie caliente del sustrato para formar la película deseada.

PROCESO 1. GENERACIÓN DE ESPECIES QUÍMICAMENTE ACTIVAS.

Debido a la gran diferencia de masa que existe entre los electrones y los iones, son los primeros los que mejor y más eficientemente responden al campo eléctrico aplicado, adquiriendo de éste una energía cinética mucho mayor que la de los iones. Así, en una descarga eléctrica los electrones tienden a dominar las características del plasma ya que son los responsables de las colisiones elásticas que dan lugar al “calentamiento” (aumento de la energía cinética) de los electrones y de las colisiones inelásticas que dan lugar a la excitación electrónica, vibracional y rotacional, ionización y disociación de las moléculas del gas. Los plasmas utilizados para procesos de depósito se caracterizan en primer término por la concentración de electrones libres y la función de distribución de energía, que generalmente es no maxwelliana. La forma de la función de distribución de energía electrónica (FDEE), es el resultado de dos procesos opuestos: el primero debido a la ganancia de energía por el campo eléctrico de la descarga y el segundo debido a la pérdida de energía por colisiones.

a). -Absorción de energía de los electrones.

Para determinar la energía absorbida por los electrones es necesario conocer cómo se transfiere la energía del campo eléctrico inducido hacia los electrones libres en el plasma. La siguiente figura (fig. 2.1.a), muestra la dirección del campo magnético alterno aplicado y el campo eléctrico inducido en esta región.

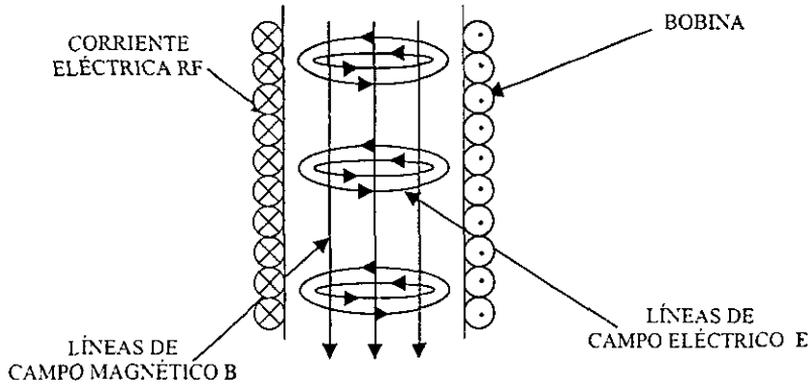


Fig. 2.1.a Dirección del campo magnético B y el campo eléctrico E en la zona del plasma.

Considerando que el plasma se genera por una descarga inductiva en el régimen de baja densidad electrónica, lo cual es válido a presiones $\sim 410\text{-}450$ mT y potencias $\sim 125\text{-}225$ W, entonces se tiene que la conductividad es baja y los campos penetran completamente el plasma. En este caso se tiene que, a partir del campo magnético RF aplicado, se puede determinar el valor del campo eléctrico inducido mediante la ley de Faraday,²¹ de donde:

$$\oint \mathbf{E} \cdot d\vec{l} = -\frac{\partial}{\partial t} \iint \mathbf{B} \cdot d\vec{A}$$

de la expresión anterior se puede calcular el campo eléctrico inducido $E_{\theta}(r)$ dentro de la bobina de longitud L , con un número total de vueltas, N , por la que circula una corriente, $I_{rf} = I_0 \exp(i\omega t)$. Desarrollando para $N = 1$ y aplicando la integral de línea sobre una espira de la bobina, tenemos:

$$\int E_{\theta}(r) r d\theta = E_{\theta}(r) r \int_0^{2\pi} d\theta = E_{\theta}(r) r 2\pi$$

y

$$-\frac{\partial}{\partial t} \iint B_z \cdot dA = -\frac{\partial}{\partial t} B_z \pi r^2 = -\pi r^2 \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\mu_0}{L} I_{rf} \right) = \pi r^2 \frac{\mu_0}{L} i\omega I_{rf}$$

por lo tanto:

$$E_{\theta}(r) = \frac{\mu_0 r}{2L} i \omega I_{\theta} \quad (\text{Ec. 2.1.1})$$

si se escribe la densidad de corriente como $J_{\theta} = i \omega \epsilon_0 \kappa_p E_{\theta}$,

donde $\kappa_p = \left(1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega(\omega - i \nu_m)} \right)$, es la constante dieléctrica relativa del plasma,

$\omega_{pe} = \left(\frac{e^2 n_0}{m \epsilon_0} \right)^{1/2}$, es la frecuencia del plasma y ν_m la frecuencia de colisión de transferencia de momentum.

Entonces se tiene que, para $\nu_m \ll \omega < \omega_{pe}$, la constante dieléctrica relativa del plasma es:

$$\kappa_p \approx \left(1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2} \right) \approx - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2}$$

por lo cual la densidad de corriente se puede expresar como:

$$J_{\theta} \approx -i \epsilon_0 \frac{\omega_{pe}^2}{\omega} E_{\theta} \quad (\text{Ec. 2.1.2})$$

La ecuación para obtener la potencia absorbida está dada por:

$$P_{abs} = \frac{1}{2} \int \text{Re}(J_{\theta} E_{\theta}^*) dVol \quad (\text{Ec. 2.1.3})$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.1.1 y 2.1.2 en 2.1.3, tenemos:

$$P_{abs} = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 \omega_{pe}^3 \frac{2\pi\omega\mu_0}{4L} I_{rf}^2 \int_0^R r^3 dr = \frac{1}{2} I_{rf}^2 \frac{\pi e^2 n_0 \omega \mu_0^2 R^4}{8mL}$$

Por lo tanto $P_{abs} \propto n_0 I_{rf}^2$ (Ec. 2.1.4)

Por otro lado el campo magnético introduce algunos efectos que actúan para aumentar la densidad de electrones a una potencia absorbida fija. Por ejemplo el campo magnético puede confinar el movimiento de los electrones energéticos a un volumen pequeño lo cual tendrá como consecuencia un incremento en la densidad local de iones y electrones alrededor de cada punto dentro del plasma y una mayor eficiencia del calentamiento ohmico de los electrones (nota: el calentamiento ohmico se refiere al aumento de la energía cinética de los electrones por la aplicación de un campo eléctrico en presencia de colisiones elásticas).

Estos efectos producidos por el campo magnético junto con la ecuación 2.1.4, que indica que la potencia absorbida por los electrones es proporcional al producto de la densidad de electrones por el cuadrado de la corriente de radiofrecuencia aplicada a la bobina, explican porqué las descargas inductivas son mucho más eficientes que las descargas capacitivas²²

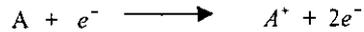
b).-Pérdida de energía de los electrones.

La energía cinética adquirida por los electrones se transfiere de manera eficiente a las partículas del gas mediante colisiones si éstas son inelásticas, e ineficientemente si las colisiones son elásticas.

Las colisiones elásticas dan origen al calentamiento ohmico de los electrones como ya se ha mencionado anteriormente. Las colisiones inelásticas de los electrones con los átomos ó moléculas neutras del gas, dan origen a tres procesos primarios dentro del plasma que son: ionización, excitación y disociación.

Ionización.

El proceso de ionización ocurre cuando un electrón energético al colisionar con un átomo provoca que éste pierda un electrón quedando como ión positivo; se representa de la siguiente forma:



Donde e^{-} representa a un electrón energético, A un átomo cualquiera y A^{+} su ión positivo.

Excitación.

La excitación se origina en el momento en que un átomo ó molécula es golpeado por un electrón y alguno de sus electrones pasa de su estado base a un nivel de energía superior, quedando así como una especie excitada (A^{*}); se indica de la siguiente forma:



Disociación.

La disociación se produce cuando al colisionar inelásticamente un electrón energético con una molécula AB, se consigue que ésta se rompa en dos ó más fracciones produciéndose así radicales químicamente activos; se representa así:



La rapidez con que se crean iones, especies excitadas y especies químicamente activas mediante estos procesos primarios producidos por colisiones con electrones en la región del plasma, se encuentra a partir de una

ecuación similar a la que expresa la ley de la tasa de una reacción química de primer orden.²³ Por ejemplo, la tasa de producción de especies excitadas de un átomo ó molécula es del tipo

$$\frac{d[A^*]}{dt} = K_A [A] [e^-] \quad (\text{Ec. 2.1.5})$$

donde $d[A^*]/dt$ representa la tasa de formación de una concentración de especies excitadas A^* , K_A se define como el coeficiente de la tasa de reacción, $[A]$ es la concentración de los átomos de partida A, y $[e^-]$ la concentración o densidad de electrones.

La constante de la tasa de reacción esta dada por:

$$K_A = \int_0^\infty \left[\frac{2\varepsilon}{m} \right]^{1/2} \sigma_i(\varepsilon) f(\varepsilon) d(\varepsilon) \quad (\text{Ec. 2.1.6})$$

donde $[2\varepsilon/m]^{1/2}$ representa la velocidad del electrón, $\sigma_i(\varepsilon)$ es la sección transversal de colisión y $f(\varepsilon)$ es la función de distribución en energía de los electrones, todos estos como función de la energía de los electrones (ε). Las colisiones son generalmente caracterizadas por su sección transversal σ , la cual tiene dimensiones de área. Si un electrón choca con una "esfera dura" (átomo ó molécula) de radio a , entonces $\sigma = \pi a^2$ (fig. 2.1.b).

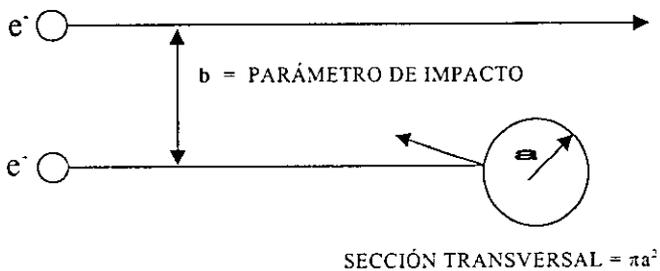


Fig. 2.1.b. Sección transversal del átomo ("esfera dura"). Los electrones que se aproximan dentro de una distancia "a" del centro sufrirán una colisión, mientras aquéllos que tengan un mayor parámetro de impacto, no chocaran.

En un modelo más real la sección transversal es una medida de la probabilidad de que un proceso dado ocurra y depende directamente del tamaño y tipo de molécula involucrada en la colisión, del tipo de colisión, así como también de la energía del electrón. La sección transversal como función de la energía del electrón tiene la siguiente forma:

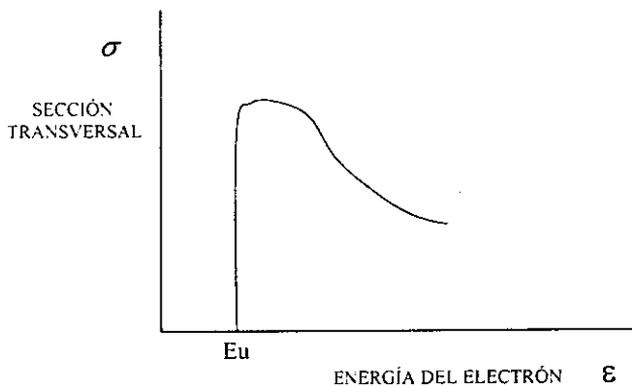


Fig. 2.1.c. Sección transversal de disociación en función de la energía del electrón.

En la figura anterior se observa que hay una energía umbral (E_u) debajo de la cual la sección transversal es nula. Esto implica que se requiere una energía mínima para que ocurra cualquiera de los procesos de disociación, excitación ó ionización.

La forma de la función de distribución en energía de los electrones $f(\epsilon)$ depende de la magnitud del campo aplicado y de la naturaleza de las colisiones elásticas e inelásticas que experimentan los electrones. Esto hace extremadamente complicado el cálculo exacto de $f(\epsilon)$. Una de las funciones aproximadas que más se utilizan en plasmas de depósito a baja presión es la función de distribución de Druyvesteyn²⁴, la cual está dada por:

$$f(\epsilon) = 1.04 \langle \epsilon \rangle^{-3/2} (\epsilon)^{1/2} e^{-\frac{0.55\epsilon^2}{\langle \epsilon \rangle^2}} \quad (\text{EC. 2.1.7})$$

En este caso la energía cinética promedio de los electrones $\langle \epsilon \rangle$ resulta ser función del cociente E_0/P , donde E_0 es la intensidad del campo eléctrico y P es la presión en el plasma.

$$\langle \epsilon \rangle \propto E_0/P \quad (\text{Ec. 2.1.8})$$

De todo lo anterior se deduce lo siguiente: al aumentar la potencia RF aplicada a la bobina del sistema RPECVD-inductivo, aumenta el campo eléctrico inducido que genera el plasma, esto a su vez incrementará la energía cinética promedio de los electrones dando como resultado un aumento en la constante de la tasa de reacción (ec. 2.1.6). Como consecuencia de esto se tiene que al aumentar la potencia RF que genera el plasma, habrá un aumento en la tasa de producción de las especies excitadas, ionizadas y químicamente activas, todo esto dando como resultado final un aumento en la tasa de depósito de la película deseada.

En la zona del plasma ocurren también procesos inversos a la ionización, excitación y disociación y éstos son la recombinación, la relajación y la reacción química respectivamente.

Recombinación.

En este proceso un electrón choca con un ion positivo, éste atrapa al electrón y forma un átomo neutro; expresándose como sigue:



Relajación.

Los átomos o moléculas que se encuentran en estado excitado tienden a regresar a su estado base, ya que el primero es un estado inestable. Los electrones en estado excitado regresan a su estado base en una o varias transiciones emitiendo uno o varios fotones de energía $\hbar\nu$ igual a la diferencia de energía ΔE entre los niveles cuánticos, y lo representamos de la siguiente forma:



Reacción química.

En este proceso dos radicales químicamente activos se unen para formar un compuesto más estable; se expresa como sigue:



La rapidez con que ocurren estos procesos depende del tiempo de vida de las especies generadas por los procesos primarios, este tiempo de vida dependerá de la naturaleza de las especies creadas y de la presión del plasma entre otras cosas. Lo ideal es tener condiciones de depósito (presión y flujo de gases), tales que los tiempos de vida de las especies excitadas y químicamente activas sean lo suficientemente grandes para que éstas salgan de la zona del plasma sin reaccionar y puedan reaccionar con los otros gases cerca del sustrato.

PROCESO 2. TRANSPORTE DE ESPECIES.

El transporte de las especies excitadas, ionizadas y químicamente activas hacia la zona de depósito se da por un proceso combinado de arrastre-difusión, ya que los gases entran por la parte superior con cierta velocidad y son extraídos por la parte inferior de la cámara de depósito mediante un sistema de bombeo, tal como se muestra en la figura 2.1.d

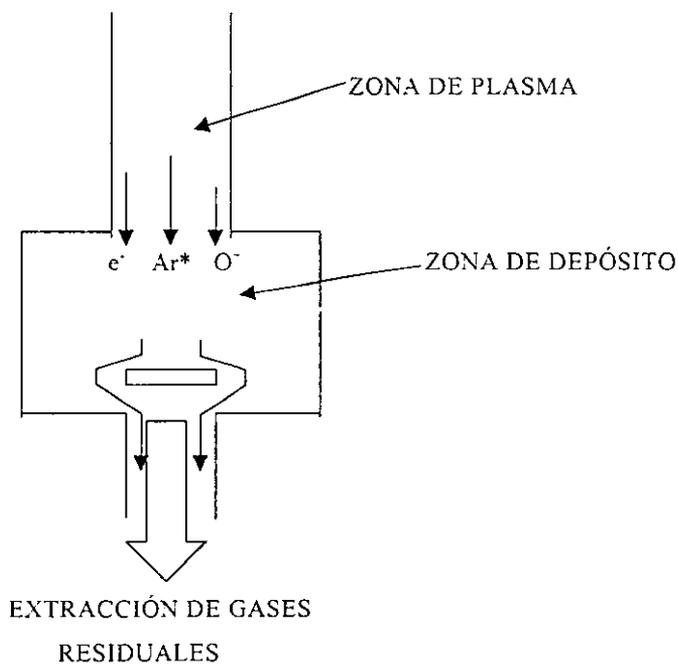
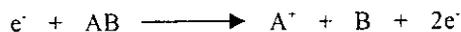


Fig. 2.1.d Proceso de transporte de especies químicamente activas de la zona de plasma a la zona de depósito por un proceso de arrastre-difusión.

PROCESO 3. INTERACCIONES.

Las especies químicamente activas provenientes de la zona del plasma, al interactuar con los gases que son inyectados directamente a la cámara de depósito, dan lugar a uno de los procesos primarios más importantes para la formación de la película. Este es el proceso de disociación, que se da por colisiones inelásticas de electrones energéticos y partículas metaestables con las moléculas del gas, produciéndose principalmente especies químicamente activas que dan lugar a la formación de precursores del depósito y finalmente forman la película. Por ejemplo, algunas de estas reacciones son las siguientes:

Reacción electrón-molécula

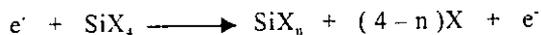


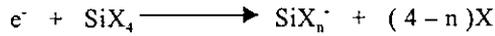
Reacción partícula metaestable-molécula



Para el caso particular de compuestos moleculares de silicio SiX_n , donde nos referimos a sistemas con $X = H, Cl, y F$, como son: $SiH_4, SiCl_4$ y SiF_4 , se tiene:

Reacción electrón-molécula





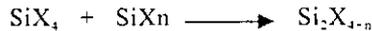
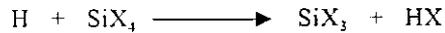
Para $n = 1, 2, 3$.

Reacción partícula metaestable-molécula

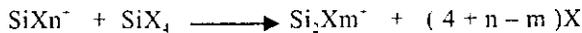


Con $n = 1, 2, 3$.

Reacción partícula neutral-partícula neutral



Reacción ión-molécula



Para $n = 1, 2, 3, 4$ y $m \leq 4+n$.

PROCESO 4. REACCIONES SUPERFICIALES.

Las especies producidas en la cámara de depósito reaccionan sobre la superficie sólida del sustrato para producir los bloques de construcción para el crecimiento de la película. Como producto colateral de estas reacciones superficiales se pueden formar compuestos volátiles regresando algunos de los átomos adsorbidos a la fase gaseosa. Una vez que las moléculas precursoras se incorporan a la superficie del sustrato adquieren una movilidad superficial que depende en gran medida de la temperatura del sustrato. Dependiendo de esta movilidad superficial y del número de moléculas por unidad de área y por unidad

de tiempo que lleguen a la superficie del sustrato, la película crecerá mediante procesos de nucleación, maduración y coalescencia.^{25,26} Aunque el conocimiento de estos procesos es fundamental para entender los mecanismos de depósito y ataque de una película en un sistema asistido por plasma, existe poco entendimiento de ellos debido a la complejidad y multiplicidad de procesos que ocurren en la unión del plasma y una superficie y salen fuera del esquema de este trabajo.

3.1. -DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA CONSTRUIDO EN ESTE TRABAJO

3.1.1 -CARACTERÍSTICAS

El sistema de preparación de películas de SiO_2 por la técnica RPECVD con acoplamiento inductivo, que se montó en el laboratorio, se muestra esquemáticamente en la figura 3.1.1. Cabe mencionar que todas las partes empleadas para construir la cámara de depósito de este sistema fueron hechas en el taller mecánico del IIM.

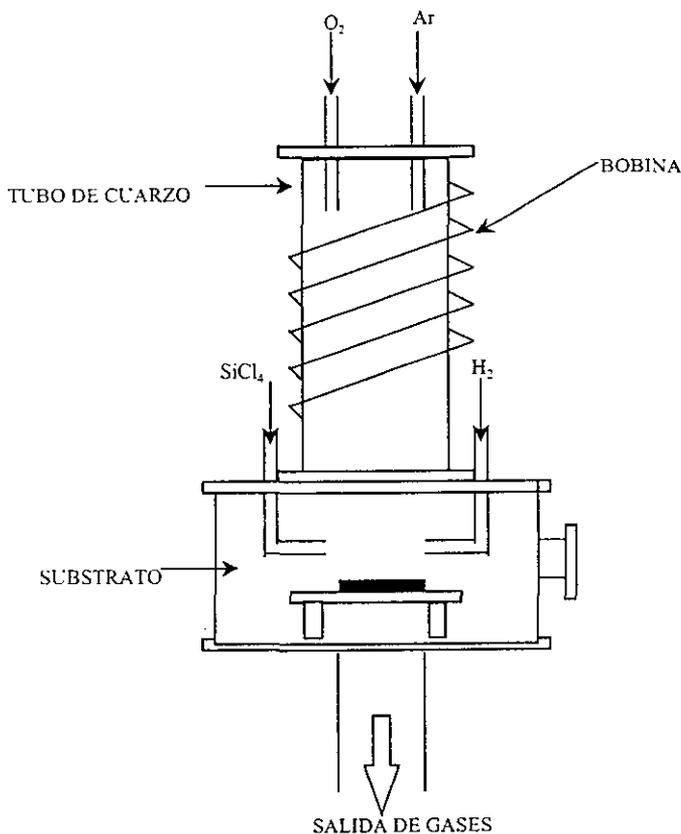


Fig. 3.1.1 Esquema del reactor de depósito con acoplamiento inductivo (RPECVD - inductivo) montado en el laboratorio.

El sistema construido está formado de la siguiente manera: una cámara cilíndrica de acero inoxidable de 13.5 cm de diámetro por 8.5 cm de largo que contiene un porta muestras y que tiene un cilindro de cuarzo de 5 cm de diámetro por 19.5 cm de largo colocado en la parte superior y dentro del cual se genera el plasma al excitar por inducción la mezcla de O₂/Ar. En la parte superior del tubo de cuarzo hay dos conductos metálicos a través de los cuales se suministran los gases Ar y O₂ a descomponer en el plasma. Existen otros dos conductos metálicos para suministrar el SiCl₄ y el H₂ fuera de la zona del plasma. Estos últimos están dirigidos hacia el centro de la cámara y se encuentran cerca de la región del porta muestras (aproximadamente a 1.5 cm por arriba del sustrato). La distancia entre el sustrato y la parte inferior del cilindro de cuarzo es de aproximadamente 5 cm. Se instaló también un sistema de tanques y tuberías para suministrar los gases a la cámara. Entre los tanques y la cámara se colocaron controladores de flujo de masa para medir y controlar los flujos de algunos de los gases utilizados. Para calentar y mantener constante la temperatura del sustrato se construyó e instaló dentro de la cámara un calentador y un termopar, conectados éstos a un controlador de temperatura. El plasma se activa y se maneja mediante un generador de RF de 13.56 MHz conectado a una bobina que rodea el cilindro de cuarzo. La cámara está conectada a un sistema de bombeo conformado por dos bombas, una bomba turbomolecular Alcatel CFV/100 l/s que se utiliza para evacuar la cámara a presiones bajas de alrededor de 1×10^{-6} Torr previo al depósito y otra bomba mecánica que es utilizada para extraer los gases residuales durante el depósito y que permite mantener una presión de trabajo constante menor a 450 mTorr, para las tasas de flujo total de gas utilizadas en este trabajo. La presión en la cámara se mantiene constante y es controlada mediante un sensor de presión (Baratron) y una válvula de garganta acoplados a un controlador de presión.

3.1.2.- COMPONENTES IMPORTANTES

Los aspectos importantes del diseño de la cámara de depósito son: a) La capacidad para introducir los gases a la cámara mediante líneas de alimentación diferentes, un par localizado en la parte superior del cilindro de cuarzo y otro par de

líneas directamente conectadas al interior de la cámara fuera de la zona del plasma, b) una bobina colocada alrededor del cilindro de cuarzo para generar de manera inductiva el plasma de los gases suministrados en la parte superior del cilindro proporcionando una mejor descomposición de éstos, c) la capacidad para mantener bajas temperaturas de sustrato, en el rango de 100 a 350 °C d) la distancia entre el plasma y el sustrato se puede variar en unos cuantos centímetros y e) se cuenta con un sistema de alto vacío proporcionado por una bomba turbomolecular para evacuar la cámara previo al depósito.

3.2. -DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE SiO₂

3.2.1. -PREPARACIÓN DEL SUBSTRATO

Previo al depósito de las películas, se llevó a cabo un calentamiento (300°C) de la cámara de depósito, el cual sirvió para eliminar la mayor cantidad posible de vapor de agua que pudiese contaminar la película durante el depósito. Con el sistema de bombeo turbomolecular se realizó un prevacío de 1×10^{-6} Torr. Para su caracterización estructural las películas de SiO₂ se depositaron sobre sustratos de silicio tipo n, orientación (1 0 0) y con una resistividad de 200 Ohm·cm. Todos los sustratos se sometieron a un proceso de limpieza con luz ultravioleta (UV) por 10 min para quitar grasa y compuestos orgánicos que pudieran estar adheridos a su superficie. Después de esto se hace un ataque químico por 5 minutos en solución "P" (compuesta de: 15 partes de HF (49 %), 10 partes de HNO₃ (70 %), y 300 partes de H₂O²⁷), para remover el óxido natural formado, se enjuaga posteriormente en agua deionizada y se seca mediante un sopleteo con nitrógeno filtrado.

3.2.2. -CONDICIONES DE DEPÓSITO

Las películas se depositaron sobre sustratos de silicio a una temperatura de 200 °C. Los gases fuente empleados, Ar/O₂/H₂/SiCl₄, se suministraron a la cámara de la siguiente forma:

Los dos primeros, Ar (Linde grado UHP) y O₂ (Linde grado extra seco), se alimentaron a través de la región del plasma con tasas de flujo de 128 y 92 sccm respectivamente [1 sccm es igual a un centímetro cúbico estándar por minuto, es decir a temperatura estándar (0 °C) y presión estándar (1 atmósfera ó 760 Torr)]. El H₂ (Linde grado ultra alta pureza (UHP)) y el vapor de SiCl₄ [obtenido de una fuente líquida (Aldrich grado ULSI) a temperatura ambiente] se alimentaron directamente al interior de la cámara con una tasa de flujo de 30 sccm para el H₂ y una tasa de flujo variable entre 10 y 20 sccm para el SiCl₄. Las tasas de flujo para los gases donde no se instaló controlador de flujo de masa fue medida y calibrada independientemente. Para esto se permite fluir el gas durante cierto tiempo dentro de la cámara (previamente sellada y evacuada) y se mide la elevación de la presión (ΔP) en un cierto tiempo (Δt). La fórmula utilizada para el cálculo de los flujos es la siguiente.²⁸

$$F(\text{sccm}) = 79.05 V_c \frac{\Delta P(\text{Torr})}{\Delta t(\text{seg})}$$

donde F es la tasa de flujo en sccm y V_c es el volumen de la cámara, con un valor $V_c = 1.7$ Lt.

La tasa de flujo total de la mezcla de Ar/O₂ fue escogida suficientemente alta para prevenir la retro difusión de las especies de otros gases (H₂ ó SiCl₄) hacia la región del plasma y también para obtener buena uniformidad de las películas. Además, las presiones de operación (410-430 mTorr) fueron tales que el camino libre medio para las colisiones bimoleculares fuese mucho menor que la distancia entre el tubo de plasma y el sustrato. Esto nos asegura que, dada la geometría y las dimensiones espaciales de la cámara de reacción, la formación de precursores que involucra reacciones entre el argón excitado, las especies de oxígeno y el tetracloruro de silicio se pueda llevar a cabo en la vecindad inmediata a la

superficie del sustrato. Cabe señalar que la mayoría de los procesos por plasma toman lugar a presiones entre un miliTorr y 1 Torr²⁶ y que para 100 miliTorr el camino libre medio toma un valor aproximado de 0.05 cm. La potencia RF suministrada a la bobina durante el depósito se varió entre 125 y 225 W. Para estas potencias la descarga se extendió por debajo de la bobina y por arriba de la zona de reacción.

3.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS.

a).- MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

Existen diversas técnicas de caracterización de materiales en película delgada. Un parámetro que es fundamental es el espesor de la película el cual permite determinar la tasa de depósito definida como el cociente del espesor de la película entre el tiempo de depósito de la misma. Otro aspecto fundamental es determinar de manera inmediata si la película depositada tiene la composición, estructura y calidad deseadas. Para la evaluación rápida de las propiedades de películas de SiO₂, las técnicas más empleadas son: elipsometría, espectroscopía infrarroja y ataque químico selectivo. Usando estas técnicas de manera complementaria entre sí, es posible evaluar de manera confiable y rápida la composición, pureza, densidad y/o porosidad de estas películas. Los principios en que se basan estas técnicas y la información que se obtiene mediante su aplicación se describe brevemente a continuación.

ELIPSOMETRÍA.

La técnica de elipsometría se utiliza para determinar el espesor y el índice de refracción de películas delgadas y se basa en medidas de los cambios en el estado de polarización que experimenta un haz elípticamente polarizado al reflejarse sobre la superficie de una película no absorbidora depositada sobre un sustrato. El índice de refracción además de ser una propiedad óptica intrínseca de cada material proporciona información sobre la composición y densidad de las películas.

ESPECTROSCOPIA DE TRANSMISION DE INFRARROJO. (IR)

La técnica más conveniente y directa para determinar la composición y propiedades estructurales (densidad, porosidad, etc.), de las películas depositadas por diversas técnicas, es la técnica de espectroscopía de transmisión de infrarrojo. Esta técnica nos permite obtener la composición y concentración de cada componente individual de una muestra, a partir de espectros de absorción, transmisión ó reflexión, los cuales están relacionados entre sí.

Los fundamentos físicos en que se basa esta técnica están dados por la espectroscopía óptica. La técnica consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática sobre una sustancia, donde parte de la radiación se trasmite, parte es absorbida por el material y parte se refleja. Explícitamente cuando la frecuencia de la radiación electromagnética incidente, coincide con una de las frecuencias características de vibración del material, ocurre el fenómeno de resonancia con la consecuente absorción de energía. Ya que la red puede absorber la energía del campo electromagnético solo para determinadas frecuencias, su espectro de transmisión IR se caracteriza por una serie de bandas de absorción (valles en la transmitancia). La fracción de luz absorbida es la que permite caracterizar al material ya que está determinada por el coeficiente de absorción α del material y el espesor que presenta la muestra al paso de la radiación.

Existen bandas de absorción características de cada compuesto, la posición y tamaño de dichas bandas son las que permiten determinar la composición del material y su pureza.

ATAQUE QUÍMICO

El ataque químico es un proceso mediante el cual se determina la razón de ataque de una película depositada sobre un substrato, al ser ésta introducida por un corto periodo de tiempo en una solución de ataque que generalmente es preparada de acuerdo a las características del material que se desea atacar. La razón de ataque se determina del cociente de la diferencia de espesor de la película antes y después del ataque entre el tiempo que ésta se atacó. En el caso de películas de SiO_2 , se utiliza como solución de ataque una solución "P". La tasa de ataque químico nos da información sobre la densidad y/o porosidad de las películas.

b). -REQUISITOS QUE DEBEN CUMPLIR LAS PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE SILICIO.

Las películas de dióxido de silicio uniformes y de la más alta calidad, se obtienen por el método de oxidación térmica, por tal motivo, el dióxido de silicio crecido térmicamente se toma como patrón para describir su estructura y propiedades generales y como referencia para comparar películas similares depositadas por otras técnicas. Las películas de SiO_2 crecidas por oxidación térmica tienen, bajas tasas de ataque en solución "P" ($R_a = 2 \text{ \AA/seg}$), tienen un índice de refracción de 1.46. Por otro lado un espectro IR típico de absorción como el mostrado en la figura 3.2.1.

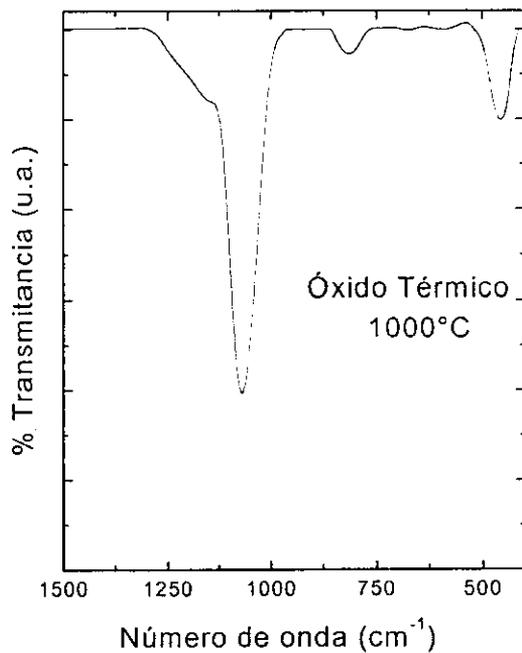


Fig. 3.2.1. Espectro de absorción IR de una película de SiO_2 crecida por oxidación térmica de silicio.

En este espectro se aprecian claramente tres bandas de absorción con mínimos localizados en las frecuencias de 1075, 800 y 450 cm^{-1} correspondientes a los modos fundamentales de vibración de la molécula de dióxido de silicio; estiramiento, doblamiento y balanceo respectivamente, y que caracterizan al dióxido de silicio estequiométrico (SiO_2), (fig. 3.2.2). La ausencia de otras bandas en los espectros de transmisión IR para SiO_2 térmico demuestra que este material se encuentra libre de impurezas comunes en óxidos crecidos por otras técnicas tales como H, que forma uniones O-H's dentro de la red de la película.

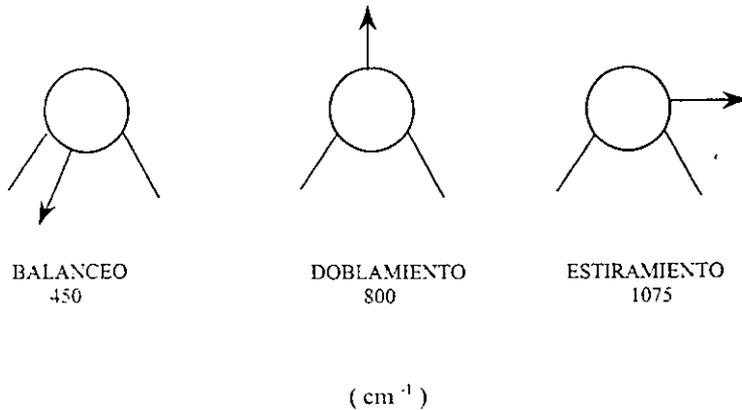


Fig. 3.2.2 Modos fundamentales de vibración para el átomo de O en la molécula de SiO_2 .

Como se mencionó anteriormente, mediante el índice de refracción, la tasa de ataque químico y el espectro de absorción IR es posible determinar la calidad estructural de la película. Por ejemplo un índice de refracción mayor que 1.46 indica generalmente que el óxido depositado es rico en silicio (SiO_x con $X < 2$). Esto se confirma mediante el espectro de infrarrojo si se observa un corrimiento del pico de absorción de estiramiento del óxido hacia números de onda menores que 1075 cm^{-1} . Por otro lado un índice de refracción menor que 1.46 es indicativo de un óxido con porosidad y baja densidad. En este último caso generalmente el bajo índice de refracción va acompañado de una tasa de ataque alta ($R_a > 2 \text{ \AA}/\text{seg}$) y la presencia de bandas de absorción IR relacionadas con la presencia de uniones OH's.

Es en base a estos parámetros que se desea, mediante la técnica RPECVD con acoplamiento inductivo, obtener películas de SiO_2 a bajas temperaturas (200-500 °C), con propiedades lo más cercanas a las de los óxidos térmicos, que se encuentren libres de uniones OH's y que tengan además buenas propiedades eléctricas, de tal forma que puedan ser aplicadas en estructuras electrónicas de multicapas, como las estructuras electroluminiscentes de película delgada de corriente alterna (AC-TFEL).

c).- EQUIPO DE CARACTERIZACIÓN

Para medir el índice de refracción y el espesor de las películas se utilizó un Elipsómetro GAERTNER L117 que emplea la línea de 630 nm de un láser de He-Ne. En esta caracterización se emplearon películas con espesores entre 800 y 1500 Å. Para analizar cualitativamente la composición y estructura de las películas de SiO_2 , se utilizó la técnica de espectroscopía de transmisión de infrarrojo. Los espectros de transmisión de IR de las muestras, se obtuvieron con un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) NICOLET 205, operando en el rango de 400-4600 cm^{-1} usando una resolución nominal de 4 cm^{-1} y usando 120 barridos. Para cada muestra se tomaron dos espectros, uno a través del sustrato sin depósito de película y otro a través del sustrato con la película depositada, la diferencia entre los dos proporciona el espectro de la película sola. El espectro para cada muestra fue tomado entre 0.3-0.5 hr después del depósito. Para determinar la razón de ataque químico en las películas se utilizó solución de ataque "P", se midió el grosor de éstas antes y después de ser atacadas, la diferencia de grosores entre el tiempo que se atacó la película da esta razón.

4.1. -RESULTADOS

El comportamiento de la tasa de depósito y del índice de refracción de las películas como función de la potencia de rf para una razón de flujo de SiCl_4 de 20 sccm se muestra en las figs. 4.1.1.(a) y 4.1.2 respectivamente.

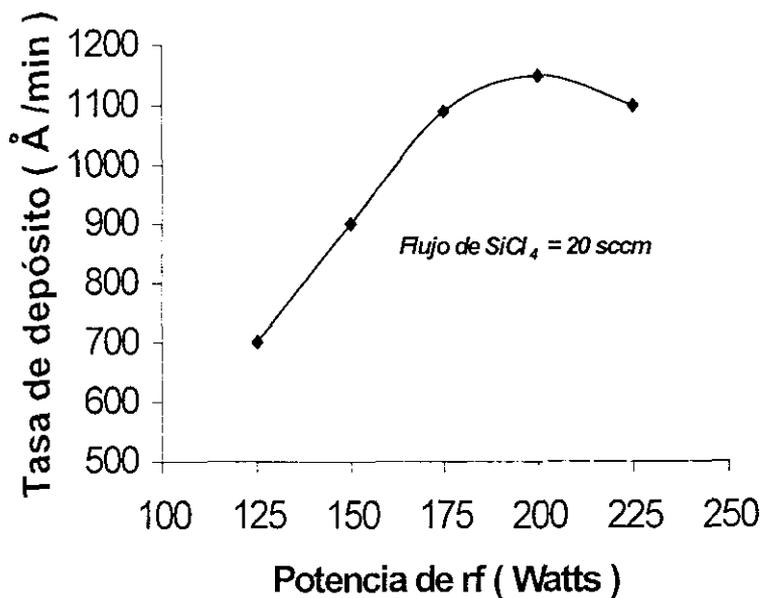


Fig. 4.1.1.(a) Tasa de depósito vs. potencia de RF.

Inicialmente, la tasa de depósito de las películas se incrementa linealmente con el incremento de la potencia RF suministrada al plasma. Sin embargo, para potencias mayores que 175 W la tasa de depósito se incrementa más lentamente; a 200 W se alcanza una tasa de depósito máxima y después de esta potencia comienza a decrecer ligeramente. Se observó un comportamiento similar de la

tasa de depósito como una función de la potencia de RF para películas depositadas usando una tasa de flujo baja de SiCl_4 (10 sccm, por ejemplo) para un intervalo de potencia IR aplicada de 100 a 200 Watts. Sin embargo, en este último caso la tasa de depósito más alta ocurrió a 150 W y su valor fue aproximadamente 25% menor que el valor máximo correspondiente al caso anterior como se muestra en la fig. 4.1.1.(b).

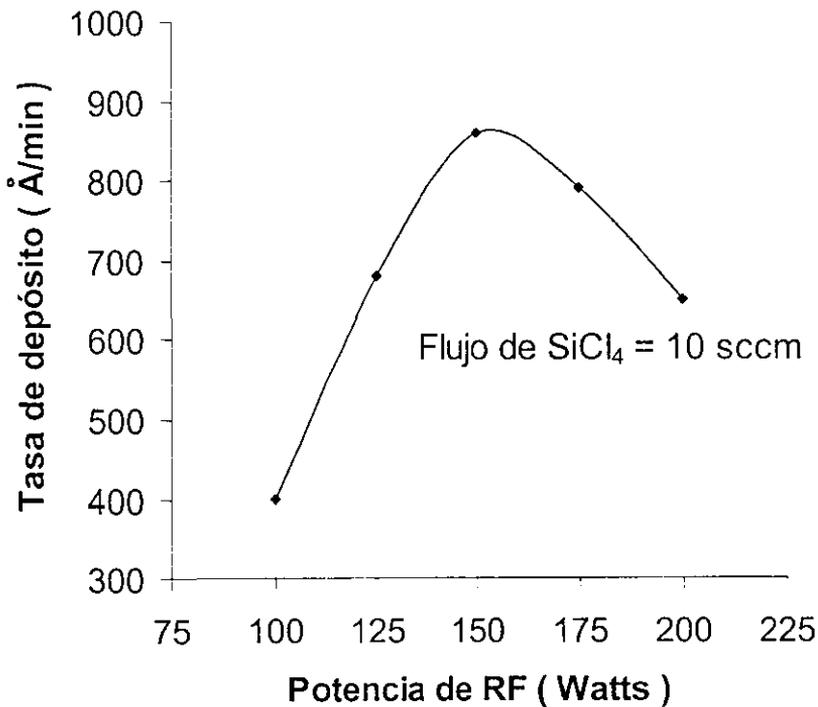


Fig. 4.1.1.(b) Gráfico de la tasa de depósito vs. potencia de RF para un $Fl_{\text{SiCl}_4} = 10 \text{ sccm}$.

En lo concerniente al comportamiento del índice de refracción, la fig. 4.1.2 muestra que éste decrece lentamente a partir de 1.467 hasta 1.46 cuando la potencia de RF se incrementa.

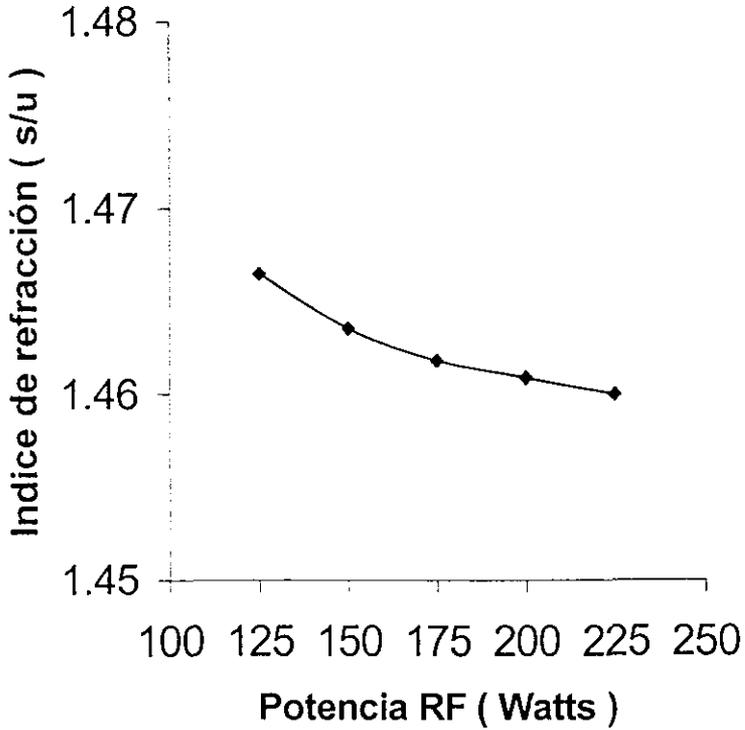


Fig. 4.1.2 Índice de refracción en función de la Potencia RF aplicada.

La fig. 4.1.3 muestra la tasa de ataque químico en solución "P" como función de la potencia RF para muestras preparadas con una razón de flujo de SiCl_4 de 20 sccm.

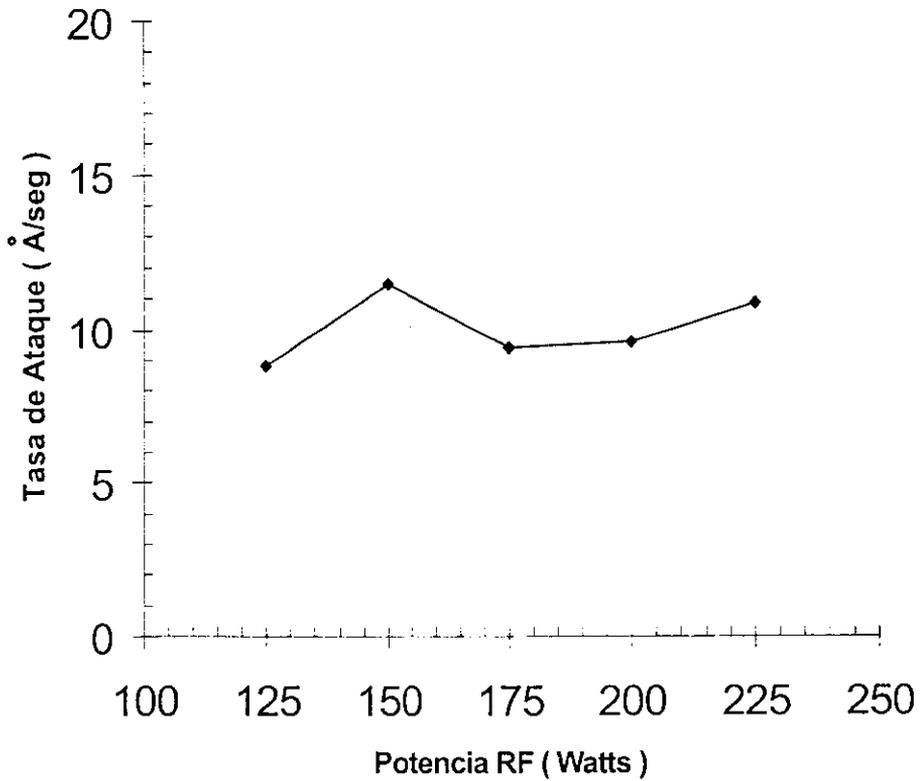


Fig. 4.1.3 Tasa de ataque vs. Potencia RF aplicada.

La razón de ataque de las películas fue menor a 11 Å/s, y esencialmente independiente de la potencia RF, ya que como se puede observar en el gráfico no se observa ninguna tendencia en particular. Las figuras 4.1.4 (a) y (b) muestran espectros de infrarrojo típicos (IR) para muestras depositadas con tasas de depósito de 750 y 900 Å/min., respectivamente.

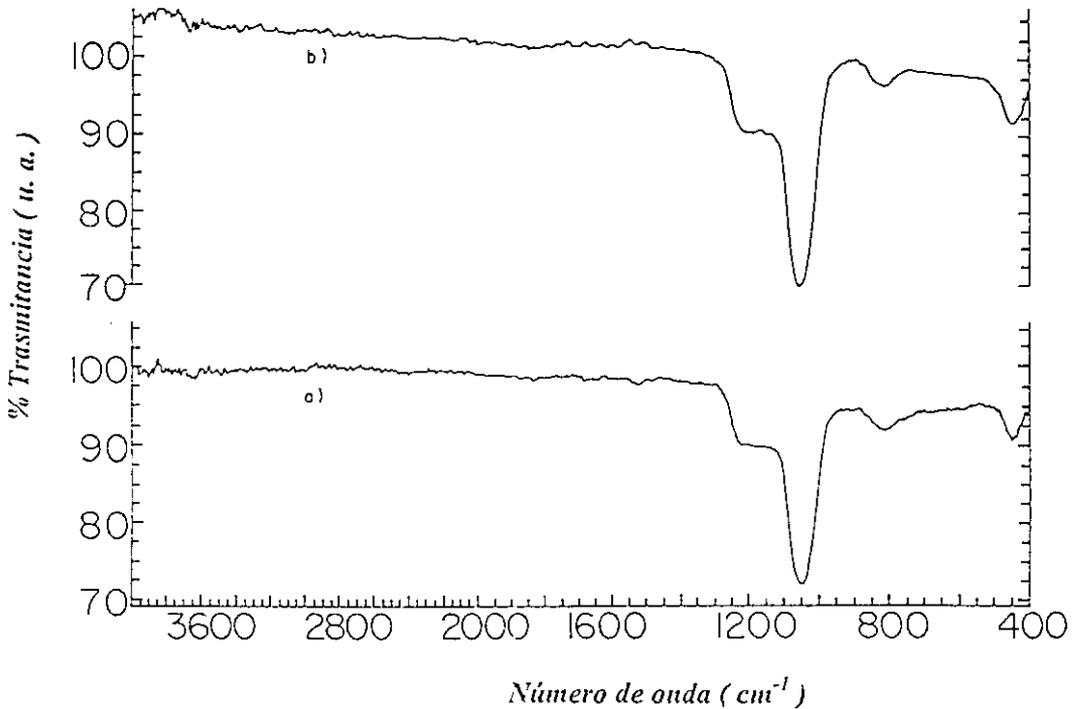


Fig. 4.1.4 (a) y (b). Espectros de infrarrojo IR para muestras depositadas con tasas de depósito de 750 y 900 Å/min respectivamente.

Ambos espectros muestran picos de absorción alrededor de 1054, 808, y 445 cm⁻¹, asociados con los modos de vibración fundamental de alargamiento, doblamiento y balanceo, de las uniones Si-O, respectivamente. Considerando la

resolución utilizada para las medidas de infrarrojo, la frecuencia medida para los modos de alargamiento de las uniones Si-O en las películas de SiO₂ fue esencialmente independiente de la tasa de depósito. No hay rastros de bandas de absorción localizados a frecuencias entre 3350 y 3600 cm⁻¹, ó a 925 cm⁻¹, que son características de los modos de vibración de los grupos Si-OH.^{9,29} Ninguna de las bandas de absorción asociada con los grupos Si-H existen en las películas de SiO₂, cuyas bandas de alargamiento y doblamiento son localizadas a 2260 y 880 cm⁻¹ respectivamente. La ausencia de cualquier pico de absorción a 425, 550, y 625 cm⁻¹, características de las vibraciones de enlaces SiCl indica que el nivel de incorporación de este tipo de enlaces en las películas es menor a los límites de detección del equipo IR utilizado.

4.2 –DISCUSIÓN

Como muestran los resultados, las películas de SiO₂ obtenidas en este trabajo por la técnica RPECVD-inductivo, presentan altas tasas de depósito, las cuales son obtenidas debido a una mejor y más eficiente descomposición de los gases por el plasma.

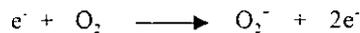
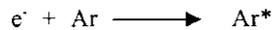
El esquema completo de la química del plasma de las mezclas de SiCl₄/H₂/O₂/Ar utilizadas en este trabajo, así como de los caminos de reacción para el depósito de las películas de SiO₂ es desconocido. Sin embargo, se puede hacer un análisis de los productos en fase gaseosa en cada etapa del proceso de depósito utilizando el modelo propuesto en el capítulo 2, de manera comparativa con los resultados y modelos propuestos recientemente para el depósito de SiO₂ por RPECVD a partir de la mezcla convencional de He/O₂/SiH₄.⁷

Como se verá a continuación, la diferencia más importante entre la química del plasma involucrada en el presente proceso y el proceso convencional que utiliza SiH₄ como material fuente de silicio, es la sustitución de este gas por la mezcla de SiCl₄/H₂. Esta diferencia se explica en primer lugar porque en general los óxidos depositados bajo las condiciones reportadas en este trabajo, resultaron sin incorporación de grupos Si-OH ó SiH, detectables por la técnica de IR. Ya que en este caso, la fuente de gas de silicio contiene átomos de cloro en vez de átomos de hidrógeno, por lo que es evidente que los precursores del depósito

serán básicamente especies SiCl_x ($x = 1,2,3$) oxidadas y por esta razón la incorporación de átomos de cloro es más probable que la de átomos de hidrógeno. Por otro lado, aún la incorporación de átomos de cloro resulta por debajo de los límites de detección del IR, porque el hidrógeno molecular agregado al proceso de depósito sirve para remover el cloro producido durante el proceso, formando moléculas volátiles de HCl .^{10,30,31}

Aplicando nuestro modelo, es de esperarse lo siguiente en cada una de las etapas del proceso de depósito:

1).- Se supone que al aplicar la potencia RF al plasma, los electrones libres en la región del plasma adquieren una distribución de energías regida por la función de distribución de Druyvestein (ec. 2.1.7). De este modo, para una presión constante en el plasma, la energía cinética promedio de los electrones dependerá linealmente del campo eléctrico (ec. 2.1.8). Por otro lado, la producción de especies químicamente activas de oxígeno y metaestables de argón mediante procesos de colisión primarios con electrones, tales como:



está dada por ecuaciones del tipo de la ec. 2.1.5 que se mencionó en el capítulo 2. Por ejemplo, las tasas de producción de oxígeno monoatómico y argón metaestable se pueden expresar como:

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = K_{\text{O}_2} [\text{O}_2] [e^-], \quad \frac{d[\text{Ar}^*]}{dt} = K_{\text{Ar}} [\text{Ar}] [e^-]$$

respectivamente, donde $[e^-]$ es la concentración de electrones, $[\text{O}_2]$ la concentración de oxígeno y $[\text{Ar}]$ la concentración de argón en la zona del plasma. Cada uno de los coeficientes K_{Ar} , K_{O_2} , está dado por una ecuación del tipo

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

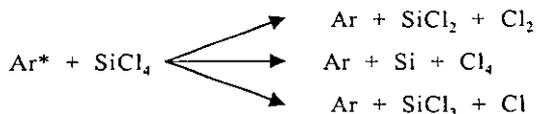
de donde se observa que cada una de las constantes de la tasa de reacción además de depender de la sección transversal correspondiente, se incrementa al aumentar la energía cinética de los electrones.

Ahora bien, de las ecuaciones anteriores y del hecho de que el campo eléctrico que acelera los electrones en la zona del plasma, es proporcional a la potencia suministrada, se espera que la producción de átomos de oxígeno y de metaestables de argón aumenten proporcionalmente conforme aumenta la potencia del plasma.

2).- Las especies de argón y oxígeno químicamente activas, se transportan a la zona de depósito debido a un proceso combinado de arrastre-difusión producido por los gradientes de presión-concentración. Cabe señalar que el argón tiene estados metaestables con tiempos de vida del orden de 45-56 seg.³² que les permiten salir como tal de la zona de plasma y poder interactuar con los otros gases que se introducen en la zona de depósito.

3).- Interacción de especies energéticas con el vapor de SiCl₄ y el gas H₂, los cuales son inyectados directamente a la cámara de depósito. Las especies energéticas son fundamentalmente átomos de argón en estado metaestable con energías del orden de 11 eV, que son suficientes para disociar las moléculas de SiCl₄ y H₂.

Así al interactuar los metaestables de Argón con las moléculas de SiCl₄ y H₂, pueden producirse reacciones tales como:

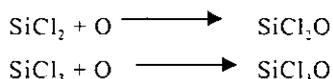




Entre otras más.

Muy cerca de la zona del plasma se pueden tener también electrones energéticos que contribuyan a la disociación de los gases inyectados fuera de la zona del plasma. Sin embargo esta contribución es mínima a medida que las especies se encuentran más alejadas de esta zona.

Una vez que se han creado especies químicamente activas de silicio-cloro SiCl_X , ($X = 0,1,2,3$), éstas interactúan con las especies químicamente activas de oxígeno (por ejemplo O , O^- , O_2^-) para formar precursores de depósito mediante reacciones tales como:



etc.

4).- Adsorción y reacciones químicas de los precursores de depósito sobre la superficie caliente del sustrato para formar la película deseada.

Aplicando así este modelo en forma global, se espera lo siguiente: a).- la producción de átomos de oxígeno y su flujo gradual hacia el sustrato, aumenta proporcionalmente al aumentar la potencia del plasma, b) la producción de especies tales como SiCl_2O y SiCl_3O , que requieren únicamente una sola reacción de O con SiCl_X , los cuales se supone que son los principales precursores del depósito, aumentará proporcionalmente con la potencia y c) el flujo de SiCl_4 hacia el sustrato decrecerá con el incremento de la potencia del plasma ya que éste se agota debido a una mayor tasa de descomposición por metaestables de argón y una mayor cantidad de reacciones con especies de O . Con estas bases se puede explicar de manera directa la dependencia de la tasa de depósito con la potencia del plasma observada experimentalmente [fig. 4.1.1 (a) y (b)]. Conforme la potencia del plasma se incrementa desde sus valores mínimos, la concentración de especies de oxígeno y metaestables de Ar en el plasma también aumentan. Esto produce una descomposición y oxidación más eficiente del SiCl_4 , lo cual incrementa la cantidad de precursores de depósito (SiCl_2O , SiCl_3O), y por tanto

la tasa de depósito aumenta. Sin embargo, para una cierta potencia del plasma, 200 Watts en este caso, la tasa de depósito empieza a ser limitada por la cantidad del reactante SiCl_4 y por esta razón deja de aumentar. El efecto de la disminución de la tasa de depósito con un aumento adicional de la potencia del plasma no está bien comprendido hasta el momento. De manera especulativa esto podría estar asociado con un proceso de ataque químico competitivo con el proceso de crecimiento de las películas producido por un exceso de átomos de hidrógeno y moléculas de HCl , sin embargo el ataque debido a esta última molécula no es del todo claro ya que se observa la misma disminución en las tasas de depósito al aumentar la potencia de RF en óxidos depositados por PECVD sin la presencia de cloro.⁵

A diferencia de la técnica RPECVD-capacitivo, en la que se han obtenido películas de SiO_2 a partir de una mezcla de $\text{SiCl}_4/\text{O}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ con buenas propiedades estructurales pero con una baja tasa de depósito¹⁰ ($< 30 \text{ \AA}/\text{min}$), en nuestro sistema de depósito por RPECVD-inductivo hemos obtenido a partir de la misma mezcla de gases películas aislantes de SiO_2 también con buenas propiedades estructurales comparables a las de los óxidos térmicos pero con una tasa de depósito mayor ($> 1100 \text{ \AA}/\text{min}$). Esto se debe sin duda a una mejor y más eficiente descomposición de los materiales fuente por el plasma remoto asistido inductivamente en el que, como ya se ha mencionado anteriormente, el incremento en la tasa de depósito está directamente relacionado con el incremento de potencia aplicada al plasma. Las tasas de depósito altas benefician la calidad de las películas, pues tanto el sustrato como la película permanecen un menor tiempo expuestos a los procesos de ataque de las partículas energéticas.

El índice de refracción, la tasa de ataque y las características del espectro IR de una película de dióxido de silicio, son parámetros que quedan determinados por: la estequiometría, densidad, porosidad, deformación en los enlaces Si-O-Si y el contenido de impurezas.^{6,33,34} Estas propiedades a su vez son fuertemente influenciadas por la tasa de depósito, el tipo de reacción y otras condiciones de depósito como es la temperatura del sustrato. Por ejemplo, en muchos trabajos previos, se ha observado que los óxidos depositados por plasma con tasas de depósito altas y/o temperaturas bajas ($T_s < 350 \text{ }^\circ\text{C}$), usando únicamente la mezcla convencional $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ sin helio, pueden resultar con una alta porosidad y con una gran cantidad de deformación en los enlaces del SiO_2 .^{6,33,34} Esta porosidad y los esfuerzos mecánicos en las películas

resultarán en índices de refracción menores que 1.46 y tasas de ataque altas ($> 13 \text{ \AA/s}$). Esta tendencia no es observada en nuestros óxidos ya que ellos resultan con índices de refracción ligeramente mayores que 1.46, las tasas de ataque en solución "P" son menores que aquéllas para óxidos depositados por CVD térmico (13 \AA/s)³³ y las frecuencias de "estiramiento" de Si-O-Si se localizan alrededor de 1054 cm^{-1} (ver figs. 4.1.1, 4.1.2, 4.1.3 y 4.1.4). Nuestros resultados parecen indicar que obtuvimos un material rico en silicio, el cual tiene en general índice de refracción mayor a 1.46, tasas de ataque bajas y frecuencias de estiramiento Si-O-Si menores que 1075 cm^{-1} .³⁵ Sin embargo esto no es claro ya que un índice de refracción alto y una frecuencia de estiramiento baja también puede ser atribuido a esfuerzos de compresión interna en las películas.³⁶ A pesar de que no se hayan observado rastros de enlaces silicio-cloro en el espectro IR, tomando en cuenta la química involucrada en el proceso utilizado aquí, es de esperarse que una pequeña cantidad de átomos de cloro permanezca en las películas. Si éste es el caso, estas impurezas también deben afectar los esfuerzos en la película, la tasa de ataque y el índice de refracción, puesto que algunos estudios sobre la incorporación de cloro en el crecimiento térmico de películas de dióxido de silicio indican que la presencia de cloro en los óxidos produce un pequeño decremento en el índice de refracción y una estructura ligeramente más abierta.³⁴ La correlación entre las diferentes propiedades y parámetros es algo compleja y es difícil hacer una conclusión comparativa sin apoyo de otros análisis estructurales y de composición. Sin embargo, basado en previas tendencias y en la química del plasma, las diferencias entre las propiedades de las películas depositadas a diferentes niveles de potencia del plasma pueden ser discutidas. Por ejemplo, si se supone que la oxidación de las especies de Si-Cl se incrementa con la potencia del plasma, los óxidos depositados a bajas potencias de plasma serán más ricos en silicio y tendrán más cloro incorporado que los óxidos depositados a mayores potencias de plasma. Además, comparando las tasas de depósito, es de esperarse que los óxidos depositados a potencias de plasma bajas resulten con menos esfuerzos internos que los óxidos depositados a potencias de plasma altas. Considerando que la incorporación de cloro en las películas es lo suficientemente baja, su contribución a las medidas macroscópicas (índice de refracción y espectro IR) puede ser considerada como un factor menos determinante que el exceso de silicio en las películas, aunque, por el contrario, esto puede incrementar la tasa de ataque de manera apreciable. Bajo esta premisa, los valores del índice de refracción y la posición del pico de absorción de los modos de vibración de alargamiento para óxidos

depositados a potencias de plasma bajas pueden ser esencialmente atribuidos al exceso de silicio en el óxido; mientras que las tasas de ataque bajas medidas, comparadas con aquellos valores para el CVD térmico, pueden ser atribuidas a una combinación del efecto producido por el exceso de silicio y la presencia de átomos de cloro en la retícula de la película. A potencias de plasma altas, se supone que la oxidación de las especies de silicio es más eficiente, lo cual favorece la composición estequiométrica SiO_2 y además ayuda a reducir la incorporación de átomos de cloro. Al aproximarse la composición del óxido a la del SiO_2 estequiométrico el índice de refracción tenderá a decrecer hacia 1.46 y la tasa de ataque químico se incrementará hacia valores cercanos a los del SiO_2 depositado por CVD térmico ($R_a = 13 \text{ \AA/s}$), al mismo tiempo que se incrementa la frecuencia de vibración del modo de alargamiento. La reducción del cloro incorporado en las películas tenderá a disminuir la tasa de ataque químico. Por otro lado dadas las altas tasas de depósito, algunos esfuerzos remanentes en las películas tienden a disminuir la frecuencia de vibración del modo de alargamiento y pueden incrementar el índice de refracción. Finalmente, el efecto total de todos estos factores puede llevar a los resultados observados a potencias de plasma altas.

Las propiedades físicas de los óxidos depositados en este trabajo con altas tasas de depósito (1100 \AA/min.) son comparables a las de aquellos óxidos preparados con tasas de depósito significativamente más bajas ($<30 \text{ \AA/min.}$), por un proceso RPECVD con acoplamiento capacitivo, utilizando la misma química.¹³

Estos óxidos con altas tasas de depósito poseen propiedades aislantes confiables para ciertas aplicaciones, tales como en dispositivos electroluminiscentes de película delgada de corriente alterna (ACTFEL) con una doble capa aislante.^{13,14} Para demostrar esto, en el IIM se prepararon algunas estructuras metal-aislante-semiconductor-aislante-metal (MISIM) utilizando películas delgadas de SiO_2 con altas tasas de depósito por RPECVD como capas aislantes para emparedar la capa activa del semiconductor sulfuro de zinc (ZnS:Mn) dopado con manganeso. En la preparación de estas estructuras, primero es depositada la película de SiO_2 ($600\text{-}800 \text{ \AA}$) directamente sobre el sustrato de vidrio cubierto con un contacto conductor transparente, después se deposita la capa de ZnS:Mn (5000 \AA) por la técnica de rocío pirolítico³⁷, enseguida se deposita otra capa de SiO_2 de $600\text{-}800 \text{ \AA}$ de espesor y un electrodo de aluminio. Las capas de SiO_2 fueron depositadas a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y la capa de ZnS:Mn a $450 \text{ }^\circ\text{C}$. La

tasa de depósito de las películas de SiO_2 fue de $900 \text{ \AA} / \text{min}$. las características de la emisión electroluminiscente de estos dispositivos ya se ha publicado¹⁵. Para el propósito del presente trabajo es únicamente importante mencionar que, cuando se aplica un voltaje senoidal de 16 kHz en el rango de $0\text{-}60 \text{ V (rms)}$, éstas estructuras tienen voltajes umbral y de saturación menores que los reportados previamente para estructuras similares. Todos estos hechos indican claramente que las películas delgadas de óxido de silicio tienen una buena integridad eléctrica en el rango de voltajes estudiados. Un estudio más completo sobre las propiedades eléctricas que presentan éstas películas, aparece en el artículo de la referencia No 38, el cual se publicó en 1995.

CONCLUSIÓN

En resumen, las películas de dióxido de silicio que han sido preparadas con altas tasas de depósito (arriba de $1100 \text{ \AA} / \text{min}$.) y bajas temperaturas ($200 \text{ }^\circ\text{C}$) por el método RPECVD con acoplamiento inductivo, utilizando mezclas de $\text{SiCl}_4/\text{O}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ son de buena calidad. La calidad estructural de estos óxidos se compara favorablemente con aquélla de los óxidos depositados por CVD térmico a mucha mayor temperatura. Las características eléctricas de las estructuras MOS, y sin ningún tratamiento posterior, son similares a aquéllas de los óxidos preparados a significativamente bajas tasas de depósito ($<30 \text{ \AA} / \text{min}$.) por un proceso RPECVD con acoplamiento capacitivo usando la misma química. Las propiedades aislantes de estos óxidos son confiables para la aplicación en algunos dispositivos tales como las estructuras electroluminiscentes ac en las que ya fueron aplicados con buenos resultados¹⁵.

El sistema RPECVD-inductivo construido para realizar los depósitos de las películas de SiO_2 , también puede ser empleado para depositar películas de otros materiales aislantes y semiconductores tales como, nitruro de silicio (SiN_3), carburo de silicio (SiC), etc., que tienen aplicaciones muy diversas y se están encontrando muchas otras más, lo que demuestra que este es un campo de investigación muy amplio y de gran interés en la industria electrónica

tasa de depósito de las películas de SiO_2 fue de $900 \text{ \AA} / \text{min}$. las características de la emisión electroluminiscente de estos dispositivos ya se ha publicado¹⁵. Para el propósito del presente trabajo es únicamente importante mencionar que, cuando se aplica un voltaje senoidal de 16 kHz en el rango de $0\text{-}60 \text{ V (rms)}$, éstas estructuras tienen voltajes umbral y de saturación menores que los reportados previamente para estructuras similares. Todos estos hechos indican claramente que las películas delgadas de óxido de silicio tienen una buena integridad eléctrica en el rango de voltajes estudiados. Un estudio más completo sobre las propiedades eléctricas que presentan éstas películas, aparece en el artículo de la referencia No 38, el cual se publicó en 1995.

CONCLUSIÓN

En resumen, las películas de dióxido de silicio que han sido preparadas con altas tasas de depósito (arriba de $1100 \text{ \AA} / \text{min}$.) y bajas temperaturas ($200 \text{ }^\circ\text{C}$) por el método RPECVD con acoplamiento inductivo, utilizando mezclas de $\text{SiCl}_4/\text{O}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ son de buena calidad. La calidad estructural de estos óxidos se compara favorablemente con aquélla de los óxidos depositados por CVD térmico a mucha mayor temperatura. Las características eléctricas de las estructuras MOS, y sin ningún tratamiento posterior, son similares a aquéllas de los óxidos preparados a significativamente bajas tasas de depósito ($<30 \text{ \AA} / \text{min}$.) por un proceso RPECVD con acoplamiento capacitivo usando la misma química. Las propiedades aislantes de estos óxidos son confiables para la aplicación en algunos dispositivos tales como las estructuras electroluminiscentes ac en las que ya fueron aplicados con buenos resultados¹⁵.

El sistema RPECVD-inductivo construido para realizar los depósitos de las películas de SiO_2 , también puede ser empleado para depositar películas de otros materiales aislantes y semiconductores tales como, nitruro de silicio (SiN_3), carburo de silicio (SiC), etc., que tienen aplicaciones muy diversas y se están encontrando muchas otras más, lo que demuestra que este es un campo de investigación muy amplio y de gran interés en la industria electrónica

Referencias.

- [1] G. Lucovsky, P. D. Richard, D. V. Tsu, S. Y. Lin, and R. J. Markunas, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4, 681 (1986).
- [2] J. C. Alonso, A. Ortiz, and C. Falcony, *Vacuum* 43, 843 (1992).
- [3] C. Falcony, A. Ortiz, S. Lòpez, J. C. Alonso and S. Muhl, *Thin Solid Films*, 199, 269 (1991).
- [4] A. C. Adams, *Solid State Technol.* 135 (1983).
- [5] J. D. Chapple-Sokol, E. Tierney, and, J. Batey, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 165, 113 (1990).
- [6] J. Batey and E. Tierney, *J. Appl. Phys.* 60, 3136 (1986).
- [7] M. J. Kushner, *J. Appl. Phys.* 74, 6538 (1993).
- [8] G. Lucovsky, D. V. Tsu, and R. J. Markunas, in *Handbook of Plasma Processing Technology*, edited by S. M. Rosnagel., J. J. Cuomo, and W.D. Westwood (Noyes, Park Ridge, NJ. 1990), Chap. 16.
- [9] J. A. Theil, D. V. Tsu, M. W. Watkins, S. S. Kim, and G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8, 1374 (1990).
- [10] A. Ortiz, J. C. Alonso, C. Falcony, M. H. Fariás, L. Cota-Araiza, and G. Soto, *J. Electrochem. Soc.* 140, 3014 (1993).
- [11] G. G. Fountain, S. V. Hatttangady, R. A. Rudder, R. J. Markunas, G. Lukovsky, S. S. Kim, and D. V. Tsu, *J. Vac. Sci Technol. A* 7, 576 (1989).
- [12] S. S. Kim, D. J. Stephens, G. Lukovsky, G. G. Fountain, and R. J. Markunas, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8, 2039 (1990).
- [13] R. Mach and G. O. Muller, *Phys. Status Solidi A* 69, 11 (1982).
- [14] A. A. Douglas, J. F. Wager, D. C. Morton, J. B. Koh, and C. P. Høgh, *Appl. Phys. Lett.* 63, 231 (1993).
- [15] M. García, J. C. Alonso, C. Falcony and A. Ortiz, *J. Appl. Phys.* 28, 223 (1995).
- [16] J. A. Amick, *J. Vac. Sci. Technol.* 14, 1053 (1977).
- [17] Chong-Ping Chang, Daniel L. Flamm, D. E. Ibbotson, and J. A. Mucha, *J. Appl. Phys* 62, 1406 (1987).
- [18] M. J. Kushner, *J. Appl. Phys.* 71, 4173 (1993).
- [19] G. Lukovsky and D. V. Tsu, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5, 2231 (1987).
- [20] G. Lukovsky and D. V. Tsu, *J. Cryst. Growth* 86, 804 (1988).

- [21] D. Halliday, R. Resnick y K. Krane, Física II, Continental S. A. de C. V. México 1996.
- [22] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, John Wiley and Sons, Inc.
- [23] F. A. Cotton, G. Wilkinson y P. L. Gaus, "Basic Inorganic Chemistry", 3rd Edition, 1995, Jhon Wiley and Sons,
- [24] Alfred Grill, "Cold Plasma in Materials Fabrication", IEEE Press New York 1994.
- [25] L. I. Maissel and R. Glang, "Handbook of thin film technology", cap 8, Mc Graw-Hill New York 1986.
- [26] K. N. Tu, J. W. Mayer and L. C. Feldman, "Electronic thin film science for electrical engineers and materials scientists", cap 5, Macmillan Publishing Company New York 1992.
- [27] C. Falcony, J. C. Alonso, A. Ortiz, M. García, E. P. Zironi, and J. Rickards, J. Vac. Sci. Technol.
- [28] Brian Chapman, "Glow Discharge Process Sputtering and Plasma Etching", pags 15-16, John Wiley and Sons, 1995.
- [29] W. A. Pliskin, Thin Solid Film 2, 1 (1968).
- [30] G. Bruno, P. Capezzuto, G. Cicala, and F. Cramarossa, J. Appl. Phys. 62, 2050 (1987).
- [31] R. Avni, U. Carmi, R. Manory, A. Grill, and E. Grossman, J. Appl. Phys. 62, 2044 (1987).
- [32] Mitsuharu Konuma, "Film Deposition By Plasma Techniques", pag 19, 1992, Spring Verlag.
- [33] W. A. Pliskin and H. S. Lehman, J. Electrochem. Soc. 112, 1013 (1965).
- [34] W. A. Pliskin, J. Vac. Sci. Technol. 14, 1064 (1977).
- [35] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, and G. Lukovsky, J. Vac. Sci. Technol. A 4, 689 (1986).
- [36] J. T. Fitch, S. S. Kim, and G. Lukovsky, J. Vac. Sci. Technol. A 8, 1871 (1990).
- [37] C. Falcony, M. García, A. Ortiz, and J. C. Alonso, J. Appl. Phys. 72, 1525 (1992).
- [38] J. C. Alonso, S. J. Ramírez, M. García y A. Ortíz, J. Vac. Sci. Technol. 13 (6), 2924 (1995).