

00347



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

5

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

PELICULAS DELGADAS DE  $\text{SiO}_2$  IMPURIFICADAS CON  
FLUOR DEPOSITADAS POR PLASMA PARA APLICACIONES  
EN MICROELECTRONICA.

295373

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**MAESTRO EN CIENCIAS  
(CIENCIA DE MATERIALES)**  
P R E S E N T A :  
**ERNESTO PICHARDO PEDRERO**

DIRECTOR DE TESIS: DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRON

MEXICO, D. F.

SEPTIEMBRE DE 2001



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.

A Norma

Por su amor y lo importante e indispensable que es su presencia en mi vida

A mis Padres

Por todo el apoyo y aliento que me han brindado en todo durante toda mi vida para siempre salir adelante en todas mis metas

A Armando y Lily

Por su apoyo incondicional y la alegría que me expresaron al saber que finalmente terminé

A Juan Carlos

Por su amistad y la dirección de este trabajo y todo el apoyo que me dio para que finalmente pudiera concluirlo

Al Dr. Heiras

Por su amistad de años y el apoyo y sugerencias que me dio para hacer este trabajo

## *Agradecimientos*

Al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, por la dirección de este trabajo y por todo el apoyo, aliento, sugerencias y constantes revisiones efectuadas al mismo, así mismo por su amistad y por haberme permitido utilizar su laboratorio y equipo para la realización del mismo, así como por la beca que me otorgó de su proyecto de CONACyT.

Al Dr. Jesús Heiras Aguirre, por haber figurado durante toda la realización de este trabajo como codirector del mismo, pero por razones ajenas a nosotros, no fue asignado como tal por el comité de posgrado, pero qué, a pesar de ello, es el codirector del mismo.

Al Dr. Vladimir Pankov, por su instrucción en el manejo del equipo de depósito y de caracterización.

A los Doctores: Armando Ortíz, Juan Carlos Cheang, Luis Rodríguez, Alicia Oliver, Mayo Villagrán y José Saniger por ser mis sinodales y revisores.

Al IIM-UNAM por ser la institución en dónde realicé este trabajo, así como todo el personal que colaboró de alguna manera en la realización del mismo, principalmente a Sara Jiménez por su invaluable apoyo en la búsqueda bibliográfica.

A CONACyT por el apoyo económico aportado mediante el proyecto No. 26423-A.

## *Resumen*

Se depositaron películas delgadas de dióxido de silicio impurificadas con flúor (SiOF) a bajas temperaturas (200°C) sobre sustratos de silicio monocristalino mediante la técnica de CVD asistido por plasma utilizando una mezcla de gases SiF<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-He, buscando con ello disminuir su constante dieléctrica debido a la gran importancia que esto presenta en la fabricación de microcircuitos de integración ultra grande (ULSI por sus siglas en inglés), ya que esto propicia un aumento en la velocidad de respuesta de los circuitos cuando es utilizado el SiOF como aislante entre las líneas de interconexión, además de que la incorporación del flúor favorece la eliminación de especies iónicas activas y sirve como pasivador de la interfaz Si-SiO<sub>2</sub>, mejorándose las propiedades de las películas. Las bajas temperaturas de depósito evitan la difusión entre las películas que componen los microcircuitos, evitando así que se dañen, ya que por las reducidas dimensiones de estos, los depósitos realizados a altas temperaturas dañan irremediablemente las diferentes capas que los conforman.

Se realizó la caracterización eléctrica y estructural de las películas usando elipsometría, espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), microscopía de electrónica de transmisión y mediciones de corriente vs voltaje (I-V).

Se encontró que el nivel de dilución de hidrógeno afecta fuertemente la microestructura de las películas depositadas. Las películas preparadas con una tasa de flujo de hidrógeno menor a 0.8 sccm presentan una estructura bifásica que consta de una matriz amorfa con la incorporación de partículas de 5-30 nm de diámetro. El origen de estas partículas parece ser la oxidación en fase gaseosa de las especies SiF<sub>x</sub> (con x=1,2,3) dentro del plasma y en las regiones inferiores a éste. Las películas resultantes están caracterizadas por una extremadamente baja densidad, una homogeneidad estructural reducida y por propiedades eléctricas pobres. El incremento en la tasa de flujo de H<sub>2</sub> por encima de 0.8 sccm suprime completamente la incorporación de partículas dentro de la película mientras ésta crece, lo cual se debe probablemente al proceso efectivo de oxidación de las especies en la fase

gaseosa y da como resultado películas amorfas homogéneas, densas y con buenas propiedades eléctricas.

Por otro lado, se depositaron películas de SiO<sub>2</sub> impurificadas con flúor y cloro utilizando mezclas de SiF<sub>4</sub>-SiCl<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-He utilizando la misma técnica. La razón de realizar dichos depósitos estriba en lograr una combinación de las ventajas obtenidas al depositar las películas utilizando mezclas de SiF<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-He y SiCl<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-He de manera independiente. Se ha encontrado que las películas depositadas utilizando SiCl<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-He presentan buenas características principalmente una alta tasa de depósito pero sin la reducción de la constante dieléctrica como se presenta en las películas depositadas utilizando SiF<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-He, además de que el cloro es un excelente pasivador de las especies iónicas activas contaminantes de las películas.

El comportamiento de la tasa de depósito y de las propiedades estructurales de las películas como función de la razón de SiF<sub>4</sub>,  $R = \text{SiF}_4 / (\text{SiF}_4 + \text{SiCl}_4)$  fue estudiado para dos tasas de flujo de O<sub>2</sub> por elipsometría, mediciones de la tasa de ataque químico y espectroscopía de infrarrojo. Debido a la alta reactividad del SiCl<sub>4</sub> comparado con la del SiF<sub>4</sub>, las películas depositadas con  $R < 0.8$  tienen altas tasas de depósito (400-1410 Å/min), altos índices de refracción (1.46-1.59) y contienen más cloro que flúor. Contrariamente, las películas preparadas usando  $R > 0.8$  se depositan con tasas bajas (38-400 Å/min), presentan bajos índices de refracción (1.43-1.46) y contienen más flúor.

Las mediciones de la tasa de ataque así como las de espectroscopía infrarroja indican que todas las películas de SiO<sub>2</sub> fluoradas y cloradas depositadas con tasas de flujo de O<sub>2</sub> de 130 sccm no contienen enlaces Si-OH ó Si-H y son más resistentes al ataque químico que aquellas depositadas con flujos de 40 sccm de O<sub>2</sub>. En este estudio, las mediciones de I-V fueron usadas para comparar las propiedades dieléctricas de las películas estables de SiO<sub>2</sub> fluoradas y cloradas preparadas con una tasas de flujo de O<sub>2</sub> de 130 sccm y las dos razones de SiF<sub>4</sub> mayores;  $R = 0.9$  y  $R = 1.0$ . Se midió el contenido de flúor mediante la resonancia de reacciones nucleares (RNR) con la reacción nuclear  $^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$ , encontrándose un valor de 2.6 at.% para la película depositada con  $R = 0.9$  y 5.9 at.% para la depositada con  $R = 1.0$ . las constantes dieléctricas son 3.7 y 3.8 respectivamente. Sin embargo, la tasas de depósito es mayor para la película depositada con  $R = 0.9$  (190 Å/min) que para la otra (38 Å/min).

Ambas películas presentan densidades de corriente de fuga menores que  $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  y su voltaje de rompimiento dieléctrico ocurre con campos eléctricos mayores que 8.2 MV/cm. Estos resultados indican que el uso de  $\text{SiCl}_4$  en combinación con  $\text{SiF}_4$  es una buena aproximación para preparar e incrementar la tasa de depósito de películas de  $\text{SiO}_2$  fluoradas y cloradas libres de hidrógeno con baja constante dieléctrica y una buena integridad eléctrica.

# ÍNDICE

RESUMEN	i
ÍNDICE	1
INTRODUCCIÓN	5
<b>CAPÍTULO 1.- PELÍCULAS DELGADAS DE DIÓXIDO DE SILICIO:</b>	
<b>Aplicaciones y Métodos de Preparación.</b>	11
1.1.- Dióxido de silicio: generalidades	11
1.2.- Aplicaciones de las películas de SiO <sub>2</sub>	12
1.2.1.- MOSFETs	13
1.2.2.- Aislante intermetálico	15
1.3.- Métodos de preparación de películas delgadas de dióxido de silicio	17
1.3.1.- Oxidación térmica del silicio	18
1.3.2.- Depósito de películas delgadas de SiO <sub>2</sub>	20
1.3.2.1.- Métodos de Depósito Físico de Vapores (PVD)	21
1.3.2.2.- Métodos de Depósito de Vapores Químicos (CVD)	22
1.3.2.2.1.- CVD Térmico	23
1.3.2.2.2.- Técnica CVD asistida por plasma (PECVD)	24
1.3.3.- Técnica CVD Asistida por Plasma Remoto (RPECVD)	28
1.3.3.1.- Películas de SiO <sub>2</sub> depositadas por RPECVD-capacitivo	32
1.3.3.2.- Películas de SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> :Cl depositadas por RPECVD-inductivo	33
1.3.3.3.- Películas de SiO <sub>2</sub> :F depositadas por diversas técnicas RPECVD	34
<b>CAPÍTULO 2.- ESTUDIOS SOBRE LA ESTRUCTURA, COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES DEL SiO<sub>2</sub></b>	35
2.1.- Generalidades	35
2.2.- Espectroscopía infrarroja	37



2.2.1.- Principios de operación de la espectroscopía IR	38
2.2.2.- Correlación entre la estructura del SiO <sub>2</sub> y sus espectros de infrarrojo	39
a)Ángulo de enlace entre tetraedros	42
b)Densidad	45
c)Porosidad	46
d)Correlación entre la composición del SiO <sub>2</sub> y los espectros IR	47
e)Determinación de la presencia de grupos Si-OH y Si-H	47
f)Detección directa de Flúor	48
2.3.- Caracterización mediante ataque químico	49
2.4.- caracterización mediante Reacciones Nucleares Resonantes	50
2.5.- Otros tipos de caracterización	52
<b>CAPÍTULO 3.- CONSTANTE DIELECTRICA Y FUNCIÓN DIELECTRICA</b>	<b>53</b>
3.1.- Definición práctica	53
3.2.- Constante dieléctrica y función dieléctrica	53
3.3.- Modelo de Lorentz de la función dieléctrica	55
3.4.- Contribuciones a la función dieléctrica	57
3.5.- Función dieléctrica de medios heterogéneos: Teoría del Medio Efectivo	59
3.5.1.- Expresión de Lorentz-Lorentz del medio efectivo	61
3.5.2.- Ecuaciones de Maxwell-Garnett del medio efectivo	61
3.5.3.- Expresión de Bruggeman del medio efectivo	62
3.6.- Constante dieléctrica e índice de refracción del SiO <sub>2</sub> térmico	62
3.7.- Efectos causados por impurezas en el valor de la constante dieléctrica	63
3.7.1.-Efectos causados por el flúor	64
3.7.2.- Efectos de los grupos OH	66
3.7.3.- Efectos por cambios en la composición y porosidad: SiO <sub>x</sub> (x<2)	67
3.8.- Electronegatividad	68
<b>CAPÍTULO 4.- DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>73</b>
4.1.- Preparación de las películas	73
4.1.1.- Substratos: elección y limpieza	74

4.1.2.- Sistema de depósito RPECVD	76
4.1.3.- Condiciones de depósitos	79
4.1.4.- Películas depositadas utilizando solamente SiF <sub>4</sub>	80
4.1.5.- Estructuras MOS	82
4.1.6.- Películas depositadas utilizando mezclas de SiF <sub>4</sub> y SiCl <sub>4</sub>	83
4.2.- Caracterización de las películas	84
4.2.1.- Medición de espesores e índice de refracción: Elipsometría	85
4.2.2.- Espectro de Infrarrojo	86
4.2.3.- Ataque químico: Porosidad	88
4.2.4.- Microscopía electrónica: Microestructura	89
4.2.5.- Reacciones Nucleares: Contenido de Flúor	90
4.2.6.- Caracterización eléctrica: Mediciones I vs V y C vs V	90
<b>CAPÍTULO 5.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN</b>	<b>93</b>
5.1.- Películas delgadas de SiO <sub>2</sub> :F	93
5.1.1.- Proceso de depósito	94
5.1.2.- Incorporación de flúor	98
5.1.3.- Efecto de la dilución de hidrógeno en la estructura de las películas de SiOF	100
5.1.4.- Índice de refracción de las películas	103
5.1.5.- Contribuciones a la reducción del índice de refracción	104
5.1.5.1.- Polarizabilidad electrónica	104
5.1.5.2.- Contribución de la densidad de la película	105
5.1.6.- Porosidad de la película	106
5.1.7.- Esfuerzos de la película	107
5.1.8.- Naturaleza y origen de la porosidad de las películas: TEM	108
5.1.9.- Propiedades eléctricas	111
5.2.- Películas delgadas de SiO <sub>2</sub> :F:Cl	112
5.2.1.- Proceso de depósito: tasa de depósito	114
5.2.2.- Índice de refracción	117
5.2.3.- Densidad de las películas	119
5.2.4.- Incorporación de flúor	120

5.2.5.- Propiedades eléctricas	125
<b>CONCLUSIONES.-</b>	129
Conclusiones del depósito de las películas de SiO <sub>2</sub> :F	129
Conclusiones del depósito de las películas de SiO <sub>2</sub> :F:Cl	130
<b>APÉNDICES.-</b>	133
Apéndice 1	133
Apéndice 2	134
Apéndice 3	135
<b>REFERENCIAS.-</b>	139
<b>PUBLICACIONES DERIVADAS DE ESTE TRABAJO</b>	147
• Effect of hydrogen dilution on the structure of SiOF films prepared by remote plasma enhanced chemical vapor deposition from SiF <sub>4</sub> -based plasmas	
• Fluorinated-chlorinated SiO <sub>2</sub> films prepared at low temperature by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition using mixtures of SiF <sub>4</sub> and SiCl <sub>4</sub>	

## *INTRODUCCIÓN*

Sin duda alguna uno de los desarrollos más importantes hechos por el hombre ha sido la creación de los medios de comunicación y sistemas electrónicos para el almacenamiento y procesamiento de información. Los avances más importantes en estas áreas surgieron gracias a la invención de las válvulas de vacío (bulbos) a fines del siglo XIX y al posterior desarrollo de la tecnología de los semiconductores a lo largo del siglo XX.

La invención del transistor en 1947 por Shockley, Bardeen y Brattain, más de cien años después de que el primer material semiconductor fuera descubierto en 1833 por Michael Faraday, marca el inicio de la electrónica de estado sólido. La creación del primer circuito integrado en 1958 por la Texas Instruments, generó un rápido crecimiento de la industria de los dispositivos semiconductores. El mayor impulso se dio al utilizar al silicio como el semiconductor principal en la fabricación de circuitos integrados en 1960. A partir de ese entonces se han utilizado capas delgadas de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) para producir aislamiento entre los componentes de un circuito integrado y aislantes de compuerta en transistores de efecto campo tipo Metal-Óxido-Semiconductor (MOSFET).

Actualmente el silicio, y el  $\text{SiO}_2$  en forma de película delgada, son los materiales más importantes en la industria electrónica.

La tendencia seguida por la industria electrónica desde que se desarrollaron los circuitos integrados ha sido la miniaturización de sus componentes. La densidad y complejidad de los circuitos electrónicos manufacturados en un bloque semiconductor (chip) se ha incrementado pasando de la integración a escala pequeña (SSI, del inglés Small Scale Integration) con  $10^2$  componentes por chip, a la integración de escala media (MSI, del inglés Medium SI) con  $10^4$  componentes, luego a la integración de escala grande (LSI, del inglés Large SI) con  $10^6$  componentes, posteriormente a la integración de escala muy

grande (VLSI del inglés Very LSI) con más de  $10^6$  componentes, hasta llegar a la actual integración a escala ultra grande (ULSI del inglés Ultra LSI) la cual consiste de  $10^7$  o más componentes por chip con tamaños característicos de dispositivos menores que  $0.25\mu\text{m}$ . Esta miniaturización ha permitido aumentar las velocidades de operación de los microcircuitos, reducir el consumo de energía, reducir peso y espacio de los equipos electrónicos. El desarrollo de dispositivos semiconductores cada vez más pequeños ha impuesto requerimientos más estrictos sobre las películas de  $\text{SiO}_2$ .<sup>[1]</sup> Los requerimientos más importantes que deben cumplir las películas de  $\text{SiO}_2$  son: bajas temperaturas de depósito, conformabilidad alta y reducción de la constante dieléctrica, además de que es de suma importancia desde el punto de vista técnico e industrial el tener tasas de depósito altas. Las bajas temperaturas de proceso son fundamentales para evitar la interdifusión entre los diferentes componentes de un circuito. El reducir la constante dieléctrica del dióxido de silicio es un requerimiento sumamente importante en su aplicación como capa intermetálica entre los contactos metálicos que conectan eléctricamente entre sí a los componentes, para lograr que la respuesta del circuito sea más rápida.

La fabricación de los microcircuitos ha requerido de la utilización y desarrollo de diversas técnicas de depósito de silicio y  $\text{SiO}_2$  en forma de película delgada. Dentro de las técnicas para obtener estas películas delgadas, los procesos de depósito de vapores químicos (CVD por las siglas en inglés de Chemical Vapor Deposition) han sido los más exitosos. Las técnicas CVD son de gran versatilidad porque permiten realizar depósitos a partir de muy diversas mezclas de gases y sobre diferentes sustratos. En general las películas de  $\text{SiO}_2$  depositadas por CVD térmico (asistido con temperatura) son las de mejor calidad, después de las obtenidas por oxidación térmica del silicio. La principal desventaja que presentan estas dos técnicas es que se requiere de muy altas temperaturas ( $600^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$  para las CVD y mayores de  $1200^\circ\text{C}$  para la oxidación térmica), lo que limita su aplicación en la industria de la microelectrónica actual, además de que la oxidación térmica únicamente puede efectuarse sobre silicio. Debido a esto existe un gran interés por los procesos CVD asistidos por plasma (PECVD del inglés Plasma Enhanced CVD), ya que permiten hacer depósitos a menores temperaturas de sustrato.

El uso de las técnicas PECVD y sus variantes RPECVD (del inglés Remote PECVD) para la preparación de las películas delgadas de  $\text{SiO}_2$  ha hecho posible la obtención de óxidos con calidad comparable a la de los crecidos por las técnicas anteriores. La calidad y la conformabilidad de las películas de  $\text{SiO}_2$ , además de depender del proceso de depósito utilizado, dependen de la mezcla y tipos de gases empleados. Esto ha llevado a que exista un interés creciente en el estudio de las propiedades de las películas de  $\text{SiO}_2$  depositadas por distintos métodos PECVD utilizando diferentes gases fuente que contienen silicio como: TEOS ( $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ );  $\text{SiH}_4$ ;  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ;  $\text{SiF}_4$  y  $\text{SiCl}_4$ .<sup>[2-34]</sup> En lo concerniente al interés por reducir la constante dieléctrica del  $\text{SiO}_2$ , recientemente se ha demostrado que la incorporación de flúor en las películas de  $\text{SiO}_2$  lleva a una reducción efectiva de su constante dieléctrica.<sup>[35]</sup> En los últimos 5 años se han realizado una gran cantidad de trabajos utilizando diversos métodos y distintas mezclas que incluyen compuestos de flúor tales como:  $\text{C}_2\text{F}_6/\text{TEOS}/\text{O}_2/\text{He}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6/\text{TEOS}/\text{O}_2$ ,<sup>[2-7,28,29,33]</sup>  $\text{CF}_4/\text{TEOS}/\text{O}_2$ ,<sup>[8,9]</sup>  $\text{CF}_4/\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ ,<sup>[13,29]</sup>  $\text{CF}_4/\text{SiH}_4/\text{O}_2$ ,<sup>[10-12]</sup>  $\text{CF}_4/\text{Si}_2\text{H}_6/\text{He}/\text{N}_2\text{O}$ ,<sup>[14,15]</sup>  $\text{SiF}_4/\text{TEOS}/\text{O}_2$ ,<sup>[16,36,37]</sup>  $\text{SiF}_4/\text{SiH}_4/\text{O}_2$ ,<sup>[19-23]</sup>  $\text{SiF}_4/\text{O}_2$ <sup>[38,39]</sup> y  $\text{SiF}_4/\text{O}_2/\text{H}_2/\text{He}$ ,<sup>[22,24,25,31]</sup> con el propósito de incorporar flúor en las películas de  $\text{SiO}_2$ . Un común denominador que se ha encontrado en todos estos trabajos es que a medida que se incrementa la concentración del gas fuente del flúor, el contenido de flúor en las películas de  $\text{SiO}_2$  aumenta y la constante dieléctrica disminuye, aunque las películas se vuelven inestables a medida que el contenido de flúor se aproxima o excede un valor límite. La efectividad en la incorporación de flúor en las películas para disminuir la constante dieléctrica así como la estabilidad química de las mismas dependen del método o técnica de depósito y los tipos diferentes de mezclas de gases empleados.

Por ejemplo, se ha encontrado que las películas obtenidas utilizando como gases fuente de flúor al  $\text{CF}_4$  y al  $\text{C}_2\text{F}_6$  presentan una estabilidad química y una calidad inferior a las depositadas utilizando  $\text{SiF}_4$ . Con respecto a esto se ha argumentado<sup>[7,13,26-29,31,36,37,40-42]</sup> que al utilizar  $\text{SiF}_4$  se obtienen películas más estables debido a que muchos de los radicales Si-F generados permanecen intactos durante el proceso de depósito, esto es, los enlaces Si-F se incorporan a la red de la película como enlaces nativos. Por otro lado, en las películas obtenidas utilizando como fuente de flúor al  $\text{CF}_4$  y al  $\text{C}_2\text{F}_6$  el proceso es menos directo ya que es necesario romper primero los enlaces C-F para que después se formen nuevos

enlaces Si-F. Además estos enlaces compiten con los enlaces nativos Si-H y Si-OH generados por los precursores del silicio ( $\text{SiH}_4$  y TEOS) para poder incorporarse a la red de la película. Estas películas son menos estables ya que contienen grupos Si-H o Si-OH además de que los enlaces Si-F resultantes pueden ser más débiles y fácilmente atacables por agua. Este hecho limita la constante dieléctrica mínima que pueden llegar a presentar, haciendo irrealizable su aplicación en el proceso de integración de circuitos. A pesar de que el uso de  $\text{SiF}_4$  como fuente única de silicio y flúor presenta las ventajas mencionadas, tiene algunos inconvenientes como es que, en general, estos óxidos son crecidos con tasas de depósito bajas además de la poca flexibilidad que existe para poder controlar el contenido de flúor sin afectar la proporción adecuada silicio-oxígeno (1 a 2) de la película. Hay algunos reportes en los que se menciona que la tasa de depósito se incrementa considerablemente al utilizar potencias muy altas (1 kWatt) en plasmas generados por resonancia de ciclotrón de electrones (ECR) <sup>[43-45]</sup> y en procesos CVD asistidos por plasma con resonador helicoidal. Sin embargo, estas condiciones también reducen la flexibilidad del proceso de plasma para controlar el contenido de flúor y la estequiometría de las películas. Para poder aumentar la flexibilidad del proceso y la tasa de depósito se han hecho depósitos utilizando, además del  $\text{SiF}_4$  como fuente de silicio otros gases tales como  $\text{SiH}_4$  o TEOS. Sin embargo, en estos últimos casos es común encontrar los mismos problemas de incorporación de hidrógeno que cuando se utiliza únicamente a estos últimos gases como fuente de silicio ya que la reactividad del  $\text{SiF}_4$  es menor que la del  $\text{SiH}_4$  o la del TEOS.

Por otro lado, en trabajos recientes realizados en el IIM-UNAM <sup>[24,25,31,46-49]</sup> se ha demostrado que es posible obtener películas delgadas de  $\text{SiO}_2$  libres de enlaces Si-H y Si-OH mediante las técnica RPECVD usando  $\text{SiCl}_4$  o  $\text{SiF}_4$  como gases fuente de silicio. En estos casos, se ha encontrado que las películas de  $\text{SiO}_2$  resultan mas bien con incorporación de halógenos, cloro cuando se utiliza  $\text{SiCl}_4$  y flúor cuando se utiliza  $\text{SiF}_4$ , lo cual ayuda a pasivar impurezas y estados de interfaz, por lo que pequeñas cantidades de estos elementos benefician las propiedades de las películas. Cabe señalar que en ambos casos ( $\text{SiF}_4$  o  $\text{SiCl}_4$ ), se ha encontrado que el contenido del halógeno se puede controlar agregando hidrógeno a la mezcla. <sup>[47-49]</sup> A pesar del efecto benéfico que tiene la incorporación de cloro o flúor sobre las propiedades de los óxidos de silicio, las películas con concentraciones grandes de

estas impurezas se vuelven hidrofílicas (absorben humedad del ambiente) y son químicamente inestables, lo cual conduce a una degradación de sus propiedades eléctricas y de su integridad dieléctrica.<sup>[25,36]</sup> Debido a esto, es importante estudiar más detalladamente el efecto de la dilución de hidrógeno sobre la estructura y propiedades eléctricas de las películas de SiO<sub>2</sub>:F y SiO<sub>2</sub>:Cl. El efecto de la dilución de hidrógeno sobre las películas de SiO<sub>2</sub>:Cl preparadas por RPECVD ya ha sido estudiado y se ha encontrado que al reducir la tasa de flujo de hidrógeno en los depósitos las películas se vuelven porosas y altamente hidrofílicas.<sup>[36]</sup> Sin embargo, no se han llevado a cabo estudios similares en películas de SiO<sub>2</sub>:F depositadas por RPECVD a partir de SiF<sub>4</sub>. Por otro lado existen diferencias importantes en las películas obtenidas utilizando uno u otro gas fuente de silicio como son: cuando se utiliza SiCl<sub>4</sub> se obtienen altas tasas de depósito mientras que con SiF<sub>4</sub> las tasas de depósito son bajas; encontrándose que para una misma cantidad del halógeno incorporado, la estabilidad de las impurificadas con flúor es mayor que la de las impurificadas con cloro, además de que el efecto de reducción en el índice de refracción se presenta de manera más importante en las que tienen flúor. Basándose en estos resultados surgió la motivación de depositar por RPECVD películas delgadas de SiO<sub>2</sub> impurificadas con flúor (SiOF) usando SiF<sub>4</sub> y mezclas de SiF<sub>4</sub> y SiCl<sub>4</sub>, además de estudiar el efecto de la dilución de hidrógeno y la variación de la proporción SiF<sub>4</sub>/SiCl<sub>4</sub> en la mezcla sobre las propiedades estructurales y eléctricas de las películas.

El objetivo principal de este trabajo fue preparar, a bajas temperaturas (<300°C), películas delgadas de SiO<sub>2</sub> impurificadas con flúor, y con flúor y cloro con propiedades adecuadas para aplicarlas como aislante intermetálico en circuitos integrados y/o como aislante de compuerta en transistores tipo MOS (metal-óxido-semiconductor).

Como meta específica de este trabajo se tiene lo siguiente: en primer lugar, encontrar las mejores condiciones para obtener películas delgadas de dióxido de silicio impurificadas con flúor con la menor constante dieléctrica posible, manteniendo su estabilidad química y sus propiedades dieléctricas físicas estables y en segundo lugar estudiar la posibilidad de obtener películas con mayores tasas de depósito y que combinen las bondades de utilizar



SiCl<sub>4</sub> y SiF<sub>4</sub> como gas fuente. Para poder cumplir con estos objetivos se empleó la siguiente metodología:

- Preparación de películas delgadas de óxidos de silicio impurificadas con flúor (SiO<sub>2</sub>: F) por la técnica de depósito de vapores químicos asistida por plasma remoto (RPECVD) usando SiF<sub>4</sub> y diferentes flujos de hidrógeno combinados con los gases helio y oxígeno.
- Preparación de películas delgadas de óxidos de silicio impurificadas con flúor y cloro (SiO<sub>2</sub>:F:Cl) por la misma técnica de RPECVD usando mezclas de ambos halogenuros de silicio, SiF<sub>4</sub> y SiCl<sub>4</sub>, en diferentes proporciones combinadas con los gases helio, oxígeno e hidrógeno.
- Caracterización estructural y eléctrica de las películas mediante técnicas de espectroscopía en el infrarrojo, elipsometría y ataque químico selectivo de los óxidos depositados.
- Estudio sistemático de las propiedades y calidad de las películas en función de las condiciones de depósito para determinar condiciones adecuadas para preparar y/o diseñar de manera reproducible el material deseado.

Este trabajo está estructurado de la manera siguiente. En el capítulo 1 se hace una recapitulación teórica sobre el dióxido de silicio, las técnicas existentes para depositarlo en forma de película delgada y una descripción de las técnicas de caracterización empleadas. En el capítulo 2 se mencionan las técnicas utilizadas para caracterizar las películas delgadas de dióxido de silicio. En el capítulo 3 se mencionan las características de la función y constante dieléctrica del SiO<sub>2</sub>. En el capítulo 4 se describe el desarrollo experimental realizado. En el capítulo 5 se dan los resultados experimentales obtenidos durante la realización de este trabajo y la discusión relacionada a estos resultados para después mencionar las conclusiones referentes a lo obtenido y finalizar con algunos apéndices relacionados.

## Capítulo 1.-

### *Películas delgadas de dióxido de silicio: Aplicaciones y Métodos de Preparación*

#### 1.1.- Dióxido de silicio: generalidades

El dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) es uno de los materiales más abundantes en la corteza terrestre. Forma arenas de sílice (compuestos de Si y  $\text{O}_2$ ), silicatos (Si +  $\text{O}_2$  + otro elemento) o cuarzo. En su estado natural contiene muchas impurezas, sin embargo, al someterlo a procesos de purificación muy refinados, puede transformarse en sílica fundida o vítrea ( $\text{SiO}_2$  amorfo) conocido también como sílice\* o cuarzo fundido (hecho al fundir cuarzo cristalino natural) con purezas muy altas (>99.9%). El  $\text{SiO}_2$  en bulto, tanto con impurezas como en su forma pura, constituye el material fuente primario para la fabricación masiva de vidrios, cerámicas, lentes, fibras ópticas, aislantes térmicos y eléctricos, varillas y tubos, así como recipientes de cuarzo de alta pureza usados en la industria de semiconductores, aerogeles, etc. La amplia gama de aplicaciones del  $\text{SiO}_2$  y sus compuestos se debe a que estos materiales presentan una combinación única de propiedades térmicas, mecánicas, químicas, ópticas y eléctricas; entre éstas están: temperaturas de fusión altas (de hasta  $1300^\circ\text{C}$ ); coeficiente de expansión muy bajo (lo que permite que el material sea calentado y enfriado de manera abrupta sin riesgo de romperse debido a choques térmicos); conductividad eléctrica baja; dureza relativamente alta; resistencia a la corrosión y al ataque químico altas (son virtualmente inertes a todas las sustancias, incluyendo la mayoría de ácidos) y una transparencia alta en un amplio intervalo de frecuencias desde ultravioleta lejano (190 nm) hasta infrarrojo cercano (3500 nm).

---

\* El término sílice se asocia más comúnmente con el mineral de  $\text{SiO}_2$ , el cual suele tener muchas impurezas, mientras que el término sílica se asocia con el material puro ( $\text{SiO}_2$  amorfo).

## 1.2.- Aplicaciones de las películas de SiO<sub>2</sub>

El SiO<sub>2</sub> en forma de película delgada conserva todas las propiedades que presenta en bulto; debido a esto, se usa como recubrimiento protector y antirreflejante en lentes y celdas solares, aunque su principal aplicación es en la industria de la microelectrónica. En ésta, se utiliza en las etapas de fabricación de circuitos integrados o como parte integral de ellos. Dentro de las etapas de fabricación se utiliza como mascarilla contra la implantación de iones o contra difusión de impurezas, como mascarillas para litografía y como capas de encapsulamiento sobre regiones impurificadas para prevenir difusión de las impurezas hacia la superficie durante ciclos de calentamiento. Las películas de SiO<sub>2</sub> forman parte integral de un circuito integrado al usarse para aislar componentes de un dispositivo, para aislar dispositivos entre sí, como capa de pasivación final de la superficie de los dispositivos, como aislante entre las líneas metálicas de interconexión de dispositivos en el circuito y, de manera mas importante, debido a sus excelentes propiedades dieléctricas, como aislante de compuerta en los transistores de efecto campo metal-óxido-semiconductor (MOSFET por sus siglas en inglés Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor).<sup>[46]</sup> Los amplificadores MOSFET del tipo Metal-SiO<sub>2</sub>-Si (MOS) son los más importantes y los más usados en la industria de semiconductores.<sup>[48]</sup> Cabe señalar que una de las razones por las cuales el silicio ha sido y parece ser que seguirá siendo el semiconductor dominante en la industria microelectrónica, en especial en la industria de circuitos integrados, es el excelente funcionamiento que presenta el sistema metal (Al)-Dióxido de Silicio (térmico)-Silicio en la fabricación de MOSFETs estables, con alta velocidad de respuesta y bajos voltajes de operación.

El dióxido de silicio se puede depositar sobre obleas de silicio monocristalino de alta pureza utilizando para ello, diversas técnicas de crecimiento con la idea de obtener películas de SiO<sub>2</sub> con las características requeridas dependiendo de cuál vaya a ser su aplicación. Las películas pueden ser depositadas con o sin impurezas. El dióxido de silicio sin impurezas es usado como capa aislante entre capas multinivel metálicas, como máscara de difusión o de implantación iónica, como capa para cubrir regiones impurificadas para

prevenir difusión en ciclos de calentamiento y para incrementar el espesor de los óxidos crecidos térmicamente. El dióxido de silicio impurificado con flúor es usado como aislante entre capas metálicas, como capa final pasivadora sobre los dispositivos y como fuente recolectora de defectos.<sup>†</sup> Los óxidos impurificados con fósforo, arsénico o boro son usados ocasionalmente como fuentes de difusión.<sup>[50]</sup>

A continuación se describen con detalle las dos aplicaciones más importantes del dióxido de silicio dentro de la industria de la microelectrónica, que constituyen la motivación principal de este trabajo.

### 1.2.1.- MOSFETs

Unos de los dispositivos mas empleados en la industria de semiconductores son los llamados transistores de efecto campo tipo MOS. Los MOSFETs son los dispositivos más importantes en circuitos VLSI tales como microprocesadores y memorias semiconductoras; además, en combinación con los transistores bipolares, han comenzado a usarse como dispositivos de alta potencia llamados transistores bipolares de compuerta integrada (IGBT por sus siglas en inglés)<sup>[51]</sup>. El prefijo MOS usado para este tipo de transistores proviene de que la estructura esencial de estos dispositivos consta de un material semiconductor sobre el cual se deposita un óxido aislante de muy alta calidad y luego se colocan contactos o electrodos metálicos.

La figura 1.1 muestra el esquema de un MOSFET con canal tipo n.<sup>‡</sup> Este dispositivo de 3 terminales consiste de un substrato semiconductor tipo p en el cual se crean dos regiones n<sup>+</sup>

---

<sup>†</sup> El término de fuente recolectora de defectos se utilizó para explicar el término del inglés "Gettering source"

por implantación, difusión, etc.) llamadas fuente y deriva. Sobre cada una de estas regiones se deposita un contacto metálico, usualmente aluminio evaporado térmicamente. Entre estas dos regiones y encima del substrato semiconductor tipo p se encuentra la capa del óxido aislante sobre la cual se deposita otra capa metálica (tercer electrodo). El óxido junto con el contacto metálico constituyen la compuerta del dispositivo. Estos dispositivos son comúnmente llamados dispositivos unipolares debido a que la corriente es transportada predominantemente por portadores de una sola polaridad.

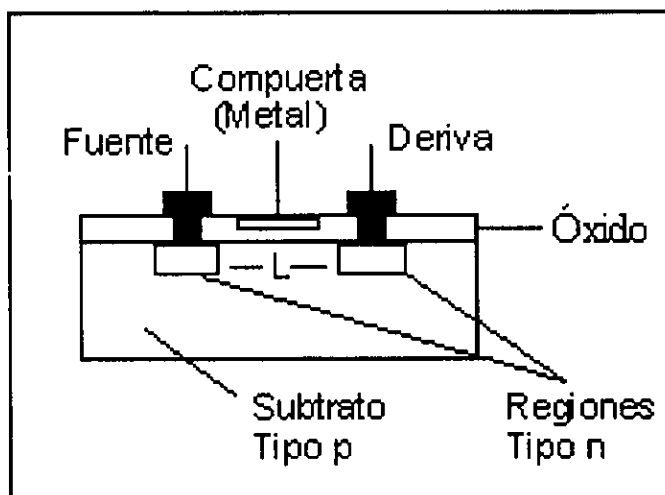


Fig. 1. 1.- Transistor MOSFET

Los óxidos aislantes de compuerta en los MOSFET deben satisfacer requerimientos muy estrictos tales como un campo de ruptura dieléctrica y resistividad extremadamente altos para impedir la inyección de corriente al semiconductor y al mismo tiempo soportar los voltajes de operación. Por otro lado, la interfaz óxido-semiconductor debe tener un número mínimo de trampas y una densidad de carga fija mínima. El sistema óxido-semiconductor que mejor cumple estos requerimientos es el  $\text{SiO}_2$  crecido térmicamente (óxido térmico) en combinación con el silicio. La supremacía de la estructura MOS hecha con  $\text{Si}^{[52]}$  y  $\text{SiO}_2$  se debe, en primer lugar, a que ningún óxido de cualquier otro semiconductor (Ge, GaAs, etc.) que se usa en la industria electrónica, presenta las características supremas del  $\text{SiO}_2$ :

‡ Se puede considerar en forma similar un dispositivo con canal tipo p, sustituyendo las regiones p por n y viceversa, invirtiendo las polaridades de todos los voltajes.

campos de ruptura dieléctrica del orden de 10 MV/cm, resistividad dc de hasta  $10^{16} \Omega\text{-cm}$  a temperatura ambiente. <sup>[53]</sup> Por otro lado, la interfaz que se obtiene de la unión del silicio con su óxido intrínseco ( $\text{SiO}_2$ ) presenta una cantidad mínima de defectos debido a que los átomos superficiales del silicio se pasivan eficientemente al combinarse con el oxígeno. Esta capa estable de óxido resulta ser una ventaja decisiva para el silicio sobre otros materiales semiconductores. <sup>[1]</sup>

### 1.2.2.- Aislante intermetálico

Los contactos eléctricos entre los dispositivos de un circuito integrado se realizan mediante el depósito de películas muy delgadas y angostas, hechas de aluminio principalmente, que se encuentran muy cercanas entre sí. Estas líneas metálicas de interconexión necesitan estar separadas por un aislante sumamente eficiente, esto es, un material que tenga un voltaje de ruptura dieléctrica muy alto para evitar saltos de corriente entre ellas. La combinación de líneas metálicas de interconexión adyacentes y el aislante intermetálico da como resultado un circuito conocido como RC, tal como se muestra en la figura 1.2, donde R es el valor de la resistencia de las líneas metálicas y C es la capacitancia que se crea entre éstas. Como ya se mencionó, debido a la tecnología de integración de escala ultra grande (ULSI) se han ido miniaturizando los dispositivos componentes de un microcircuito y al mismo tiempo se han reducido las distancias que existen entre ellos. Esto ha permitido obtener circuitos con velocidades de respuesta cada vez mayores; sin embargo, en la actualidad los dispositivos semiconductores han reducido sus dimensiones geométricas a niveles tales que (por debajo de 0.35nm) la capacitancia parásita debida al dieléctrico entre las líneas metálicas introduce un tiempo de retraso RC considerable que limita la velocidad de operación de los dispositivos. Debido a esto, el problema actual más importante en la tecnología de integración de circuitos a escala ultra grande es el reducir el valor RC.

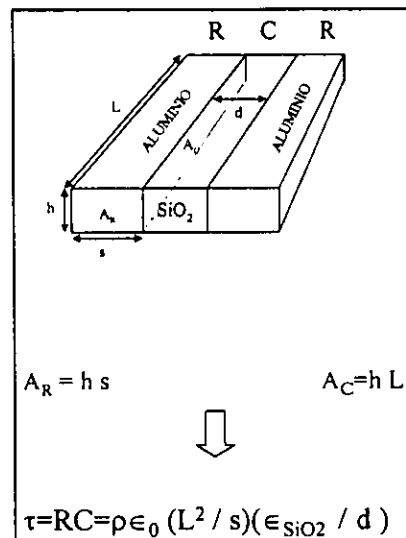


Fig. 1.2. Diagrama de las líneas de interconexión como un circuito RC

Dado que el tiempo de respuesta RC está dado por la ec. 1.1 (ver fig. 1. 2.):

$$\tau = RC = \rho \epsilon_0 (L^2 / s) (\epsilon_{SiO_2} / d) \quad \text{ec. 1.1}$$

donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del aislante intermetálico y  $\rho$  la resistividad del metal, una manera de disminuir este tiempo de respuesta es reduciendo el valor de la resistencia del conductor. En este sentido, se ha estudiado la posibilidad de sustituir al aluminio como metal de interconexión por cobre.<sup>[54,55]</sup> La otra manera de reducir el tiempo de respuesta es disminuir el valor de la constante dieléctrica del aislante intermetálico. El dióxido de silicio debido a su alta estabilidad y a su alta compatibilidad con el silicio ha demostrado ser un excelente aislante para los componentes de los microcircuitos; por otro lado, éste es uno de los materiales aislantes con menor constante dieléctrica; la cual se puede disminuir aún más al impurificarlo con flúor. Por estas razones, el  $SiO_2$  impurificado con flúor ó  $SiO_2:F$  ( $SiOF$  por simplificación) es el material idóneo para utilizarse como aislante intermetálico.

### 1.3.- Métodos de preparación de películas delgadas de dióxido de silicio

En esta sección se exponen los diversos procesos empleados en la obtención de películas delgadas de  $\text{SiO}_2$  para cubrir los requerimientos necesarios según las diferentes funciones que desempeña el  $\text{SiO}_2$ .

Existen diversos procesos para obtener el dióxido de silicio en forma de película delgada. Entre estas técnicas se tiene a la oxidación térmica del silicio, tanto en ambiente seco como húmedo, <sup>[50]</sup> el cual es el método con el que se obtiene el  $\text{SiO}_2$  de mayor calidad, y el que más se ha usado en la industria microelectrónica. Sin embargo, a pesar de que los procesos de oxidación han sido clave en el desarrollo de la tecnología de los circuitos integrados, tienen la desventaja de que sólo se puede crecer sobre silicio. Ésta no ha presentado grandes problemas gracias al desarrollo de diversas técnicas de depósito con las que se ha logrado depositar  $\text{SiO}_2$  sobre cualquier tipo de sustrato. La desventaja que ha limitado el empleo de la oxidación térmica es que requiere de altas temperaturas, principalmente cuando se pretende obtener películas delgadas para hacer dispositivos de integración a escala ultra grande. El hecho de que cada vez se hagan dispositivos semiconductores de dimensiones más pequeñas implica que es necesario crecer sobre silicio películas de  $\text{SiO}_2$  cada vez más delgadas, obligando así a que las propiedades de las películas sean cada vez mejores, evitando en la medida de lo posible la difusión causada por las altas temperaturas y con el menor número de defectos en la interfaz con el sustrato de silicio, <sup>[56]</sup> ya que en general, la carga fija del óxido, las trampas de interfaz y las especies iónicas en la capa del óxido afectan negativamente las características de los dispositivos, además de que se deben producir al menor costo posible. Todas estas características están íntimamente relacionadas con el proceso de crecimiento, <sup>[50]</sup> por lo que para cubrir todo esto, se han ido desarrollando diversas técnicas buscando utilizar cada vez temperaturas menores que las requeridas por la oxidación térmica.



Las técnicas que se han desarrollado para obtener las películas deseadas son las llamadas técnicas de depósito físico de vapores (PVD por sus siglas del inglés) y las técnicas de depósito químico de vapores (CVD por sus siglas del inglés).

En el SiO<sub>2</sub> usado para pasivar transistores bipolares y diodos de unión, la capa de óxido debe poder asegurar que las características eléctricas del dispositivo sean dominadas por el material de mayor volumen o bulto y no por las propiedades de superficie; esto es, la interfaz entre el semiconductor y el dióxido de silicio debe tener una densidad de carga mínima y número mínimo de trampas, además de ser lo suficientemente gruesa para que los gradientes de potencial a lo largo de la interfaz aire-óxido tengan una influencia mínima en el semiconductor. Cuando se usa como máscara de difusión, tanto la continuidad como la pureza de la capa de óxido son muy importantes; tanto el óxido crecido térmicamente como el depositado por reacción en fase vapor cubren estos requerimientos. El aislamiento de dispositivos activos en un circuito integrado requiere de una capa de óxido gruesa con una conductividad eléctrica baja que pueda ser crecida rápidamente; los métodos térmicos, anódicos y de reacción en fase vapor son suficientes para crecer el óxido. Para aislar térmicamente diferentes niveles de interconexión de dispositivos en un circuito integrado son los métodos de reacción en fase vapor los más eficientes y efectivos, ya que permiten depositar al óxido sobre cualquier superficie, no importando el material del sustrato utilizado.

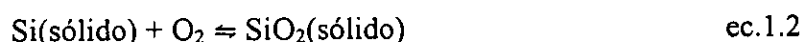
### 1.3.1.- Oxidación térmica del silicio

El proceso básico de oxidación es la interacción de los electrones de valencia entre el silicio y el oxígeno para formar cuatro enlaces silicio-oxígeno. Cada enlace es altamente covalente con una pequeña componente iónica a temperatura ambiente. La componente iónica se vuelve más importante a temperaturas elevadas. Una característica del enlace covalente es la direccionalidad. <sup>[57]</sup>

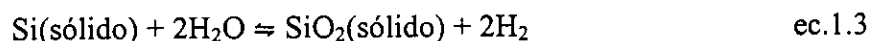
Durante la oxidación la parte más alta de la superficie de la película de SiO<sub>2</sub> no va a ser coplanar con la superficie original del silicio debido a la expansión volumétrica ocurrida durante la oxidación. Esta expansión ocurre debido a que la densidad del SiO<sub>2</sub> (2.21 g/cm<sup>3</sup>) es ligeramente menor que la densidad del silicio (2.3 g/cm<sup>3</sup>). El crecimiento de un óxido de espesor  $x_0$  va a consumir una capa de silicio de espesor  $0.45 x_0$  aproximadamente. <sup>[58]</sup>

Existen dos tipos diferentes de oxidación térmica, la oxidación térmica “seca” y la oxidación térmica “húmeda”.

La oxidación seca es la que se produce en un ambiente de oxígeno puro. La reacción química estequiométrica que produce la película de óxido es:



La oxidación húmeda ocurre cuando se utiliza como oxidante vapor de agua, teniendo como reacción química estequiométrica a:



La ec. 1.2 describe la reacción entre el oxígeno y el silicio y la ec. 1.3 describe aquella ocurrida entre vapor de agua y silicio; sin embargo, hay reacciones elementales en las que se producen especies intermedias durante el proceso de oxidación, particularmente en el caso de la oxidación en vapor de agua.

Las reacciones 1.2 y 1.3 ocurren cuando una superficie de silicio es expuesta a un ambiente oxidante, usualmente a una presión de una atmósfera y temperatura elevada, típicamente en el intervalo de 900-1200°C. La tasa de crecimiento del óxido está limitada por la disponibilidad de los reactantes, propiamente moléculas oxidantes y enlaces silicio-silicio. Eventualmente, la fuente de las moléculas oxidantes es el factor limitante conforme la capa de óxido crece, separando las moléculas oxidantes en el ambiente gaseoso de los enlaces silicio-silicio. Ahora el oxidante debe difundirse a través de la capa de óxido para

reaccionar en la interfaz Si-SiO<sub>2</sub>. Para la oxidación en oxígeno seco, el espesor de la capa de óxido en el cual se limita la difusión del oxidante a través del óxido es de alrededor de 40Å, mientras que para la oxidación húmeda, el espesor límite es de alrededor de 1000Å.<sup>[59]</sup>

Las películas de sílica (SiO<sub>2</sub>) crecidas en oxígeno puro y las crecidas en atmósfera húmeda tienen diferentes propiedades químicas, mecánicas y eléctricas. En principio, la sílica crecida en atmósfera húmeda puede contener impurezas relacionadas con hidrógeno tales como H<sub>2</sub>O y grupos OH en algún grado. Sin embargo, en la práctica en la mayoría de las películas de dióxido de silicio crecido térmicamente en una atmósfera húmeda la cantidad de grupos OH incorporados es muy pequeña ya que por efectos de la alta temperatura utilizada el hidrógeno sale (se evapora) de la película casi en su totalidad.

Las películas de SiO<sub>2</sub> crecidas térmicamente, independientemente de cual ambiente oxidante haya sido utilizado, son las que presentan las mejores propiedades tanto estructurales como dieléctricas, hecho por el cual se utilizan como referencia de comparación para las películas depositadas mediante otras técnicas.

### 1.3.2.- Depósito de películas delgadas de SiO<sub>2</sub>

Actualmente, para la mayoría de las aplicaciones en electrónica, las películas delgadas de SiO<sub>2</sub> se depositan sobre un sustrato cristalino, aunque esto no implica que no puedan ser depositadas sobre materiales policristalinos o incluso amorfos.

De manera general, las películas delgadas de SiO<sub>2</sub> se pueden depositar a partir de una fase líquida o de una fase vapor. Las técnicas más usadas son aquellas que utilizan la fase vapor del material de depósito, ya que han sido las más estudiadas y las que producen material de mejor calidad.<sup>[43]</sup> Los depósitos realizados con una fase vapor requieren de sistemas de alto vacío, con presiones de 1X10<sup>-3</sup> a 1X10<sup>-9</sup> torr (1X10<sup>0</sup> a 1X10<sup>-6</sup> Pa) para evitar tener

contaminantes, además de que es necesario que el sistema tenga pocas partículas en su interior para que el camino libre medio del material que se va a depositar sea lo suficientemente grande para que éste pueda llegar hasta el sustrato sin sufrir muchas colisiones que desvíen su trayectoria. <sup>[44]</sup>

Las técnicas de depósito de películas delgadas a partir de la fase vapor se dividen en dos grupos: las físicas y las químicas. A continuación se dará una breve descripción de los dos tipos generales de técnicas.

### 1.3.2.1.- Métodos de Depósito Físico de Vapores (PVD)

El depósito físico de vapores (PVD) es aquel en el que el depósito se hace mediante una transferencia de átomos controlada desde una fuente sólida hasta un sustrato, logrando que la formación y crecimiento de la película ocurra molecularmente y/o atómicamente. Estrictamente, en un proceso PVD no debe ocurrir ninguna reacción química o cambio químico del material fuente utilizado, o sea, las películas están hechas del mismo material del que se parte. Por ejemplo, para depositar  $\text{SiO}_2$  mediante una técnica física, el material fuente debe ser  $\text{SiO}_2$ . Sin embargo, en la práctica se observan cambios en la composición de la película respecto del material fuente. Los métodos PVD más importantes y los más usados para obtener películas delgadas son la Evaporación Térmica y la Erosión Catódica o "Sputtering". <sup>[60]</sup> En la evaporación térmica los átomos son removidos de la fuente por mecanismos térmicos, fundiendo y evaporando el material, mientras que en la erosión catódica los átomos son removidos de la superficie del blanco sólido (fuente) mediante el impacto de iones positivos. La técnica de evaporación térmica es muy común para depositar películas metálicas, sin embargo se usa poco para depositar películas aislantes tales como el  $\text{SiO}_2$  debido al elevado punto de fusión de este material. La técnica de erosión catódica se utiliza ampliamente para depositar películas metálicas y una gran variedad de materiales

aislantes y semiconductores. Sin embargo, para el depósito de SiO<sub>2</sub> de alta calidad su uso ha sido muy reducido.

### 1.3.2.2.- Métodos de Depósito de Vapores Químicos (CVD)

El depósito de vapores químicos, mejor conocido como CVD por sus siglas en inglés, es aquel en donde el material que forma la película se obtiene al descomponer un gas fuente y hacer reaccionar los diferentes radicales producidos en la superficie del sustrato.

La técnica de CVD consiste en introducir los reactantes en forma de vapor o gas al interior de la cámara de vacío con la presión y la temperatura necesarias, cuidando que el gas fluya uniformemente en la región en donde se coloca el sustrato. El gas de trabajo es una mezcla de los reactivos requeridos, evaporados previamente o provenientes de algún compuesto gaseoso. La alta temperatura alcanzada en los alrededores del sustrato o la energía suministrada al gas es suficiente para que la mezcla de gases se descomponga por pirólisis, u otros mecanismos para que finalmente reaccione formando el compuesto buscado sobre la superficie del sustrato donde se deposita atómicamente formando la película. [44]

Los procesos CVD son los mas usados actualmente en la industria debido a la gran cantidad de aplicaciones que se les ha encontrado. [43]

Los procesos CVD tienen variantes, entre ellas están los CVD asistidos térmicamente y los asistidos por plasma, en donde se producen las reacciones mediante la generación de un plasma. Existen otros métodos llamados foto-CVD en los que se utiliza luz ultravioleta para suministrar energía y ayudar al rompimiento de los enlaces de los gases iniciales [56]

### 1.3.2.2.1.- CVD Térmico

La manera más extensamente utilizada para depositar películas delgadas aislantes basadas en silicio es la utilización de la técnica de depósito de vapores químicos asistida térmicamente. En esta técnica, el proceso de depósito de las películas delgadas se produce a partir de la reacción química de los gases fuente introducidos a la cámara de depósito al pasar sobre la superficie caliente del sustrato. La energía necesaria para llevar a cabo la reacción es suministrada térmicamente ya sea por un calefactor o una bobina de inducción de RF; las temperaturas requeridas para que las reacciones se lleven a cabo oscilan dependiendo de los gases empleados entre 600°C y 1000°C. Un sistema típico de CVD térmico se muestra en la fig. 1.3.

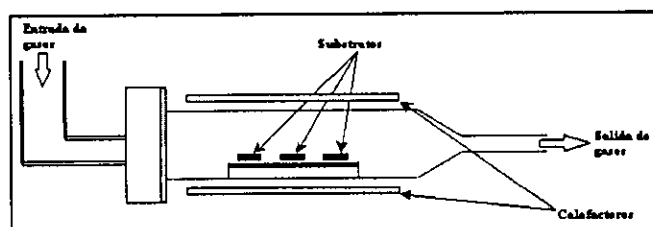


Fig. 1.3.- Sistema típico de CVD Térmico

El CVD térmico tiene como principal ventaja su flexibilidad y versatilidad, debido a que variando las mezclas de los gases fuente se pueden depositar una gran variedad de películas sobre casi cualquier sustrato que pueda tolerar las altas temperaturas de depósito. En el caso del depósito de silicio y de compuestos aislantes de silicio tales como el  $\text{SiO}_2$  se ha usado una gran diversidad de gases fuente de silicio tales como silano, TEOS, diclorosilano ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ), triclorosilano ( $\text{SiHCl}_3$ ), tetracloruro de silicio ( $\text{SiCl}_4$ ), etc. En estos sistemas se obtienen tasas de depósito relativamente altas, típicamente alrededor de 1000 Å/min o más que son constantes con el tiempo. <sup>[34]</sup> Una ventaja inherente a las altas temperaturas de sustrato utilizadas es que debido a la alta movilidad superficial de las especies reactivas las películas resultan con una buena densidad y conformabilidad. La uniformidad y la reproducibilidad de las películas depositadas por esta técnica son también muy buenas, aunque en el caso de  $\text{SiO}_2$  por lo general sus propiedades no son tan buenas como las que

presentan aquellas preparadas por oxidación térmica. A pesar de esto, las películas de SiO<sub>2</sub> depositadas por CVD térmico tienen amplias aplicaciones en electrónica. La principal desventaja de esta técnica dentro de la tecnología ULSI es que se deben calentar los substratos a temperaturas elevadas para permitir que la reacción deseada ocurra, por lo que los componentes de los microcircuitos pueden sufrir daños o no resistir este tratamiento térmico en la atmósfera gaseosa utilizada.

#### 1.3.2.2.2.- Técnica CVD asistida por plasma (PECVD)

De manera general, en la técnica de depósito de vapores químicos asistido por plasma (PECVD) se produce una descarga eléctrica con los gases fuente mediante la aplicación de un voltaje de radiofrecuencia (RF) entre dos electrodos; esta descarga provee de energía suficiente a los componentes de los gases para poder generar las reacciones químicas que darán origen al depósito de la película. La energía en el proceso PECVD es proporcionada directamente al sistema químico por la colisión de electrones energéticos con las moléculas del gas. En particular, en un plasma producido a bajas presiones, los electrones libres pueden ganar suficiente energía cinética para activar los procesos de excitación, ionización y disociación. La disociación de las especies iniciales crea especies químicamente activas y la interacción de estos radicales con la superficie del substrato que se encuentra dentro de la región del plasma <sup>[60]</sup> da lugar al depósito de la película.

En la técnica de depósito de vapores químicos asistido por plasma (PECVD), la fase gaseosa y usualmente las reacciones superficiales que forman el depósito son controladas o fuertemente modificadas por las propiedades del plasma. Típicamente los plasmas usados para el depósito de películas se producen en gases a presiones bajas (0.05–500 mtorr), las densidades de electrones (igual a la densidad de iones positivos) están en el intervalo de  $10^9$ - $10^{11}$  cm<sup>-3</sup> y la fracción de especies iónicas a especies neutras es del orden de  $10^{-7}$ - $10^{-4}$ , es decir, son plasmas débilmente ionizados. Las energías promedio de los electrones en este

tipo de plasmas están en el intervalo de 1-10 eV lo cual equivale a temperaturas de electrones considerablemente altas (5000-50000 K). Debido a su gran masa, los iones y neutros en el plasma tienen energías (centésimas de eV) y temperaturas mucho más bajas que las de los electrones (300-600 K). Bajo estas condiciones de no equilibrio se tiene lo que se denomina un plasma frío donde la iniciación de las reacciones químicas para generar el depósito ocurre por colisiones con electrones calientes mientras que la temperatura del gas se mantiene baja. Esto permite que las temperaturas de los procesos de depósito por plasma sean mucho más bajas que las de los procesos CVD térmicos convencionales usando una química similar, lo cual hace a la técnica PECVD atractiva para producir películas a temperaturas bajas.

En la técnica PECVD las tasas de depósito no son usualmente muy sensibles a la temperatura del sustrato  $T$ . Sin embargo, las propiedades de las películas tales como composición, esfuerzo y morfología son generalmente funciones fuertemente dependientes de  $T$ . Esto se debe fundamentalmente a que las energías de activación para la movilidad superficial de las especies químicamente activas que forman la película dependen de la temperatura del sustrato. Los sistemas PECVD tienen la ventaja de usar el bombardeo de iones para proveer energía a las especies adsorbidas en la superficie del sustrato para ayudarlos a difundirse a todo lo largo de la superficie, sin necesidad de tener una alta temperatura de sustrato. <sup>[44]</sup> Consecuentemente,  $T$  es usualmente optimada para proporcionar el conjunto deseado de propiedades de la película.

En general, la tasa de depósito, la uniformidad y las propiedades de las películas depositadas por PECVD, son sensibles a factores tales como la potencia del plasma, la presión total y parcial de gases y tasas de flujo de gas. La preparación de películas uniformes y de buena calidad con tasas altas de depósito es un punto crítico para PECVD ya que para obtener tasas altas de depósito se requieren presiones altas, tasas de flujo altas y potencias altas. La combinación de estos factores hace difícil obtener flujos uniformes de iones y precursores a través del área del sustrato, además de que favorecen las reacciones de fase gaseosa y la probabilidad de apilamiento superficial de algunos precursores del depósito (usualmente radicales neutros). Por lo tanto, se requiere un gran cuidado en el



diseño del sistema de transporte de los gases hacia adentro y hacia afuera de la zona de reacción. Similarmente, la variación en la potencia de depósito por unidad de área en la descarga debe ser cuidadosamente controlada. Por estas razones, se han desarrollado una gran diversidad de geometrías y tipos de reactores entre los cuales son muy favorables las descargas de radio frecuencia (13.56 MHz) con geometrías de placas paralelas.

Un reactor típico PECVD de placas paralelas es como el mostrado en la figura 1.4

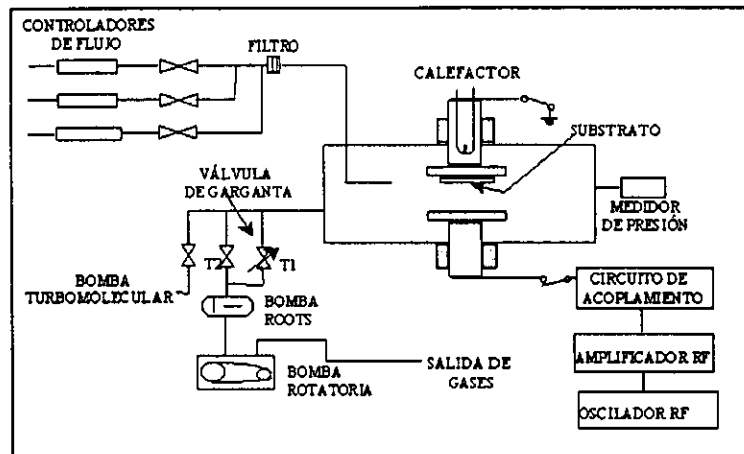


Fig. 1.4.- Esquema básico de un reactor típico de PECVD

Las partes esenciales de los sistemas de PECVD son: la cámara de depósito, la cual debe soportar alto vacío; un capacitor de placas paralelas colocado dentro de la cámara de depósito, conectado a una fuente de RF para crear el plasma; tuberías y controladores de flujo de masa para suministrar los gases fuente; un porta substratos con calefactor conectado a un controlador de temperatura y el sistema de bombas de vacío para evacuar la cámara. Una variante de la técnica PECVD que ha tenido mucho auge recientemente es la técnica PECVD de frecuencia dual, en la cual además de la señal de RF de 13.56 MHz se aplica en paralelo una señal de menor frecuencia, generalmente entre 290-375 kHz. La finalidad de esta variante es controlar (aumentar o disminuir según sea el caso) el bombardeo iónico sobre la película en crecimiento para mejorar sus propiedades.

Existen otras variantes para activar el plasma tal como la mostrada en la figura 1.5 en donde la descarga se genera inductivamente mediante una configuración planar, en la que la

bobina es una espiral plana que se enrolla desde el eje hasta el radio exterior de la cámara de descarga, cuyo plano es paralelo al del substrato. Para aumentar la uniformidad radial del plasma en este tipo de configuración se pueden usar imanes permanentes multipolares alrededor de la circunferencia de la cámara de proceso.

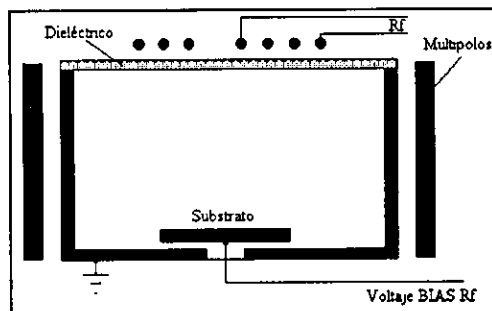


Fig. 1.5.- Sistema PECVD con configuración inductiva planar

Las principales ventajas que ofrece la técnica PECVD son: temperaturas de depósito (esenciales en la industria de circuitos integrados) bajas; la versatilidad de la técnica para poder realizar depósitos sobre prácticamente cualquier tipo de sustrato con áreas grandes y costos bajos de operación de la técnica.

Usando esta técnica se han depositado películas de  $\text{SiO}_2$  a temperaturas en el intervalo de 100 a 300°C <sup>[45]</sup> que son mucho menores que las requeridas en la técnica de CVD utilizando los mismos gases de trabajo ( $\text{SiH}_4$ , TEOS, etc.). Recientemente, se han reportado una gran cantidad de trabajos sobre la preparación películas de SiOF por la técnica convencional PECVD y la PECVD de frecuencia dual. Utilizando la técnica PECVD de frecuencia dual han sido depositadas las películas utilizando diversas mezclas de gases, entre ellas se tienen:  $\text{C}_2\text{F}_6/\text{TEOS}/\text{O}_2/\text{He}$ , <sup>[2-7,28,29,33]</sup>  $\text{CF}_4/\text{TEOS}/\text{O}_2$ , <sup>[8,9]</sup>  $\text{CF}_4/\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ , <sup>[13,29]</sup>  $\text{CF}_4/\text{Si}_2\text{H}_6/\text{He}/\text{N}_2\text{O}$  <sup>[14,15]</sup> y  $\text{SiF}_4/\text{TEOS}/\text{O}_2$  <sup>[16,36,37]</sup>.

Sin embargo, la técnica, tanto convencional como con plasma dual, presenta algunas desventajas tales como el hecho que, por estar el sustrato inmerso en la zona del plasma, éste se encuentra sujeto a un bombardeo de partículas energéticas, lo que ocasiona daños a la película que se encuentra depositándose, <sup>[60-62]</sup> y también presenta la desventaja de que, debido a que todos los gases se excitan, ya que se suministran en la región del plasma, se

tiene muy poco control sobre las reacciones que dan lugar al depósito de la película, lo que limita la aplicación de las películas depositadas mediante esta técnica al desarrollo de procesos más avanzados.<sup>[60,63]</sup> Un problema inherente a la técnica que surge cuando se depositan compuestos aislantes de silicio utilizando gases fuente de silicio que contienen hidrógeno tales como el silano, es la incorporación de hidrógeno en las películas depositadas lo cual deteriora su calidad. Este problema existe incluso para la preparación de películas de SiOF, ya que en este caso para lograr la incorporación de flúor primero se debe remover el hidrógeno contenido en los precursores del depósito.

### 1.3.3.- Técnica CVD Asistida por Plasma Remoto (RPECVD)

La técnica CVD asistida por plasma remoto (RPECVD) es una modificación al proceso CVD asistido por plasma directo (PECVD), cuya principal diferencia está en que el plasma se localiza fuera de la zona de reacción donde se encuentra el sustrato y sólo parte de los gases introducidos al sistema son los responsables de la creación del plasma y el resto se introduce directamente a la zona de reacción.

Debido a las diferencias antes mencionadas, este método presenta importantes ventajas respecto al PECVD para depositar, a bajas temperaturas, películas delgadas de SiO<sub>2</sub>. En el método PECVD, por estar el sustrato inmerso en el plasma, se tiene que tanto el sustrato como la película que se está depositando estén expuestos al bombardeo de las partículas energéticas generadas en el plasma provocándoles daño, mientras que en el método RPECVD el sustrato se coloca fuera de la zona del plasma,<sup>[62-64]</sup> por lo que deja de recibir muchas partículas altamente energéticas que dañan a la película que se encuentra creciendo, reduciéndose así el daño a la misma; también, en la técnica RPECVD, al no ser introducidos todos los gases de alimentación en la región del plasma se puede tener un mejor control sobre las reacciones químicas, ya que no todos se descomponen dentro del plasma sino que mas bien reaccionan en la región comprendida entre la superficie del

substrato y el plasma, permitiendo entonces tener un mayor grado de control sobre la producción de radicales y de las reacciones químicas que han de formar la película, mientras que en la técnica PECVD, como se dijo, todos los gases se descomponen en el plasma.

Existe una gran diversidad de sistemas y procesos CVD asistidos por plasma remoto, la diferencia principal entre los diversos sistemas radica en cómo se suministra la energía necesaria para generar el plasma lo cual repercute en la densidad de partículas con carga eléctrica (electrones o iones) y en la energía de éstas. La diversidad de plasmas o descargas eléctricas usadas para procesos RPECVD más comunes son: descargas capacitivas, descargas capacitivas asistidas magnéticamente, descargas inductivas, descargas helicoidales y descargas de resonancia helicoidal y de resonancia de ciclotrón de electrones (ECR).<sup>[34]</sup>

Las descargas capacitivas comúnmente usadas en el proceso RPECVD se generan mediante la aplicación de un voltaje de radio frecuencia (RF) a un capacitor de placas paralelas o cilíndrico que contiene los gases de proceso. Al estar inmersos los gases en el campo eléctrico alterno entre los electrodos, los electrones oscilan siguiendo el campo eléctrico y adquieren la energía suficiente para ionizar al gas y producir el plasma, el cual presenta densidades relativamente bajas  $N_e=10^9-10^{11} \text{ cm}^{-3}$  con temperaturas de los electrones del orden de 3 eV.

Las descargas capacitivas (Fig. 1.6) han sido usadas para procesar materiales a bajas presiones; sin embargo, tienen varias desventajas, entre las que se encuentran la baja densidad de iones y el alto bombardeo de los electrodos con iones y electrones de alta energía la cual produce material contaminante. Por otro lado se tiene que la energía de bombardeo de iones no se puede variar independientemente de la densidad de iones. Para superar estas desventajas se han desarrollado modificaciones a las descargas capacitivas al asistirlas magnéticamente. En estos casos, se aplica de manera controlada un campo magnético DC relativamente débil (50-200 Gauss) paralelo a la superficie del electrodo energizado con la señal RF. El campo magnético introduce varios efectos (p.e. incremento

del recorrido de los electrones dentro del gas), los que actúan aumentando la densidad de iones y reduciendo al mismo tiempo y de manera independiente el voltaje de polarización del plasma, reduciéndose así el bombardeo iónico.

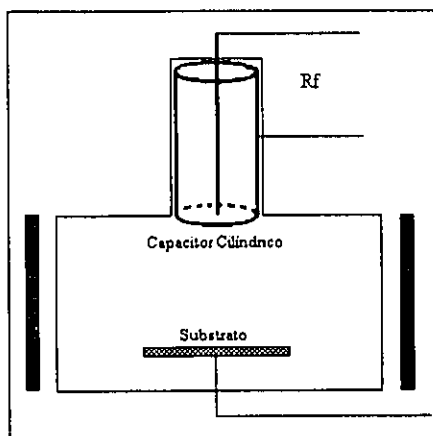


Fig. 1.6.- Diagrama de un sistema de descarga capacitivo

El plasma en una descarga inductiva se crea por la aplicación de una corriente RF a una bobina inductiva no resonante. En este caso existen dos configuraciones de bobinas, cilíndricas y planares. En la configuración cilíndrica (Fig. 1.7), una bobina cilíndrica helicoidal envuelve externamente a la cámara de descarga. En las descargas inductivas, la potencia eléctrica de RF se transfiere eficientemente al plasma, por lo que se obtienen densidades de electrones en el intervalo de  $10^{11}$ - $10^{13}$   $\text{cm}^{-3}$ , las que son mayores que en las descargas capacitivas.

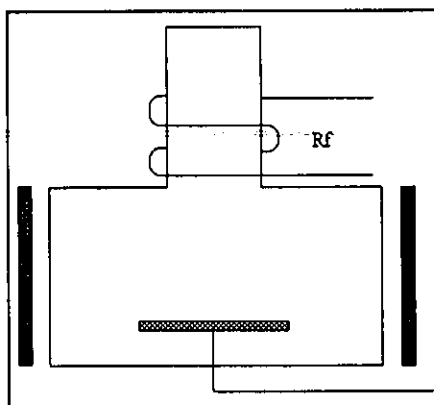


Fig. 1.7.-Configuración cilíndrica de un sistema RPECVD

En la descarga helicoidal (Fig. 1.8) se coloca una antena de radio frecuencia alrededor del cilindro dieléctrico que forma la zona de la cámara de descarga llamada zona fuente, junto

con un campo magnético axial DC (de 50 a 200 Gauss). En este caso, la energía de la onda de radio frecuencia que se inyecta al gas se transfiere al plasma mediante la interacción resonante de los electrones con los modos de la onda. Para hacer más eficiente el acoplamiento de la potencia RF al plasma se ha desarrollado lo que se conoce como una descarga resonante helicoidal (Fig. 1.9) en la cual en lugar de la antena de RF se coloca una bobina helicoidal y un cilindro conductor rodeando la cámara de descarga.

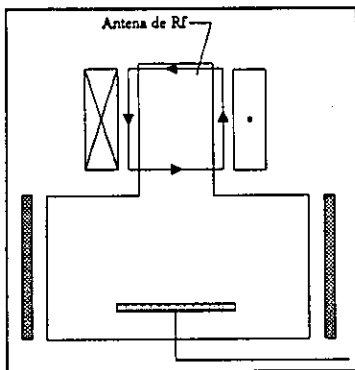


Fig. 1.8 .-Sistema de descarga Helicoidal

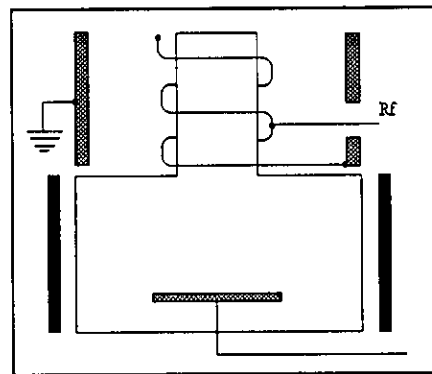


Fig.1.9.-Sistema de descarga resonante Helicoidal

Por otro lado, en la descarga de resonancia del ciclotrón de electrones (ECR) (Fig. 1.10), una o más bobinas electromagnéticas rodean la cámara de descarga cilíndrica y generan un campo magnético DC que varía axialmente. Mediante una fuente de microondas, se inyectan axialmente microondas a través de una ventana dieléctrica hacia el plasma, donde éste excita la onda polarizada circularmente que se propaga hacia una zona de resonancia, donde es absorbida. Dado que la frecuencia de giro del electrón en resonancia es  $\omega = eB/m$  donde B es la inducción magnética, m la masa del electrón y e la carga del electrón, para la frecuencia de microondas que se usa (típicamente  $f = 2.45$  GHz), el campo magnético de resonancia es  $B \approx 875$  Gauss. El plasma fluye desde la fuente hacia la cámara de proceso en la que se encuentra el sustrato. En las descargas ECR y helicoidales se pueden alcanzar altas densidades de plasma ( $N_e \geq 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ).

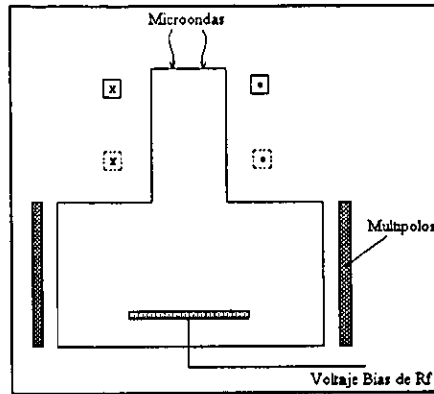


Fig. 1.10.–Sistema de descarga de resonancia de ciclotrón de electrones (ECR)

Como puede apreciarse de lo anterior, las descargas inductivas, que fueron las utilizadas en este trabajo, tienen potenciales ventajas sobre las descargas de alta densidad (ECR y helicoidal); incluyendo tanto simplicidad técnica como de concepto, ya que no requieren de campos magnéticos DC y utilizan RF en lugar de microondas. Las descargas inductivas también tienen ventajas sobre las descargas capacitivas en lo que se refiere a la eficiencia para producir el plasma y en la reducción del bombardeo iónico debido principalmente a que en las inductivas el campo aplicado es tangencial, <sup>[48]</sup> aumentando así la densidad del plasma por estar este mejor confinado con lo que se logra una mejor direccionalidad en la trayectoria de las partículas y una mayor densidad de energía de las mismas.

Todas las técnicas descritas anteriormente han sido usadas para depositar a bajas temperaturas distintos tipos de películas delgadas de SiO<sub>2</sub>.

### 1.3.3.1- Películas de SiO<sub>2</sub> depositadas por RPECVD-capacitivo

Mediante la técnica de RPECVD-capacitivo se han depositado películas de dióxido de silicio de alta calidad estructural, utilizando mezclas de SiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar a temperaturas de substrato de 200° C. <sup>[47]</sup> Estos depósitos se llevaron a cabo sustituyendo al SiH<sub>4</sub>, gas que ha sido empleado como fuente de silicio en diversas ocasiones, por SiCl<sub>4</sub>; con dicho cambio se logró reducir la incorporación de hidrógeno a la película y por ende la formación de grupos

OH dañinos a las mismas teniéndose, en lugar de la creación de grupos OH, la incorporación de átomos de cloro en la red del SiO<sub>2</sub>, que benefician las características de las películas. Dichos átomos actúan como pasivadores de iones móviles no deseados tales como el sodio y también sirven para pasivar estados en la interfaz Si-SiO<sub>2</sub>. Sin embargo estas películas a pesar de tener buenas propiedades estructurales y de poder ser depositadas a temperaturas bajas, presentan una tasa de depósito (~30 Å/min) muy baja, por lo que sus aplicaciones se ven limitadas, principalmente en el ámbito industrial.

### 1.3.3.2.- Películas de SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>:Cl depositadas por RPECVD-inductivo

Utilizando la técnica RPECVD-inductiva se han fabricado películas de SiO<sub>2</sub> a partir de mezclas de O<sub>2</sub>/Ar/SiH<sub>4</sub> y O<sub>2</sub>/He/SiH<sub>4</sub> para su aplicación en una gran variedad de dispositivos [45,47,61-64] 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 MOS-Ge (Al-SiO<sub>2</sub>-Si-Ge) y c) películas de SiO<sub>2</sub> que han sido utilizadas como aislantes de compuerta en estructuras MOS con silicio. En este último caso, se han logrado producir estructuras MOS con un comportamiento comparable al que presentan estas estructuras depositadas a temperaturas mayores mediante otras técnicas, como por ejemplo, tienen campos de ruptura dieléctrica del orden de 10 MeV/cm. [61,65] La calidad de estas películas aislantes radica esencialmente en la mejora que este proceso ofrece sobre el PECVD al reducir de manera considerable la cantidad de hidrógeno incorporado en la película. Sin embargo, cabe señalar que en los casos en que se usa SiH<sub>4</sub>, es necesario hacer un tratamiento térmico a 400°C para reducir la incorporación de hidrógeno en la película.

El RPECVD-inductivo también ha sido utilizado para depositar películas de SiO<sub>2</sub> usando las mismas mezclas de SiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-Ar/O<sub>2</sub> [48] usadas en el RPECVD-capacitivo. La excitación inductiva presenta ventajas sobre la capacitiva a pesar de que la capacitiva ha resultado ser mejor que las técnicas que emplean plasma directo. Las principales ventajas provienen de



que en la configuración inductiva la geometría de las líneas de campo eléctrico y magnético en el plasma dan lugar a que la creación de especies activas sea más uniforme, lo que favorece la uniformidad de las películas mejorando así la calidad de las mismas. <sup>[65]</sup> Además, mediante la excitación inductiva el plasma se genera dentro del tubo de descarga con una mayor eficiencia y al tener mayor número de especies activas se logran tener tasas de depósito mayores ( $\sim 1000\text{\AA}/\text{min}$ ). <sup>[49,65]</sup> Así, la técnica RPECVD-inductiva usando  $\text{SiCl}_4$  en lugar de  $\text{SiH}_4$ , permite crecer películas de  $\text{SiO}_2$  libres de hidrógeno, estequiométricas y a temperaturas de substrato bajas ( $<300^\circ\text{C}$ ), características necesarias en la fabricación de algunos dispositivos microelectrónicos de integración ultra grande.

### 1.3.3.3.- Películas de $\text{SiO}_2:\text{F}$ depositadas por diversas técnicas RPECVD

Las descargas de alta densidad han adquirido recientemente una gran importancia en la fabricación de películas delgadas de  $\text{SiO}_2:\text{F}$  ( $\text{SiOF}$  de manera simplificada) debido a su alta efectividad para descomponer compuestos gaseosos que contienen flúor. Al respecto se pueden mencionar los trabajos recientes sobre la preparación de películas de  $\text{SiOF}$  por CVD asistido por plasmas generados por resonancia ciclotrónica de electrones utilizando mezclas de  $\text{CF}_4/\text{SiH}_4/\text{O}_2$ , <sup>[12,13]</sup>  $\text{SiF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ , <sup>[19,20]</sup>  $\text{SiF}_4/\text{SiH}_4/\text{O}_2$  <sup>[21,24,25]</sup> y  $\text{SiF}_4/\text{O}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ . <sup>[66]</sup> Cabe señalar que en todos estos casos se requieren campos magnéticos de 700 a 875 Gauss y potencias relativamente altas, en particular en los tres últimos casos se han utilizado potencias de hasta 2.8 kWatts. Las desventajas de usar altas potencias de plasma estriba en que se pierde el control fino sobre la producción de radicales, además de que puede haber bombardeo iónico sobre las paredes de la cámara y la película, lo cual puede contaminar y/o dañar las propiedades de ésta. Otro inconveniente de usar potencias tan altas es que se tienen tasas de depósito extremadamente altas (hasta  $10000\text{\AA}/\text{min}$ ), y en estas condiciones resulta difícil controlar el depósito de películas muy delgadas. Usando técnicas de RPECVD con resonancia helicoidal y RPECVD inductiva, y mezclas similares a las mencionadas anteriormente se pueden depositar películas usando potencias de 1.15 kWatts, <sup>[22,23]</sup> e incluso tan bajas como 100-200 Watts. <sup>[27,46,50,67,68]</sup>

## Capítulo 2.-

### *Estudios sobre la estructura, composición y propiedades del SiO<sub>2</sub>*

#### 2.1.- Generalidades

La celda básica en la estructura del dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) puro es un tetrahedro formado por un átomo de silicio colocado en el centro del tetrahedro y cuatro átomos de oxígeno en los vértices tal como se muestra en la fig. 2.1.a.

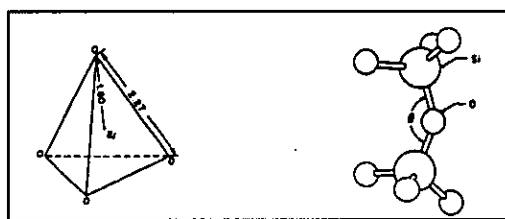


Fig. 2.1.a y b.- Estructura fundamental del SiO<sub>2</sub>

La distancia internuclear silicio-oxígeno es aproximadamente 1.60Å mientras que la distancia internuclear oxígeno-oxígeno es aproximadamente 2.27Å. <sup>[59]</sup> Debido a la diferencia de la electronegatividad del silicio (1.8) y del oxígeno (3.45), cada átomo de silicio está unido a los átomos de oxígeno mediante enlaces mixtos, 50% iónico y 50% covalente. <sup>[69]</sup>

Estos tetrahedros se unen para formar una red tridimensional mediante enlaces puente de oxígeno Si-O-Si tal como se muestra en la fig. 2.1.b. La composición estequiométrica SiO<sub>2</sub> del dióxido de silicio resulta cuando todos los tetrahedros se unen entre sí formando anillos, ya que en este caso cada uno de los átomos de oxígeno se comparte con el átomo de silicio del tetrahedro contiguo.

Dependiendo del número de tetrahedros que forman a cada uno de los anillos y de la regularidad del arreglo, la estructura del  $\text{SiO}_2$  puede ser cristalina o amorfa. La estructura cristalina, que es la más compacta, es aquella que contiene anillos de 6 átomos de silicio (fig. 2.2.a).

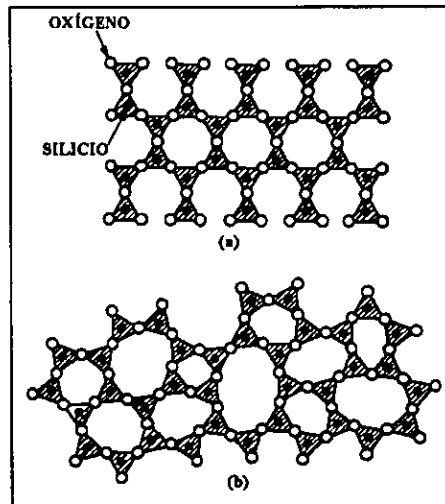


Fig. 2.2.- Esquema bidimensional de (a) una red cristalina de cuarzo y (b) la estructura amorfa de sílice fundida (sílice).

En la estructura amorfa se forman anillos con un número de tetrahedros mayor, menor e igual a 6 siguiendo una cierta distribución como se muestra en la fig. 2.2.b, en la que se aprecia que la estructura amorfa es más abierta que la cristalina (fig. 2.2.a.) debido a que contiene anillos con un número mayor de tetrahedros. <sup>[70]</sup> El ángulo  $\theta$  del enlace Si-O-Si que une a los tetrahedros es un parámetro de suma importancia para estudiar la estructura del  $\text{SiO}_2$ , ya que dependiendo del tipo de estructura que presente el material puede presentar diferentes valores. Mediante estudios de difracción de rayos X se ha demostrado que en el  $\text{SiO}_2$  amorfo este ángulo presenta una distribución de valores que se extiende desde  $120^\circ$  hasta  $180^\circ$ , con un máximo centrado en  $144^\circ$  aproximadamente, <sup>[71]</sup> mientras que en la estructura cristalina, para todos los enlaces Si-O-Si, tienen prácticamente un mismo valor.

La estructura amorfa del  $\text{SiO}_2$  es la que se obtiene generalmente cuando el silicio es oxidado térmicamente y es la más importante en las aplicaciones de circuitos integrados.

La estructura amorfa de la fig. 2.2.b, aunque presenta alterado el orden de sus enlaces, se considera ideal debido a que todos los tetraedros siguen unidos mediante puentes de oxígeno con sus cuatro vecinos más próximos manteniendo la estequiometría  $\text{SiO}_2$ . La diferencia estructural entre las distintas redes cristalinas y amorfas se ve reflejada en las propiedades de las películas tales como: densidad, índice de refracción, campo de ruptura dieléctrica, etc. Un ejemplo del cambio en la densidad dependiendo de la estructura se presenta en las tres estructuras básicas del  $\text{SiO}_2$  cristalino: cuarzo, trimidita y cristobalita. El cuarzo tiene una densidad de  $2.65 \text{ g/cm}^3$ , mientras que la de la trimidita es de  $2.26 \text{ g/cm}^3$  y la de la cristobalita es de  $2.3 \text{ g/cm}^3$ ; por otro lado, se tiene que la densidad del  $\text{SiO}_2$  amorfo crecido térmicamente es de  $2.2 \text{ g/cm}^3$ . De igual manera, el índice de refracción cambia de 1.486 para la estructura  $\alpha$ -cristobalita a 1.460 para la amorfa. [72]

La estructura relativamente abierta del  $\text{SiO}_2$  amorfo da lugar a que sea fácil que se introduzcan impurezas en los espacios abiertos de la estructura, ocasionando que el material pueda ser menos estable o que se alteren sus propiedades eléctricas.

El entendimiento de la estructura y propiedades del  $\text{SiO}_2$  amorfo es de suma importancia debido al hecho de que la gran mayoría de las películas delgadas que se fabrican de este material para su aplicación en la industria de la microelectrónica, son amorfas.

## 2.2.- Espectroscopía infrarroja.

Una de las técnicas más poderosas para la caracterización de películas delgadas de  $\text{SiO}_2$  amorfo es la espectroscopía de Infrarrojo (IR). Mediante esta técnica se puede hacer de una manera rápida y sencilla un análisis cualitativo de la estructura, composición y pureza de las películas de  $\text{SiO}_2$ . Como se verá en esta sección, se puede hacer incluso un análisis cuantitativo si se combina la espectroscopía IR con teorías y modelos mecánico-clásicos sobre el movimiento de los átomos en sólidos.

### 2.2.1.- Principios de operación de la espectroscopía IR

La técnica de espectroscopía IR se basa en que la radiación infrarroja tiene frecuencias que permiten su interacción directa con los modos característicos de vibración de los enlaces de los átomos de los diversos materiales, lo cual provee importantes datos sobre su estructura. La absorción de la radiación infrarroja provoca cambios en los movimientos de vibración en las moléculas del material en estudio. Debido a que sólo ciertas frecuencias discretas de vibración de las moléculas son permitidas por las reglas de selección, sólo las frecuencias de la radiación IR correspondientes serán absorbidas por el material. [73] Por el hecho de que la interacción se da a escala molecular, no importa de manera significativa cual sea la estructura del material para que se dé la interacción, por lo que sirve para estudiar materiales sin una estructura definida, o sea, amorfa. Sin embargo, la estructura y composición del material sí influye sobre las frecuencias de vibración ya que, dependiendo del arreglo que se tenga de las moléculas, los grados de libertad de movimiento de las mismas van a cambiar.

En la práctica, la técnica de espectroscopía IR consiste en hacer incidir un haz de radiación infrarroja sobre la muestra a estudiar, realizar un barrido de la radiación en un intervalo de frecuencias y medir la intensidad de la radiación transmitida y/o reflejada por el material. Usualmente la radiación detectada es la que atraviesa a la muestra, es decir, se mide la transmitancia. En un espectro de transmisión de IR aparecerán bandas de absorción localizadas en aquellas frecuencias que coinciden con las frecuencias de los modos normales de vibración de los átomos o moléculas en el material. Cabe señalar que en un espectro de transmisión IR para representar las distintas frecuencias ( $\nu$ ) o longitudes de onda ( $\lambda$ ) que componen la radiación IR se utilizan números de onda, definidos como

$$k = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \text{ que representan la frecuencia espacial.}$$

### 2.2.2.- Correlación entre la estructura del SiO<sub>2</sub> y sus espectros de infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojo es útil para caracterizar al dióxido de silicio en cuatro formas: *i)* el ancho y la posición de las bandas de absorción están fuertemente influenciadas por la estructura, la estequiometría y la densidad de las películas; *ii)* la presencia de bandas de absorción en números de onda cercanos a 3650cm<sup>-1</sup> y 3400cm<sup>-1</sup> debido a grupos hidróxilos de hidrógeno enlazado y agua absorbida son indicadoras de incorporación de estos grupos en las películas; *iii)* impurezas diferentes a los grupos hidróxilos o agua pueden ser detectadas por sus bandas de absorción características y *iv)* se puede obtener un espesor aproximado mediante la interferencia de sus franjas en el espectro o la intensidad de los picos. [26]

Existe una gran cantidad de trabajos de investigación dirigidos a explicar las características de los espectros IR de películas delgadas de SiO<sub>2</sub> amorfo depositadas por diferentes técnicas y su relación con su estructura, composición y propiedades. Cabe señalar que en estos estudios se toman como referencia los espectros de transmisión IR de películas delgadas de dióxido de silicio crecidas térmicamente y los modelos desarrollados para explicar sus características, siendo usados estos para determinar por comparación las propiedades de las películas crecidas mediante otras técnicas.

Un espectro de transmisión de IR típico para una película delgada de SiO<sub>2</sub> crecida térmicamente presenta tres bandas principales de absorción, como se muestra en la fig. 2.3.

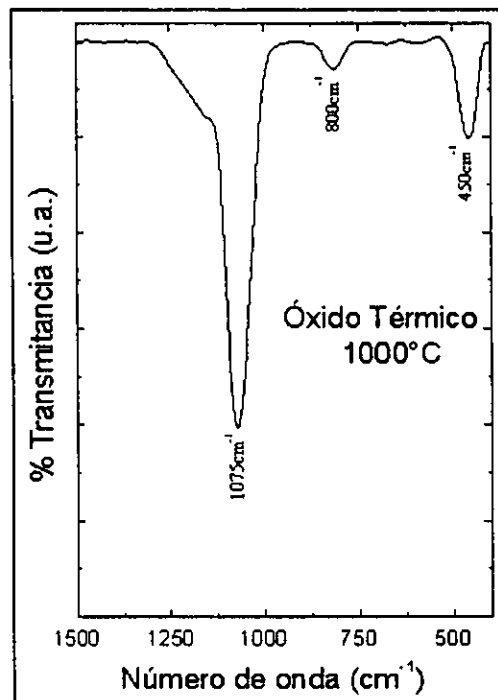


Fig. 2.3.- Espectro de IR típico del SiO<sub>2</sub> crecido térmicamente

En el espectro de infrarrojo se observan tres bandas principales. Estas bandas se asocian a tres modos normales de vibración de los enlaces Si-O-Si, conocidos como: de Estiramiento (Stretching), de Doblamiento (Bending) y de Balanceo (Rocking), cuyos números de onda se encuentran, aproximadamente en 1075cm<sup>-1</sup>, 800cm<sup>-1</sup> y 450cm<sup>-1</sup> respectivamente. <sup>[68,74]</sup>

De manera esquemática, en la Fig. 2.4 se representa el movimiento de los átomos de oxígeno en los enlaces Si-O-Si correspondientes a los tres modos normales de vibración anteriores.

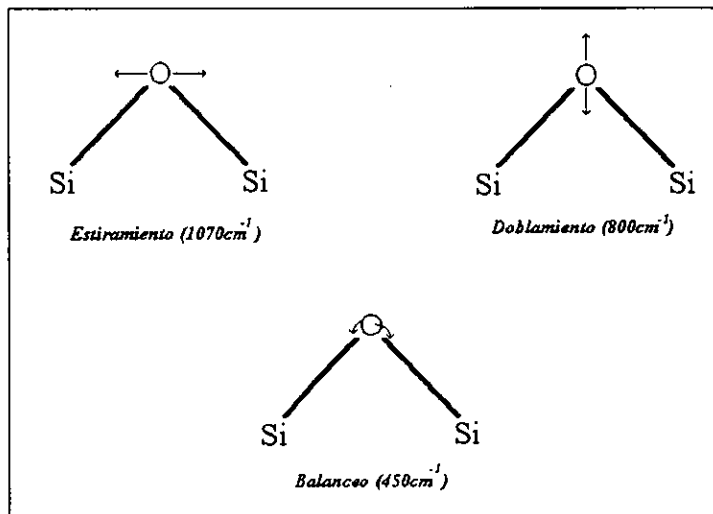


Fig. 2.4.- Dibujo de los modos normales de vibración del SiO<sub>2</sub>.

El factor dominante en el espectro de absorción de infrarrojo del SiO<sub>2</sub> está asociado con el movimiento de estiramiento de los átomos de oxígeno. Este movimiento está acoplado con el movimiento de los átomos de silicio, lo cual maximiza el acoplamiento entre el campo eléctrico de la radiación infrarroja y el momento dipolar del sólido. Esta vibración ha sido descrita como un modo rígido de la subred en la cual los átomos de silicio y oxígeno se mueven en direcciones opuestas. Esto en efecto significa que todos los átomos de oxígeno alrededor de un átomo dado de silicio del bloque básico SiO<sub>4/2</sub> se mueven con la misma fase y el átomo de silicio se mueve con la fase opuesta. [57]

Se ha demostrado [75,76] que la frecuencia  $\nu_3$  del modo de estiramiento puede proveer información acerca de la estructura atómica local, es decir, (1)  $\nu_3$  provee una medición del ángulo en el sitio del átomo de oxígeno entre las esquinas que unen al tetraedro del SiO<sub>4</sub>; (2) el ángulo del enlace puede ser usado para calcular la distancia entre dos átomos de silicio, es decir,  $d_{\text{Si-Si}}$  y (3) los cambios en la distancia  $d_{\text{Si-Si}}$  pueden ser usados para inferir cambios en el volumen molar. La altura y anchura del pico fonónico del enlace Si-O-Si son indicadores directos de la relajación del ángulo Si-O-Si de la matriz de SiO<sub>2</sub> acompañado de cambios en la densidad y en el índice de refracción. Por esto mismo, mediciones de IR en las películas delgadas de SiO<sub>2</sub> dan información muy útil para determinar las características estructurales de las mismas. Se tiene, como ejemplo, que la distancia Si-Si conjuntamente con el ángulo del enlace Si-O-Si o la frecuencia de estiramiento de IR



pueden ser usados como parámetros para tener una medición de los esfuerzos de las películas. <sup>[77]</sup> Otra característica importante que se puede determinar en función de la posición del pico y qué tan ancho o angosto es éste, es la porosidad en el material estudiado, ya que conforme la estructura se abre el ángulo del enlace aumenta, esto provoca que la separación entre los átomos se incremente haciendo que la posición del pico cambie, así como su anchura.

#### a) Ángulo de enlace entre tetrahedros

El desarrollo en la interpretación de los espectros de infrarrojo en SiO<sub>2</sub> y su relación con su estructura y propiedades se hace con base en el modelo de fuerza central desarrollado por Sen y Thorpe. <sup>[78]</sup> El modelo describe la red aleatoria de SiO<sub>2</sub> como unidades moleculares tetrahedrales acopladas entre sí por enlaces puente de oxígeno, tal y como se vio en la sección anterior. Considerando solamente las fuerzas centrales que actúan sobre los átomos de oxígeno en los enlaces Si-O-Si (en la dirección de los enlaces Si-O), la ecuación de movimiento del enlace Si-O puede ser resuelta para expresar los modos vibracionales de las unidades Si-O-Si como función del ángulo  $\theta$  del enlace Si-O-Si. De acuerdo con los resultados del modelo, los modos vibracionales pueden existir en bandas, cuyos bordes están dados por:

$$\bar{\nu}_1^2 = \left( \frac{1}{200\pi c} \right)^2 (\alpha/m)(1 + \cos \theta) \quad \text{ec.2.1}$$

$$\bar{\nu}_2^2 = \left( \frac{1}{200\pi c} \right)^2 (\alpha/m)(1 - \cos \theta) \quad \text{ec.2.2}$$

$$\bar{\nu}_3^2 = \bar{\nu}_1^2 + \left( \frac{1}{200\pi c} \right)^2 (4\alpha/3M) \quad \text{ec.2.3}$$

$$\bar{\nu}_4^2 = \bar{\nu}_2^2 + \left( \frac{1}{200\pi c} \right)^2 (4\alpha/3M) \quad \text{ec.2.4}$$

dónde  $\bar{\nu}_i$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $m$ ,  $\theta$  y  $M$  son, respectivamente, el número de onda vibracional (cm<sup>-1</sup>), velocidad de la luz (m/s) en el vacío, constante de fuerza central (N/m), masa del oxígeno

(kg), ángulo del enlace Si-O-Si ( $^{\circ}$ ) y masa del silicio (kg). Del análisis cuantitativo y de las observaciones experimentales obtenidas de espectros de infrarrojo de SiO<sub>2</sub> amorfo se infiere que  $\nu_1$  corresponde con el modo de balanceo (450cm<sup>-1</sup>),  $\nu_3$  (800cm<sup>-1</sup>) con el modo de doblamiento y  $\nu_4$  con el modo de estiramiento (1075cm<sup>-1</sup>) de los enlaces Si-O-Si. Despejando  $\cos\theta$  de las ec. 2.2 y 2.4 se obtiene que:

$$\cos\theta = 1 + \frac{4m}{3M} - (200\pi)^2 \left( \frac{m}{\alpha} \right) \nu_4^2 \quad \text{ec. 2.5}$$

La ecuación (2.5) puede entonces ser utilizada para estimar el ángulo del enlace Si-O-Si a partir de la posición observada experimentalmente del pico de absorción de las vibraciones de estiramiento  $\nu_4$ . [38] Si se utiliza  $\alpha = 428$  N/m como la constante de fuerza central,  $m=2.675 \times 10^{-26}$  kg,  $M=4.697 \times 10^{-26}$  kg y  $c=3 \times 10^8$  m/s, [38] en la ec. (2.5) se obtiene que

$$\cos\theta = 1.759 - (2.221 \times 10^{-6}) \nu_4^2 \quad \text{ec. 2.6}$$

Por ejemplo, si se substituye  $\nu_4 = 1075 \text{cm}^{-1}$  (óxido térmico), se obtiene que  $\theta = 2.5133$  rad (144 $^{\circ}$ ), que es un valor muy cercano al valor promedio determinado mediante difracción de rayos X. [71]

Si se diferencia la ecuación 2.5, se encuentra una relación entre la anchura de la distribución ( $\Delta\theta$ ) del ángulo del enlace Si-O-Si, la posición de la banda de vibraciones de estiramiento del mismo enlace ( $\nu_4$ ) y la anchura media ( $\Delta\nu_4$ ) a la mitad del máximo (FWHM)\* de esta banda, que puede expresarse como:

$$\Delta\theta(^{\circ}) = \left( \frac{360}{\pi} \right) (200\pi)^2 \left( \frac{m}{\alpha} \frac{\nu_4 \Delta\nu_4}{\sin\theta} \right) \quad \text{ec. 2.7}$$

De igual manera, substituyendo en la ecuación 2.7 los valores de  $m$ ,  $\alpha$ ,  $\pi$  y  $c$ , se tiene:

$$\Delta\theta(^{\circ}) = 2.5446 \times 10^{-4} \left( \frac{\nu_4 \Delta\nu_4}{\sin\theta} \right) \quad \text{ec. 2.8}$$

---

\* Las siglas FWHM corresponden al término en inglés Full Width at Half Maximum que se traduce al español como anchura media a la mitad del máximo.

Por lo tanto la  $\Delta\nu_4$  y la  $\nu_4$  delimitan la dispersión  $\Delta\theta$  del ángulo del enlace Si-O-Si. Para el óxido térmico la posición del pico principal  $\nu_4$  y su anchura media  $\Delta\nu_4$  varían con la temperatura de oxidación ( $T_{ox}$ ). Específicamente  $\nu_4$  aumenta de 1073 a 1079 $\text{cm}^{-1}$  y  $\Delta\nu_4$  disminuye de 79 a 73 $\text{cm}^{-1}$  cuando  $T_{ox}$  aumenta de 850 a 1150 $^{\circ}\text{C}$ . [75] Usando estas variaciones y la ecuaciones 2.6 y 2.8 se obtiene que el ángulo  $\theta$  se incrementa de 143 $^{\circ}$  a 146 $^{\circ}$  y la dispersión  $\Delta\theta$  respecto al ángulo de equilibrio (144 $^{\circ}$ ) disminuye de 37 $^{\circ}$  a 34 $^{\circ}$  al aumentar la temperatura. Esto indica claramente que la estructura del dióxido de silicio térmico queda determinada principalmente por la temperatura de oxidación. Específicamente, en este caso, la estructura se hace más homogénea (distribución angular más estrecha) al aumentar la temperatura.

Para óxidos de silicio depositados por RPECVD a partir de  $\text{SiH}_4$  y  $\text{O}_2$ , a temperaturas entre 100 y 550 $^{\circ}\text{C}$  los valores de  $\nu_4$  varían de 1046 a 1062  $\text{cm}^{-1}$  y los de  $\Delta\nu_4$  de 96 a 84  $\text{cm}^{-1}$ . [75] En este caso, se obtiene que el ángulo  $\theta$  toma valores menores y varía entre 132 $^{\circ}$  y 138 $^{\circ}$  mientras que la dispersión  $\Delta\theta$  respecto al ángulo promedio (135 $^{\circ}$ ) cambia de 36 $^{\circ}$  a 32 $^{\circ}$ . Es decir, para óxidos depositados por plasma el ángulo de enlace  $\theta$  toma valores menores que en ángulo de equilibrio (144 $^{\circ}$ ) en el óxido térmico. Aparentemente, de acuerdo a este modelo, los óxidos depositados a bajas temperaturas por RPECVD son más homogéneos que el óxido térmico, sin embargo, como se verá más adelante, el corrimiento de la frecuencia  $\nu_4$  y la anchura  $\Delta\nu_4$  no sólo dependen de la estructura sino también de la composición de las películas.

Para el caso de películas de  $\text{SiO}_2$  impurificadas con flúor depositadas por plasma, se ha reportado que la posición del pico principal  $\nu_4$  generalmente sufre un corrimiento hacia mayores números de onda conforme se aumenta el contenido de flúor, mientras que la anchura de esta banda  $\Delta\nu_4$  disminuye. Los cambios en estas características dependen de la técnica de preparación y mezcla utilizada para el depósito de la película. Como ejemplo cercano a este trabajo se puede mencionar el de películas de  $\text{SiO}_2:\text{F}$  depositadas por RPECVD usando plasmas de  $\text{SiF}_4$  y  $\text{O}_2$ . En este caso se reporta que para películas

depositadas a 250°C,  $\bar{\nu}_4$  varía de 1072.5 cm<sup>-1</sup> a 1087.5 cm<sup>-1</sup> y  $\Delta\bar{\nu}_4$  disminuye de 67 a 61 cm<sup>-1</sup> conforme el porcentaje de flúor aumenta. [38]

Aunque el modelo presentado en esta sección de información muy útil sobre la estructura de SiO<sub>2</sub>, se debe de tomar con cierto cuidado, sobre todo en óxidos depositados a bajas temperaturas ya que en estos las características de la banda principal de infrarrojo se ven fuertemente influenciadas por aspectos tales como la composición, densidad, porosidad y esfuerzos.

#### b) Densidad

La densidad de las películas influye fuertemente en la posición de las bandas de absorción en el infrarrojo, ya que la densidad depende tanto del tipo de estructura como de la separación que existe entre los diferentes átomos. Una película muy poco densa presenta separaciones entre los átomos muy grandes, presentando estructuras, en el caso del SiO<sub>2</sub>, formadas por anillos grandes o de muchos átomos. Entre mayores sean estos anillos, los ángulos entre los átomos así como la distancia que existe entre ellos aumentan, lo que conlleva a que la posición de los picos cambie ya que las frecuencias características de vibración dependen tanto de los ángulos como de las distancias entre los átomos. Existen trabajos en donde se ha estudiado esto, entre los que se encuentra el trabajo de R.A.B. Devine [79] en el cual estudian las variaciones en los ángulos inducidas por presión, demostrando que cuando el SiO<sub>2</sub> amorfo es sometido a presiones elevadas (50kBar) la distribución del ángulo Si-O-Si cambia de 143° a 138° debido a que la distancia entre segundos vecinos más cercanos de oxígeno disminuye propiciando una densificación de la película. Por lo tanto, como se mencionó, si se conoce la estequiometría de la película, puede determinarse, al menos de manera cualitativa, qué tan densa es la película en estudio.

### c) Porosidad

Es de suma importancia determinar cuál es la porosidad de las películas ya que, específicamente, una película porosa va a presentar una densidad menor, y como ya se mencionó, la densidad afecta a sus propiedades eléctricas así como a su estabilidad, las cuales cambian de manera muy significativa cuando una película es muy porosa respecto de una película no porosa.

Las propiedades eléctricas de las películas, principalmente la constante dieléctrica, varían fuertemente debido a que una película porosa presenta muchas cavidades u oquedades que pueden estar vacías o llenas de algún material diferente al de la película, como puede ser aire, humedad, etc. Esto lleva a que el valor neto de la constante dieléctrica de la película sea, un valor promedio de la constante dieléctrica del material de la película y el valor de la constante dieléctrica del material en las oquedades. <sup>[80]</sup> En general, éstas oquedades tienen vacío o algún gas con una constante dieléctrica menor, dando como resultado un valor neto inferior al real de la película. Por otro lado, si estas oquedades están en la superficie, van a servir para que agua del medio ambiente penetre la película deteriorándola como se mencionó. La espectroscopía de IR puede dar algo de información sobre la porosidad de las películas si se compara tanto el ancho como la altura del hombro de la banda principal de absorción del SiO<sub>2</sub>, aunque sólo de manera cualitativa, ya que no necesariamente estos cambios van a deberse exclusivamente a la porosidad de las películas. Otra manera de determinar o inferir que una película es porosa es cuando el espectro de IR correspondiente presenta los picos característicos de los enlaces O-H o Si-OH, ya que la presencia del hidrógeno puede deberse a la absorción de agua a través de esos poros, pero de nuevo, no es determinante. <sup>[81]</sup>

Como se verá más adelante, una manera de determinar la porosidad de las películas es mediante el ataque químico.

#### d) Correlación entre la composición del SiO<sub>2</sub> y los espectros IR

Como se mencionó anteriormente, las características de la banda de estiramiento también están íntimamente relacionadas con la composición. De manera equivalente a la porosidad, cambios en la composición del compuesto van a producir cambios en los espectros de infrarrojo. Dichos cambios pueden ser, principalmente, de dos tipos: El primer tipo comprende aquellos corrimientos en los espectros de IR debido a la presencia de átomos de otra especie que sustituyen a alguno de los átomos originales del compuesto o bien, el material es rico en alguno de los elementos que lo conforman ocasionando cambios en las distancias entre los átomos y en los ángulos que forman los enlaces; además, cuando se tienen átomos sustitucionales, por tener tamaños diferentes, ya sea mayores o menores, las frecuencias características de vibración van a cambiar. Por otro lado, el segundo tipo es cuando dentro de la red se encuentran átomos intersticiales que producen cambios en las distancias o ángulos entre los átomos de la red, deformándola. Cuando las distorsiones a la red son muy grandes debido a la presencia de grandes cantidades de impurezas o cuando las frecuencias de vibración características de los átomos extraños difieren mucho de las de los átomos que conforman el compuesto, en los espectros se va a encontrar la presencia de bandas de absorción nuevas.

Un caso que se puede presentar de manera frecuente en las películas de SiO<sub>2</sub> es aquel en el que la película es rica en silicio (SiO<sub>x</sub>, x<2). En estos casos, la banda principal, localizada en 1075cm<sup>-1</sup> sufre un corrimiento hacia menores números de onda, llegando incluso a 940cm<sup>-1</sup> cuando x=0, que es el número de onda de la banda principal del silicio. [82]

#### e) Determinación de la presencia de grupos Si-OH y Si-H

La espectroscopía de infrarrojo es una técnica muy útil para determinar la presencia de impurezas en las películas delgadas de SiO<sub>2</sub>. Impurezas comunes en SiO<sub>2</sub> depositadas por plasma que se puede detectar con relativa facilidad mediante esta técnica son aquellas que

contienen hidrógeno, principalmente los grupos conocidos como OH, ya sea H<sub>2</sub>O, enlaces Si-OH o enlaces Si-H. De los espectros obtenidos se puede hacer una estimación cuantitativa de la cantidad de estas impurezas que se encuentran presentes en las películas, ya que los picos que presentan estos grupos están muy bien caracterizados y definidos, ya que absorben una gran cantidad de la energía de excitación de infrarrojo.

Las frecuencias de vibración características de estos grupos se encuentran dentro del intervalo de frecuencias que manejan típicamente los equipos comerciales, lo que facilita la tarea. Las frecuencias de vibración características de estos grupos son, principalmente: para Si-OH, 3640, 3340 cm<sup>-1</sup> y 940 cm<sup>-1</sup>; y para Si-H, 2275 cm<sup>-1</sup>. [38]

El estudio de la presencia de grupos OH en las películas de SiO<sub>2</sub> es muy útil ya que permite conocer la estabilidad de las películas cuando se encuentran expuestas a una atmósfera que contenga agua, como lo es el aire. También sirve para determinar si se incorporó alguno de estos tipos de impurezas durante el depósito de las películas, ya que comúnmente los gases de trabajo utilizados contienen hidrógeno y si los parámetros involucrados en el depósito no son los óptimos, al finalizar el crecimiento la película no va a presentar las propiedades deseadas. Se sabe que la presencia de estos grupos altera las propiedades eléctricas de las películas de manera muy notable, generalmente aumentan la constante dieléctrica, y en ciertas situaciones pueden reducirla, pero no de la manera deseada, además de que las películas de SiO<sub>2</sub> con OH tienen una estabilidad química y una integridad dieléctrica menor. [83]

#### f) Detección directa de Flúor

La radiación infrarroja es absorbida por las especies presentes en las películas tales como SiF<sub>x</sub> y SiOF, las cuales aparecen como una transmisión atenuada en sus frecuencias características en su espectro de infrarrojo.

El pico principal asociado a los enlaces Si-F que presentan las películas delgadas de SiO<sub>2</sub> impurificado con flúor se encuentra a aproximadamente 940cm<sup>-1</sup>. Este pico ha sido asociado con los enlaces Si-F debido al hecho de que no se observa en las películas libres de flúor pero sí en las películas impurificadas con flúor. Han y Aydil [38] hicieron un estudio para determinar que efectivamente este pico se debe al enlace del silicio con el flúor y no a enlaces de SiO-F. Ellos demostraron que ese pico es debido efectivamente a especies SiF<sub>x</sub>. En ese estudio, demostraron también la existencia de picos asociados con los enlaces SiO-F, estando el principal en 1370cm<sup>-1</sup> aproximadamente. Este pico es de una intensidad mucho menor que el que se encuentra a 940cm<sup>-1</sup>, por lo que es difícil observarlo en muchos de los espectros que se obtienen de las películas de SiO<sub>2</sub>:F. El pico más estudiado y caracterizado es el asociado con las especies SiF<sub>x</sub>, considerándose por lo mismo el más importante en el estudio de las características de las películas. Las concentraciones de estas especies pueden ser calculadas de la absorción integrada de infrarrojo usando las secciones transversales apropiadas midiendo el área bajo la banda de absorción correspondiente. [38]

### 2.3.- Caracterización mediante ataque químico

Una manera sencilla para determinar algunas propiedades estructurales, principalmente la densidad y el grado de porosidad de las películas delgadas es mediante el ataque químico. Este ataque se realiza al someter a la película a estudiar ante la presencia de una sustancia que la ataque químicamente de manera rápida y selectiva. Como un estándar de medida de ataque químico para las películas delgadas de SiO<sub>2</sub> se utiliza la sumersión de éstas durante un periodo de tiempo de unos segundos, 10 aproximadamente, dentro de una solución que se ha convenido en llamar solución "P", la cual consta de 15 partes de HF al 50%, 10 partes de HNO<sub>3</sub> al 70% y 300 partes de H<sub>2</sub>O desionizada; para finalizar el ataque se sumerge y enjuaga la muestra dentro de agua desionizada circulante. La tasa de ataque se determina restando el espesor de la película después de ser atacada del espesor que tenía la película



antes de ser atacada, dividiendo el resultado entre el tiempo que duró la película expuesta a la solución “P”. Esto es:

$$T_a = (E_i - E_f)/t$$

dónde  $E_i$  es el espesor antes del ataque,  $E_f$  el espesor después del ataque y  $t$  el tiempo de exposición de la película al ataque.

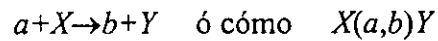
Al realizar este ataque la parte de la película que está expuesta a la solución es disuelta por la misma. Cuando la película a estudiar es muy porosa, el área efectiva que va a estar en contacto con la solución “P” es mayor que la que presenta una película que no es porosa. De esta manera se puede hacer un estimado de la porosidad de las películas, ya que los resultados que se obtienen se comparan con los valores que presenta el dióxido de silicio crecido térmicamente, ya que, como se mencionó anteriormente, es el que se toma siempre como referencia por ser el que presenta la mejor estructura y la menor porosidad de todas las películas delgadas de  $\text{SiO}_2$ .

La técnica de ataque químico es complementaria a la técnica de infrarrojo para determinar la porosidad de las películas, ya que una por sí misma no da tanta información como lo hacen las dos juntas. Las medidas de ataque químico para determinar la porosidad de las películas se complementan con la medición de la constante dieléctrica de la misma, como se verá en el capítulo siguiente.

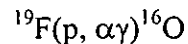
#### 2.4.- Caracterización mediante Reacciones Nucleares Resonantes

La determinación de perfiles de concentración de un elemento dentro de un sólido, por medio de métodos que utilizan haces de iones, se realiza interpretando los espectros de energía de las partículas incidentes retrodispersadas, o bien, por medio de reacciones nucleares. Las reacciones nucleares son especialmente útiles para determinar concentraciones de elementos ligeros en los materiales.

En la mayoría de las reacciones nucleares utilizadas para analizar materiales se tiene inicialmente la colisión entre una partícula  $a$  acelerada contra un núcleo atómico  $X$ . Si la energía de la partícula  $a$  es suficiente para penetrar la barrera Coulombiana del núcleo atómico  $X$ , ésta puede ser capturada para formar un núcleo compuesto. El compuesto altamente excitado regresa a un núcleo  $Y$  estable emitiendo una partícula  $b$ . La reacción suele representarse de la manera:



La reacción utilizada comúnmente para cuantificar flúor es:



donde protones  $p$  al chocar con núcleos de flúor 19 generan un núcleo de oxígeno 16 y la emisión de partículas  $\alpha$  y fotones  $\gamma$ . Esta reacción presenta varias energías de resonancia, es decir, energías del protón para las cuales esta reacción es altamente probable.

Para determinar perfiles de concentración de flúor en películas delgadas la resonancia más conveniente es la de 340keV, ya que tiene un ancho muy pequeño haciéndola muy definida. Con esto, lo que se hace es bombardear la película con protones de varias energías mayores o iguales a 340keV y se detectan los fotones  $\gamma$  o partículas  $\alpha$  emitidas. De esta manera los protones al llegar a la película penetran en ella perdiendo energía a su paso hasta llegar a una cierta profundidad  $X$  donde alcanzan la energía de la resonancia. La profundidad  $x$  se puede conocer a partir de los frenamientos conocidos,  $\epsilon = (d\epsilon/dx)$ , del proyectil para diversos materiales. Entonces lo que sigue es asociar el número de partículas detectadas con la profundidad dentro de la película a la cual fueron emitidas. Luego la concentración de flúor se determina a partir de la asociación de las partículas detectadas con la probabilidad de la reacción, o sección eficaz de la resonancia.

De esta manera para cada energía del protón  $E \geq 340\text{keV}$  se determina la profundidad  $X$  a la cual tiene lugar la resonancia y a partir de las partículas  $\alpha$ ,  $\gamma$  detectadas se obtiene la concentración  $C(x)$  de flúor a la profundidad  $x$ .<sup>[84]</sup>

## 2.5.- Otros tipos de caracterización.

Las técnicas más usadas para caracterizar a las películas delgadas de  $\text{SiO}_2$  ya se mencionaron, aunque no son las únicas técnicas existentes. Se pueden hacer un sin fin de estudios sobre estas películas para determinar diferentes propiedades estructurales y de composición de las películas. Entre estas técnicas se encuentran WPS, XPS y la microscopía electrónica de barrido. Las dos primeras sirven para hacer un análisis cuantitativo de las diferentes especies constituyentes de las películas. La microscopía electrónica sirve para obtener información sobre la superficie de las películas y determinar de esa manera la uniformidad de las mismas.

### Capítulo 3.-

#### Constante dieléctrica y función dieléctrica

##### 3.1.- Definición práctica

La forma común en la práctica de definir la constante dieléctrica de un material es como la razón del valor de la capacitancia de un condensador con el material dieléctrico ( $C$ ) entre sus placas al de la capacitancia cuando se tiene vacío ( $C_0$ ), o sea:

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} > 1 \quad \text{ec.3.1}$$

Se puede demostrar (Ver Apéndice 1) que la constante dieléctrica puede expresarse como la razón de la intensidad del campo eléctrico en vacío respecto al campo dentro del material dieléctrico para la misma distribución de carga en las placas del condensador, <sup>[85]</sup> es decir:

$$\varepsilon = \frac{|E_0|}{|E|} \quad \text{ec.3.2}$$

dónde  $E_0$  es el campo externo y  $E$  el campo eléctrico macroscópico dentro del dieléctrico. Cabe aclarar que la constante dieléctrica es característica propia de cada material.

##### 3.2.-Constante dieléctrica y función dieléctrica.

Desde el punto de vista atómico el comportamiento del condensador con dieléctrico es el siguiente: Cuando se coloca el material aislante o dieléctrico en el campo eléctrico  $\overline{E_0}$  se dice que la “materia se polariza” esto es, se crean dipolos eléctricos o se orientan los dipolos ya existentes dentro del material, en la dirección de éste. Esto se debe a que el campo eléctrico produce una fuerza sobre cada partícula cargada, siendo empujadas las

partículas positivas en la dirección del campo y las negativas en sentido opuesto, de modo que las partes positivas y negativas de cada átomo o molécula se desplazan de sus posiciones de equilibrio en sentidos opuestos. No obstante, estos desplazamientos están limitados (en la mayoría de los casos a fracciones muy pequeñas de un diámetro molecular) por fuerzas restauradoras intensas que se forman por el cambio de la configuración de carga del átomo o molécula. El efecto total desde el punto de vista macroscópico se visualiza con mayor claridad como un desplazamiento de toda la carga positiva en el dieléctrico con relación a la carga negativa. Se dice que el dieléctrico está polarizado. <sup>[86]</sup>

El dieléctrico polarizado, aunque sea eléctricamente neutro en promedio, produce un campo eléctrico, en sus puntos interiores que es opuesto al campo eléctrico original ( $\overline{E}_0$ ) viéndose como resultado que el campo total dentro del condensador disminuye.

La polarización de un material se puede describir por un vector densidad de polarización  $\overline{P}$ . Desde el punto de vista macroscópico, el comportamiento del material se especifica completamente por una relación determinada en forma experimental,  $\overline{P} = \overline{P}(\overline{E})$ , donde  $\overline{E}$  es el campo eléctrico macroscópico dentro del dieléctrico.

Para la mayoría de los materiales,  $\overline{P}$  se anula cuando  $\overline{E}$  se anula, además de que si el material es lineal e isotrópico, la polarización deberá tener el mismo sentido que el campo eléctrico que la provoca. Estos resultados se expresan en la ec. 3.3

$$P = \chi_e E \quad \text{ec.3.3}$$

Donde la cantidad escalar  $\chi_e$  se llama susceptibilidad eléctrica del material y es siempre mayor que cero. Muchos materiales son eléctricamente isotrópicos; esta categoría incluye fluidos, sólidos policristalinos, sólidos amorfos y algunos cristales.

El campo  $\overline{E}$  dentro de un condensador con dieléctrico se relaciona con  $\overline{E}_0$  y  $\overline{P}$  por las ecuaciones en el sistema cgs (ver Apéndice 2):

$$E_0 = E + 4\pi P \quad \text{ec.3.4}$$

y utilizando las ec. 3.2 y 3.3, se obtiene la expresión para la constante dieléctrica:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi_e \quad \text{ec.3.5}$$

La relación entre el punto de vista macroscópico y microscópico se da a través de la expresión:

$$P = N_i p_i \quad \text{ec.3.6}$$

donde  $N_i$  es la densidad de dipolos, es decir, el número de dipolos/cm<sup>3</sup> que tiene el material y  $p_i$  es el momento dipolar de cada dipolo que a su vez se relaciona con la polarizabilidad atómica o molecular  $\alpha$  mediante la expresión:

$$p_{\text{ind.}} = \alpha E_{\text{local}} \quad \text{ec.3.7}$$

donde  $E_{\text{local}}$  es el campo eléctrico que siente cada átomo o molécula.

Si el campo eléctrico  $E$  es dependiente del tiempo, es decir,  $E(t)$ , se tiene que  $P = P(t)$  y  $\varepsilon = \varepsilon(t)$ , con lo que también se pueden manejar como dependientes de la frecuencia  $\omega$ , o sea  $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$  y  $P(\omega)$ . En este caso es más adecuado llamar a  $\varepsilon(\omega)$  función dieléctrica. La constante dieléctrica de un material se define como el límite de la función dieléctrica en la situación estática, es decir:

$$\varepsilon = \lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon(\omega) \quad \text{ec.3.8}$$

### 3.3.-Modelo de Lorentz de la función dieléctrica.

La dependencia teórica de la función dieléctrica con la frecuencia se describe generalmente mediante el modelo de Lorentz y su análogo mecánico cuántico. <sup>[87]</sup> Este modelo considera que las partículas cargadas, con carga  $q_i$  y con masa  $M_i$  que forman los diferentes dipolos eléctricos presentes o inducidos en el material están unidas entre sí mediante resortes con una constante  $K_i$ , de manera que cada uno de ellos vibra con una frecuencia característica:

$$\omega_i = \sqrt{\frac{K_i}{M_i}} \quad \text{ec.3.9}$$

Esta descripción también supone que al aplicar un campo eléctrico  $\bar{E}(\omega)$  las oscilaciones de los dipolos son descritas mediante una ecuación de oscilador armónico forzado y amortiguado con una constante de amortiguamiento  $\Gamma$  (ver Apéndice 3).

El modelo demuestra que el comportamiento de la función dieléctrica en todo el espectro de frecuencias depende de la frecuencia del campo eléctrico aplicado en relación con las frecuencias de vibración características de los diferentes tipos de dipolos y concuerda muy bien con las medidas experimentales.

La función dieléctrica que se obtiene del modelo de Lorentz es una función compleja de la forma  $\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon(\omega) + i\varepsilon_i(\omega)$ , con  $i = \sqrt{-1}$ . La parte imaginaria de esta función se relaciona directamente con la absorción que presenta el material al campo alterno  $\bar{E}(\omega)$ , mientras que la parte real se relaciona con la polarizabilidad del mismo.

La constante dieléctrica definida por la ec. 3.8, que es la que interesa en este trabajo, es simplemente la parte real de la función dieléctrica compleja, ya que cuando  $\omega \rightarrow 0$ , la parte imaginaria de la función dieléctrica tiende también a cero.

Este comportamiento se describe mediante la ecuación: <sup>[87]</sup>

$$\varepsilon = 1 + \sum_i \frac{4\pi N_i q_i^2}{M_i} \left( \frac{\omega_i^2 - \omega^2}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \right) \quad \text{ec.3.10}$$

La ecuación mecánico cuántica que se obtiene en el tratamiento más riguroso se escribe como sigue:

$$\varepsilon = 1 + \sum_i \frac{4\pi f_i N_i q_i^2}{M_i} \left( \frac{\omega_i^2 - \omega^2}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \right) \quad \text{ec.3.11}$$

Existe una similitud formal entre las ecuaciones 3.10 y 3.11, pero los significados de algunos términos correspondientes son diferentes. En la ec.3.10,  $\omega_i$  es la frecuencia de resonancia de una carga enlazada (electrón o ion), mientras que en la ec.3.11, además de tener este significado, puede ser la frecuencia de transición de un electrón entre dos estados

atómicos separados por una energía  $\hbar\omega_i$ , El parámetro  $f_i$ , llamado la intensidad del oscilador, es una medida de la probabilidad relativa de una transición mecánico cuántica.

El modelo de Lorentz es aplicable a materiales aislantes; su análogo mecánico cuántico incluye todas las transiciones electrónicas interbandas, es decir, todas las transiciones para las cuales el estado final de un electrón está en una banda diferente.

### 3.4.- Contribuciones a la función dieléctrica.

El análisis del comportamiento de la función dieléctrica, generalmente se separa en tres diferentes contribuciones: dipolar, iónica y electrónica. La contribución dipolar surge de moléculas con un momento dipolar eléctrico permanente que puede cambiar de orientación en un campo eléctrico aplicado. La contribución iónica proviene del desplazamiento de un ion cargado positivamente con respecto de otros iones con carga negativa y la contribución electrónica surge del desplazamiento de la nube electrónica con respecto al núcleo.

La fig. 3.1 muestra la gráfica general de la función dieléctrica como función de la frecuencia, dónde se aprecian las tres contribuciones en las distintas regiones de frecuencias.

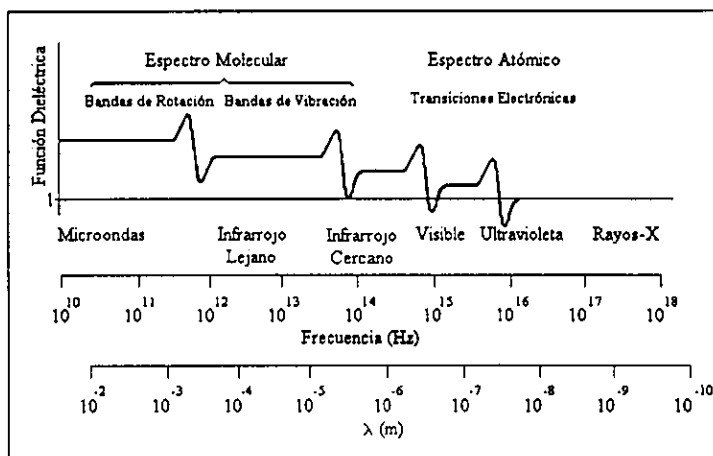


Fig. 3.1. Contribuciones dipolar, iónica y electrónica de la función dieléctrica como función de la frecuencia.



Como se muestra en la figura 3.1, a muy bajas frecuencias todos los modos de vibración contribuyen a la función dieléctrica. La contribución electrónica ( $\omega_{\text{electrónica}}$ ) se presenta en cualquier frecuencia de vibración del campo, desde 1Hz hasta frecuencias en el visible ( $10^{14}$  Hz) y el Ultravioleta ( $>10^{15}$  Hz), dependiendo de la brecha óptica del material. Debido a la gran inercia de los iones la contribución iónica sólo se observa a frecuencias ( $\omega_{\text{iónica}}$ ) menores que las frecuencias electrónicas, generalmente en el intervalo del infrarrojo ( $10^{10}$  -  $10^{14}$  Hz) y en el de las microondas ( $10^9$  Hz). La contribución del movimiento dipolar se da únicamente a frecuencias ( $\omega_{\text{dipolar}}$ ) muy bajas, desde 1Hz hasta ondas de radio ( $10^6$  Hz) y microondas ( $10^9$  Hz). Esto se debe a que los dipolos, por estar formados por dos átomos enlazados entre sí, tienen una inercia todavía mayor que la de los iones, lo que ocasiona que a frecuencias altas la oscilación de estos no pueda seguir al campo eléctrico aplicado. Esta contribución se da más frecuentemente en líquidos dipolares que en los sólidos; sin embargo ésta se presenta en sólidos en cuya red existen dipolos moleculares con un cierto grado de libertad de rotación tales como enlaces -O-H dentro de toda la matriz del material.

En resumen, la constante dieléctrica de cualquier material se puede expresar como:

$$\varepsilon = 1 + \Delta\varepsilon_{\text{dipolar}} + \Delta\varepsilon_{\text{iónica}} + \Delta\varepsilon_{\text{electrónica}} \quad \text{ec.3.12}$$

es decir, como la suma de las contribuciones dipolar ( $\Delta\varepsilon_{\text{dipolar}}$ ), iónica ( $\Delta\varepsilon_{\text{iónica}}$ ) y electrónica ( $\Delta\varepsilon_{\text{electrónica}}$ ), donde 1 es la constante dieléctrica del vacío.

Para poder medir cada una de las componentes de la constante dieléctrica es necesario usar técnicas espectroscópicas que actúen en diferentes intervalos de frecuencias.

Dado que a altas frecuencias sólo se observa la componente electrónica de la función dieléctrica, ésta se puede medir mediante la determinación del índice de refracción  $n$  del material, usando la relación de óptica

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \Delta\varepsilon_{\text{electrónica}} = n^2 \quad \text{ec.3.13}$$

Existen muchos métodos para medir el índice de refracción de un material, tales como elipsometría, reflectancia y transmitancia óptica. Para materiales en película delgada el

método más empleado es el de elipsometría. Con esta técnica se determina fácilmente el espesor y el índice de refracción a partir de los cambios en el estado de polarización de un haz de luz monocromático al ser reflejado especularmente por la película delgada del material depositada sobre un sustrato de constantes ópticas conocidas.

La suma de las componentes iónicas y electrónicas de la constante dieléctrica se puede medir usando espectroscopía de transmisión en el infrarrojo; sin embargo esto es mucho más complicado matemáticamente debido a que es necesario utilizar las relaciones de Kramers-Kronig.

La constante dieléctrica con todas sus contribuciones se determina directamente a partir de medidas de capacitancia vs. voltaje, en condensadores que incorporan al material dieléctrico utilizando la definición práctica dada en la sección 3.1.

### 3.5.-Función dieléctrica de medios heterogéneos: Teoría del Medio Efectivo

Existe una conexión muy estrecha entre la microestructura y composición de una película delgada y su respuesta dieléctrica macroscópica  $\epsilon$ . Por ejemplo, se sabe que las fronteras de grano, las oquedades o espacios vacíos, regiones desordenadas y otras inhomogeneidades de tamaños del orden de la escala de longitud microestructural (10-10000 Å) afectan de manera significativa las propiedades ópticas en el intervalo del visible al UV cercano de las películas delgadas, aún si las películas son macroscópicamente uniformes. La conexión entre los parámetros composicionales y microestructurales con la respuesta dieléctrica del material tiene varios orígenes: Primero, la respuesta dieléctrica intrínseca de una región individual homogénea o grano depende de su composición y, si el grano es suficientemente grande, depende de la presencia o ausencia de orden de largo alcance, es decir, si el material es cristalino o amorfo. En segundo lugar, el apantallamiento de carga producido en las fronteras de grano causa diferencias entre el campo local y el campo macroscópico

aplicado. Debido a que la efectividad del apantallamiento depende de la forma y del tamaño relativo del grano, su contribución a la respuesta dieléctrica macroscópica va a depender también de estos parámetros. Tercero, la definición de la función dieléctrica en términos del momento dipolar por unidad de volumen sugiere que la magnitud de la respuesta dieléctrica de una película policristalina o amorfa depende de su densidad.

Existen diversos estudios de los cambios característicos en la constante dieléctrica causados por inhomogeneidades específicas o cambios en densidad en películas delgadas tal como la ecuación de Gladstone-Dale que relaciona la densidad de películas delgadas porosas de  $\text{SiO}_2$  con su índice de refracción.<sup>[27]</sup> La teoría más general para describir cuantitativamente la conexión entre la composición y microestructura de una película delgada heterogénea y su respuesta dieléctrica es la teoría del medio efectivo. Esta teoría se desarrolla a partir de una solución del problema de Clausius-Mossotti usando principios básicos para calcular la  $\epsilon$  de una microestructura cúbica simple en la cual los campos locales y polarizaciones se pueden obtener exactamente. Después se demuestra cómo es que las microestructuras especiales se pueden usar para establecer los límites absolutos de  $\epsilon$  para un material compuesto aunque se conozca poco acerca de las fracciones de volumen o de la microestructura de los constituyentes. Finalmente la solución se generaliza para obtener distintas expresiones del medio efectivo llamadas de Lorentz-Lorentz, de Maxwell-Garnett y de Bruggeman según el tipo de medio heterogéneo.

A continuación se presentan las expresiones finales y la situación que describen las expresiones del medio efectivo llamadas de Lorentz-Lorentz, de Maxwell-Garnett y de Bruggeman.

### 3.5.1.-Expresión de Lorentz-Lorentz del medio efectivo. <sup>[80]</sup>

Esta expresión se obtiene para el medio heterogéneo más simple, que consiste de un conjunto de puntos en una red cúbica en el espacio vacío a los que se les asigna aleatoriamente dos polarizabilidades diferentes  $\alpha_a$  y  $\alpha_b$  de manera tal que las funciones dieléctricas  $\epsilon_a$  y  $\epsilon_b$  de las fases a y b en sus formas puras están disponibles.

La expresión del medio efectivo que describe esta situación es:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = f_a \frac{\epsilon_a - 1}{\epsilon_a + 2} + f_b \frac{\epsilon_b - 1}{\epsilon_b + 2} \quad \text{ec.3.14}$$

donde  $f_{a,b} = n_{a,b} / (n_a + n_b)$  son las fracciones de volumen de las fases a y b ya que  $n_{a,b}$  representa la densidad volumétrica de puntos.

### 3.5.2.-Ecuaciones de Maxwell-Garnett del medio efectivo. <sup>[80]</sup>

Esta expresión se obtiene al suponer que las fases separadas a y b no están mezcladas en una escala atómica sino más bien consisten de regiones lo suficientemente grandes como para tener su propia identidad dieléctrica. Con esto, la suposición de que el vacío es el medio anfitrión ( $\epsilon_0 = 1$ ) ya no es válida. Si se supone que el medio anfitrión tiene función dieléctrica  $\epsilon_h$ , entonces la ec.3.14 se convierte en:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + 2\epsilon_h} = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_h}{\epsilon_a + 2\epsilon_h} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_h}{\epsilon_b + 2\epsilon_h} \quad \text{ec.3.15}$$

Específicamente, si  $b$  representa la fase diluida y  $a$  el medio anfitrión, entonces  $\epsilon_h = \epsilon_a$ , en cuyo caso se obtiene:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_a}{\epsilon + 2\epsilon_a} = f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_a}{\epsilon_b + 2\epsilon_a} \quad \text{ec.3.16}$$

La ecuación 3.16 y la ecuación alternativa obtenida con  $\varepsilon_h = \varepsilon_b$  son las ecuaciones de Maxwell-Garnett del medio efectivo.

### 3.5.3.-Expresión de Bruggeman del medio efectivo. <sup>[80]</sup>

En casos en los que  $f_a \approx f_b$  son comparables, no es claro cual es el medio anfitrión, si  $a$  o  $b$ . Una alternativa es simplemente hacer la elección autoconsistente  $\varepsilon_h = \varepsilon$ , en cuyo caso la ec. 3.15 se reduce a:

$$0 = f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon}{\varepsilon_a + 2\varepsilon} + f_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon}{\varepsilon_b + 2\varepsilon} \quad \text{ec.3.17}$$

Esta es la expresión de Bruggeman, comúnmente llamada la aproximación de medio efectivo (AME).

Aunque las ecuaciones 3.16 y 3.17 están relacionadas, la ec.3.16 describe realmente una microestructura tipo Cermet o esferas cubiertas donde  $b$  está completamente rodeado por  $a$  mientras que la ecuación 3.17 se refiere a una microestructura de agregado o mezcla aleatoria donde  $a$  y  $b$  constituyen en sí el mismo medio efectivo.

### 3.6.- Constante dieléctrica e índice de refracción del SiO<sub>2</sub> térmico

Una de las características que hicieron que el dióxido de silicio fuese escogido como el principal material aislante dentro de los dispositivos semiconductores basados en el silicio fue que, además de ser el óxido que más fácilmente crece sobre el silicio, el valor de su constante dieléctrica, es relativamente bajo, 3.9, lo cual indica que es un buen material dieléctrico. La constante dieléctrica, como ya se mencionó está relacionada con el índice de

refracción del material. Para el dióxido de silicio crecido térmicamente, el valor de su índice de refracción para la luz visible es de 1.46. <sup>[73]</sup>

Estos dos parámetros son indicadores para determinar las características aislantes del dióxido de silicio. Una de las metas buscadas ha sido disminuir estos valores para lograr que el dióxido de silicio sea mejor aislante de lo que ya es, por lo que es de vital importancia tener perfectamente establecidos los valores que presenta cuando es crecido térmicamente libre de impurezas para poder utilizarlos como referencia.

### 3.7.- Efectos causados por impurezas en el valor de la constante dieléctrica.

Las propiedades eléctricas del dióxido de silicio se ven fuertemente afectadas cuando al material se le agregan impurezas. Dentro de los procesos modernos de integración de circuitos se agregan impurezas de manera controlada para mejorar sus propiedades. Un ejemplo de esto es la utilización de cloro como pasivador de impurezas iónicas tales como el sodio ya que, al agregar a la atmósfera dentro de la cual se está creciendo el  $\text{SiO}_2$  algún gas que contenga cloro y se descomponga con poca energía, como puede ser HCl o tricloroetileno, el cloro va a reaccionar con la impureza de Na creando especies pasivadas o neutras tales como el NaCl. Por otro lado, el cloro ayuda a mejorar la calidad de la interfaz Si-SiO<sub>2</sub>, además de que la adición de cloro también incrementa el campo de rompimiento dieléctrico y reduce la densidad de trampas superficiales. <sup>[73]</sup>

### 3.7.1.-Efectos causados por el flúor

Como se mencionó en la introducción, la constante dieléctrica del  $\text{SiO}_2$  disminuye cuando se le incorpora flúor. Sin embargo, numerosos estudios sobre el depósito de  $\text{SiO}_2\text{:F}$  demuestran que dos películas que presenten la misma cantidad de flúor depositadas bajo condiciones distintas pueden exhibir diferentes valores de constante dieléctrica. Este resultado sugiere que el sitio de enlace del F y otras propiedades estructurales de la película son tan importantes como la concentración total de flúor. Las ideas de cómo la incorporación de F reduce la constante dieléctrica del  $\text{SiO}_2$  se pueden resumir de la siguiente manera:

- (1) Al reemplazar Si-O en la matriz de  $\text{SiO}_2$  con Si-F se reduce la polarizabilidad electrónica de la misma y por lo tanto la contribución a la constante dieléctrica. <sup>[28]</sup> Esto se debe a que el flúor es más electronegativo que el oxígeno, lo que ocasiona que la nube electrónica entre el flúor y el silicio se encuentre fuertemente amarrada.
- (2) La incorporación de Si-F o SiOF en lugar de los enlaces Si-O reduce el carácter iónico de los enlaces remanentes de Si-O y por lo mismo la contribución iónica a la constante dieléctrica. <sup>[29,88]</sup>
- (3) El flúor sustrae y reemplaza constituyentes relativamente mas polarizables como SiOH reduciendo su concentración en la película. La remoción de SiOH subsecuentemente reduce la constante dieléctrica. <sup>[73]</sup>
- (4) La incorporación de flúor produce una película menos densa, más porosa por la creación de oquedades en la matriz del  $\text{SiO}_2$ ; por lo tanto, la combinación del vacío y las propiedades dieléctricas del SiO:F constituyen la constante dieléctrica efectiva de la película resultante, la que es menor que la de películas densas de  $\text{SiO}_2$ . <sup>[39]</sup> El incrementar la concentración de flúor en las películas causa que se relaje el ángulo del enlace Si-O-Si además de que origina mayor formación de oquedades dentro de la red.

La combinación de dos o más de las razones mencionadas arriba puede ser la responsable de la reducción total de la constante dieléctrica.

La contribución electrónica proviene de la polarización creada por la distorsión de las nubes electrónicas que rodean a los núcleos que forman al sólido y la contribución iónica resulta de la polarización causada por el movimiento de los núcleos respecto de los demás. Para las películas de  $\text{SiO}_2$  la mayor contribución para la constante dieléctrica proviene de las polarizaciones iónica y electrónica. Cuando la frecuencia de la radiación aplicada excede a la frecuencia característica del movimiento iónico que contribuye a la polarización, la constante dieléctrica se reduce debido a que esos movimientos no pueden seguir al campo que varía con el tiempo. Dado que la escala temporal del movimiento de los núcleos corresponde con las frecuencias vibracionales típicas en el IR, la constante dieléctrica disminuye conforme la frecuencia aumenta desde la región infrarroja del espectro. Este decremento da una medición de la contribución iónica a la constante dieléctrica. En el intervalo del visible al ultravioleta (UV), sólo los electrones pueden responder a los campos variantes con el tiempo y la constante dieléctrica en este intervalo se debe solamente a la polarización electrónica. Por lo tanto, estudiando los cambios en la constante dieléctrica en las regiones del infrarrojo y del visible, se obtienen mediciones con las que se puede determinar cual de estas dos contribuciones se reduce al incorporarse flúor dentro de la matriz de  $\text{SiO}_2$ .

Como la constante dieléctrica es dependiente de la frecuencia, si alguna de las contribuciones a la misma, ya sea la electrónica o la iónica, se ve afectada por los cambios en la estructura, la constante dieléctrica total va a mostrar ese cambio. La contribución dipolar en las películas delgadas de  $\text{SiO}_2$  es despreciable debido al hecho de que esta contribución es típicamente importante en los líquidos polares, pero es despreciable en los sólidos ya que surge cuando las partículas con momento dipolar se orientan con respecto al campo aplicado. <sup>[30]</sup>



### 3.7.2.- Efectos de los grupos OH

La incorporación de hidrógeno en las películas delgadas de  $\text{SiO}_2$  impurificadas con flúor puede afectar de manera muy significativa a las propiedades de la misma. Cuando una película, al estar expuesta al aire, absorbe agua, es porque la película no es estable. Esta inestabilidad puede deberse a que existen enlaces sueltos que, al estar en contacto con el agua, atraen al hidrógeno. El agua absorbida por las películas reacciona con los enlaces Si-F creando Si-OH + HF, lo que ocasiona que el índice de refracción aumente, <sup>[89]</sup> ya que una parte del flúor lo pierde la película al formarse HF el cual es volátil.

Además, los grupos OH, por ser muy polares, aumentan la polarizabilidad de las películas aislantes de  $\text{SiO}_2$ , lo que ocasiona que la constante dieléctrica aumente. <sup>[90]</sup>

El problema de la inestabilidad de las películas debida a la absorción de humedad del ambiente es muy conocido y es uno de los problemas que se trata de eliminar ya que, como se mencionó, aumenta el índice de refracción y la constante dieléctrica. Esto puede deberse a un reordenamiento de los enlaces como se muestra en la fig. 3.2 <sup>[30]</sup>

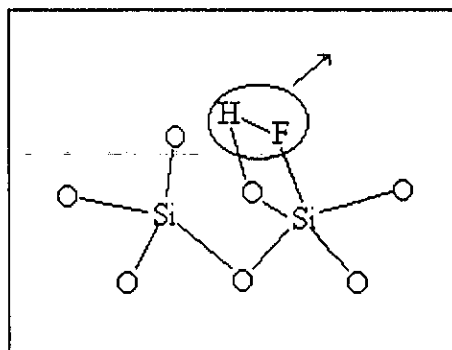


Fig. 3.2. Descripción del posible reordenamiento de los enlaces después que la película de SiOF absorbió agua

### 3.7.3.- Efectos producidos por cambios en la composición y porosidad: $\text{SiO}_x$ ( $x < 2$ )

Las propiedades tanto eléctricas como mecánicas de las películas de óxido de silicio ( $\text{SiO}_x$ ) están dominadas por la estructura y composición química de las mismas, siendo la composición de la película,  $x$  (en  $\text{SiO}_x$ ) el factor principal que determina su estructura. La estructura y composición química también depende de los parámetros de depósito tales como la temperatura y tasa de depósito.

Se ha encontrado <sup>[91]</sup> que los esfuerzos contenidos en la película cambian conforme varía la cantidad de oxígeno, ya que al aumentar  $x$ , los esfuerzos cambian de ser de compresión a ser de tensión o tensiles. Este cambio se da a alrededor de  $x = 0.1$  alcanzando sus valores máximos a alrededor de 0.2. Para  $x > 0.4$ , los esfuerzos vuelven a ser de compresión nuevamente. Entre 0.4 y 2 los esfuerzos cambian de manera suave, pasando de 0 a  $-1 \times 10^8$   $\text{N/m}^2$ . Debido a que la presencia de esfuerzos de tensión grandes causa roturas en las películas, lo ideal para los dispositivos de la tecnología del silicio es que las películas utilizadas no presenten ningún tipo de esfuerzos o cuando mucho un esfuerzo de compresión débil.

La porosidad de las películas también afecta de manera importante a la constante dieléctrica de las películas. Se ha encontrado <sup>[92]</sup> que una película muy porosa presenta un índice de refracción menor que aquellas que no presentan porosidad. La explicación a este cambio en el valor de la constante dieléctrica, que puede llegar a ser muy grande dependiendo del grado de porosidad, es que los poros que presenta el material son espacios o huecos vacíos o llenos de aire o algún otro gas. El vacío presenta el índice de refracción menor que es 1, y en general los gases presentan índices de refracción bajos, menores que el índice de refracción del  $\text{SiO}_2$  puro, que es de 1.46. Entonces, el valor total del índice de refracción del  $\text{SiO}_2$  poroso va a ser una combinación de los valores del índice de refracción de los poros con el del  $\text{SiO}_2$ , por lo que a mayor número de poros, la contribución de estos al índice de refracción va a ser mayor. Es muy importante por esto mismo, determinar el grado de porosidad de la película de  $\text{SiO}_2$  obtenida, ya que si ésta presenta un índice de refracción

bajo cuando se le ha incorporado flúor, no necesariamente este valor se debe a la presencia del flúor.

### 3.8.- Electronegatividad

El primero en desarrollar el concepto de electronegatividad fue Linus Pauling. La definió como la potencia de un átomo en una molécula para atraer electrones hacia sí mismo, aunque de manera real no se puede hablar de la electronegatividad de un átomo aislado ya que ésta depende de la molécula de la cual forma parte y del entorno químico que lo rodea; así la electronegatividad del cloro en la unión con el fósforo ( $\text{PCl}_3$ ) es diferente que en el ion clorato ( $\text{ClO}_3$ ) aunque las variaciones no son tan grandes como para inutilizar el concepto.

En 1935 R.S. Mulliken<sup>[93,94]</sup> sugirió que había dos energías asociadas con los átomos y que éstas debían reflejar una medida de la electronegatividad:

- El potencial de ionización que es la energía requerida para remover un electrón de un átomo gaseoso en estado base.
- La afinidad electrónica que es el cambio de energía que se efectúa cuando se adiciona un electrón a un átomo gaseoso.

Al elaborar una gráfica de potencial de ionización y afinidad electrónica (Fig. 3.3) se observa una curva poco pronunciada y la función puede describirse por un polinomio del tipo:

$$E = \alpha q + \beta q^2 + \gamma q^3 + \delta q^4 \quad \text{ec. 3.18}$$

las constantes  $\gamma$  y  $\delta$  son muy pequeñas y la siguiente ecuación es muy buena aproximación

$$E = \alpha q + \beta q^2 \quad \text{ec. 3.19}$$

donde  $E$  es la energía del ion y  $q$  es la carga atómica. [95]

La energía del catión, cuando el sistema tiene carga +1, equivale al potencial de ionización; en cambio cuando posee carga -1 se habla de la afinidad electrónica, al sustituir estos valores en la ec. 19 se tiene que:

$$E_{PI} = E_{+1} = \alpha(+1) + \beta(+1)^2 \quad \text{ec. 3.20}$$

y

$$E_{AE} = E_{-1} = \alpha(-1) + \beta(-1)^2 \quad \text{ec. 3.21}$$

sumando las dos ecuaciones anteriores se obtiene:

$$E_{AE} + E_{PI} = 2\beta \quad \text{ec. 3.22}$$

donde el valor de  $\beta$  se considera la electronegatividad de Mulliken, que la definió como la pendiente de la curva cuando ésta pasa por el origen y se calcula de manera sencilla como:

$$\beta = \chi_M = \frac{E_{PI} + E_{AE}}{2} \quad \text{ec. 3.23}$$

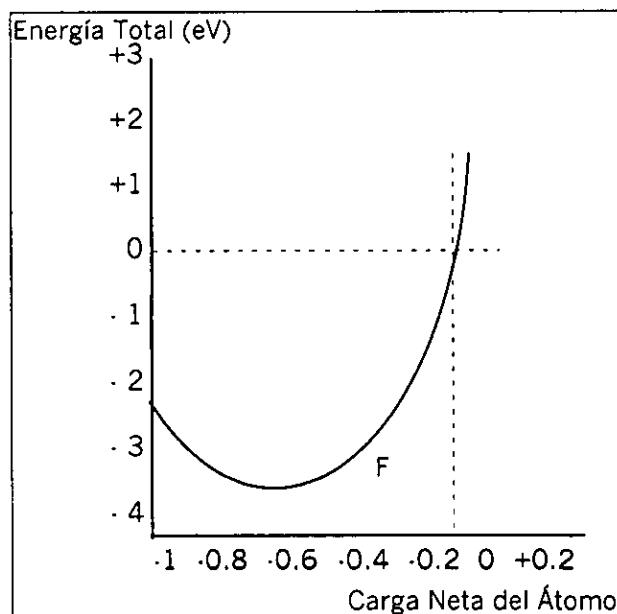


Fig. 3.3.- Curva de energía de ionización y afinidad electrónica para el Flúor

Allred y Rochow <sup>[96]</sup> definieron a la electronegatividad como la fuerza electrostática ejercida por el núcleo sobre los electrones de valencia, emplearon para su cálculo cargas nucleares efectivas a partir de la formula:

$$\chi_{AR} = \left( 0.359 \frac{Z^*}{r^2} \right) + 0.744, \quad \text{ec. 3.24}$$

donde  $r$  es el radio covalente (pm) y  $Z^*$  la carga efectiva.  $Z^*$  es la carga positiva neta que experimenta un electrón en un átomo y es igual al numero de electrones ( $Z$ ) menos el numero de electrones ( $S$ ) que hay entre el núcleo y el electrón en cuestión.

$$Z^* = Z - S \quad \text{ec. 3.25}$$

El avance más reciente en la teoría de la electronegatividad fue por Allen <sup>[97,98]</sup> que la definió en términos de la energía promedio de los electrones de la capa de valencia en los átomos libres en estado base, la cual se puede determinar por métodos espectroscópicos y recibe el nombre de “Energía de configuración”,

$$EC = \frac{m\varepsilon_p - n\varepsilon_s}{(m+n)} \quad \text{ec. 3.26}$$

en donde  $\varepsilon_p$  y  $\varepsilon_s$  son las energías y  $m$  y  $n$  el número de electrones en los orbitales  $s$  y  $p$  de la capa de valencia.

A continuación se presenta en la tabla 3.1 la electronegatividad de algunos elementos, presentando los valores de:

- <sup>a</sup> Electronegatividad de Pauling
- <sup>b</sup> Electronegatividad de Mulliken
- <sup>c</sup> Electronegatividad de Allred-Rochow
- <sup>d</sup> Electronegatividad de Allen

Elemento	Electronegatividad			
	$\chi_P^a$	$\chi_M^b$	$\chi_{AR}^c$	$\chi_A^d$
H	2.20	2.25	2.20	2.30
Li	0.98	0.97	0.97	0.91
Be	1.57	1.54	1.81	1.47
B	2.04	2.04	2.01	2.04
C	2.55	2.99	2.50	2.54
N	3.04	3.68	3.07	3.07
<b>O</b>	<b>3.44</b>	<b>3.94</b>	<b>3.50</b>	<b>3.61</b>
<b>F</b>	<b>3.98</b>	<b>4.30</b>	<b>4.10</b>	<b>4.19</b>
Na	0.93	0.91	1.01	0.87
Mg	1.31	1.37	1.23	1.229
<b>Si</b>	<b>1.90</b>	<b>2.28</b>	<b>1.74</b>	<b>1.92</b>
P	2.19	2.41	2.06	2.25
S	2.58	2.86	2.44	2.59
<b>Cl</b>	<b>3.16</b>	<b>3.10</b>	<b>2.83</b>	<b>2.87</b>

Tabla 3.1.- Valores de las electronegatividades de Pauling, de Mulliken, de Allred-Rochow y de Allen para algunos elementos

La electronegatividad nos sirve como un indicador de la afinidad electrónica de los diferentes átomos. Cuando se tiene un compuesto y se obtiene la diferencia de las electronegatividades de los diferentes átomos que lo conforman y se compara con la de otro compuesto, aquel que tenga la mayor diferencia entre sus electronegatividades es el que tiene a sus electrones más cercanos al átomo más electronegativo, por lo que la energía requerida para romper el enlace va a ser mayor. Un ejemplo de esto lo tenemos al comparar los compuestos  $\text{SiCl}_4$  con el  $\text{SiF}_4$ . De la tabla 3.1. se tiene que:

Electronegatividad promedio del Si = 1.9, del Cl = 3.0, del F = 4.1 por lo que:

$$\chi_{\text{Cl}} - \chi_{\text{Si}} = 1.1$$

$$\chi_{\text{F}} - \chi_{\text{Si}} = 2.2$$

Lo que nos indica que el  $\text{SiCl}_4$  es menos electronegativo que el  $\text{SiF}_4$ , por lo que si se considera una configuración estructural semejante para ambos compuestos, se tiene que es más difícil remover los átomos del  $\text{SiF}_4$ , indicando de una manera simple que es más fácil romper la molécula del  $\text{SiCl}_4$  que la del  $\text{SiF}_4$  para formar  $\text{SiO}_2$ , mezclados con  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  y He.

## Capítulo 4.-

### *Desarrollo Experimental*

Este capítulo se encuentra dividido en dos partes: en la primera se menciona el procedimiento llevado a cabo para fabricar las películas de SiO<sub>2</sub>, utilizando SiCl<sub>4</sub> y/o SiF<sub>4</sub> como fuentes de silicio, flúor y cloro respectivamente, dando detalles tanto del sistema empleado para depositar las películas como de la manera de preparar y limpiar los substratos y las condiciones de depósito; en la segunda parte se mencionan las técnicas empleadas en la caracterización de las películas obtenidas.

#### 4.1.- Preparación de las películas

Para depositar películas delgadas de SiO<sub>2</sub> con excelentes propiedades es necesario cuidar muchos detalles antes de iniciar los depósitos. Entre los puntos a considerar están:

- Elección y limpieza de los substratos
- Condiciones de depósito
- Gases empleados
- Qué técnicas de caracterización se deben emplear para poder usarlas como herramienta para mejorar la calidad de las películas al hacer nuevos depósitos.

Todas las películas obtenidas se depositaron utilizando la técnica de CVD asistido por plasma remoto inductivo, de acuerdo al siguiente desarrollo.

#### 4.1.1.- Substratos: elección y limpieza

Los substratos utilizados para realizar los depósitos para la caracterización estructural fueron trozos obtenidos de obleas de silicio monocristalino de 3" de diámetro cortados de manera que quedaran cuadros de aproximadamente 2.2cm x 2.2cm. Las obleas utilizadas son tipo "n" con una resistividad de 200  $\Omega$  cm pulidas a grado espejo por una cara con 300 milésimas de milímetro ( $3 \times 10^{-4}$ m) de espesor con una orientación (100).

Para la caracterización eléctrica se prepararon estructuras MOS sobre trozos de un cuarto de oblea de silicio cristalino de 3" de diámetro con una orientación (100) también pulidos a espejo por una cara. Las obleas utilizadas fueron tanto tipo "n" con una resistividad de 0.1  $\Omega$ ·cm como tipo "p" una resistividad de 2  $\Omega$ ·cm.

Los substratos empleados se deben manejar con mucho cuidado para evitar que se dañe la superficie pulida de los mismos. Las obleas se cortan utilizando un cortador con punta de diamante siguiendo los planos del silicio cristalino.

La limpieza de los substratos es una parte crítica para obtener películas con las características deseadas. Como se sabe, las impurezas son factores que alteran de manera muy importante las propiedades del SiO<sub>2</sub>, por lo que la superficie de los substratos antes de realizar el depósito debe estar completamente libre de polvo, grasa, contaminantes metálicos alcalinos como el sodio y otros metales.

De manera general, la limpieza de los substratos se realiza en dos pasos:

- 1.- Los substratos se sumergen durante un minuto en una solución de HF al 5%, para posteriormente enjuagarse con agua desionizada y secarse sopleteándolos con N<sub>2</sub> puro y seco. La función del HF es eliminar de la superficie del substrato la capa de óxido que se forma cuando éste está expuesto al aire, la cual crece con una velocidad aproximada de 1Å/s durante los primeros segundos, disminuyendo hasta que deja de crecer cuando tiene



un espesor aproximado de entre unos 50~100Å. Este óxido, llamado óxido nativo se debe eliminar ya que es de muy mala calidad y contiene muchas impurezas, lo cual deteriora las propiedades dieléctricas de la película de SiO<sub>2</sub> y de su interfaz con el silicio.

2.- Se introduce el sustrato a la cámara de depósito inmediatamente después de haberlo limpiado con HF y se realiza una limpieza *in-situ* mediante la exposición a un plasma de argón, el cual remueve las impurezas que pudieron caer sobre el sustrato antes de ser introducido a la cámara de depósito y que quedan físicamente adsorbidas en su superficie. El plasma se genera introduciendo al interior de la cámara argón manteniendo una presión de 50mTorr y aplicando una potencia de 200W de RF.

Por otro lado, existe una técnica de limpieza estandarizada conocida como limpieza RCA, creada por la compañía del mismo nombre, la cual se utiliza cuando se van a fabricar estructuras MOS, ya que es mucho más efectiva que la indicada anteriormente. Esta técnica no se utiliza de manera usual cuando va a depositarse SiO<sub>2</sub> sobre sustratos de 200 Ω·cm de resistividad, ya que estas películas no se usan para hacer estructuras MOS sino para el análisis mediante FTIR, y se ha encontrado que para estas mediciones, el proceso de limpieza no afecta a los resultados obtenidos mediante esta caracterización.

La técnica empleada para limpiar a los sustratos utilizados para la fabricación de las estructuras MOS fue basada en la técnica RCA estandarizada, <sup>[67,99]</sup> y consta de los siguientes pasos; <sup>[58]</sup>

- I. 10 minutos en baño ultrasónico en tricloroetano (ClCH:CCl<sub>2</sub>) al 100% (grado VLSI) para su desengrase.
- II. 5 minutos en baño ultrasónico en acetona ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) al 100% (grado VLSI).
- III. 5 minutos en baño ultrasónico en alcohol isopropílico (CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>3</sub>) al 99.9%.
- IV. Enjuague con agua desionizada circulante (18 MΩ·cm).
- V. 1 minuto en ácido fluorhídrico (HF) al 5%.
- VI. 10 minutos en baño ultrasónico en peróxido básico (1NH<sub>3</sub>:1H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:5H<sub>2</sub>O).
- VII. Enjuague con agua deionizada circulante (18 MΩ·cm).

- VIII. 20 segundos en ácido fluorhídrico (HF) al 5%.
- IX. 10 minutos en baño ultrasónico en peróxido ácido (1HCl:1H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:6H<sub>2</sub>O).
- X. Inmersión en HF al 50% durante 1 minuto.
- XI. Enjuague con agua deionizada circulante (10 MΩ-cm).
- XII. Secado de la oblea soplándola con N<sub>2</sub> (99.95%) seco a presión.

#### 4.1.2.- Sistema de depósito RPECVD

Las películas de SiOF se prepararon por la técnica de PECVD remoto usando diferentes mezclas de los gases SiF<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub> y SiCl<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y He.

El sistema empleado para depositar las películas delgadas de SiO<sub>2</sub> impurificadas con flúor y con flúor y cloro se encuentra instalado en el laboratorio de síntesis II del 2º piso del edificio "C" del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Dicho sistema consta, de manera general como se puede apreciar en la fig. 4.1, de las siguientes partes:

1. Cámara de depósito
2. Sistema de introducción de gases
3. Sistema de generación del plasma
4. Sistema de Bombeo

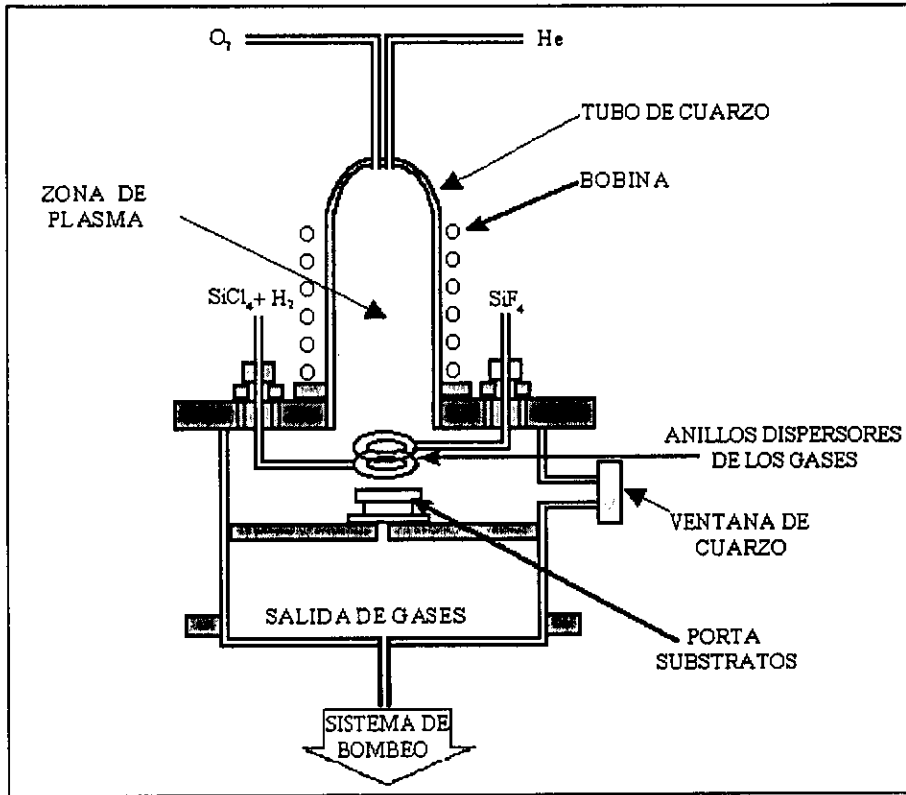


FIG. 4.1.- Esquema del reactor de depósito de vapores químicos asistido por plasma remoto inductivo.

1. La cámara de depósito utilizada es del tipo del sistema descrito en la sección 1.3.3 del capítulo 1. Dicho sistema fue construido en su totalidad en el Instituto de Investigaciones en Materiales, siendo el cuerpo principal un cilindro de acero inoxidable con dimensiones de 13.5 cm de diámetro por 8.5 cm de altura, el cual tiene colocado de manera vertical en su parte superior un tubo de cuarzo de 5 cm de diámetro por 19.5 cm de largo donde se produce la descarga. La bobina inductora del plasma se encuentra enrollada alrededor de la parte externa del tubo de cuarzo y está construida con un tubo de cobre de aproximadamente 5mm de diámetro. En la parte superior del tubo de cuarzo hay una brida de acero inoxidable con dos conductos metálicos a través de los cuales se suministran los gases He y O<sub>2</sub> para que lleguen directamente a la región del plasma y de hecho sean los responsables de la formación de éste. Sobre la tapa superior de la cámara, a los lados de dónde se monta el tubo de cuarzo existen otros dos conductos para introducir a la cámara los gases H<sub>2</sub> y SiF<sub>4</sub> y/o SiCl<sub>4</sub> fuera de la región

del plasma. Estos conductos están unidos cada uno a un anillo perforado por el que salen hacia el centro del anillo los gases, distribuyéndose de manera uniforme por debajo de la zona del plasma, justo por encima del calefactor de substratos, aproximadamente a 1.5 cm encima del substrato. En el interior de la cámara se encuentra el calefactor sobre el cual se colocan los substratos. Dicho calefactor tiene en su interior una resistencia que se encarga de calentar la superficie del mismo que cumple también la función de porta substratos y contiene también en su interior la punta de un termopar conectado al controlador de temperatura que se encarga de mandar la corriente necesaria que requiere el calefactor para mantener constante la temperatura deseada.

2. Los gases utilizados para realizar los depósitos se encuentran contenidos en tanques o cilindros especiales presurizados a alta presión suministrados por la compañía Praxair. Todos los gases empleados son de ultra alta pureza. Los gases son guiados al interior del sistema mediante un sistema de tubería de acero inoxidable de aproximadamente 5mm de diámetro. Entre la salida de los reguladores de los tanques de los gases y el interior del sistema se encuentra una serie de válvulas de paso y de válvulas aguja para controlar los flujos. En las líneas del  $H_2$ , del  $SiF_4$  y del  $O_2$ , se cuenta con válvulas electrónicas para controlar automáticamente estos flujos, estando la última limitada para suministrar un flujo máximo de 100 sccm, por lo que la tubería del  $O_2$  también cuenta con una válvula de aguja. Para regular el flujo del  $SiCl_4$  y el He se cuenta únicamente con válvulas de aguja milimétricas.
3. El sistema de generación del plasma consta de un generador de RF de 13.56 MHz marca Comdel modelo CPS-800 conectado con un acoplador de impedancias y un medidor de la potencia tanto transmitida como la reflejada, la cual debe ser siempre menor de 5W. El generador de RF tiene una capacidad de potencia de 1000W. El generador de RF se encuentra conectado a la bobina que está enrollada alrededor del tubo de cuarzo. Para evitar sobrecalentamiento de la bobina, por el interior de ésta se hace circular un flujo constante de agua fría.
4. Para evacuar los gases de la cámara de depósito se utilizan dos sistemas de bombeo independientes, ambos conectados a la cámara mediante sus respectivas tuberías y válvulas, ya que no pueden ser accionados de manera simultánea. El primero consta de

una bomba Roots marca Alcatel 150 B con una rapidez de bombeo de 67.5 litros por segundo auxiliada por una bomba mecánica marca Leybold. El segundo sistema consta de una bomba turbomolecular marca Alcatel CFV 100 con una rapidez de bombeo de 100 litros por segundo auxiliada por una bomba mecánica marca Alcatel. Para la evacuación inicial siempre se realiza utilizando la bomba mecánica Leybold, para posteriormente realizar el bombeo con la bomba Roots. El sistema de bombeo con la bomba turbomolecular se usa para llevar a la cámara a una presión más baja para poder limpiar al sistema y a los substratos mediante la aplicación del plasma de argón y para detectar si presenta alguna fuga, para lo cual es necesario haber realizado un bombeo previo con el otro sistema. Los depósitos se realizan utilizando el sistema comprendido por la bomba Roots. La presión del sistema es monitoreada mediante un medidor de presión Baratron y puede ser regulada mediante una válvula de garganta acoplada a un controlador de presión.

#### 4.1.3.- Condiciones de depósito

Las condiciones de depósito son de suma importancia para poder obtener las películas con las propiedades deseadas. Los parámetros que influyen sobre las propiedades de las películas delgadas de  $\text{SiO}_2$  son:

- Temperatura del Substrato
- Flujo del  $\text{H}_2$
- Flujo de  $\text{O}_2$
- Flujo de He
- Flujo de  $\text{SiCl}_4$  y/o  $\text{SiF}_4$
- Presión total del sistema
- Potencia del plasma
- Tiempo de depósito

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA.

Debido al hecho de que son muchos los parámetros que se pueden variar, el obtener películas con las propiedades deseadas no es sencillo. Para facilitar el trabajo, se partió de los resultados obtenidos en trabajos previos realizados en el mismo equipo.<sup>[49]</sup>

#### 4.1.4.- Películas depositadas utilizando solamente SiF<sub>4</sub>

Para los depósitos realizados en este trabajo utilizando únicamente SiF<sub>4</sub> como fuente de silicio las películas se depositaron sobre sustratos de silicio a una temperatura de 175°C.

Las condiciones empleadas para realizar los depósitos, además de la temperatura antes mencionada, son:

- Flujo SiF<sub>4</sub> = 20sccm
- Flujo H<sub>2</sub> = 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.33, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 y 10.0 sccm
- Flujo O<sub>2</sub> = 40 sccm
- Flujo He = 280 sccm
- Potencia del plasma = 200 W con una frecuencia de 13.56 MHz.
- Presión total de depósito ≈ 500 mTorr

Los flujos de los gases He, SiF<sub>4</sub> (cuando se empleó) y el oxígeno (para flujos menores de 100 sccm) se controlaron mediante el uso de controladores electromagnéticos marca MKS; para los demás gases (incluido el oxígeno para flujos mayores de 100 sccm), se recurrió al empleo de las válvulas de aguja para controlar la cantidad de gas suministrada al sistema. Para determinar el flujo utilizando esas válvulas, fue necesario medirlo mediante el siguiente procedimiento: Se midió el tiempo  $\Delta t$  en el cual la presión en la cámara de vacío se incrementa por  $\Delta p$  cuando algún gas era introducido a ésta estando cerradas las válvulas que conectan el sistema de bombeo a la cámara. Para conocer el flujo, es necesario conocer el volumen de la cámara, el cual previamente fue determinado y es constante, siendo aproximadamente de 1.64 litros. El flujo fue determinado mediante la ec. 4.1.

$$F(\text{sccm}) = 79.05V_c \frac{\Delta p(\text{Torr})}{\Delta t(\text{seg})} \quad \text{ec. 4.1}$$

dónde  $V_c$  es el volumen del sistema y 79.05 una constante de conversión.

Para determinar los flujos correctos se realizaron diversas mediciones para cada uno de los gases empleados, encontrándose las siguientes relaciones entre las tasas de flujo y la presión en la cámara:

Para  $O_2$  :

$$40 \text{ sccm} = 150 \text{ mTorr}$$

$$130 \text{ sccm} = 295 \text{ mTorr}$$

$$200 \text{ sccm} = 380 \text{ mTorr}$$

Para He :

$$100 \text{ sccm} = 225 \text{ mTorr}$$

El flujo de  $SiF_4$  se determinó directamente del controlador de flujo, ya que para este gas si se cuenta con uno adecuado.

Con estas relaciones, para poder ajustar el flujo de gas deseado, sólo es necesario abrir la válvula de aguja del gas en interés y ajustar la presión hasta alcanzar el valor marcado en la tabla estando el sistema de bombeo de la bomba Roots conectado al sistema y verificando que únicamente está entrando al sistema el gas del que estamos ajustando su flujo.

Durante el depósito de las películas de  $SiOF$ , las tasas de flujo de  $SiF_4$ ,  $O_2$  y He se mantuvieron constantes a 20, 40 y 280 sccm mientras que el flujo de hidrógeno se varió de 0 a 10 sccm para estudiar el efecto del hidrógeno sobre el depósito conforme se variaba su flujo. En algunos casos especiales, se llegó a aplicar un flujo de  $SiF_4$  de 5 sccm. La presión total se mantuvo en 500 mTorr usando la válvula de garganta en todos los ciclos de depósito.

Bajo estas condiciones se realizaron varios depósitos para cada flujo de  $H_2$ . Se trató de ajustar el tiempo de depósito en función de las tasas de depósito encontradas para cada condición para poder obtener películas con espesores de  $1000\text{\AA}$ .

Todos los depósitos se realizaron sobre dos substratos idénticos, para poder hacer las pruebas de caracterización, ya que uno de ellos siempre fue sometido a una prueba destructiva al someterlo a la solución "P" para determinar su tasa de ataque químico.

#### 4.1.5.- Estructuras MOS

Para poder realizar una caracterización eléctrica detallada de las películas de  $SiO_2:F$  fue necesario depositar estas películas sobre substratos de silicio de baja resistividad tanto tipo "p" como tipo "n" para construir estructuras "MOS" y hacer mediciones eléctricas de  $I$  vs  $V$  y  $C$  vs  $V$  para determinar propiedades como el voltaje y campo eléctrico de ruptura de las películas.

Los substratos empleados se limpiaron siguiendo el método "RCA" modificado descrito en la sección 4.1.1. Los depósitos se realizaron utilizando las mejores condiciones de depósito encontradas de las películas depositadas sobre los substratos de silicio de alta resistividad, procurando obtener películas de  $1000\text{\AA}$  de espesor.

Inmediatamente después de sacar las películas del sistema de depósito se introdujeron a un sistema de evaporación térmica al vacío. La finalidad de esto fue depositar contactos metálicos sobre la película para obtener la estructura Metal-Óxido-Semiconductor. Los contactos se fabricaron al evaporar sobre las películas discos de aluminio de alta pureza libre de sodio de aproximadamente 1mm de diámetro, obtenidos al colocar a la película sobre una mascarilla o rejilla que sirvió como pantalla para la evaporación. Para evitar contaminación, la cámara de evaporación fue limpiada de manera exhaustiva y el crisol



utilizado para calentar el aluminio dentro de la cámara por efecto Joule fue de Tungsteno de alta pureza y libre de sodio.

#### 4.1.6.-Películas depositadas utilizando mezclas de SiF<sub>4</sub> y SiCl<sub>4</sub>

Basándose en los resultados obtenidos previamente utilizando SiCl<sub>4</sub> <sup>[49]</sup> como fuente de silicio y en los resultados obtenidos de los depósitos realizados utilizando únicamente como gas fuente de silicio al SiF<sub>4</sub> se determinaron las mejores condiciones para obtener películas con buenas propiedades utilizando una mezcla de estos dos gases.

Las condiciones empleadas para realizar dichos depósitos fueron:

- Temperatura del substrato = 200°C
- Potencia de descarga del plasma: 200 W
- Presión total del sistema = 430 mTorr
- Flujo de H<sub>2</sub> = 20 sccm
- Flujo de O<sub>2</sub> = 130 sccm
- Flujo de He = 100 sccm
- Flujo de SiCl<sub>4</sub> + SiF<sub>4</sub> = 20 sccm

Para determinar el flujo de SiCl<sub>4</sub> se utilizó el procedimiento descrito en la sección 4.1.4. encontrándose la siguiente relación:

Para SiCl<sub>4</sub> :

1 sccm = 10 mTorr

2 sccm = 19 mTorr

3 sccm = 28 mTorr

5 sccm = 40 mTorr

10 sccm = 58 mTorr

15 sccm = 72 mTorr

20 sccm = 85 mTorr

Como se puede observar, el flujo de hidrógeno se mantuvo constante en 20 sccm, esto fue con la finalidad de tener una mínima incorporación de cloro, basándose en el trabajo previo.<sup>[49]</sup>

Los flujos de  $\text{SiCl}_4$  y  $\text{SiF}_4$  se variaron manteniendo el flujo total en 20 sccm, siendo estos flujos los mostrados en la tabla 4.1:

Flujo $\text{SiCl}_4$ (sccm)	Flujo $\text{SiF}_4$ (sccm)
0	20
1	19
2	18
3	17
5	15
10	10
15	5
20	0

Tabla 4.1.- Razones de flujo de  $\text{SiCl}_4$  y  $\text{SiF}_4$

#### 4.2.- Caracterización de las películas

Las películas delgadas de  $\text{SiO}_2$  pueden ser caracterizadas mediante diversas técnicas. Existen equipos para medir el espesor de las películas, otros que son útiles para determinar la estructura de las mismas, para determinar propiedades superficiales, propiedades eléctricas, etc.

Las técnicas empleadas para caracterizar las películas obtenidas de SiO<sub>2</sub> impurificado con flúor fueron las siguientes: Elipsometría; Espectroscopía de Infrarrojo; Determinación de la porosidad mediante la medición de la tasa de ataque químico; determinación de la composición y cuantificación del contenido de flúor mediante la técnica de reacciones nucleares resonantes <sup>100</sup> y mediciones I-V y C-V para determinar las propiedades eléctricas de las estructuras MOS.

#### 4.2.1.- Medición de espesores e índice de refracción: 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 sufre un haz elípticamente polarizado al reflejarse sobre la superficie transparente ó semitransparente de una película depositada sobre un sustrato opaco y reflejante. Como se vio en el capítulo anterior, el índice de refracción además de ser una propiedad óptica intrínseca de cada material proporciona información sobre la composición y densidad de las películas. <sup>[49]</sup>

El espesor de las películas y el índice de refracción fueron medidos usando un elipsómetro láser Gaertner L117. El espesor de las películas medidas fue de alrededor de 1000 Å.

Las mediciones se realizan al colocar el sustrato con la película sobre la plataforma del elipsómetro. La manera de realizar las mediciones consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática polarizada proveniente de un láser de Helio-Neón sobre la superficie de la película. El haz incide a un ángulo de 70° con la normal al sustrato y la luz reflejada especularmente por la superficie de la película es detectada por un sensor óptico colocado a 70° en la línea del haz reflejado. Se ajustan los polarizadores colocados tanto en el emisor como en el receptor de luz de manera que la intensidad de la luz que llega al detector sea mínima, se toman los valores de los ángulos y se vuelve a hacer la medición buscando otros

dos ángulos para los cuales sea mínima la señal que llega al detector. Estos datos se introducen a un programa de cómputo llamado “Autost” el cual está diseñado para calcular el índice de refracción de la película así como su espesor, ya que previamente se define el tipo de substrato utilizado y sus constantes ópticas.

#### 4.2.2.- Espectroscopía de Infrarrojo

Como se mencionó en el capítulo 3, la técnica más conveniente y directa para determinar la composición y estructura de las películas depositadas por diversas técnicas, es la técnica de espectroscopia de transmisión de infrarrojo. Esta técnica nos permite obtener la composición y concentración relativa de cada componente individual de una muestra, a partir de espectros de absorción, transmisión ó reflexión, los cuales están relacionados entre sí. <sup>[49]</sup>

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  $\alpha$  del material y el espesor que presenta la muestra al paso de la radiación. <sup>[49]</sup>

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. <sup>[49]</sup>

Los espectros de transmisión de IR de las muestras, se obtuvieron con un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) NICOLET 210, operando en el intervalo de 400 - 4600  $\text{cm}^{-1}$  usando una resolución nominal de 4  $\text{cm}^{-1}$  y 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. <sup>[49]</sup>

La composición y estructura de las películas se estudió a partir de los espectros de absorción de infrarrojo. La razón del área del pico comprendido alrededor de 900-1000 $\text{cm}^{-1}$  de la banda de absorción del enlace Si-F<sub>x</sub> respecto al área del pico del modo de estiramiento del enlace Si-O (razón Si-F/Si-O) fue usada, previa una corrección de la línea base, para obtener una estimación del contenido de flúor en las películas de SiOF. El proceso desarrollado por Han y Aydil, <sup>[38]</sup> el cual está basado en el modelo de fuerza central de Sen y Thorpe, <sup>[78]</sup> fue aplicado para estudiar la microestructura de las películas depositadas como función del contenido de flúor. Este procedimiento consiste en usar la relación entre la posición del pico y el cambio en el ancho del pico a la mitad de la altura máxima (FWHM) de la banda principal fonónica de los enlaces Si-O-Si de la red del SiOF y el ancho de la distribución angular del enlace Si-O-Si (ángulo de desviación del Si-O-Si) el cual es un indicador directo de la microestructura de la película. Con base en algunos artículos relacionados al tema, <sup>[78,79,101]</sup> la razón entre la intensidad de la absorción de infrarrojo del hombro correspondiente al número de onda mayor y el pico principal del modo de estiramiento del enlace Si-O-Si del SiO<sub>2</sub> fue usado para evaluar la porosidad y las propiedades estructurales de nuestras películas de SiOF.

#### 4.2.3.- Ataque químico: Porosidad

El ataque químico es un proceso mediante el cual se determina la tasa de ataque de una película depositada sobre un sustrato, al ser esta 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 tasa 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 ataca. En el caso de películas de  $\text{SiO}_2$  se utiliza como solución de ataque una solución llamada "P", la cual está compuesta por: 15 partes de HF (al 50 %), 10 partes de  $\text{HNO}_3$  (al 70 %), y 300 partes de  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada.<sup>[102]</sup> La tasa de ataque químico nos da información sobre la densidad y/o porosidad de las películas,<sup>[49]</sup> ya que una película muy porosa va a presentar una tasa de ataque mucho mayor que la que presenta una película poco porosa debido a que los poros aumentan el área que va a estar expuesta a la mencionada solución.

La espectroscopía de infrarrojo también fue empleada para evaluar la porosidad de las películas sobre la base de trabajos recientes<sup>[26,38,57,68,74-80]</sup> que relacionan la porosidad de las películas de dióxido de silicio con la forma y características de la banda de absorción asociada con el modo de vibración de estiramiento de los enlaces Si-O-Si en las películas de  $\text{SiO}_2$ . Como se puede ver en la fig. 5.5 esta banda está usualmente compuesta de un pico principal localizado alrededor de  $1075 \text{ cm}^{-1}$  y un hombro localizado a un número de onda más grande, alrededor de  $1200 \text{ cm}^{-1}$ . El hombro de esta banda es atribuido al movimiento fuera de fase de la vibración óptica transversal asimétrica de estiramiento ( $\text{AS}_2\text{TO}$ ) de los átomos de oxígeno adyacentes, mientras que la banda de absorción principal alrededor de  $1090 \text{ cm}^{-1}$  está asignada al movimiento en fase de los oxígenos adyacentes ( $\text{AS}_1\text{TO}$ ).<sup>[79,103]</sup> Almeida ha demostrado en un estudio cuantitativo que el modo  $\text{AS}_2\text{TO}$  contribuye principalmente al hombro de alta frecuencia debido a un acoplamiento mecánico entre los modos  $\text{AS}_1$  y  $\text{AS}_2$  inducido por el desorden.<sup>[82]</sup> Por lo tanto, cualquier factor que cause una no-uniformidad estructural en las unidades vibracionales del entorno (incluyendo la desviación de la estequiometría, la presencia de átomos de oxígeno no puenteados, impurezas, porosidad, etc.) puede causar perturbaciones y modificaciones resultantes en el

modo AS<sub>2</sub>TO. <sup>[66,103-106]</sup> Algunos estudios sistemáticos que relacionan la altura del hombro con la composición de la película, han encontrado que las modificaciones en la estequiometría de las películas de SiO<sub>2</sub> hacia la composición rica en silicio aumenta la altura de este hombro con respecto a la altura del pico principal. <sup>[32,103]</sup> Por otro lado, varios trabajos recientes han sugerido que el hombro de la vibración de estiramiento Si-O-Si está relacionado con la porosidad del material, de tal manera que el cociente de la intensidad de este hombro con la del pico principal aumenta cuando la porosidad de la película aumenta. <sup>[66,104-106]</sup> Se debe mencionar que estos estudios se llevaron a cabo en películas de SiO<sub>2</sub> propensas a ser porosas, ya que la mayoría de ellas se depositaron a temperaturas muy bajas por técnicas tales como recubrimiento por giro (spin coating) con un sol gel de sílice (a temperatura ambiente), <sup>[104]</sup> foto CVD (80°C), <sup>[66]</sup> PECVD (30°C), <sup>[105]</sup> depósito en fase líquida (50°C), <sup>[106]</sup> evaporación con un haz de electrones (20°C). <sup>[31]</sup> De hecho la densidad de algunas de estas películas es del orden de 1.49 g/cm<sup>3</sup> y el índice de refracción tan bajo como 1.1. Basándonos en ese trabajo se evaluó la porosidad de las películas de SiOF depositadas.

#### 4.2.4.- Microscopía electrónica: Microestructura

La microestructura de las películas fue posteriormente examinada por microscopía electrónica tanto de difracción de electrones de campo brillante, como de campo oscuro y de área selecta usando un microscopio electrónico JEOL-1200EX, con apoyo del Dr. Vladimir Pankov.

#### 4.2.5.- Reacciones Nucleares: Contenido de Flúor

Se empleo la técnica de reacciones nucleares resonantes para determinar de manera cuantitativa la cantidad de flúor contenido en las películas. Dichas mediciones fueron realizadas en equipo con el Instituto de Física de la UNAM mediante el apoyo del Dr. Juan Carlos Cheang y del Dr. Luis Rodríguez. Las películas fabricadas para dichas mediciones se depositaron sobre substratos de silicio de alta resistividad pero con espesores mayores de 5000Å.

#### 4.2.6.- Caracterización eléctrica: Mediciones I vs V y C vs V

Las mediciones eléctricas fueron realizadas usando estructuras MOS fabricadas sobre obleas de silicio cristalino tipo n de 0.1-1  $\Omega$ -cm. Los contactos metálicos fueron puntos de aluminio de 1.4 mm de diámetro evaporados térmicamente a través de una mascarilla metálica. Las características corriente-voltaje fueron medidas con un picoamperímetro logarítmico y un generador de voltaje de rampa.

El estudio de las propiedades eléctricas del SiO<sub>2</sub> generalmente se ha hecho cuando se encuentra presente dentro de una estructura MOS. La razón de esto se debe a las ventajas que presenta, ya que prácticamente todas las medidas de interés de las propiedades eléctricas, del volumen del SiO<sub>2</sub>, de la interfaz Si-SiO<sub>2</sub> y del silicio mismo pueden ser medidas de forma sencilla y rápida utilizando una estructura MOS. Se han desarrollado técnicas muy sensibles basadas en medidas de capacitancia - voltaje (C-V) y de corriente - voltaje (I-V) con estructuras MOS que permiten detectar pequeñas densidades de carga presentes en el óxido y/o en la interfaz Si-SiO<sub>2</sub>. Por otro lado, las estructuras MOS, como ya se mencionó, son la base de muchos de los dispositivos semiconductores modernos.



Las propiedades eléctricas del volumen del SiO<sub>2</sub> así como la calidad de la interfaz Si-SiO<sub>2</sub> se determinan mediante medidas sobre estructuras MOS de corriente vs. voltaje en combinación con medidas de capacitancia vs. voltaje. En el caso de las medidas C-V la calidad del óxido y de la interfaz en cuestión se determina comparando las curvas C-V experimentales con la curva esperada en el caso ideal, la cual previamente debe ser conocida. <sup>[53]</sup>

## *Capítulo 5.-*

### *Resultados experimentales y discusión*

Este capítulo se encuentra dividido en dos partes de acuerdo a los tipos de depósito que se realizaron y a los estudios efectuados en cada uno de éstos. Primero se depositaron películas de  $\text{SiO}_2$  impurificadas con flúor manteniendo fijos los parámetros del depósito a excepción del flujo de hidrógeno para determinar el efecto de la dilución de hidrógeno sobre la estructura de las películas. Como segundo punto se depositaron películas de  $\text{SiO}_2$  pero además de impurificarlas con flúor se impurificaron con cloro ya que se ha encontrado que las tasas de depósito obtenidas al usar como gas fuente para la obtención de películas de  $\text{SiO}_2$  al  $\text{SiCl}_4$  es mucho mayor que la obtenida cuando se utiliza  $\text{SiF}_4$  únicamente.

#### 5.1.- Películas delgadas de $\text{SiO}_2\text{:F}$

Como se mencionó, conforme las dimensiones de los dispositivos semiconductores se reducen hasta tamaños menores de  $0.5\mu\text{m}$ , la capacitancia parásita en los dieléctricos intermetálicos se vuelve importante en términos del tiempo de respuesta del circuito RC en la conmutación de los dispositivos (conexión-interrupción). Para aumentar la velocidad de respuesta disminuyendo la capacitancia del circuito entre las líneas de conexión, es necesario modificar las propiedades del material dieléctrico empleado. Para tener la capacitancia más baja posible entre las líneas metálicas, el vacío es el mejor medio natural. Sin embargo, el vacío no puede proveer de protección mecánica y soportar las líneas metálicas de interconexión dentro del dispositivo, además de que es imposible mantener la integridad del vacío especialmente con respecto a la absorción de humedad durante los pasos de fabricación del dispositivo. El dióxido de silicio es el principal material usado como aislante dentro de estos dispositivos, pero cuando las dimensiones son del tamaño

mencionado, el valor de su constante dieléctrica favorece el obtener capacitancias parásitas no deseables. <sup>[31]</sup> Como ya se sabe, si se incorpora flúor al SiO<sub>2</sub> el valor de la constante dieléctrica de éste disminuye, con una correspondiente disminución de la capacitancia parásita al ser empleado como aislante en los circuitos de dimensiones muy reducidas. En este apartado se hace una descripción sobre los resultados obtenidos del estudio realizado en la obtención de películas de dióxido de silicio impurificado con flúor.

### 5.1.1.- Proceso de depósito

La figura 5.1 muestra la tasa de depósito de las películas como función de la tasa de flujo de H<sub>2</sub> para tasas de flujo de SiF<sub>4</sub> de 5 y 20 sccm. En esta figura se observa que cuando se usa una mezcla de gases SiF<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-He sin hidrógeno no se obtiene ningún depósito de película. El crecimiento de la película de SiOF sólo ocurre cuando se agrega a la mezcla de gases un flujo de hidrógeno con una tasa mayor que 0.6 sccm. Para ambas tasas de flujo de SiF<sub>4</sub>, primero se observa un incremento en la tasa de depósito conforme el flujo de H<sub>2</sub> aumenta, después, ésta alcanza un valor máximo, el cual depende del flujo del SiF<sub>4</sub>, y posteriormente la tasa de depósito decrece como función del flujo de hidrógeno.

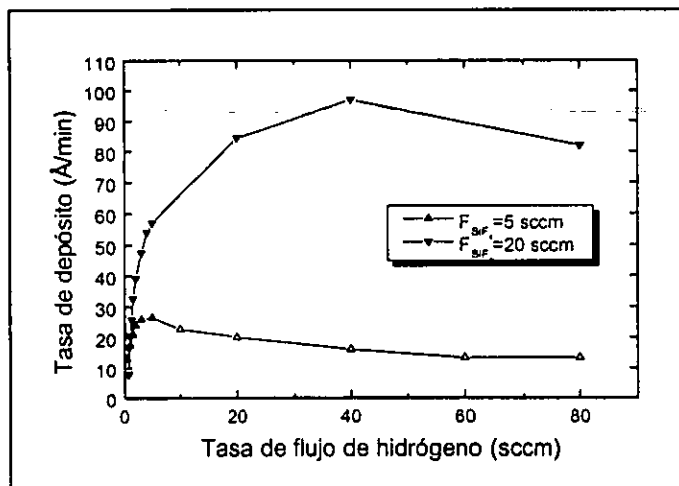


Fig. 5.1. Tasa de depósito de SiOF como función del flujo de H<sub>2</sub>.

El efecto de la razón de las tasas de flujo  $\text{SiF}_4/\text{O}_2$  sobre la tasa de depósito de óxidos depositados a bajas tasas de hidrógeno (0.6 sccm) se muestra en la figura 5.2. Se observa que bajo estas condiciones la tasa de depósito aumenta conforme la razón  $\text{SiF}_4/\text{O}_2$  se incrementa.

El comportamiento de la tasa de depósito en función del flujo de  $\text{H}_2$  y de  $\text{SiF}_4$  mostrado en las figuras 5.1 y 5.2 respectivamente se puede explicar considerando que el proceso de depósito de las películas de SiOF es en realidad una competencia continua entre los siguientes procesos;

- a) crecimiento de la película por disociación de  $\text{SiF}_4$  seguida por la oxidación y reducción de fragmentos  $\text{SiF}_x$  donde  $x=1,2,3$
- b) ataque por especies altamente reactivas de flúor e hidrógeno. [32,103,107]

Con base en esto, es claro que la tasa de depósito de las películas de SiOF debe ser muy sensible a la selección de las condiciones de operación. En consistencia con esto, Han y Aydil han reportado que cuando se deposita SiOF mediante RPECVD-inductivo usando solamente la mezcla de gases  $\text{SiF}_4\text{-O}_2$  [38] no se obtiene ningún depósito de película cuando la razón de flujo de  $\text{SiF}_4/\text{O}_2$  es mayor que 1. En el trabajo de Kim *et al.* [108] se reporta que tampoco se obtiene crecimiento de película cuando la potencia de la radio frecuencia es menor que 1000 W. Nuestros resultados evidentemente muestran que la cantidad de hidrógeno que diluye a la mezcla de gases introducidos es capaz de controlar efectivamente el equilibrio de crecimiento-ataque, y que de hecho, la adición de pequeñas cantidades de hidrógeno provoca que el proceso de ataque se reduzca con lo cual domina el proceso de crecimiento de la película para un amplio intervalo de razones de flujo  $\text{SiF}_4/\text{O}_2$  (de 0.5 a 10), como se ve en la Fig. 5.2. La habilidad del hidrógeno para controlar la transición ataque-depósito ha sido también observada en los sistemas  $\text{SiF}_4\text{-H}_2$  para crecer películas de silicio amorfo [66] y puede ser atribuido tanto a la habilidad del hidrógeno para disociar moléculas de  $\text{SiF}_4$  creando especies de silicio con enlaces libres ( $-\text{SiF}_x$ ), como a la eliminación efectiva de radicales libres de Flúor, [35,108,109] produciendo HF como producto de esta reacción, que por su volatilidad es fácilmente removido de la cámara de reacción por el sistema de bombeo.

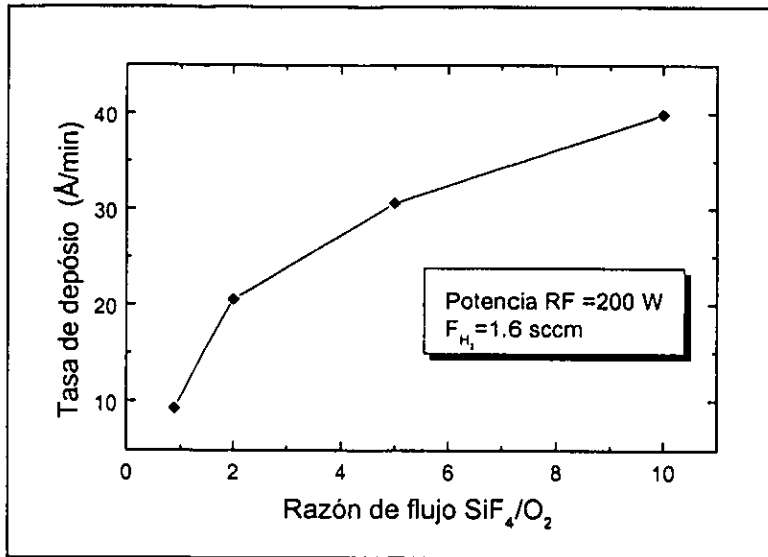


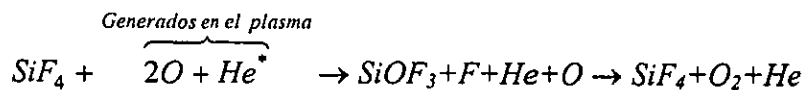
Fig. 5.2. Tasa de depósito en función de la razón de flujo SiF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>

Aunque las reacciones en el proceso RPECVD-inductivo son sumamente complicadas, bajo las consideraciones anteriormente expuestas, el comportamiento de la tasa de depósito se puede explicar de manera sobresimplificada tomando en cuenta las energías de enlace de las distintas combinaciones de los átomos presentes en la reacción (tabla 5.1) <sup>[110]</sup> y algunos ejemplos de reacciones.

Enlace	O-Si-O	Si-F	H-F	H-H	Si-O	Si-H	Si-Si	O-F	F-F	O-O
Energía (Kjoules/mol)	736	582	566	436	368	323	226	190	158	146

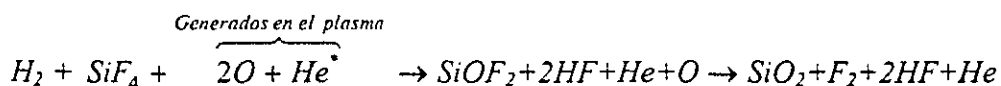
Tabla 5.1.- Energía de enlace entre los átomos que intervienen en los procesos de depósito del SiO<sub>2</sub>

En ausencia de hidrógeno se puede tener:



es decir, en el primer paso se generan precursores para el depósito del SiO<sub>2</sub>, sin embargo, dada la reactividad y la valencia del flúor y que la energía del enlace Si-F es mayor que la del enlace Si-O (ver tabla 5.1), se favorece la recombinación del flúor con el radical SiF<sub>3</sub> para formar nuevamente SiF<sub>4</sub> como se muestra en el último paso. Este proceso se puede considerar como un proceso de ataque o de inhibición del depósito.

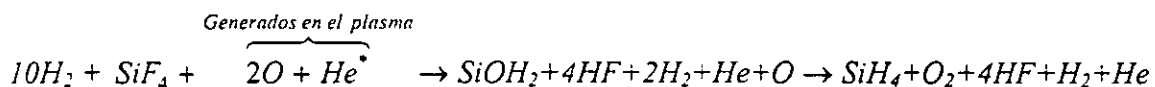
Cuando se introduce H<sub>2</sub> se puede tener:



Es decir, se generan primero los precursores para la formación del SiO<sub>2</sub>, al mismo tiempo que el flúor se recombina con el hidrógeno para formar HF. La captura del flúor por medio del hidrógeno hace posible que los precursores como el SiOF<sub>2</sub> se oxiden de manera completa y libere F<sub>2</sub> para finalmente formar SiO<sub>2</sub>.

Bajo este análisis, el máximo en la tasa de depósito y la tendencia a la saturación observados en la Fig. 5.1 corresponde a la completa eliminación de especies de F por el hidrógeno. Esta visualización es también consistente con el hecho de que la tasa de depósito de las películas se satura a mayores tasas de flujo de H<sub>2</sub> al incrementar el flujo de SiF<sub>4</sub>. En realidad, a mayor flujo de SiF<sub>4</sub>, se produce una mayor concentración de especies reactivas SiF<sub>x</sub>, por lo que se requiere una mayor dilución de hidrógeno para completar el proceso de eliminación del flúor.

Cuando se introduce hidrógeno en exceso se puede tener:



es decir, los precursores generados favorecen la formación de moléculas de SiH<sub>4</sub> debido a la gran cantidad de hidrógeno incorporado a la reacción. Este proceso también se considera como un proceso de ataque que ocurre en paralelo con el depósito de SiO<sub>2</sub>.

### 5.1.2.- Incorporación de flúor

La incorporación de flúor en las películas de SiOF depositadas se estudió mediante espectroscopía de infrarrojo. Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos de los depósitos realizados sobre los sustratos de silicio de alta resistividad, ya que estos tienen una buena transmisión en el infrarrojo por lo que no interfieren en los espectros. Los espectros típicos de FTIR de nuestras películas presentan tres bandas de absorción localizadas alrededor de 1090, 800 y 450  $\text{cm}^{-1}$  (ver Fig. 5.3), que como se vio en el capítulo 2 se asocian a los modos de estiramiento, doblamiento y balanceo (stretching, bending y rocking en inglés) de los enlaces Si-O-Si, respectivamente. También se observa claramente una banda de absorción en el intervalo de 900-1000  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a los modos de vibración de los enlaces Si-F<sub>x</sub>. La razón del área de esta banda con el área de la banda de estiramiento de los enlaces Si-O (razón Si-F/Si-O) se usó en nuestros estudios para hacer una estimación relativa del contenido de flúor en las películas.

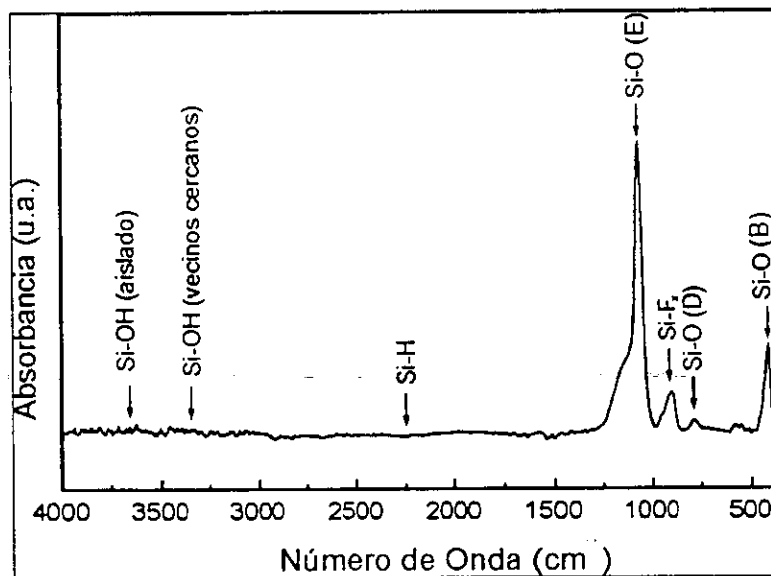


Fig. 5.3. Espectro típico de las películas de SiOF preparadas con un flujo de  $\text{H}_2$  de 1.5 sccm. Los modos de estiramiento, doblamiento y balanceo están marcados como (E), (D) y (B) respectivamente.

La figura 5.4 muestra que la relación entre el contenido de F y el flujo del H<sub>2</sub> no es una exponencial negativa (línea punteada), como se esperaba con base en la extrapolación de resultados de estudios previos llevados a cabo en el mismo sistema de depósito.<sup>[49]</sup> Por el

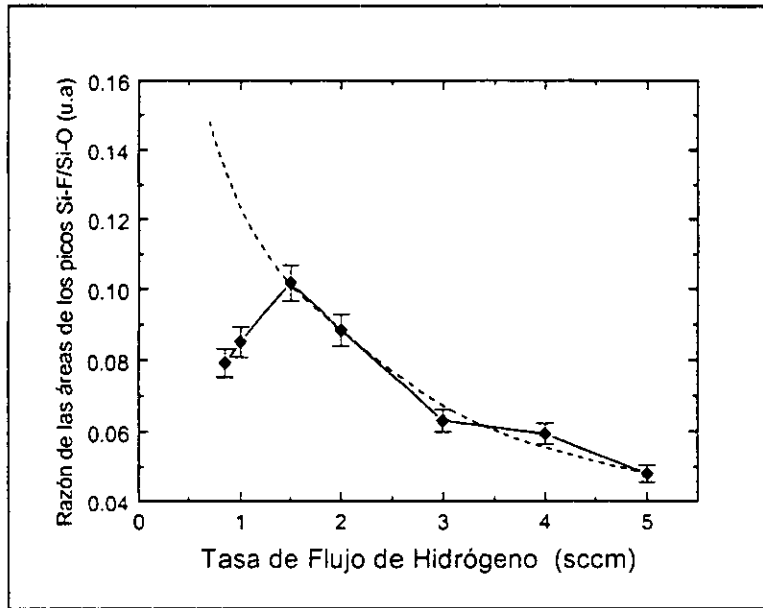


Fig. 5.4. Razón de áreas de los picos SiF/SiO como función del flujo de hidrógeno

contrario, se observa un incremento en el contenido de flúor cuando se aumenta el flujo del H<sub>2</sub> en el intervalo de 0.6-1.5 sccm. La reducción exponencial en la concentración de flúor sólo se observa para flujos de H<sub>2</sub> mayores que 1.5 sccm. Diversos factores pueden contribuir al comportamiento observado. Como se mencionó previamente, la adición de hidrógeno causa cambios considerables en la química del plasma debido a la habilidad de los radicales H para sustraer átomos de flúor de las especies SiF<sub>x</sub>.<sup>[31,105,106,111,112,113]</sup> Dada esta habilidad a bajos flujos de hidrógeno un incremento en esta tasa de flujo puede modificar al plasma de manera tal que se produzcan y se incorporen más especies SiF<sub>x</sub> en la película. La interacción del H<sub>2</sub> con electrones provenientes de la región del plasma puede causar cambios en la distribución de la función de la energía electrónica similares a aquellos observados en los plasmas de SiH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>,<sup>[114,115]</sup> lo cual también puede cambiar la química del plasma. También es posible que el contenido de F en las películas depositadas preparadas con un flujo de H<sub>2</sub> por debajo de 1.5 sccm siga de manera primaria el comportamiento exponencial, pero que debido a la desorción intensa de F durante el



periodo posterior al depósito, este comportamiento cambie considerablemente. Sin embargo estas preguntas están fuera de la materia del presente trabajo y requiere de estudios adicionales. Los picos de absorción de enlaces Si-H y Si-OH estuvieron ausentes en los espectros de FTIR de las películas depositadas de SiOF en el intervalo completo de los flujos de H<sub>2</sub>.<sup>[104]</sup> Esto indica que, a pesar de que el H<sub>2</sub> interactúa con la mezcla de SiF<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>, la formación de enlaces Si-H y Si-OH durante el crecimiento de la película es energéticamente menos favorable que la formación de enlaces Si-F, probablemente debido a la energía relativamente alta de aquellos (ver tabla 5.1). Por otro lado, se sabe que el hidrógeno atómico es muy efectivo para liberar hidrógenos débilmente enlazados con silicio. Por ejemplo, Shimizu en su estudio observó que a pesar de introducir una cantidad grande de hidrógeno durante el depósito por plasma de películas de Si a partir de SiF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, la concentración de hidrógeno de la película se redujo monótonamente por debajo de 1-2 % atómico.<sup>[108]</sup>

### 5.1.3.- Efecto de la dilución de hidrógeno en la estructura de las películas de SiOF

Los cambios estructurales de las películas de SiOF en función del flujo de hidrógeno se evaluaron mediante espectroscopía IR. En la fig. 5.5 se muestra la banda de absorción de IR asociada con el modo vibracional de estiramiento del enlace Si-O de las películas de SiOF depositadas a diferentes flujos de hidrógeno. Como se puede apreciar en esta figura, el ancho medio (FWHM) de la banda de este modo de vibración de estiramiento sufre cambios significativos en función del flujo de H<sub>2</sub>. De estos cambios se calcularon los valores de la desviación del ángulo del enlace Si-O-Si en la red del SiOF empleando la ecuación 2.5 que como se vio en el capítulo 2 fue desarrollada en base al modelo de fuerza central de Sen y Thorpe<sup>[78]</sup> y ha sido utilizada para estudiar la estructura de películas de

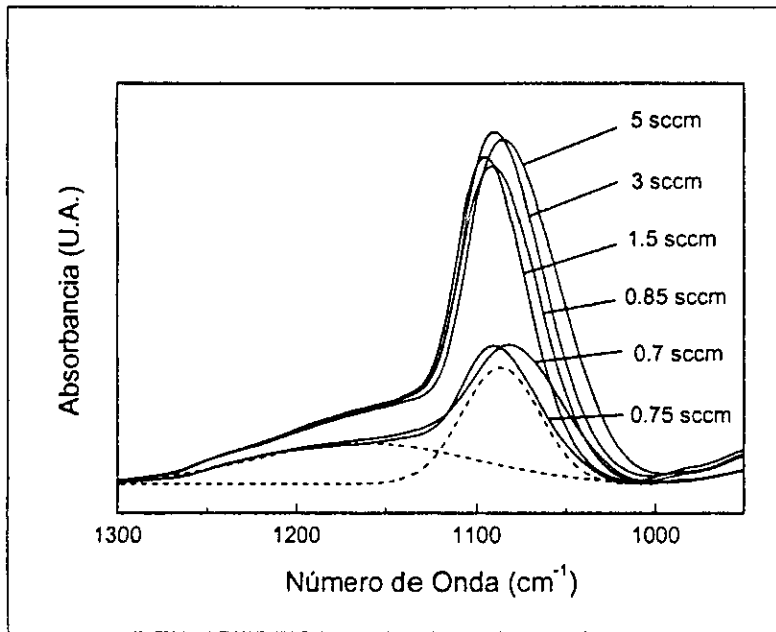


Fig. 5.5.- Espectro de infrarrojo en la región de 950 a 1300 cm<sup>-1</sup> de las películas de SiO<sub>2</sub> obtenidas con diferentes flujos de hidrógeno

SiO<sub>2</sub> y de SiOF. <sup>[39]</sup> Los valores obtenidos para cada flujo de hidrógeno se muestran en la Fig. 5.6 y demuestran que las películas de SiOF depositadas con flujos de hidrógeno menores que 0.8 sccm tienen una mayor desviación del ángulo a medida que disminuye el

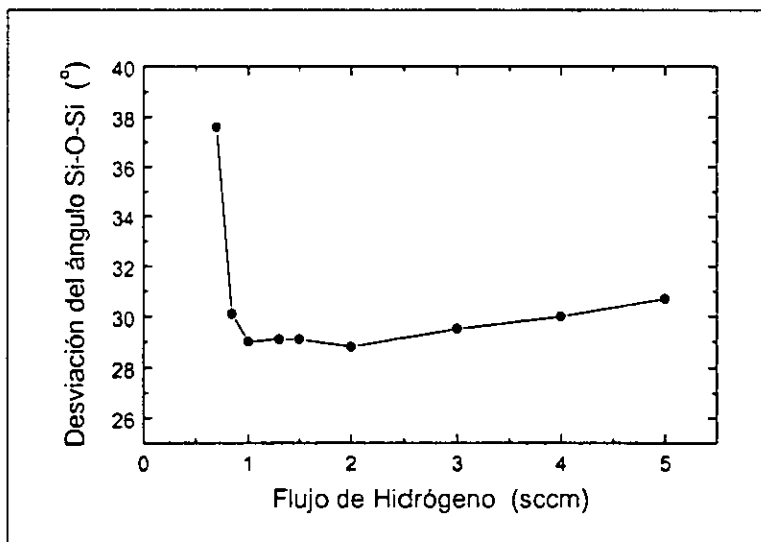


Fig. 5.6.- Variación del ángulo del enlace Si-O-Si en función del flujo de hidrógeno empleado

flujo de hidrógeno, lo cual es indicativo de una reducción en la homogeneidad estructural. Para flujos de  $H_2$  mayores que 1 sccm la desviación en el ángulo Si-O-Si es menor y aumenta ligeramente conforme aumenta el flujo de hidrógeno.

En la fig. 5.5, se muestra también que para nuestras películas depositadas la intensidad relativa del hombro característico de la banda completa de los modos de estiramiento con respecto al pico principal presenta fuertes cambios como función del flujo de  $H_2$ . Para estimar la intensidad relativa (hombro/pico principal) se deconvolucionó la banda completa en el intervalo de 1000 y 1300  $cm^{-1}$  en dos curvas Gaussianas. Como puede observarse claramente de la fig. 5.5, la intensidad relativa de la curva Gaussiana de mayor número de onda (correspondiente al hombro) tiende a aproximarse a la intensidad de la curva Gaussiana de menor número de onda (correspondiente al pico principal) para flujos de hidrógeno pequeños. El comportamiento del cociente de la intensidad de la curva Gaussiana correspondiente al hombro entre la intensidad de la Gaussiana correspondiente al pico principal, en función del flujo de hidrógeno se muestra en la figura 5.7. La intensidad relativa del hombro con respecto a la intensidad del pico principal aumenta drásticamente cuando se reduce el flujo de  $H_2$  por debajo de 0.8 sccm. Tomando en cuenta lo encontrado por Chou y Lee <sup>[92]</sup> se puede suponer que películas de SiOF preparadas con un flujo de  $H_2$  por debajo de 0.8 sccm están caracterizadas por una alta porosidad. Esto causa un incremento drástico en la intensidad relativa del hombro de número de onda grande, como se ve en la Fig. 5.7. y la considerable reducción en el índice de refracción de estas películas observada en la Fig. 5.8.

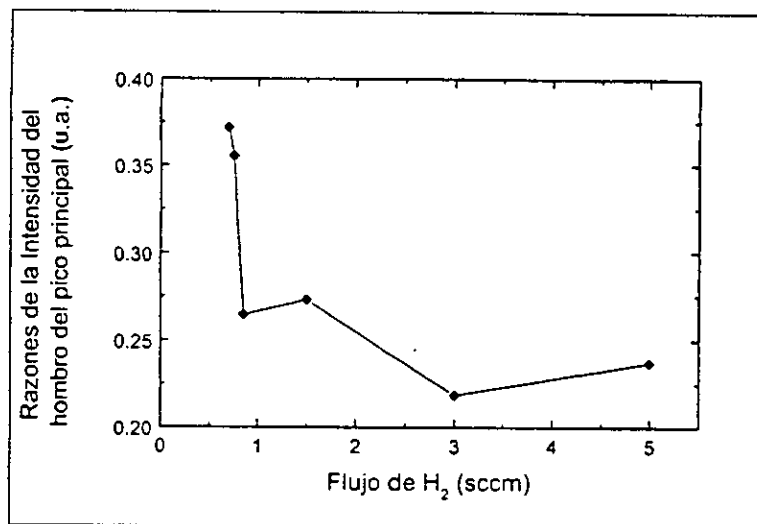


Fig. 5.7.- Intensidad del pico principal de infrarrojo de las películas de SiO<sub>2</sub> obtenidas con diferentes flujos de hidrógeno

#### 5.1.4.- Índice de refracción de las películas

La figura 5.8. muestra el índice de refracción de películas de SiOF como función del flujo de H<sub>2</sub> en la que se ve que el índice de refracción de las películas preparadas con tasas de flujo entre 0.8-5 sccm está en el intervalo de 1.398-1.417, pero cae abruptamente hasta el valor de 1.2 cuando el flujo de hidrógeno es reducido por debajo de 0.8 sccm. El índice de refracción de las películas de SiOF es afectado por su estequiometría, su polarizabilidad electrónica, su densidad, su porosidad y sus esfuerzos. Mediciones de espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS) mostraron <sup>[100]</sup> que todas las muestras fueron estequiométricas (Si:O=1:2). Debido a esto, otros factores tales como el contenido de flúor y la microestructura parecen ser los responsables de la disminución en el valor del índice de refracción. Se puede hacer una estimación de la contribución de cada uno de estos factores en la disminución del índice de refracción de las películas de SiOF obtenidas, analizando de manera conjunta los resultados mostrados en las figuras 5.4. a 5.8. y otros estudios relacionados.

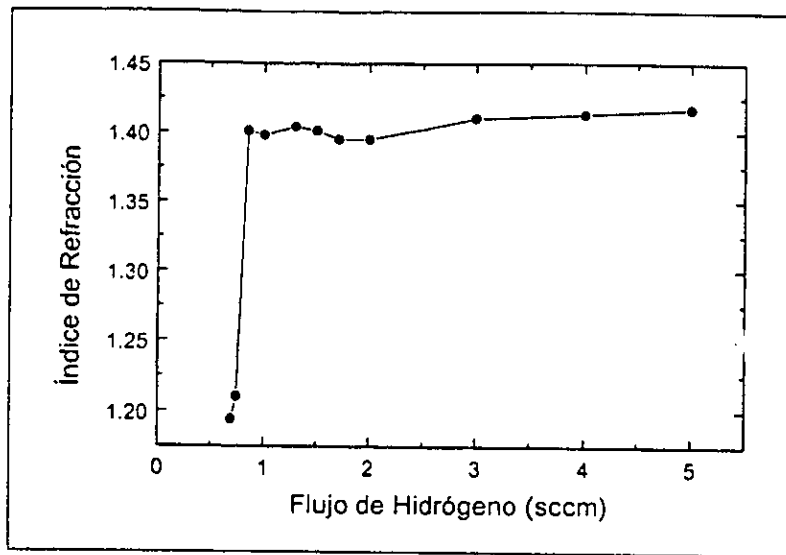


Fig. 5.8.- Índice de refracción como función del flujo de hidrógeno

### 5.1.5.- Contribuciones a la reducción del índice de refracción

En esta sección se mencionan por separado los diferentes mecanismos que contribuyen a la reducción del índice de refracción.

#### 5.1.5.1.- Polarizabilidad electrónica

La reducción en la polarizabilidad electrónica de las películas debida al incremento en la cantidad de átomos de flúor incorporados dentro de la cadena de SiOF contribuye a disminuir el índice de refracción. <sup>[49]</sup>

En resumen, las películas obtenidas de SiOF preparadas con un flujo de H<sub>2</sub> por debajo de 0.8 sccm, que están caracterizadas por un índice de refracción extremadamente pequeño de 1.2 (Fig. 5.8), contienen una cantidad moderada de flúor como se ve en la Fig. 5.4. Por el contrario, películas de SiOF depositadas a altos flujos de H<sub>2</sub> (ej. alrededor de 1.5 sccm) tienen un alto contenido de flúor, sin embargo están caracterizadas por un índice de refracción que excede el valor de 1.4. Es digno de notarse que los valores reportados del índice de refracción para las películas de SiOF altamente fluoradas están típicamente en el intervalo de 1.38-1.43, aún cuando la concentración de flúor en las películas es tan grande como 15 en %.<sup>[30,33,118,119]</sup> Esto lleva a excluir a la polarizabilidad electrónica como el factor principal que contribuye a los valores bajos del índice de refracción observado en las películas depositadas en el intervalo de flujo de H<sub>2</sub> de 0.6-1 sccm. Esto también sugiere que otros factores son los responsables de los cambios observados en el índice de refracción, como pueden ser una disminución en la densidad de la película y la presencia de esfuerzos intrínsecos.

#### 5.1.5.2.- Contribución de la densidad de la película

Es bien conocido que el índice de refracción de las películas de SiO<sub>2</sub> es afectado por su densidad. Varios mecanismos pueden contribuir a la reducción de la densidad de las películas de SiOF. Una de ellas es la presencia de huecos en la forma de poros aislados o interconectados. Otra forma es la formación de una red muy abierta de SiOF construida por unidades de anillos de orden grande de unidades Si-O-Si.<sup>[81]</sup> El espacio interno de dichos anillos puede ser considerado como nanohuecos o nanoporos individuales. Como se mostró en estudios previos<sup>[27,98]</sup> el orden promedio de las unidades de anillo de la red de SiOF pueden incrementarse con el contenido de flúor resultando en una disminución promedio de la densidad de la película de SiOF. Como se mencionó anteriormente, las figuras 5.4 y 5.8 demuestran que las películas de SiOF con un índice de refracción de 1.2 tienen una cantidad moderada de flúor y consecuentemente deben contener un número pequeño de

nanohuecos mientras que aquellas caracterizadas por un índice de refracción alrededor de 1.4 contienen mas flúor y consecuentemente más nanohuecos. Esto sugiere que el bajo índice de refracción de las películas de SiOF depositadas en el intervalo de flujo de H<sub>2</sub> de 0.6 a 1 sccm no es debido a la continua reducción en la densidad de las películas producida por la presencia de nanohuecos, sino más bien se debe a porosidad a nivel macroscópico en la película.

### 5.1.6.- Porosidad de la película

La fig. 5.7. muestra que la razón de la razón de la intensidad del hombro al pico principal de la banda de estiramiento de los enlaces O-Si-O aumenta drásticamente cuando el flujo de H<sub>2</sub> disminuye por debajo de 1.0 sccm, lo cual es indicativo de una alta porosidad es estas películas.

La expresión de Bruggeman dada por la ec. 3.17 permite estimar la fracción de porosidad utilizando los valores del índice de refracción de la fig. 5.8, ya que  $\epsilon = n^2$ .

De la expresión de Bruggeman se tiene que:

$$0 = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon}{\epsilon_a + 2\epsilon} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon_b - 2\epsilon}$$

de manera que si se considera como medio *a*, al SiO<sub>2</sub>, con  $\epsilon_a = (1.46)^2 = 2.13$ , que contiene poros (medio *b*) llenos de aire con  $\epsilon_b = (1.00)^2 = 1.00$ , entonces si  $f_a = 0.45$  y  $f_b = 0.55$  se obtiene un valor para la constante dieléctrica del medio compartido:  $\epsilon=1.438$  que corresponde a un valor mínimo del índice de refracción de las películas depositadas  $n=1.2$ .

Cabe aclarar que se está partiendo de un material *a* con un índice de 1.46 que es el que corresponde al SiO<sub>2</sub> puro, siendo que estrictamente hablando, debería de usarse un valor que correspondiera con el del SiO<sub>2</sub>:F, pero como es muy difícil determinar este valor por depender de manera directa de la cantidad de flúor, por simplicidad se utilizó el del 1.46.

### 5.1.7.- Esfuerzos en la película

Los esfuerzos mecánicos en las películas de  $\text{SiO}_2$  pueden afectar el desempeño de los dispositivos y, dependen fuertemente de los detalles de la preparación de las películas. Se ha encontrado también que la incorporación de impurezas y la humedad ambiental después del depósito, influyen sobre los valores de los esfuerzos. Los esfuerzos mecánicos al igual que las propiedades eléctricas y ópticas de las películas están dominados por la estructura y composición química de las películas, que dependen también de los parámetros de depósito.

Los esfuerzos mecánicos de películas delgadas estequiométricas de  $\alpha\text{-SiO}_2$  dependen fuertemente tanto de la tasa de depósito como de la temperatura de depósito. Los esfuerzos para las películas depositadas con temperaturas de depósito ( $T_d$ ) mayores o iguales a  $300^\circ\text{C}$ , está dominado por el esfuerzo intrínseco dado que es más sensible a cambiar conforme cambia la tasa de depósito que por la  $T_d$ . Por el otro lado, para  $T_d < 300^\circ\text{C}$ , se cree que el esfuerzo que depende fuertemente de  $T_d$  se produce por la diferencia en la expansión térmica del substrato y la película.

La contribución de los esfuerzos intrínsecos no es clara al presente, sin embargo probablemente puede ser despreciado ya que una determinada estructura, del óxido, distorsionada por esfuerzos exhibe normalmente cambios más significativos en los picos de infrarrojo. Por ejemplo, ha sido reportado que una película de óxido bajo esfuerzo presenta un rearrreglo estructural para liberar el esfuerzo y puede presentar una banda de fuerte absorción entre  $1150$  y  $1250\text{ cm}^{-1}$  y la desaparición virtual del pico en  $1080\text{ cm}^{-1}$ . [111] Como se ve en la Fig. 5.5, el modo de vibración de estiramiento de los enlaces Si-O-Si en las películas obtenidas no muestra ninguno de los cambios en el intervalo completo de los flujos de  $\text{H}_2$ .



### 5.1.8- Naturaleza y origen de la porosidad de las películas: TEM

Se realizaron estudios de microscopía electrónica de transmisión que permitieron investigar la naturaleza de la porosidad de las películas de SiOF. Estudios de difracción de electrones de área selecta muestran que las muestras preparadas con flujos de H<sub>2</sub> entre 0.6 y 10 sccm tienen patrones de difracción (Fig. 5.9, a y b), los cuales consisten de un halo central y anillos difusos indicando que la estructura de la película es amorfa. Esto es consistente con el concepto común de que la estructura de las películas de SiO<sub>2</sub> es una red continua de tetraedros de SiO<sub>4</sub> unidos entre sí por oxígenos de enlace. Estudios de microscopía electrónica de transmisión de campo oscuro (TEM) tampoco muestran la presencia de una fase cristalina en las muestras preparadas en todo el intervalo de flujos de H<sub>2</sub>. Sin embargo, estudios de microscopía electrónica de transmisión de campo brillante han revelado que la estructura de las muestras preparadas con flujos de H<sub>2</sub> menores a 0.8 sccm difiere significativamente de la de las películas preparadas a flujos mayores de hidrógeno. Como se ve en la Fig. 5.9a, las películas de SiOF preparadas con un flujo de hidrógeno que excedía 0.8 sccm están caracterizadas por una estructura uniforme homogénea típica de las películas amorfas. Al contrario, las películas de SiOF preparadas con el flujo de H<sub>2</sub> menor a 0.8 sccm tienen una estructura que puede ser clasificada como bifásica como se observa en la Fig. 5.9. La microestructura de esas películas consisten de una matriz amorfa pero con una incorporación de partículas individuales de forma irregular y tamaños de entre 5 a 30 nm. Como se mencionó, los espectros de FTIR de las películas de SiOF muestran cambios significativos en el ancho medio (FWHM) del pico del modo de vibración de estiramiento como función del flujo de H<sub>2</sub> (Fig. 5.5). Como se vio en la sección 5.1.3, de estos cambios, los valores del ángulo de los enlaces Si-O-Si en la red del SiOF fueron calculados empleando el procedimiento desarrollado por Han y Aydil.<sup>[38]</sup> Estos valores fueron mostrados en la Fig. 5.6 y demuestran que las películas de SiOF con estructura bifásica (Flujo de H<sub>2</sub> menor a 0.8 sccm) están caracterizadas por un ángulo de desviación incrementado, el cual es indicativo de la reducción en la homogeneidad estructural (Ver Fig. 5.9). Ya que ni la microscopía electrónica de transmisión (TEM) de campo oscuro, ni

la difracción de electrones de área selecta revelan ninguna presencia de una fase policristalina, se puede suponer que esas partículas tienen también una estructura amorfa.

La explicación más probable para la formación de la microestructura bifásica en las películas depositadas con flujos de hidrógeno muy bajos es la presencia de una fase gaseosa de oxidación de fragmentos de  $\text{SiF}_x$  (con  $x = 1, 2, 3$ ) en las regiones del plasma y fuera del plasma seguida de su incorporación en la película amorfa de SiOF creciente. Debido a que la imagen de estas partículas en la micrografía es más luminosa que la de la matriz (Ver Fig. 5.9 a) lleva a suponer que la densidad de esas partículas es menor que la de la red de SiOF que la rodea. Como consecuencia, las películas con una estructura bifásica deben tener una densidad reducida. Dado que la orientación del flujo de gases entrantes en el sistema de CVD asistido por plasma remoto (RPECVD) está bien definida, la presencia de formas irregulares de las partículas ajenas sobre la superficie de la película, puede actuar como mascarilla local produciendo el efecto de ensombrecimiento. La movilidad superficial de los precursores en el RPECVD de baja temperatura no es suficiente para proveer un crecimiento conformado del recubrimiento. En estas condiciones, es muy probable que se presente la formación de huecos muy cercanos entre sí en el área de la sombra, los que pueden contribuir adicionalmente a la reducción en la densidad de las películas de SiOF.

Cuando el flujo de  $\text{H}_2$  excede 0.8 sccm las partículas no son observadas en la película (Fig. 5.9 b). Esto lleva a asumir que la presencia de hidrógeno en la cámara de reacción a cierta concentración es capaz de suprimir efectivamente la oxidación en fase gaseosa de las especies de  $\text{SiF}_x$  impidiendo así la incorporación de partículas dentro de la red amorfa de SiOF creciente. El mecanismo de acción del hidrógeno no es claro aún, sin embargo se sabe que para plasmas de  $\text{SiF}_4\text{-H}_2$  una interacción de fragmentos de  $\text{SiF}_x$  ( $x = 1, 2$  o  $3$ ) con hidrógeno atómico en fase gaseosa puede llevar a la producción de varias especies neutrales e ionizadas de  $\text{SiF}_n\text{H}_m$  ( $m, n = 1, 2$  o  $3, n + m < 3$ ).<sup>[27,28,88]</sup> Se ha encontrado que los enlaces de Si-F formados en las películas  $\alpha\text{-Si:H(F)}$  preparadas por descarga incandescente de  $\text{SiF}_4\text{-H}_2$  son fácilmente cambiados a enlaces Si-O-Si como resultado de la hidrólisis del enlace Si-F cuando las películas son expuestas al aire.<sup>[88]</sup> Entonces, en presencia de radicales de

oxígeno, hidrógeno y de flúor en plasmas de  $\text{SiF}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{-He}$  deberá existir una continua competencia para la pasivación de enlaces sueltos de las especies  $\text{SiF}_x$  por O, H o F. Es claro que la probabilidad de que se acaben los enlaces sueltos de Si con el hidrógeno se incrementa con el flujo del  $\text{H}_2$ . Aunque no es claro si las especies  $\text{SiF}_n\text{H}_m$  ó  $\text{SiO}_x\text{F}_n\text{H}_m$  son los productos resultantes de los procesos anteriores. Sin embargo, el haber encontrado que no hay incorporación de partículas cuando el flujo de  $\text{H}_2$  excede el valor de 0.8 sccm lleva a suponer que la presencia de radicales H en la cámara de reacción efectivamente suprime la oxidación en fase gaseosa de los precursores  $\text{SiF}_x$  favoreciendo a su vez la formación de películas de SiOF amorfas homogéneas y de alta densidad.

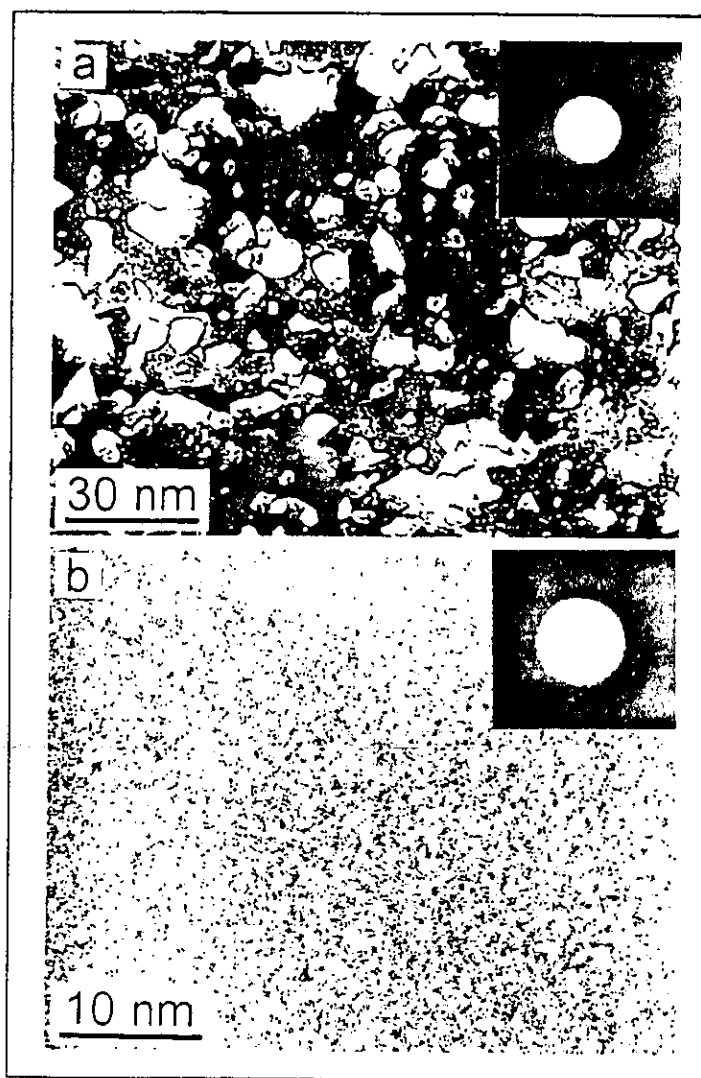


Fig. 5.9 a y b.- Imágenes de microscopía electrónica de las películas de SiOF depositadas con flujos de  $\text{H}_2$  de 0.6 y 10 sccm

### 5.1.9.- Propiedades eléctricas

La correlación entre los cambios estructurales observados en las películas de SiOF como función del flujo de  $H_2$  y las propiedades eléctricas de estas películas fue analizada por mediciones I-V. La Fig. 5.10 muestra las características corriente voltaje de películas de  $SiO_2:F$  preparadas a diferentes flujos de  $H_2$ . Es claro que la corriente de fuga de las películas de SiOF se incrementa conforme el flujo de  $H_2$  decrece. La Fig. 5.11 muestra el valor del campo eléctrico de rompimiento de las muestras como función del flujo de  $H_2$ . Como se ve en la figura, las películas de SiOF preparadas con un flujo de  $H_2$  mayor de 1 sccm son estables en campos eléctricos de alrededor de 7 MV/cm. Sin embargo la estabilidad eléctrica de las películas cae abruptamente cuando el flujo de  $H_2$  es menor a 1 sccm. Esto lleva a concluir que la degradación estructural en las películas de SiOF debida a una oxidación en fase gaseosa de las especies  $SiF_x$  empieza cuando el flujo de  $H_2$  es menor a 1 sccm y causa un deterioro total de las propiedades eléctricas de las películas de SiOF.

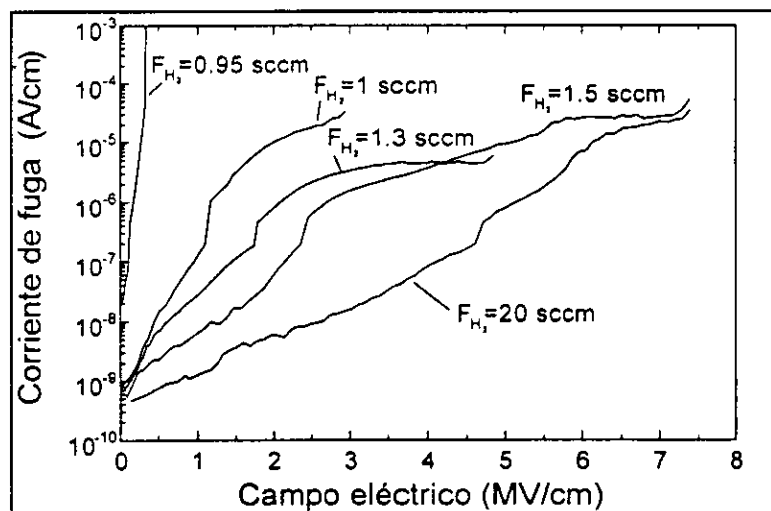


Fig. 5.10.- Variación de la corriente de ruptura en función del campo eléctrico aplicado

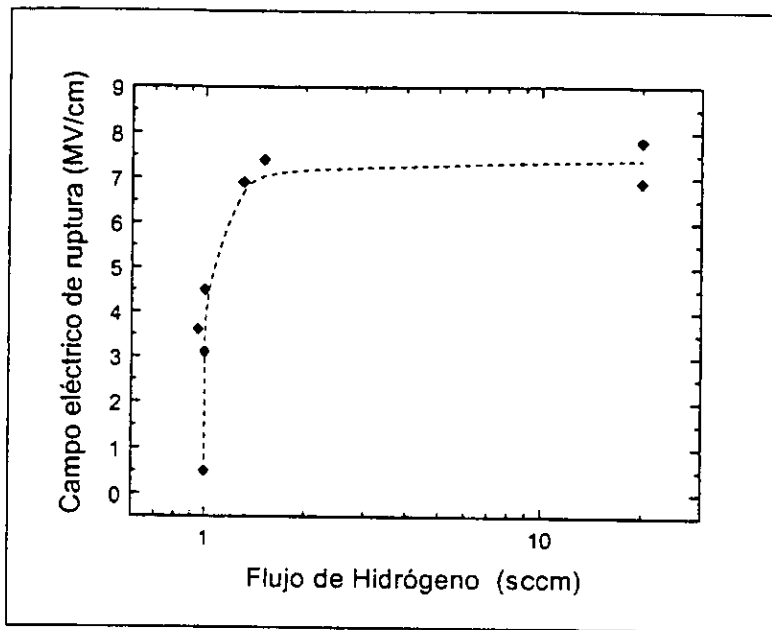


Fig. 5.11.- Valor del campo eléctrico de ruptura del dieléctrico en función del flujo de hidrógeno

## 5.2.- Películas delgadas de $\text{SiO}_2\text{:F:Cl}$

La preparación de películas delgadas de  $\text{SiO}_2$  mediante técnicas CVD asistidas por plasma a bajas temperaturas utilizando gases que contienen halógenos, ha resultado muy exitosa para la aplicación de estas películas en la industria microelectrónica de escala ultra grande (ULSI). Como ya se mencionó, la adición de átomos de cloro sirve para remover impurezas iónicas y mejorar las propiedades de los óxidos de compuerta y de las interfaces óxido-silicio usados en los transistores de efecto campo tipo MOS (MOSFETs).<sup>[116,117]</sup> Debido a esto, algunos gases que contienen cloro, como el  $\text{SiCl}_4$ , han sido empleados en los procesos CVD asistidos por plasma y por plasma remoto para mejorar las características de los óxidos de silicio. Por otro lado, la incorporación de flúor en el dióxido de silicio es una manera directa y efectiva de reducir la constante dieléctrica de los óxidos usados como aislante intermetálico que ayuda a incrementar la velocidad de los dispositivos. Esto ha sido demostrado en todos los trabajos realizados utilizando técnicas CVD asistidas por plasma

utilizando diferentes mezclas de gases que contienen silicio, oxígeno, flúor y cloro, como fue mencionado previamente en la introducción de este trabajo. En algunos trabajos se ha mencionado que la calidad y estabilidad de las películas de SiO<sub>2</sub> fluorado usando como fuentes de flúor a gases como C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> o CF<sub>4</sub> es generalmente inferior a la de aquellos óxidos depositados usando SiF<sub>4</sub>. [36,37,120] La razón que se ha argumentado para esto es que el depósito por plasma utilizando SiF<sub>4</sub> favorece la formación de óxidos más estables debido a que muchas unidades Si-F permanecen intactas durante todo el proceso de depósito y se enlazan directamente en la red del material como enlaces nativos. Por otro lado, la incorporación de flúor utilizando C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> o CF<sub>4</sub> es menos directa y efectiva debido a que en este caso el gas que contiene al flúor debe primero disociarse para generar radicales F, para que con esas nuevas especies F puedan formarse los enlaces Si-F. Para que estos enlaces con flúor puedan incorporarse a la red tienen que competir con los enlaces nativos Si-H y Si-OH generados por los precursores del silicio (SiH<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> o TEOS). Como resultado de esta competencia se tienen óxidos depositados menos estables debido a que, además de contener grupos Si-H o Si-OH, contienen especies tales como F<sub>2</sub>, F y enlaces débiles Si-F que son químicamente inestables y/o son blancos fáciles de ser atacados por agua. [40,53,58,93] Todos estos factores limitan la constante dieléctrica mínima que pueden llegar a obtener las películas de SiO<sub>2</sub> fluoradas y/o hacer que sean inapropiadas para aplicarse en el proceso de integración de circuitos. A pesar de que el uso de SiF<sub>4</sub> como único gas fuente de Si y de F para el depósito de películas de SiO<sub>2</sub> tiene todas las ventajas mencionadas anteriormente, presenta algunos inconvenientes; entre ellos, se tiene que los óxidos preparados usando sólo SiF<sub>4</sub> crecen con tasas de depósito sumamente bajas y existe muy poca flexibilidad para controlar el contenido de flúor sin afectar la razón silicio/oxígeno (estequiometría) de la película. Este problema puede ser controlado al adicionar hidrógeno, lo cual provee de una mayor flexibilidad para controlar el contenido de flúor en las películas depositadas, pero esto no aumenta la tasa de depósito que continúa siendo baja. La tasa de depósito de este tipo de películas de SiO:F puede ser incrementada utilizando alta potencia (>1 kWatt) en los procesos ECR y el CVD asistido por plasma de resonador helicoidal, pero estas variantes hacen menos flexibles los procesos de plasma para controlar el contenido de flúor, la estequiometría y las propiedades de la película. Otro proceso empleado para incrementar la tasa de depósito es la utilización de SiF<sub>4</sub> combinado con otros gases que contienen silicio

tales como  $\text{SiH}_4$  y TEOS. Sin embargo en estos casos, con excepción de cuando se utilizan flujos muy altos de  $\text{SiF}_4$ , las películas contienen hidrógeno enlazado con el silicio formando Si-H o Si-OH, lo que se debe a que la reactividad del  $\text{SiF}_4$  es menor que la del  $\text{SiH}_4$  o del TEOS. Basándose en estos resultados y en trabajos previos <sup>[49,121]</sup> en dónde se muestra que la utilización de gases fuente de silicio que contengan flúor ó cloro es muy efectiva para lograr películas de dióxido de silicio impurificado con flúor con muy buenas propiedades eléctricas y buenas tasas de depósito, se ideó utilizar una mezcla de gases que contuvieran flúor y cloro, tales como  $\text{SiF}_4$  y  $\text{SiCl}_4$ . La razón de utilizar estos gases se basó en los buenos resultados obtenidos anteriormente usándolos de manera independiente. Se hizo un estudio completo sobre los depósitos bajo esta aproximación que produjo resultados muy buenos, los cuales serán presentados a continuación.

#### 5.2.1.-Proceso de depósito: tasa de depósito

Antes de utilizar la mezcla de  $\text{SiF}_4$  y  $\text{SiCl}_4$ , se buscó la manera de aumentar las tasas de depósito y mejorar aún más las propiedades eléctricas de las películas obtenidas a partir de  $\text{SiF}_4/\text{O}_2/\text{H}_2/\text{He}$ . Para lograr esto, se vio, de los resultados previamente obtenidos y descritos en la sección 5.1, que para aumentar la tasa de depósito era necesario disminuir el flujo de helio, el cual fue llevado desde 280 sccm hasta 100 sccm con lo que se logró aumentar la tasa de depósito de 85Å/min a 100Å/min, y para que las propiedades de las películas no se alteraran, el flujo de oxígeno se aumentó de 40 sccm a 130 sccm con lo que se logró una mejor oxidación pero se disminuyó ligeramente la tasa de depósito. Para que las propiedades eléctricas mejoraran más, la temperatura de los depósitos se subió de 175°C a 200°C.

Las películas depositadas a partir de la mezcla de  $\text{SiF}_4$  y  $\text{SiCl}_4$  se prepararon de manera análoga a las crecidas utilizando únicamente  $\text{SiF}_4$ , manteniendo para ello las mejores condiciones de depósito encontradas para esas películas, por lo que el sistema empleado fue

el mismo. Se utilizó la mezcla de  $\text{SiF}_4$  con  $\text{SiCl}_4$ , de manera tal que el flujo combinado de ambos gases fuera constante e igual a 20sccm. La mezcla de ambos gases, al igual que el  $\text{H}_2$  fueron inyectados a la cámara a través de los anillos descritos anteriormente, mientras que el He y el  $\text{O}_2$  fueron inyectados directamente a la zona del plasma.

La mezcla de  $\text{SiF}_4$  con  $\text{SiCl}_4$  se varió de manera tal que la razón  $R=\text{SiF}_4/(\text{SiF}_4+\text{SiCl}_4)$  variara de 0 a 1, mientras que los flujos de He y  $\text{H}_2$  se mantuvieron constantes en 100 y 20 sccm respectivamente. De manera simultánea se utilizaron dos flujos diferentes de oxígeno manteniendo los demás parámetros iguales para ambos casos con la intención de determinar la influencia del oxígeno sobre las propiedades de las películas.

La figura 5.12 muestra la tasa de depósito de las películas como función de la tasa de flujo  $R$  del  $\text{SiF}_4$  para los dos flujos de  $\text{O}_2$ . El comportamiento general para ambos flujos de  $\text{O}_2$  es que la tasa de depósito decae conforme se incrementa la tasa de flujo del  $\text{SiF}_4$ . Cabe mencionar que la tasa de depósito obtenida cuando se realiza el depósito usando sólo  $\text{SiCl}_4$  ( $R=0$ ) es 14 o 30 veces mayor (dependiendo del flujo de  $\text{O}_2$ ) que el correspondiente a cuando se hace el depósito usando sólo  $\text{SiF}_4$  ( $R=1$ ). Otro hecho importante a notar es que cuando se agrega solamente un 11% de  $\text{SiCl}_4$  con respecto a la cantidad total de los gases fuente de silicio ( $R=0.9$ ) se incrementa la tasa de depósito por un factor aproximado de 5 respecto a cuando se hace el depósito usando sólo  $\text{SiF}_4$ . La Fig. 5.12 muestra también que para valores de  $R$  entre 0 y 0.6, la tasa de depósito se incrementa conforme el flujo de  $\text{O}_2$  disminuye de 130 a 40 sccm.



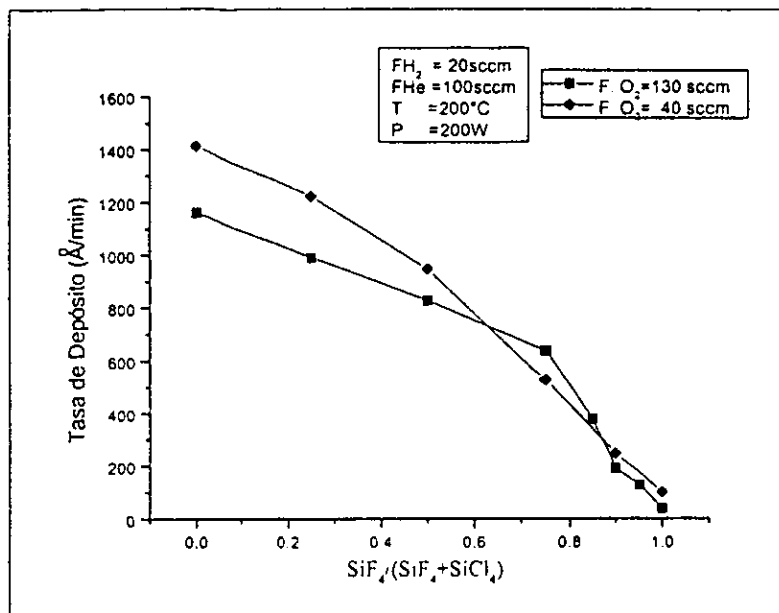


Fig. 5.12.- Tasa de depósito de películas SiO<sub>2</sub>:F:Cl como función de la razón de flujos de SiF<sub>4</sub>/(SiF<sub>4</sub>+SiCl<sub>4</sub>)

El decremento en la tasa de depósito conforme el flujo del gas SiF<sub>4</sub> aumenta, observado en la Fig. 5.12, indica claramente que el SiF<sub>4</sub> es mucho menos reactivo que el SiCl<sub>4</sub> para el crecimiento de las películas. De estos resultados es posible obtener información semicuantitativa de la reactividad relativa de las especies de silicio (SiCl<sub>x</sub> o SiF<sub>x</sub>) en este proceso RPECVD si se hace un modelo simple de la tasa de depósito (TD) basado en la siguiente ecuación semiempírica:

$$TD = A(k_{SiCl_4} [SiCl_4] + k_{SiF_4} [SiF_4])$$

dónde los paréntesis cuadrados indican la tasa de flujo de masa o concentración de los gases y las cantidades  $k_{SiCl_4}$  y  $k_{SiF_4}$  representan las constantes de reacción para el crecimiento de las películas usando SiCl<sub>4</sub> y SiF<sub>4</sub> respectivamente. El parámetro  $A$  debe depender, en una manera complicada de la temperatura del sustrato, de la presión total, la potencia del plasma, la concentración de los demás gases, etc. Sin embargo, para este trabajo es una constante debido a que todos esos parámetros se mantuvieron constantes durante el crecimiento de las películas. Esta ecuación puede ser usada para estimar y comparar las tasas de reacción de las fuentes de silicio usadas en nuestro sistema de RPECVD bajo diferentes condiciones. Por ejemplo, dado que la tasa de depósito de las

películas depositadas bajo un flujo de O<sub>2</sub> de 40 sccm y usando únicamente SiCl<sub>4</sub> (R=0) es aproximadamente 14 veces mayor que la de las películas depositadas con el mismo flujo de O<sub>2</sub> pero usando sólo SiF<sub>4</sub> (R=1). La ecuación indica que bajo estas condiciones,  $k_{SiCl_4}$  debe ser aproximadamente 14 veces mayor que  $k_{SiF_4}$ . Análogamente, para el caso de un flujo de O<sub>2</sub> de 130 sccm, se obtiene que la razón de estas tasas de reacción,  $k_{SiCl_4} / k_{SiF_4}$  es aproximadamente 30. De manera contraria, usando estas reactividades y la ecuación semiempírica, se puede explicar porque la tasa de depósito aumenta considerablemente cuando se agrega un 11% de SiCl<sub>4</sub> al total del flujo del gas de silicio, SiF<sub>4</sub>+SiCl<sub>4</sub>. (Ver Fig. 5.12). La mayor reactividad del SiCl<sub>4</sub> comparada con la del SiF<sub>4</sub> es razonable ya que la tasa de reacción de un gas bajo un proceso CVD asistido por plasma depende de la energía de disociación y la sección transversal que presentan las moléculas del gas para colisiones con partículas energéticas. Como las energías termoquímicas promedio de enlace para las moléculas de SiCl<sub>4</sub> y SiF<sub>4</sub> son 391 y 582 kJ/mol respectivamente, y el radio covalente tetrahedral del Cl (0.99Å) es mayor que el del F (0.64Å),<sup>[110]</sup> se espera que el SiCl<sub>4</sub> tenga una mucho mayor sección transversal y una menor energía de disociación que el SiF<sub>4</sub>.

### 5.2.2.- Índice de refracción

La figura 5.13 muestra que el índice de refracción de las películas disminuye conforme R aumenta de 0 a 1. Sin embargo, los cambios en el índice de refracción son más drásticos para los óxidos depositados a bajos flujos de O<sub>2</sub> (40 sccm) que para los óxidos depositados a altos flujos de O<sub>2</sub> (130 sccm). Como se observa en la figura, cuando se utiliza un flujo de 40sccm junto con bajos flujos de SiF<sub>4</sub> (R ≤ 0.2) el índice de refracción de las películas es mucho mayor (≥ 1.58) que el del óxido térmico normal (1.46). bajo estos flujos de O<sub>2</sub>, conforme R toma valores mayores a 0.7, el índice de refracción cae drásticamente, tomando valores menores que 1.46 y alcanza un mínimo valor de 1.43 cuando R=1. Por otro lado, cuando se deposita utilizando un flujo de O<sub>2</sub> de 130 sccm, el índice de refracción tiene un

valor casi constante ligeramente mayor que 1.46 para valores de  $R < 0.8$ . Para valores mayores de  $R$ , el índice de refracción de esas películas decrece conforme  $R$  aumenta. El valor mínimo del índice de refracción es 1.44 y es obtenido cuando  $R=1$ .

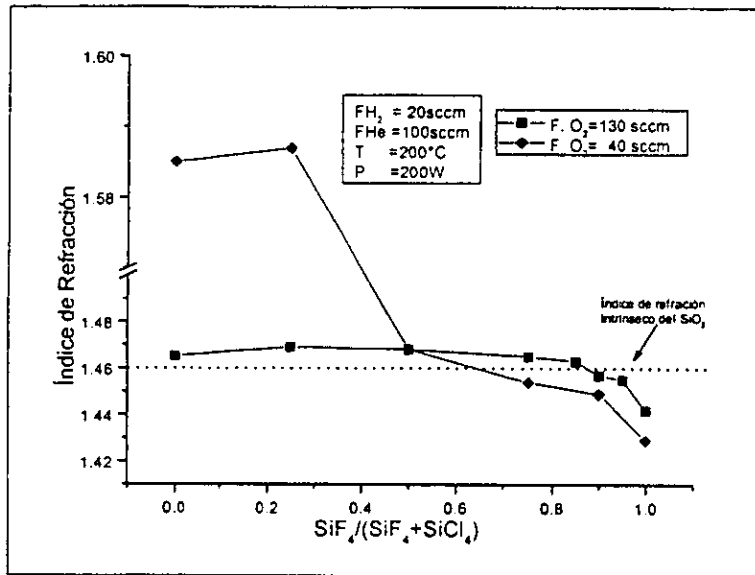


Fig. 5.13.- Índice de refracción de las películas  $\text{SiO}_2\text{:F:Cl}$  como función de  $R = \text{SiF}_4 / (\text{SiF}_4 + \text{SiCl}_4)$

Los índices de refracción altos mostrados en la fig. 5.13 de las películas depositadas para valores bajos de  $R$  y bajos flujos de  $\text{O}_2$  son razonables debido a que en este régimen, el depósito es dominado por las reacciones de los precursores  $\text{SiCl}_x$  ( $x=1,2,3$ ) con una cantidad relativamente baja de especies de oxígeno. Consecuentemente, hay una alta probabilidad de tener incorporación de cloro y un exceso de silicio en las películas, teniendo como consecuencia un aumento en el índice de refracción. <sup>[47,122]</sup> Las películas depositadas con valores similares de  $R$  pero con flujos de oxígeno mayores (130 sccm), tienen un índice de refracción cercano a 1.46 debido a la mejor oxidación de las especies  $\text{SiCl}_x$  durante el proceso de depósito. Conforme el flujo de  $\text{SiF}_4$  se incrementa de  $R=0$  a  $R=0.5$ , los valores del índice de refracción disminuyen para ambos flujos de  $\text{O}_2$  debido a que las contribuciones de las especies  $\text{SiCl}_x$  al depósito disminuyen y los radicales  $\text{SiF}_x$  comienzan a presentar una contribución importante en el depósito. Conforme  $R$  continúa incrementándose, ( $R > 0.5$ ) y se aproxima a 1, la incorporación de flúor predomina y el

índice de refracción se reduce, tomando valores menores a 1.46, como se espera en las películas de SiO<sub>2</sub> fluoradas debido a la reducción en sus polarizabilidades electrónicas. [3-5,13,30,33,38,118] En las condiciones extremas (R=1) el índice de refracción de los óxidos depositados con un flujo bajo de O<sub>2</sub> es menor que el de los óxidos depositados con un alto flujo de O<sub>2</sub> (130 sccm) debido a que una razón alta de SiF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> deja más enlaces Si-F intactos (sin oxidación) que se incorporan a la película. Es interesante mencionar que el cloro incorporado en las películas depositadas con flujos bajos de SiF<sub>4</sub> no reduce el índice de refracción, sino que produce un incremento. Este incremento parecería contradictorio si se considera que la incorporación de átomos de Cl debería disminuir la densidad y consecuentemente, el índice de refracción de los óxidos de una manera semejante a como lo reduce el flúor. Una posible explicación del alto índice de refracción de las películas cloradas es la baja electronegatividad (3.19-Pauling) del cloro comparado con la del flúor (3.98-Pauling) y la del oxígeno (3.4-Pauling). [110] Basándose en esto, la sustitución de un átomo de oxígeno por cloro debe incrementar la polarizabilidad electrónica y consecuentemente, el índice de refracción de las películas. Este sencillo análisis parece indicar que el índice de refracción de las películas de SiO<sub>2</sub> es más sensible a cambios en la polarizabilidad electrónica que en su densidad. Sin embargo, aún es requerido realizar más trabajos acerca de esto para poder determinar con exactitud esto.

### 5.2.3.- Densidad de las películas

De la figura 5.14 se observa claramente que independientemente del flujo de SiF<sub>4</sub>, la tasa de ataque de las películas depositadas con un flujo de oxígeno bajo (40sccm) es mayor que la de las películas depositadas con 130 sccm. Por otro lado, para ambos flujos de O<sub>2</sub>, la mayor tasa de ataque corresponde a los óxidos depositados con R=0 y R=1, obteniéndose el valor mayor cuando R=0.

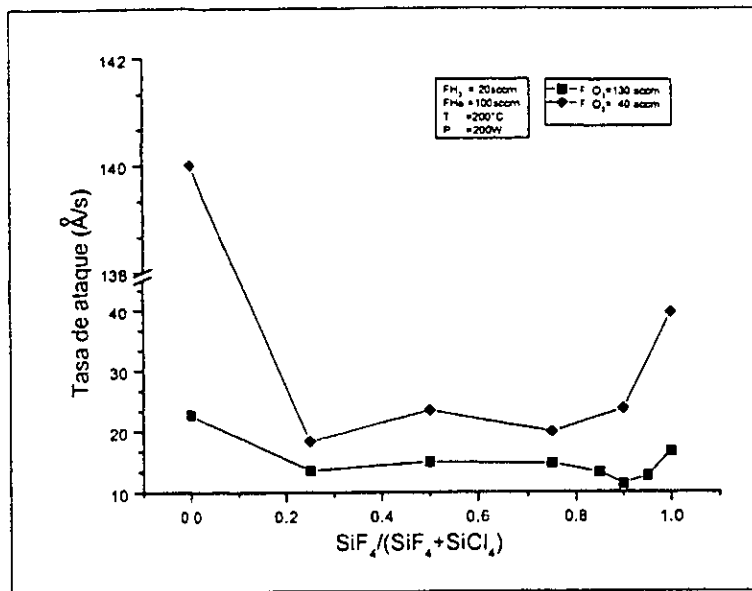


Fig. 5.14.- Tasa de ataque en una solución P vs.  $R=SiF_4/(SiF_4+SiCl_4)$

Las tasas de ataque resultantes mostradas en la Fig. 5.14 demuestran que efectivamente los óxidos depositados con bajos flujos de  $O_2$  y  $R=0$  y  $R=1$  contienen una gran cantidad de impurezas de Cl o F respectivamente, son menos densas y estables que las películas preparadas con  $0 < R < 1$ , las cuales contienen menos impurezas. El hecho de que la tasa de ataque de una película depositada sin  $SiF_4$  ( $R=0$ ) sea mayor que la de una película depositada sin  $SiCl_4$  ( $R=1$ ), asumiendo un nivel similar de impurificaciones de Cl o F para cada uno de los casos extremos, indica que la incorporación de cloro produce una estructura en el óxido más abierta y menos estable que la producida con la incorporación de flúor.

#### 5.2.4.- Incorporación de flúor

La figura 5.15 muestra un espectro de infrarrojo en el intervalo de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  para una película depositada con un flujo de  $O_2$  de  $130\text{ sccm}$  y  $R=0.9$ . El espectro muestra las tres bandas principales de absorción características de las vibraciones de los enlaces Si-O, las cuales están localizadas en aproximadamente  $1062$ ,  $810$  y  $438\text{ cm}^{-1}$ . El pico pequeño

localizado en  $940\text{ cm}^{-1}$  puede ser asociado con los enlaces Si-F dado que no hay picos localizados en  $3300$  o  $3650\text{ cm}^{-1}$  relacionados con enlaces Si-OH. Los picos pequeños de absorción observados en  $430$ ,  $669$  y  $572\text{ cm}^{-1}$  pueden ser relacionados con vibraciones de enlaces Si-Cl, <sup>[49]</sup> a pesar de que no es evidente ya que el contenido de cloro no fue medido mediante otras técnicas. Cabe mencionar que ningún pico relacionado con enlaces Si-OH fue encontrado en ninguno de los espectros de los óxidos depositados usando un flujo de oxígeno de  $130\text{ sccm}$ .

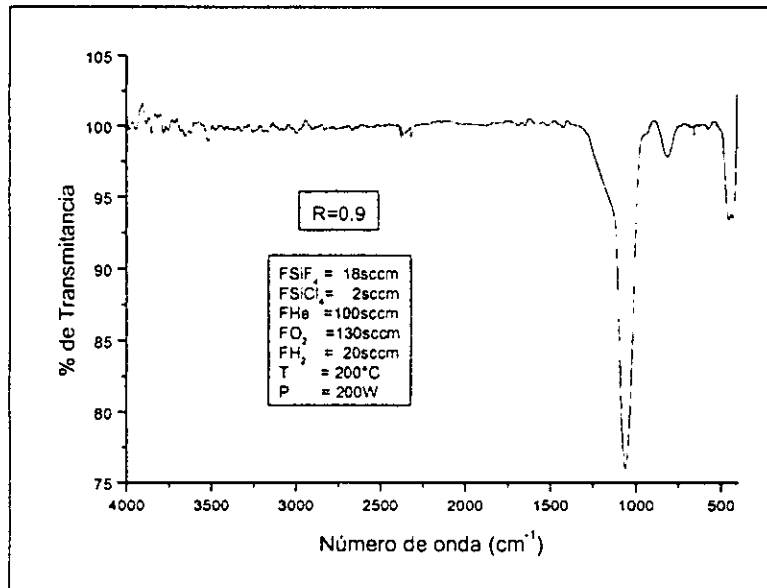


Fig. 5.15.- Espectro típico de Infrarrojo de transformada de Fourier de las películas fluoradas-cloradas de SiO<sub>2</sub> depositadas con un flujo de oxígeno de  $130\text{ sccm}$

Por otro lado, los espectros de infrarrojo de los óxidos depositados con un flujo de oxígeno de  $40\text{ sccm}$  mostraron bandas de absorción relacionadas con enlaces Si-OH en alrededor de  $3600\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 5.16).

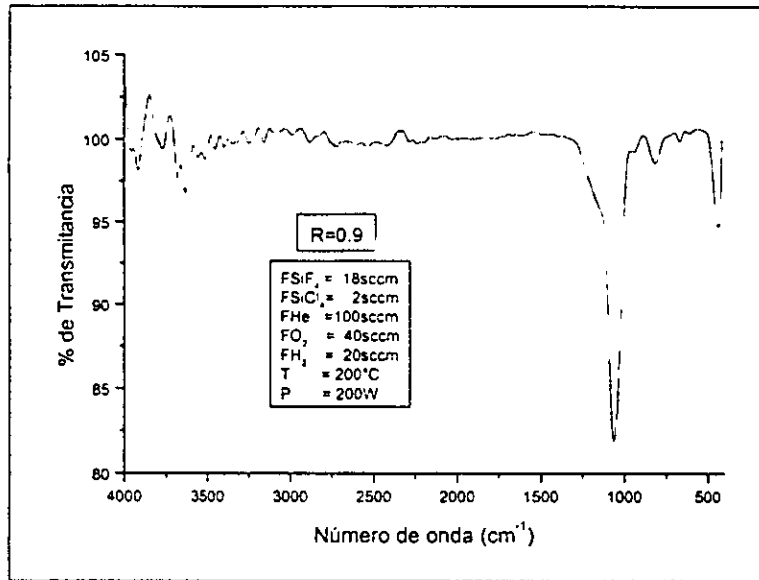


Fig. 5.16.- Espectro típico de Infrarrojo de transformada de Fourier de las películas fluoradas-cloradas de SiO<sub>2</sub> depositadas con un flujo de oxígeno de 40 sccm

La figura 5.17 muestra un espectro de absorción en el intervalo de 1300 a 950 cm<sup>-1</sup> de películas depositadas con un flujo de oxígeno de 130 sccm y R variando de 0.25 a 1. De este espectro se encuentra que conforme la razón del SiF<sub>4</sub> aumenta, la posición del pico característico de vibración de estiramiento de los enlaces Si-O-Si se mueven desde 1053 a 1070 cm<sup>-1</sup> y el ancho medio a la mitad del máximo (FWHM) de la banda disminuye de 91 a 76.7 cm<sup>-1</sup>. También, como se puede observar en la Fig. 5.17, la altura del hombro de esta banda, que está centrada en aproximadamente 1200 cm<sup>-1</sup>, disminuye con respecto a la altura del pico principal conforme R aumenta.

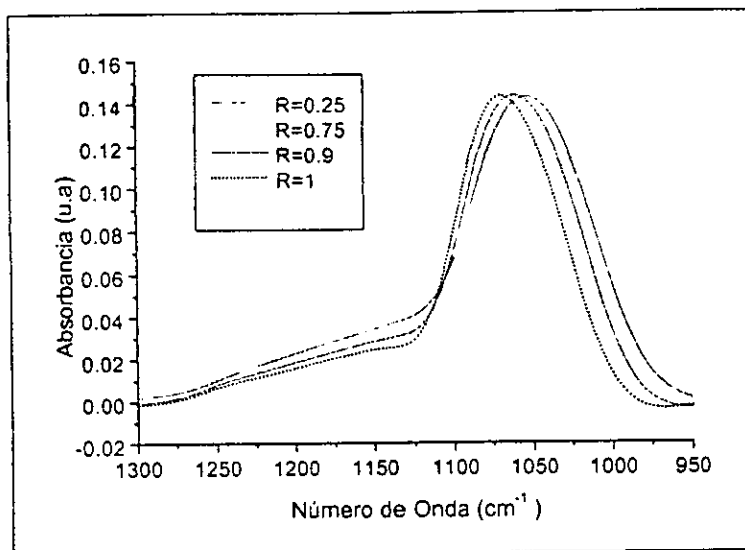


Fig. 5.17.- Espectro de absorción de FTIR entre 1300 y 950  $\text{cm}^{-1}$  de películas de  $\text{SiO}_2\text{:F:Cl}$  depositadas con un flujo de oxígeno de 130 sccm y diferentes razones de flujo  $\text{SiF}_4/(\text{SiF}_4+\text{SiCl}_4)$

La figura 5.18 muestra el espectro IR de las mismas películas pero en el intervalo de 1000 a 750  $\text{cm}^{-1}$ . En esta figura se observa que conforme R aumenta, el pico asociado con las vibraciones de los enlaces Si-F, localizado en 940  $\text{cm}^{-1}$ , aumenta. De manera contraria, el pico localizado en aproximadamente 816  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a las vibraciones de doblamiento de los enlaces Si-O-Si, disminuye conforme R aumenta. Es importante remarcar que el pico localizado en 940  $\text{cm}^{-1}$  es prácticamente indetectable en las películas depositadas con  $R < 0.8$ .

Las mediciones de infrarrojo y los resultados de los análisis de RNR son consistentes entre si y otros resultados. Las características y comportamientos mostrados en las Fig. 5.17 y 5.18 indican claramente que conforme R aumenta y se acerca a 1, la cantidad de flúor incorporado en las películas aumenta, ya que son similares a los tres cambios significativos normalmente encontrados en las características de las absorciones de infrarrojo de las películas de SiOF con respecto de las de  $\text{SiO}_2$ , que son: <sup>[123]</sup> (a) aparición de una banda de absorción de un enlace débil de estiramiento de Si-F en 935  $\text{cm}^{-1}$  y un aumento de esta banda de absorción conforme F aumenta; (b) incremento en la frecuencia de las vibraciones



de estiramiento del Si-O conforme aumenta en contenido de F, acompañado por un decremento en el ancho medio de esta banda; y (c) reducción en las intensidades de la absorción integrada de infrarrojo de 810 y 465  $\text{cm}^{-1}$  conforme aumenta el contenido de F.

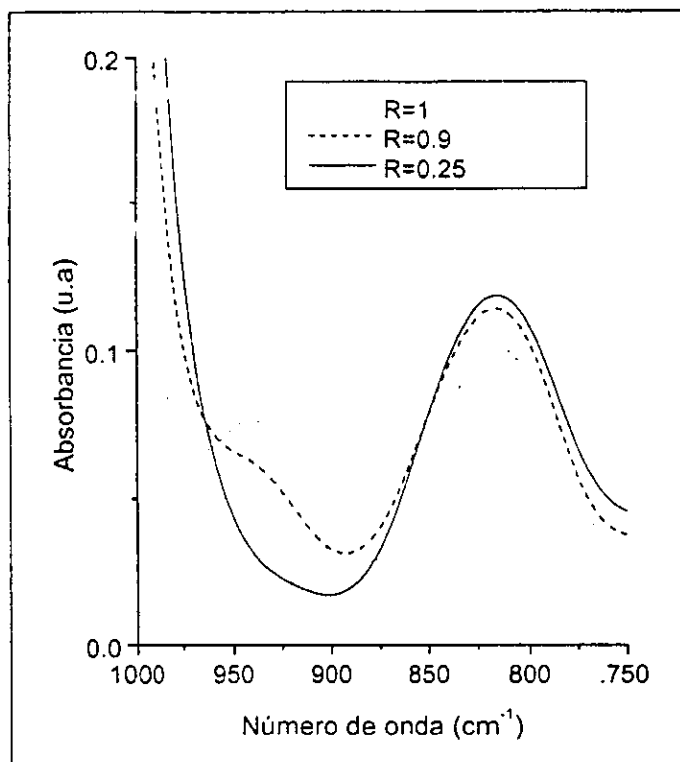


Fig. 5.18.- Espectro de absorción de FTIR entre 750 y 1000  $\text{cm}^{-1}$  de películas depositadas con diferentes razones de flujo de  $\text{SiF}_4$  (R)

Los análisis de RNR también muestran que la máxima incorporación de flúor ( $5.9 \pm 0.53\%$  atómico) se obtiene en una película preparada sin  $\text{SiCl}_4$  con respecto al total del flujo de silicio ( $R=1$ ) y que si se agrega un 11% de  $\text{SiCl}_4$  con respecto del total ( $R=0.9$ ), el contenido de flúor se reduce a  $2.6 \pm 0.28\%$  atómico. Esto indica que aún pequeñas cantidades de  $\text{SiCl}_4$  contribuyen considerablemente al proceso de depósito de la película y disminuye la incorporación de flúor, lo cual es consistente con la alta reactividad de los precursores silicio-cloro con respecto de los precursores silicio-flúor. La ausencia de bandas de absorción de infrarrojo relacionadas con enlaces OH en los espectros de los óxidos depositados con flujos de  $\text{O}_2$  de 130 sccm (Fig. 5.16) significa que bajo esas

condiciones no se forman enlaces Si-OH durante el crecimiento de esas películas y que no hay absorción de agua después del depósito. Esto es consistente con la baja tasa de ataque encontrada en este tipo de óxidos (Fig. 5.14) y confirma que no son porosas. El ligero decremento en la altura del hombro localizado en alrededor de  $1200\text{ cm}^{-1}$  conforme R aumenta (Fig. 5.17) parece estar relacionado con la reducción en la porosidad de las películas conforme el contenido de flúor aumenta. <sup>[115]</sup> Sin embargo, esto no es claro aún dado que el tamaño del hombro también está relacionado con otros aspectos. <sup>[103,114]</sup> Por otro lado, la presencia de enlaces Si-OH en los óxidos depositados con bajos flujos de O<sub>2</sub> (40 sccm) indican que son porosas y absorben agua después de ser expuestas a la atmósfera, lo cual está en concordancia con la alta tasa de ataque que presentan (Fig. 5.14). La posibilidad de que haya una incorporación de OHs durante el crecimiento de estas películas puede ser excluida basándose en los estudios previos, <sup>[31,121]</sup> los cuales demuestran que radicales de hidrógeno combinados con especies SiCl<sub>x</sub> o SiF<sub>x</sub> debido a reacciones por plasma tienden a formar moléculas volátiles de HCl o HF, respectivamente, en lugar de formar enlaces Si-H o Si-OH.

### 5.2.5.- Propiedades eléctricas

Dado que el propósito principal del presente trabajo era preparar películas delgadas de SiOF para aplicaciones en microelectrónica, entre ellas como aislante intermetálico, la constante dieléctrica y las propiedades eléctricas fueron medidas de algunas de las películas más estables. Las películas escogidas para este análisis fueron aquellas preparadas con un flujo de SiF<sub>4</sub> alto, tal que R fuera mayor que 0.8 y un flujo de O<sub>2</sub> de 130 sccm. Esta selección permitió estudiar el efecto de la incorporación de cloro en las propiedades de las películas de SiOF. Las mediciones del contenido de flúor por el análisis de RNR mostró que la muestra preparada con R=0.9 tenía alrededor de  $100 \times 10^{15}$  átomos de flúor/cm<sup>2</sup>, que corresponde con una fracción atómica de flúor de  $2.6 \pm 0.28\%$  atómico, mientras que las preparadas con R=1 tienen  $210 \times 10^{15}$  átomos de flúor/cm<sup>2</sup>, que corresponden al  $5.9 \pm 0.53\%$

atómico. La constante dieléctrica relativa, obtenida de mediciones de capacitancia-voltaje a 1 MHz en la región de acumulación de estructuras MOS que incorporan a las películas hechas en este trabajo fue de 3.8 para la película preparada con  $R=0.9$  y 3.7 para las películas preparadas con  $R=1$ . Las características I-V de las mismas estructuras MOS se muestran en la fig. 5.19. Estas mediciones fueron realizadas mediante la aplicación de un voltaje de polarización "bias" positivo a la compuerta (con una rampa de 0.5 V/s) para inyectar electrones desde el sustrato tipo n. Para campos bajos ( $<5\text{MV/cm}$ ) ambas películas de SiOF tienen un comportamiento similar. Inicialmente la densidad de la corriente de fuga o de ruptura es menor a  $1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ . La inyección de corriente comienza a  $2 \text{ MV/cm}$ , sin embargo, la densidad de corriente se incrementa, tomando lentamente valores menores que  $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  aún con campos eléctricos de alrededor de  $5 \text{ MV/cm}$ . Entre  $5 \text{ MV/cm}$  y el campo de rompimiento, el comportamiento eléctrico es ligeramente diferente en ambas películas. El óxido preparado con  $R=1$  presenta pequeños campos de ruptura locales que aparecen a partir de  $5 \text{ MV/cm}$  y el rompimiento ocurre a  $8.7 \text{ MV/cm}$ , mientras que la película preparada con  $R=0.9$  muestra un comportamiento más estable sin rompimientos locales, presentando un rompimiento en alrededor de  $8.2 \text{ MV/cm}$ .

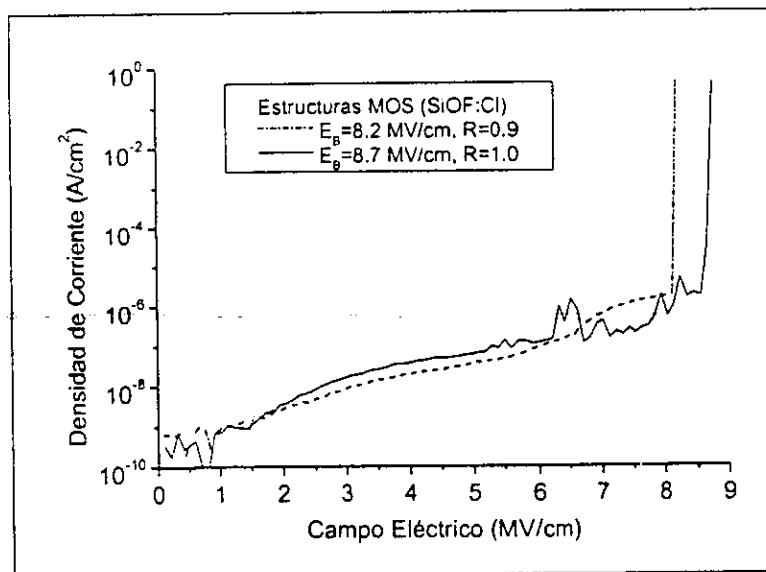


Fig. 5.19.- Características  $J$ - $E$  de las películas de SiOF:Cl

Los valores medidos de la constante dieléctrica relativa de las películas con  $R=0.9$  y  $R=1$  fueron 3.8 y 3.7, respectivamente, están en concordancia con el contenido de flúor medido para cada muestra. Las diferencias mostradas en la Fig. 5.19 entre la estabilidad eléctrica de las estructuras MOS que incorporan las películas de SiOF depositadas sin  $\text{SiCl}_4$  ( $R=1$ ) y las que tienen 11% de  $\text{SiCl}_4$  ( $R=0.9$ ) pueden ser asociadas con el contenido diferente de flúor, la densidad y/o porosidad de las películas, ya que las películas preparadas con  $R=1$  tienen más flúor (5.8% atómico) y presentan una tasa de ataque ( $\sim 13 \text{ \AA/s}$ ) mayor que las de las películas preparadas con  $R=0.9$ , ya que estas presentaron un 2.6% atómico de flúor y una tasa de ataque de aproximadamente  $7 \text{ \AA/s}$ . Esto significa que la película crecida con  $R=1$  debe tener una cantidad mayor de defectos eléctricamente activos que la otra. Quizás esto se deba a que las películas crecidas con  $\text{SiCl}_4$  presentan incorporación de cloro, aunque este no fue medido, pero se cree esto posible ya que su tasa de depósito es casi 5 veces mayor que la de las películas crecidas con  $R=1$  (ver Fig. 5.12), lo que es un indicador que aún pequeñas concentraciones de precursores  $\text{SiCl}_x$  dan una importante contribución al crecimiento de la película. Por otro lado, las características I-V de ambos óxidos son comparables, indicando que como aislantes en una estructura MOS, ambos materiales presentan un comportamiento similar.

## *Conclusiones*

### Conclusiones del depósito de las películas de SiO<sub>2</sub>:F

El análisis de los datos experimentales ha demostrado que el depósito de películas de SiOF usando plasmas de SiF<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>H<sub>2</sub> está caracterizado por particularidades específicas. Debido a la presencia de especies muy reactivas de F en los plasmas basados en SiF<sub>4</sub> el crecimiento de las películas de SiOF está sujeto a un ataque por esas especies, el que limita considerablemente el intervalo de las condiciones de operación para obtener un crecimiento de película delgada. La adición de hidrógeno a los plasmas basados en SiF<sub>4</sub> efectivamente remueve especies de flúor además de ampliar los parámetros de operación en los cuales el depósito de películas de SiOF es posible.

Cuando la adición de hidrógeno dentro de la mezcla de gases de trabajo SiF<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-He que se introducen a la cámara es menor a 0.8 sccm, las películas de SiOF obtenidas están caracterizadas por una microestructura bifásica consistente de una matriz amorfa con la incorporación de partículas individuales de forma y tamaño irregular de 5 a 30 nm. Se asume que el origen de las partículas mencionadas es la oxidación en fase gaseosa de especies SiF<sub>x</sub> (x = 1, 2, 3) en el plasma y en las regiones externas al mismo. Se ha mostrado que si se crece encima de esas partículas que están dentro de la red amorfa del SiOF se obtiene la formación de estructuras inhomogéneas de baja densidad que lleva a un deterioro de las propiedades eléctricas de las películas de SiOF. También se ha encontrado que la adición de hidrógeno dentro de la mezcla de gases de trabajo que se introducen a la cámara en cantidades mayores que 0.8 sccm efectivamente suprime la incorporación de las partículas dentro de la matriz de SiOF, probablemente a través del impedimento de la oxidación en fase gaseosa de las especies SiF<sub>x</sub>. Películas amorfas de SiOF preparadas con estas condiciones están caracterizadas por una microestructura amorfa homogénea de alta densidad y buenas propiedades eléctricas (con una corriente de fuga que es menor a  $4 \cdot 10^{-4}$

A/cm<sup>2</sup> con un voltaje aplicado de alrededor de 7 MV/cm, el cual es prácticamente igual al voltaje de rompimiento del campo eléctrico que es de 7 MV/cm).

Si el valor del índice de refracción de las películas de SiOF es menor a 1.3, se asume que es un indicador de porosidad y de que se presenta una densidad reducida mas que de una reducción de la polarizabilidad electrónica en el intervalo entero de la impurificación con flúor.

### Conclusiones del depósito de las películas de SiO<sub>2</sub>:F:Cl

Del trabajo realizado sobre las películas de SiO<sub>2</sub>:F:Cl se encuentra que pueden ser depositadas películas delgadas de SiO<sub>2</sub> fluoradas y cloradas libres de hidrógeno a bajas temperaturas (200°C) por la técnica de CVD asistido por plasma remoto inductivo utilizando mezclas de SiF<sub>4</sub>/SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/He/H<sub>2</sub>. Como resultado de la alta reactividad del SiCl<sub>4</sub> con respecto con la del SiF<sub>4</sub>, las películas depositadas con R<0.8 tienen una tasa de depósito alta (entre 400 y 1400 Å/min); un alto índice de refracción (>1.46), no contienen o contienen muy pocos átomos de flúor incorporados dentro de su red y pueden ser clasificadas como películas de SiO<sub>2</sub> cloradas. Por otro lado, las películas preparadas con altos flujos de SiF<sub>4</sub> (R>0,8), que presentan tasas de depósito más bajas (38-400 Å/min), tienen índices de refracción menores que 1.46 debido a la incorporación de flúor y pueden ser clasificadas como películas de SiO<sub>2</sub> fluoradas. El principal efecto de incrementar el flujo de O<sub>2</sub> de 40 a 130 sccm durante el depósito de estas películas es el de mejorar su densidad y estabilidad contra el ataque químico y absorción de agua. El depositar con un flujo de O<sub>2</sub> de 130 sccm y R=1 produce una película de SiO<sub>2</sub> fluorada con una tasa de depósito de 38 Å/min, un contenido de flúor de 5.9% atómico y una constante dieléctrica de 3.7. El adicionar un 11% de SiCl<sub>4</sub> al total de la mezcla de SiF<sub>4</sub>+SiCl<sub>4</sub> (R=0.9) provoca que se incremente la tasa de depósito a 190 Å/min, produciendo películas con un 2.6% atómico de flúor y una constante dieléctrica de 3.8. Las películas depositadas tanto con R=0.9 y R=1

tienen una densidad de corriente de fuga de  $1 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> para campos eléctricos menores que 5 MV/cm, con campos de ruptura dieléctrica de 8.2 y 8.7 MV/cm respectivamente. Sin embargo, la película depositada con R=1 presenta algunas inestabilidades eléctricas (rompimientos locales) antes del rompimiento, mientras que la película depositada con R=0.9 no las presenta. El origen de este mejoramiento observado en la película depositada con R=0.9 no es claro aún dado que pueden deberse no sólo al menor contenido de flúor, sino también a la presencia de pequeñas trazas de átomos de cloro incorporados en la película.

Resumiendo, la incorporación de pequeñas cantidades de átomos de cloro en lugar de átomos de flúor en las películas de SiO<sub>2</sub> fluoradas incrementa la tasa de depósito, disminuye ligeramente el campo de rompimiento dieléctrico pero mejora la estabilidad dieléctrica. De cualquier manera, la integridad eléctrica de estas películas de SiO<sub>2</sub> fluoradas y cloradas es comparable o incluso mejor que las de las películas de alta calidad que son sólo fluoradas y depositadas por otras técnicas.

Finalmente, como aportaciones futuras, de este trabajo se pueden derivar diversos trabajos a realizarse en el futuro, ya que, dada la importancia que tiene en la actualidad para la industria microelectrónica el depósito de películas delgadas cada vez con mejores propiedades, tomando como base los resultados aquí presentados, se pueden hacer aún muchos depósitos diferentes a los realizados únicamente variando los parámetros que aquí se mantuvieron fijos, o bien, con las mismas condiciones, incursionar en el depósito de sistemas multicapa, utilizando al SiO<sub>2</sub>:F:Cl como aislante entre cada una de estas capas.

NOTA: En las páginas finales de este trabajo se presenta una copia de las publicaciones derivadas del mismo.

**Apéndice 1.**

La constante dieléctrica se definió a partir del descubrimiento de que, cuando se tiene un capacitor de placas paralelas conectado a una fuente de voltaje constante se crea un campo entre las placas (fig. Ap.1.1. A), siendo la capacitancia la relación que existe entre la carga acumulada y el potencial aplicado de acuerdo con la ec. 1.

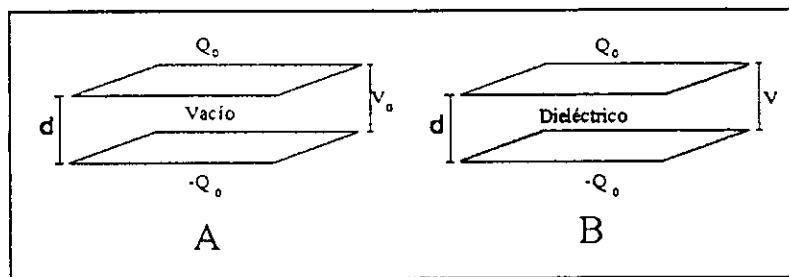


Fig. Ap.1.1. Capacitor de placas paralelas de separación d: A, Sin dieléctrico y B, con dieléctrico

$$C_0 = \frac{Q_0}{V_0} \quad \text{ec. Ap.1.1}$$

en donde  $Q_0$  es la carga en cada placa y  $V_0$  es el potencial entre las placas del capacitor con vacío, que se define como:

$$V_0 = E_0 d \quad \text{ec. Ap.1.2}$$

siendo  $E_0$  es el campo eléctrico en el vacío entre las dos placas.

Ahora bien, si se mantiene constante la carga entre las placas del capacitor y se llena el espacio entre éstas con algún material dieléctrico (Fig. Ap.1.1.B) se encuentra que el valor de la capacitancia cambia con respecto al obtenido cuando se tiene vacío, se tiene, análogamente a cuando se tiene vacío, que:

$$C' = \frac{Q_0}{V} \quad \text{ec. Ap.1.3}$$

igualmente,  $Q_0$  es la carga en cada placa y  $V$  es el potencial entre las placas del capacitor con el dieléctrico, definido como:

$$V = E d \quad \text{ec. Ap.1.4}$$

y  $E$  es el campo eléctrico dentro del dieléctrico.



De las ecuaciones Ap.1.1 a la Ap.1.4, se obtiene que:

$$\frac{C'}{C_0} = \frac{E_0}{E} \quad \text{ec. Ap.1.5}$$

y de la definición práctica para la constante dieléctrica (ec. 2 capítulo 2) que dice que

$\varepsilon = \frac{C}{C_0}$ , se tiene que, al combinarla con la Ec. Ap.1.5:

$$\varepsilon = \frac{E_0}{E} \quad \text{ec. Ap.1.6}$$

## *Apéndice 2.*

Aplicando la ley de Gauss se tiene que el campo eléctrico entre las placas del capacitor con vacío es (Fig. Ap.2.1 A):

$$E_0 = 4\pi\sigma_0 \quad \text{ec. Ap.2.1}$$

siendo  $\sigma_0$  la densidad de carga dentro de ese capacitor con vacío, la que es igual a:

$$\sigma_0 = \frac{Q_0}{A} \quad \text{ec. Ap.2.2}$$

Análogamente, para el capacitor que tiene un dieléctrico en vez de vacío, se tiene que, el campo eléctrico es (Fig. Ap.2.1 B):

$$E = 4\pi\sigma \quad \text{ec. Ap.2.3}$$

y su densidad de carga  $\sigma$  total

$$\sigma = \frac{Q}{A} \quad \text{ec. Ap.2.4}$$

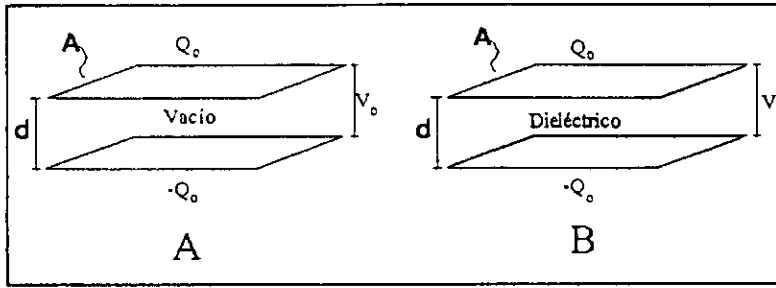


Fig. Ap.2.1. Capacitor de placas paralelas de área  $A$ , separación  $d$  y carga  $Q_0$ : A Sin dieléctrico y B con dieléctrico

donde  $Q = Q_0 - Q_{ind}$ , por lo que se tiene que:

$$\sigma = \frac{Q_0 - Q_{ind}}{A} \quad \text{ec. Ap.2.5}$$

como  $\sigma_0 = \frac{Q_0}{A}$  y  $\sigma_{ind} = \frac{Q_{ind}}{A}$ , se llega a que:

$$\sigma = \sigma_0 - \sigma_{ind} \quad \text{ec. Ap.2.6}$$

por lo que finalmente se obtiene, de las ec. Ap.2.3, Ap.2.6 y Ap.2.1 que:

$$E = E_0 - 4\pi \sigma_{ind} \quad \text{ec. Ap.2.7}$$

Con  $\sigma_{ind} = P$

### Apéndice 3.

Modelo de Lorentz.

Si se considera que partículas cargadas con masas  $M$  y  $m_e$ ,  $M \gg m_e$ , están unidas entre sí por resortes (Fig. Ap.3.1) con una constante  $K$  y fuerza de amortiguamiento proporcional a la velocidad con una constante  $\gamma$  de acuerdo con la relación:

$$\bar{E}(\omega) = \bar{E}_0 e^{i\omega t} \quad \text{ec.Ap.3.1}$$

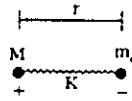


Fig. 2.

Siguiendo un desarrollo clásico de un oscilador armónico de dos masas unidas entre sí por un resorte con una constante  $K$  se tiene que, al aplicar un campo eléctrico de la forma expresada en la ec. Ap.3.1, se obtiene la ecuación de movimiento:

$$m_e \frac{d^2 \bar{r}(t)}{dt^2} = -K \bar{r} - \gamma \frac{d\bar{r}}{dt} - e \bar{E}_0 e^{i\omega t} \quad \text{ec.Ap.3.2}$$

donde se tiene que:

$$\bar{r} = \frac{-e \bar{E}_{loc}}{m(\omega_p^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} \quad \text{ec.Ap.3.3}$$

y como  $\bar{P} = -e\bar{r}$  entonces, resolviendo para  $r(t)$  se llega a que:

$$\bar{P}(\omega) = \frac{n_0 e^2}{m} \frac{\bar{E}_{loc}}{(\omega_p^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} \quad \text{ec.Ap.3.4}$$

donde  $n_0$  es el número de electrones por unidad de volumen y  $\omega_p$  es la frecuencia de vibración natural del dipolo y es igual a:  $\omega_p = \sqrt{\frac{K}{m_e}}$

Luego, como  $\bar{P} = \chi \bar{E}$  y suponiendo que  $\bar{E} = \bar{E}_{loc}$  se tiene que:

$$\chi_e = \frac{n_0 e^2}{m} \frac{1}{(\omega_p^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} \quad \text{ec.Ap.3.5}$$

y como

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi_e \quad \text{ec.Ap.3.6}$$

y debido al hecho de que la constante dieléctrica consta de dos partes, una real y una imaginaria, siendo de la forma

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' \quad \text{ec.Ap.3.7}$$

Entonces, sustituyendo la ec.Ap.3.5 en la ec.Ap.3.6 y expresándola la parte real y la imaginaria de manera independiente, se tiene que:

$$\epsilon' = 1 + \frac{n_0 e^2}{2m\omega\epsilon_0} \left( \frac{\omega_p - \omega}{(\omega_p - \omega)^2 + \Delta\omega^2} \right) \quad \text{ec.Ap.3.8}$$

y

$$\epsilon'' = \frac{n_0 e^2}{2m\omega\epsilon_0} \left( \frac{\Delta\omega}{(\omega_p - \omega)^2 + \Delta\omega^2} \right) \quad \text{ec.Ap.3.9}$$

en donde  $\Delta\omega = \frac{\gamma}{2}$  ( $\gamma$  es la constante de amortiguamiento).

La parte real es la que usualmente se considera como la constante dieléctrica, ya que es la que tiene que ver con la propagación de los campos y la parte imaginaria está relacionada con la absorción.

## Referencias

1. F. Shimura, *Semiconductor Silicon Crystal Technology* Edit. Academic Press, Inc, San Diego, 1989.
2. W. S. Yoo, R. Swope, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L273 (1996).
3. W. S. Yoo, R. Swope, D. Mordo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 267 (1997).
4. D. Carl, D. Mordo, B. Sparks, M. Logan, and J. Ritter, *Proc. 1st Int. VMIC Specialty Conf. on Dielectrics for ULSI Multilevel Interconnection (DUMIC)*, Santa Clara, CA, VMIC, Tampa, Fl. P.234 (1995).
5. W. T. Tseng, Y. T. Hsieh, C. F. Lin, M. S. Tsai, M. S. Feng, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1100 (1997).
6. H. Kudo, R. Shinohara, S. Takeishi, N. Awaji, M. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1583 (1996).
7. M. Yoshimaru, S. Koizumi, K. Shimokawa, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 2908 (1997).
8. K. Ishii, A. Takami, Y. Ohki, *J. Appl. Phys.* **81**, 1470 (1997).
9. Y. J. Mei, T. C. Chang, S. J. Chang, F. M. Pan, M. S. K. Chen, A. Tuan, S. Chou, C. Y. Chang, *Thin Solid Films* **308-309**, 501 (1997).
10. K. M. Chang, S. W. Wang, C. H. Wu, T. H. Yeh, C. H. Li, J. Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1238 (1996).
11. K. M. Chang, S. W. Wang, T. H. Yeh, C. H. Li, J. J. Luo, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1754 (1997).]
12. M. V. Bazylenko, M. Gross, A. Simonian, P. L. Chu, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 336 (1996).
13. S. W. Lim, Y. Shimogaki, Y. Nakano, K. Tada, H. Komiyama, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 2531 (1997).
14. K. Kim, D. H. Kwon, G. Nallapati, and G. S. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 1509 (1998).
15. J. Song, P. K. Ajmera, G. S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1876 (1996).
16. M. K. Bhan, J. Huang, D. Cheung, *Thin Solid Films* **308-309**, 507 (1997).

17. T. Fukada, T. Akahori, *Extended Abstracts of the Int. Conf. on Solid State Devices and Materials*, Makuhori, p.158 (1993).
18. S. Lee, J. W. Park, *Materials Chemistry and Physics* **53**, 150 (1998).
19. T. Fukada, T. Akahori, *Proc. 1st Int.VMIC Specialty Conf. on Dielectrics for ULSI Multilevel Interconnection (DUMIC)*, Santa Clara, CA, VMIC, Tampa, Fl. P.43, (1995).
20. T. Tamura, J. Sakai, M. Satoh, Y. Inoue, H. Yoshitaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 1627 (1997).
21. T. Tamura, J. Sakai, Y. Inoue, M. Satoh, H. Yoshitaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 2411 (1998).
22. D. R. Denison, J. C. Barbour, J. H. Burkhart, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**,1124 (1996).
23. D. J. Den Boher, H. Fukuda, J. Helmig, J. B. C. Van Der Hilst, G. C. A. M. Janssen, A. J. Kalkman, S. Radelaar, *Microelectron. Reliab.* **38**, 281 (1998).
24. V. Pankov, J. C. Alonso, A. Ortiz, *J. Appl. Phys.* **86**, 275 (1999).
25. V. Pankov, J. C. Alonso, A. Ortiz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 3166 (1999).
26. W. A. Pliskin, H. S. Lehman, *J. Electrochem. Soc.* **112**, 1013 (1965).
27. W. A. Pliskin, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, (5), 1064 (1977).
28. M. J. Shapiro, S. V. Nguyen, T. Matsuda, D. Dobuzinsky, *Thin Solid Films* **270** 503 (1995).
29. S. W. Lim, Y. Shimogaki, Y. Nakano, K. Tada, H. Komiyama, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **35**, 1468 (1996).
30. V. L. Shannon, M.Z. Karim, *Thin Solid Films*, **270**, 498 (1995).
31. V. Pankov, J.C. Alonso, A. Ortiz, *Jpn. J. Appl. Phys. part.1*, **37**, 6135 (1998).
32. E. Fogarassy, A. Slaoui, C. Fuchs, J.L. Regoline, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 337 (1987).
33. M. T. Weise, S.C. Selbrede, L.J. Arias, D. Carl, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **15**, 1399 (1997).
34. J. A. Amick, G.L. Schnable, J.L. Vossen, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, (5), 1053 (1977).
35. L. Q. Qian, *Proceedings of the First International VMIC Specialty Conference on Dielectrics for ULSI Multilevel Interconnection (DUMIC)*, **50**, (1995).

36. T. Matsuda, M. J. Shapiro y S. V. Nguyen, *Proc. 1<sup>st</sup> int VMIC Conf. On Dielectrics for ULSI multilevel interconnetion (DUMIC), Santa Clara, Ca.* VMIC, Tampa, Florida EUA. P.22, (1995).
37. M. J. Shapiro, T. Matsuda y S. V. Nguyen, *Proc. 1<sup>st</sup> int VMIC Conf. On Dielectrics for ULSI multilevel interconnetion (DUMIC), Santa Clara, Ca.* VMIC, Tampa, Florida EUA. P.118, (1995).
38. S. M. Han, E. S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** (6), 2893 (1997).
39. S. M. Han, E. S. Aydil, *J. Appl. Phys.*, **83** (4), 2172 (1998).
40. M. Yoshimaru, S. Koizumi, K. Shimokawa, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **15**, 2915 (1997).
41. G. Lucovsky y H. Yang, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **36**, 1368 (1997).
42. G. Lucovsky y H. Yang, *J. Vac. Sci. Technol., A* **16**, 1525 (1997).
43. M. Konuma, *Film Deposition by Plasma Techniques*, Edit. Springer Verlag, Nueva York, 1992.
44. L. D. Smith, *Thin Film Deposition, Principles & Practice*, Edit. Mc Graw Hill, Nueva York, 1995.
45. M. A. Lieberman, J. Lichtenberg, *Principles of plasma Discharges and Materials Processing*. Edit. Jonh wiley & Sons, Nueva York, 1985.
46. J. C. Alonso, *Dióxido de Silicio Depositado por Plasma a partir de una Nueva Mezcla de Gases*, Tesis de Doctorado en Ciencias (física), UNAM, México D.F., 1991.
47. A. Ortiz, J.C. Alonso, C. Falcony, M.H. Fariás, L. Cota-Araiza, G. Soto, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3014 (1993).
48. S. J. Ramirez, "Películas delgadas de SiO<sub>2</sub> depositadas por CVD Asistido por Plasma Remoto", Tesis de Licenciatura (Física), Fac. de Ciencias, UNAM, México D.F. (1999).
49. J. C. Alonso, S. J. Ramirez, M. García, A. Ortiz, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13** (6), 2924 (1995).
50. J. Millman, A. Grabel, *Microelectronics*, 2<sup>a</sup> edición, Edit. McGraw-Hill, Nueva York, 1987.
51. Scientific American *The Solid-State Century*, Special Issue, **8**, (1) (1997).

52. C. Robert Helms, Bruce E. Draft, *The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interface 2*, Edit. Plenum Press, Nueva York, 1993.
53. E. H. Nicollian, *MOS Physics and Technology*, Edit. Wiley, Nueva York, 1983.
54. C. K. Hu, B. Luther, F. B. Kaufman, J. Hummel, C. Uzoh y D. J. Pearson, *Thin Solid Films*, **262**, 84, (1995).
55. J. R. Lloyd y J. J. Clement, *Thin Solid Films*, **262**, 135, (1995).
56. S. A. Campbell, *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*, Oxford, University Press, Nueva York, 1996.
57. P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (3), 689 (1986).
58. S. M. Sze, *VLSI Technology*, Edit. Mc Graw Hill, Nueva York, 1988.
59. S. M. Sze, *Semiconductor Devices, Physics and Technology*, Edit. John Wiley & Sons, Nueva York, 1985.
60. M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Edit. Academic Press, San Diego, 1992.
61. M. J. Kushner, *J. Appl. Phys.*, **71**, 4173 (1993).
62. M. J. Kushner, *J. Appl. Phys.*, **74**, 6538 (1993).
63. G. Lukovsky, *J. Vac. Sci. Technol A* **5**, 2231 (1987).
64. G. Lukovsky, P.D. Richard, D.V. Tsu, S.Y. Lin, R.J. Markunas, *J. Vac. Sci. Technol A* **4**, (3) 681 (1986).
65. G. Lukovsky, *J. Cryst. Growth*, **86**, 84 (1988).
66. A. Gouillet, C. Charles, P. Garcia, G. Turban, *J. Appl. Phys.*, **73**, 6876 (1993).
67. R. S. Rosler, *Solid State Technol.*, **20**, 63 (1977).
68. W. Bensch, W. Bergholz, *Semicon. Sci. Technol.*, **5**, 421 (1990).
69. R. W. Gurry, L. S. Darken, *Physical Chemistry of Metals*, Edit. McGraw Hill, Tokio, 1953.
70. R. L. Mozzi, E. Warren, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 164 (1969).
71. S. M. Sze, *Semiconductor devices, Physics and Technology*, Edit. John Wiley & Sons, Singapur, 1985.
72. A. G. Revesz, *Field-Effect transistors: Physics, Technology and Applications*, (J.T. Wallmark and H. Johnson eds.) cap.4, Edit. Prentice Hall, Nueva Jersey, 1966.
73. J. E. Stewart, *Infrared Spectroscopy*, Edit. Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 1970.



74. A. C. Adams, *Sol. State Technol*, **26**, 135 (1983).
75. J. T. Fitch, G. Lucovsky, E. Kobeda, E. A. Irene, *J. Vac. Sci. Technol. B* **7**, 153 (1989).
76. J. T. Fitch, G. Lucovsky, *MRS Symp. Proc.* **92**, 89 (1987).
77. J. T. Fitch, S. S. Kim, G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** (3), 1871 (1990).
78. P. N. Sen, M. F. Thorpe, *Phys Rev. B*, **15**, 4030 (1977).
79. R. A. B. Devine, R. Dupree, I. Farnan, J. J. Capponi, *Physical Review B*, **35** (5), 2560 (1987).
80. D. E. Aspnes, *Thin Solid Films*, **89**, 249 (1982).
81. W. Bensch, W. Bergholz, *Semicond. Sci. Technol.*, **5**, 421 (1990).
82. R. M. Almeida, C.G. Pantano, *J. Appl. Phys.*, **68**, 4225 (1990).
83. R. Ashokan, R. Singh, V. Gopal, M. Anandan, *J. Appl. Phys.* **73** (8), 3943 (1993).
84. A. Oliver, *Análisis por Reacción Nuclear Resonante, (en curso de Física Experimental)*, Edit. IFUNAM, México D.F., 1993.
85. C. P. Smith, *Dielectric Behaviour and Structure*, Edit. McGraw Hill Book Company, Inc, Nueva York, 1955
86. J. R. Reitz, F. J. Milford, *Fundamentos de la Teoría Electromagnética*, Edit. UTEHA, México, 1981
87. F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Edit. Academic Press, Nueva York, 1972.
88. S. W. Lim, Y. Shimogaki, Y. Nakano, K. Tada, H. Komiyama, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 832 (1996).
89. S. Hasegawa, *J. Journal of Non-Crystalline Solids*, **240**, 154 (1998).
90. S. Mizuno, A. Verma, H. Tran, P. Lee, B. Nguyen, *Thin Solid Films*, **283**, 30 (1996).
91. L. H. He, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 1873 (1996).
92. J. S. Chou, S.C. Lee, *J. Appl. Phys.*, **77** (4), 1805 (1995).
93. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **2**, 782 (1934).
94. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **3**, 573 (1935).
95. J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3547 (1961).
96. A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucle. Chem.*, **5**, 264 (1958).
97. R. G. Parr A, *Rev. Phys. Chem.*, **34**, 631 (1983).
98. R. G. Pearson, *Acc. Chem. Res.*, **23**, 1 (1990).

99. G. G. Fountain, R.A. Rudder, S.V. Hattangady, R.J. Markunas, *J. Appl. Phys.*, **63** (9), 4744 (1988).
100. J. C. Alonso, E. Pichardo, L. Rodríguez-Fernández, J. C. Cheang-Wong, A. Ortiz, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19** (2), 507 (2001).
101. G. Lucovsky, C.K. Wong, W.B. Pollard, *J. Non-Cryst. Solids*, **59&60**, 839 (1983).
102. C. Falcony, J. C. Alonso, A. Ortiz, M. García, E. P. Zironi, J. Rickards, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11** (6), 2945 (1993).
103. P. G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**, 689 (1986).
104. R. Ashokan, R. Singh, V. Gopal, M. Anandan, *J. Appl. Phys.*, **73**, 3943 (1993).
105. J. S. Chou, S.C. Lee, *J. Appl. Phys.*, **77**, 1805 (1995).
106. A. Brunet-Bruneau, J. Rivory, B. Rafin, J.Y. Robic, P. Chaton, *J. Appl. Phys.*, **82**, 1330 (1997).
107. C. T. Kirk, *Phys. Rev. B.*, **38**, 1255 (1988).
108. J. H. Kim, S.H. Seo, S.M. Yun, H.Y. Chang, K.M. Lee, C.K. Choi, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1507 (1996).
109. T. Tamura, J. Sakai, M. Satoh, Y. Inoue, H. Yoshitaka, *Jpn. J. Appl. Phys. Part.1*, **36**, 1627 (1997).
110. F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry* 3<sup>a</sup> edición, Edit. John Wiley & Sons, Nueva York, 1995.
111. G. Bruno, P. Capezzuto, G. Cicala, *J. Appl. Phys.*, **69**, 7256 (1991).
112. I. Shimizu, *J. Non-Cryst. Solids*, **97-98**, 257 (1987).
113. S. Oda, S. Ishihara, N. Shibata, H. Shirai, A. Miyauchi, K. Fukuda, A. Tanabe, H. Ohtoshi, J. Hanna, I. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys. Part.2*, **25**, L188, (1986).
114. P. Lange, *J. Appl. Phys.*, **66**, 201 (1989).
115. M. Capitelli, C. Gorse, R. Winkler, J. Wilhelm, *Plasma Chem. Plasma Process*, **8**, 399 (1988).
116. R. J. Kiegler, *Appl. Phys. Lett.* **20**, 449 (1972).
117. C. M. Osburn, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 809 (1974).
118. W. S. Yoo, R. Swope, D. Mordo, *Jpn. J. Appl. Phys. Part.1*, **36**, 627 (1997).
119. T. Usami, K. Shimokawa, M. Yoshimaru, *Jpn. J. Appl. Phys. part.1*, **33**, 408 (1995).

120. J. C. Alonso, E. Pichardo, V. Pankov, A. Ortiz, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **18**, 2827 (2001).
121. J. C. Alonso, R. Vazquez, A. Ortiz, V. Pankov, E. Andrade, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 3211 (1998).
- 122.- A. Ortiz, C. Falconi, M. Fariás, L. Cota-Araiza y G. Soto, *Thin Solid Films*, **206**, 6, (1991).
- 123.- G. Lucovsky y H. Yang, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 836, (1997).

# Fluorinated–chlorinated SiO<sub>2</sub> films prepared at low temperature by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition using mixtures of SiF<sub>4</sub> and SiCl<sub>4</sub>

J. C. Alonso and E. Pichardo

*Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Coyoacán, 04510, México D.F., Mexico*

L. Rodríguez-Fernández and J. C. Cheang-Wong

*Instituto de Física, UNAM, Apdo. Postal 30264, 01000, México D.F., Mexico*

A. Ortiz

*Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Coyoacán, 04510, México D.F., Mexico*

(Received 20 July 2000; accepted 18 December 2000)

Fluorine-chlorine-doped silicon-dioxide films have been deposited at 200 °C by the remote plasma-enhanced chemical-vapor-deposition technique using SiF<sub>4</sub> and SiCl<sub>4</sub> as silicon precursors in combination with O<sub>2</sub>/He/H<sub>2</sub> mixtures. The behavior of the deposition rate and structural properties of the films as a function of SiF<sub>4</sub> ratio,  $R = \text{SiF}_4 / (\text{SiF}_4 + \text{SiCl}_4)$ , was studied for two O<sub>2</sub> flow rates by means of ellipsometry, chemical etch rate measurements, and infrared (IR) spectroscopy. Due to the higher reactivity of SiCl<sub>4</sub> compared with that of SiF<sub>4</sub>, films deposited with  $R < 0.8$  have high deposition rates (400–1410 Å/min), high refractive indices (1.46–1.59), and contain more chlorine than fluorine. On the contrary, films prepared using high SiF<sub>4</sub> ratios ( $R > 0.8$ ) are deposited at lower rates (38–400 Å/min), have low refractive indices (1.43–1.46), and contain more fluorine. Etch rate and IR measurements indicate that all fluorinated–chlorinated SiO<sub>2</sub> films deposited with an O<sub>2</sub> flow rate of 130 sccm do not contain Si–OH or Si–H bonds and are more resistant to being chemically attacked than films deposited with 40 sccm of this gas. In this study,  $I$ – $V$  and  $C$ – $V$  measurements were used to compare the dielectric properties of stable fluorinated–chlorinated films prepared with an O<sub>2</sub> flow rate of 130 sccm and the two highest SiF<sub>4</sub> ratios;  $R = 0.9$  and  $R = 1$ . The fluorine content measured by resonant nuclear reactions with the <sup>19</sup>F( $p, \alpha \gamma$ )<sup>16</sup>O nuclear reaction is 2.6 at. % for the film deposited with  $R = 0.9$  and 5.9 at. % for that deposited with  $R = 1$ . The dielectric constants are 3.8 and 3.7, respectively. Although the deposition rate is higher for the former film (190 Å/min) than for the latter (38 sccm), both films have a leakage current density lower than  $1 \times 10^{-7}$  Å/cm<sup>2</sup> and their dielectric breakdown occurs at electric fields higher than 8.2 MV/cm. These results indicate that the use of SiCl<sub>4</sub> in combination with SiF<sub>4</sub> is a good approximation to prepare and to increase the deposition rate of hydrogen-free fluorinated–chlorinated SiO<sub>2</sub> films with low dielectric constants and good electrical integrity. © 2001 American Vacuum Society. [DOI: 10.1116/1.1349199]

## I. INTRODUCTION

The use of halogen-containing gases in the low-temperature plasma deposition of silicon-dioxide (SiO<sub>2</sub>) films has become very attractive in the modern silicon-based ultra-large-scale-integration (ULSI) circuits industry. The addition of chlorine atoms in microelectronics is known to be very effective to remove impurities and to improve the properties of gate oxides and oxide–silicon interfaces used in metal–oxide–semiconductor field-effect transistors (MOSFETs).<sup>1–3</sup> Due to this, chlorine-containing gases such as SiCl<sub>4</sub> or Cl<sub>2</sub> have been used in plasma-enhanced chemical-vapor-deposition (PECVD) and remote PECVD processes to improve the quality of low-temperature silicon oxides.<sup>3–8</sup> On the other hand, fluorine incorporation in silicon-dioxide films is a direct and effective way to reduce the dielectric constant of oxides used as intermetal dielectrics, which allows increasing device speed. A great diversity of plasma-deposition methods in combination with different silicon, oxygen, and fluorine source gases has been used to deposit fluorinated silicon-dioxide (SiOF)

films. For example, mixtures of gases such as: C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/TEOS[Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>]/O<sub>2</sub>/He,<sup>9–21</sup> CF<sub>4</sub>/TEOS/O<sub>2</sub>,<sup>22,23</sup> CF<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>,<sup>24–26</sup> CF<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>O,<sup>27,28</sup> CF<sub>4</sub>/Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/He/N<sub>2</sub>O,<sup>29,30</sup> SiF<sub>4</sub>/TEOS/O<sub>2</sub>,<sup>20,21,31</sup> SiF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar,<sup>32–34</sup> SiF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>,<sup>35,36</sup> SiF<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>,<sup>37–41</sup> SiF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar,<sup>42</sup> and SiF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/He,<sup>40,43–45</sup> have been used to deposit SiOF films by plasma techniques such as: conventional and dual-frequency PECVD, remote PECVD, electron cyclotron resonance (ECR) plasma CVD, etc. From these works, it has been found that, independent of the plasma approach and source gases used, the dielectric constant of a SiO<sub>2</sub>:F film is reduced as the fluorine content in the film increases. However, the effectiveness in fluorine incorporation in reducing the dielectric constant, and the chemical stability of these films, do depend on the plasma approach and source gases used.<sup>46</sup> For example, some works indicate that the quality and stability of fluorinated oxide films obtained by using fluorine sources such as C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> or CF<sub>4</sub> are generally inferior to that of oxides deposited by using SiF<sub>4</sub>.<sup>20,21,46</sup> To this respect, it has been argued that plasma deposition using SiF<sub>4</sub> allows the formation of more stable

oxide films because the Si-F units produced in the plasma stay intact through the deposition process and bond directly into the glass network as "native" bonds. On the other hand, it has been argued that incorporation of fluorine into the oxide by using CF<sub>4</sub> or C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> is less direct and effective, because in this case the fluorine-containing gas must first be dissociated to generate F radicals. Then, these fluorine species have to build new Si-F bonds by competition with the Si-H and Si-OH native bonds generated from the silicon precursor (SiH<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, or TEOS). As a result of this competition process the deposited oxide film is less stable because, besides possibly containing Si-H or Si-OH groups, it can result in having F species like F<sub>2</sub>, F, and weak Si-F bonds, which are chemically unstable and/or prone to being attacked by water.<sup>18,19,27,28,47,48</sup> All these facts limit the minimal dielectric constant that can be achieved in fluorinated SiO<sub>2</sub> films and/or make unreliable their application in the process of circuits integration.<sup>49</sup> Although the use of SiF<sub>4</sub> has the above-mentioned advantages for depositing fluorinated silicon-dioxide films, the use of this gas as the only source of both, fluorine and silicon, has some drawbacks. For example, oxides prepared by using only SiF<sub>4</sub> are generally grown at low deposition rates and there is little flexibility in controlling the fluorine content without affecting the silicon/oxygen ratio (stoichiometry) of the film.<sup>35,36</sup> The addition of hydrogen gives more flexibility in controlling the fluorine content in SiOF films deposited from SiF<sub>4</sub> but the drawback of the low deposition rate remains.<sup>43</sup> The deposition rate of this kind of SiOF film can be increased by using very high power (>1 kW) in ECR and helicon resonator plasma CVD processes,<sup>32,33</sup> but this condition makes less flexible the plasma process for controlling the fluorine content, stoichiometry, structure, and dielectric constant of the films. Other approaches of making plasma processes more flexible and/or increasing the deposition rate of this type of fluorinated SiO<sub>2</sub> film have been the use of SiF<sub>4</sub> in combination with other silicon sources such as SiH<sub>4</sub> or TEOS.<sup>20,21,31,37-41</sup> However, in this case, except at very high SiF<sub>4</sub> flow rates, the films contain Si-H or Si-OH because reactivity of SiF<sub>4</sub> is less than that of SiH<sub>4</sub> or TEOS. Based on these results and on our previous works<sup>5,6</sup> showing that silicon-dioxide films free of Si-H and Si-OH bonds can be deposited at high rates by RPECVD using SiCl<sub>4</sub>, we were motivated to use mixtures of SiF<sub>4</sub> and SiCl<sub>4</sub> for plasma deposition of fluorinated silicon-dioxide films. In this article we have studied the influence of different deposition parameters on the properties of fluorinated silicon-dioxide films deposited by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition using SiF<sub>4</sub>/SiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He mixtures. To our knowledge this is the first time that SiF<sub>4</sub> and SiCl<sub>4</sub> have been used together to prepare SiOF films. The idea of adding SiCl<sub>4</sub> instead of TEOS or SiH<sub>4</sub> as the other source of silicon, is to increase the deposition rate and to have more flexibility in controlling separately the stoichiometry and fluorine content in the films, without favoring the possibility of H and/or OH incorporation. Although under this approach Cl can be incorporated in

the films, this incorporation has rather a beneficial effect for the structural and electrical properties of the oxide.

## II. EXPERIMENT

The films were deposited in a RPECVD system identical to that used in our previous studies of chlorinated and fluorinated silicon-dioxide film deposition.<sup>6,43</sup> The preparation of the films on silicon slices was made in the following way. He and O<sub>2</sub> were introduced into the plasma zone and SiCl<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub>, and H<sub>2</sub> were injected downstream into the reaction chamber through gas dispersal rings. The plasma was generated and sustained by applying a radio-frequency (13.56 MHz) power of 200 W to the coil set around the quartz tube. The substrate temperature and the deposition pressure were kept constant at 200°C and 50 Torr, respectively. The SiF<sub>4</sub> and SiCl<sub>4</sub> flow rates were varied in the range of 0–20 sccm. Each one of these flow rates was adjusted to keep the total silicon gas flow rate (SiF<sub>4</sub>+SiCl<sub>4</sub>) equal to 20 sccm, while changing the SiF<sub>4</sub> flow ratio, defined as  $R = \text{SiF}_4 / (\text{SiF}_4 + \text{SiCl}_4)$ , from 0 to 1. He and H<sub>2</sub> flow rates were maintained at 100 and 20 sccm, respectively. This value of hydrogen flow rate was chosen according to previous results to avoid incorporation of chlorine in excess in the deposited films.<sup>6</sup> In order to investigate the effect of the ratio of O<sub>2</sub> to the silicon gas, deposits were carried out using two different O<sub>2</sub> flow rates, 40 and 130 sccm. Most of the films were deposited on *n*-type (100) silicon slices with a resistivity of 200 Ω cm. Prior to deposition, these substrates were cleaned in "P" etch solution [15 parts of HF (49%), 10 parts HNO<sub>3</sub> (70%), 300 parts H<sub>2</sub>O] (Ref. 50) to remove the native oxide. The thickness and refractive index of the films were measured by means of an L-117 Gaertner ellipsometer working at a wavelength of 632 nm. Infrared transmittance spectra of the samples deposited on 200 Ω cm silicon slices were obtained with a 210-Nicolet Fourier transform infrared spectrometer, (FTIR) using a naked silicon slice as a reference. The relative fluorine content of some films was measured with the resonant nuclear reaction (RNR) technique<sup>51</sup> using the Instituto de Física 700 kV Van de Graaff accelerator. Following this procedure the amount of F is determined by the number of gamma rays produced from the <sup>19</sup>F(*p*, αγ)<sup>16</sup>O nuclear reaction, taking advantage of its sharp resonance at a proton bombarding energy of 340 keV. In our experiments, a 5.1-cm-diam by 5.1-cm-thick NaI(Ti) scintillation detector was used to detect the γ rays emitted in the forward direction (0° laboratory angle), placed as close as possible to the sample. The excitation curves of the <sup>19</sup>F(*p*, αγ)<sup>16</sup>O nuclear reactions were obtained automatically using a computer program<sup>52</sup> and each measured point corresponded to a dose of 5 μC. Quantification of the atomic fraction of fluorine in the SiO<sub>2</sub> films was made by comparison of the gamma yield  $Y_F$  from our sample containing F with that of a reference standard  $Y_S$  having a known atomic fraction  $f$  of fluorine.<sup>51,53</sup> In the present case, a thick LiF crystal was used as a reference standard. Rutherford backscattering spectrometry (RBS) was used to determine the elemental composition of the SiO<sub>2</sub> films deposited on a Si substrate. These experi-

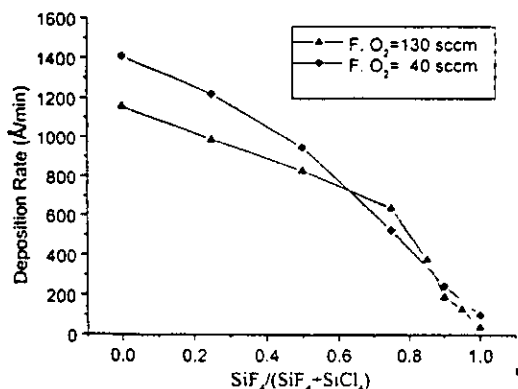


FIG. 1. Deposition rate of fluorinated-chlorinated SiO<sub>2</sub> films deposited from SiF<sub>4</sub>/SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/He mixtures as a function of SiF<sub>4</sub>/(SiF<sub>4</sub>+SiCl<sub>4</sub>) flow ratio. Other deposition conditions: T<sub>3</sub> = 200 °C, W = 200 W, F(H<sub>2</sub>) = 20 sccm, and F(He) = 100 sccm.

ments were performed using the 3 MV tandem accelerator (NEC 9SDH-2 Pelletron) of the Instituto de Física, UNAM. In particular, with a <sup>4</sup>He beam we took advantage of the elastic <sup>16</sup>O(α,α)<sup>16</sup>O scattering resonance at 3.045 MeV for the oxygen measurements.<sup>54</sup> At this resonant energy, the cross section for oxygen is 25 times larger than its corresponding Rutherford cross section, allowing high sensitivity for oxygen content determination.<sup>55</sup> The film composition was then determined by fitting the experimental RBS spectra using the RUMP simulation program.<sup>56</sup>

Current-voltage (*I-V*) and 1 MHz capacitance-voltage (*C-V*) measurements were made on some metal-oxide-semiconductor (MOS) structures prepared on 0.1–2 Ω cm, *n*-type and 5–10 Ω cm, *p*-type silicon wafers, respectively. Previous to the deposition, these wafers were cleaned by the RCA process. To form the MOS capacitors aluminum dots were evaporated with an area of 0.01 cm<sup>2</sup> and the thickness of the oxide was approximately 100 nm. The *I-V* characteristics of the MOS capacitors were measured with a 230 programmable voltage source and a 485 autoranging picoammeter, both of the Keithley brand. The relative dielectric constant of the oxides was calculated from the *C-V* characteristics measured with the same voltage source and a Keithley 590 CV (1 MHz) analyzer.

### III. RESULTS

Figure 1 shows the deposition rate of the deposited films as a function of SiF<sub>4</sub> gas flow ratio,  $R = \text{SiF}_4 / (\text{SiF}_4 + \text{SiCl}_4)$ , for the two O<sub>2</sub> gas flow rates used in this work. The general trend for both O<sub>2</sub> flow rates is that the deposition rate decreases with increasing SiF<sub>4</sub> gas flow ratio. It is worth noting that the deposition rate of oxides deposited using SiCl<sub>4</sub> only ( $R=0$ ) is 14 or 30 times higher (depending on O<sub>2</sub> flow rate) than that corresponding to oxides deposited with SiF<sub>4</sub> only ( $R=1$ ). Another important fact to be noted is that adding 11% of SiCl<sub>4</sub> with respect to the total amount of silicon source gases ( $R=0.9$ ) increases the deposition rate of the films by approximately a factor of 5 with respect to that of

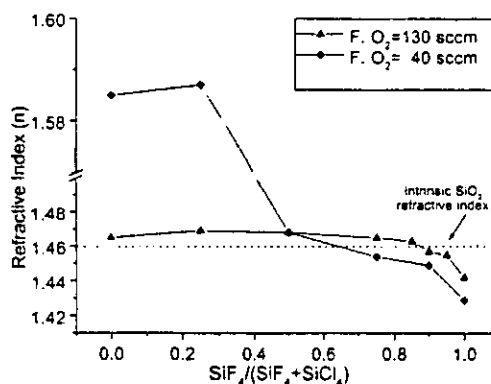


FIG. 2. Refractive index of SiO<sub>2</sub>:F:Cl films as a function of  $R = \text{SiF}_4 / (\text{SiF}_4 + \text{SiCl}_4)$ . The thicknesses of all these films were in the range from 1000 to 1200 Å.

oxides deposited without SiCl<sub>4</sub> ( $R=1$ ). Figure 1 also shows that for values of  $R$  between 0.0 and 0.6 the deposition rate increases as the O<sub>2</sub> flow rate decreases from 130 to 40 sccm. Figure 2 shows that the refractive index of the films decreases as  $R$  increases from 0 to 1. However the changes in the refractive index are more drastic for oxides deposited at low O<sub>2</sub> flow rates (40 sccm) than for oxides deposited at high O<sub>2</sub> flow rates (130 sccm). As observed in Fig. 2, when 40 sccm of O<sub>2</sub> are used in conjunction with low SiF<sub>4</sub> flow ratios ( $R \leq 0.2$ ) the refractive index of the films is much higher ( $\geq 1.58$ ) than that for thermal oxide (1.46). Under this O<sub>2</sub> flow rate, as  $R$  takes values higher than 0.7, the refractive index drops drastically, taking values below 1.46, and reaches a minimum value of 1.43 when  $R=1$ . On the other hand, the values of the refractive index for films deposited at an O<sub>2</sub> flow rate of 130 sccm are slightly higher than 1.46 and almost constant for values of  $R < 0.8$ . For higher values of  $R$  the refractive index of these films decreases as  $R$  increases. The minimum value of the refractive index is 1.44 and it is also obtained when  $R=1$ . Etch rates in P etch solution for the oxide films as a function of SiF<sub>4</sub> ratio are shown in Fig. 3. From Fig. 3 it is clearly observed that independent of the

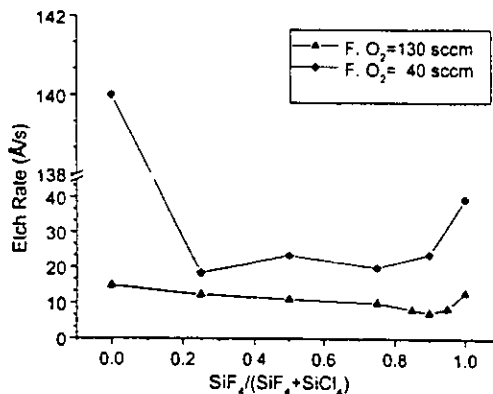


FIG. 3. Etch rate in P solution vs  $R = \text{SiF}_4 / (\text{SiF}_4 + \text{SiCl}_4)$ . Total flow of SiF<sub>4</sub>+SiCl<sub>4</sub> was fixed at 20 sccm.

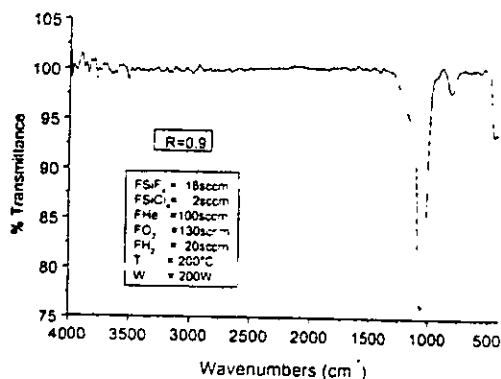


FIG. 4. Typical Fourier transform infrared transmittance spectrum of fluorinated-chlorinated SiO<sub>2</sub> films deposited with F(O<sub>2</sub>)=130 sccm.

SiF<sub>4</sub> ratio the etch rate of films deposited with 40 sccm of O<sub>2</sub> is higher than that for films deposited with 130 sccm. On the other hand, for both O<sub>2</sub> flow rates, the higher etch rates correspond to oxides deposited with  $R=0$  and  $R=1$ , and the highest values are obtained for films deposited with  $R=0$ .

Figure 4 shows an IR absorption spectrum in the range from 4000 to 400 cm<sup>-1</sup> for a film deposited with an O<sub>2</sub> flow rate of 130 sccm and  $R=0.9$ . The spectrum shows the three absorption bands characteristics of Si-O bond vibrations, which are located at approximately 1062, 810, and 438 cm<sup>-1</sup>. The small peak located at 940 cm<sup>-1</sup> can be associated with Si-F bonds since there are no peaks located at 3300 or 3650 cm<sup>-1</sup> related to Si-OH bonds. The small absorption peaks or features observed at 430, 669, and 572 cm<sup>-1</sup> can be related to vibrations of Si-Cl bonds,<sup>5</sup> although this is not evident since Cl content was not measured by other means. It is worth mentioning that no peaks related to Si-OH bonds were found in any IR spectrum of oxides deposited using 130 sccm of O<sub>2</sub>. On the other hand, the IR spectra of oxides deposited at low O<sub>2</sub> flow rate (40 sccm) did show absorption bands related to Si-OH bonds.

Figure 5 shows IR absorption spectra in the range from 1300 to 950 cm<sup>-1</sup> for films deposited with an O<sub>2</sub> flow rate of

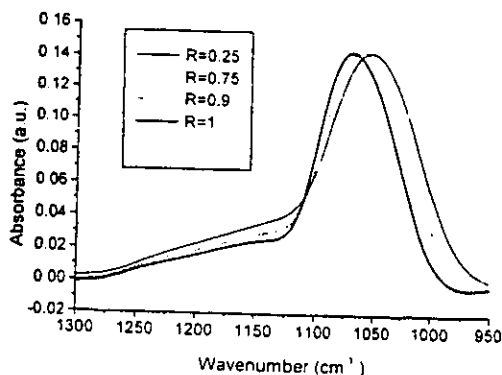


FIG. 5. FTIR absorption spectra between 1300 and 950 cm<sup>-1</sup> for SiO<sub>2</sub>:F:Cl films deposited with an O<sub>2</sub> flow rate of 130 sccm and different SiF<sub>4</sub>/(SiF<sub>4</sub>+SiCl<sub>4</sub>) flow ratios. The main peak shifts toward higher wavenumbers and the shoulder decreases as  $R$  increases.

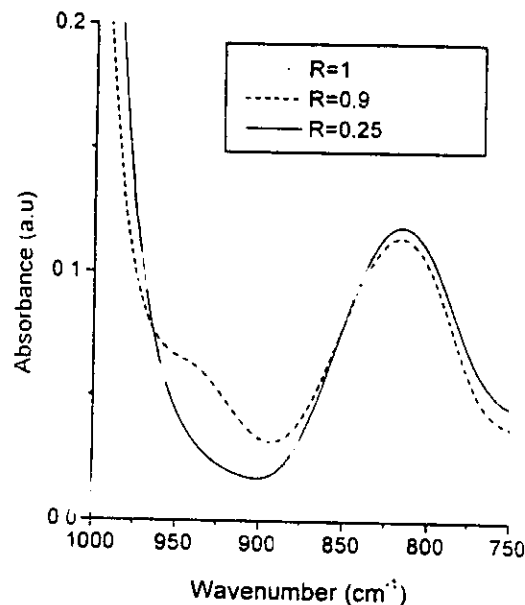


FIG. 6. FTIR absorption spectra of films deposited at different SiF<sub>4</sub> flow ratios ( $R$ ). As  $R$  increases the intensity of the Si-F band (940 cm<sup>-1</sup>) increases and that of the Si-O bending vibration (816 cm<sup>-1</sup>) decreases.

130 sccm and  $R$  varying from 0.25 to 1. From these spectra we found that as the SiF<sub>4</sub> flow ratio increases the peak position of the characteristic band of Si-O-Si bond stretching vibrations moves from 1053 to 1070 cm<sup>-1</sup>, and the full width at half maximum (FWHM) of the band decreases from 91 to 76.7 cm<sup>-1</sup>. Also, as can be seen in Fig. 5, the height of the shoulder of this band, which is centered at approximately 1200 cm<sup>-1</sup>, decreases with respect to the height of the main peak as  $R$  increases. Figure 6 shows IR spectra for the same films but in the range from 1000 to 750 cm<sup>-1</sup>. It is observed in Fig. 6 that as  $R$  increases the peak located at 940 cm<sup>-1</sup>, which is associated with Si-F bond vibrations, increases. On the contrary, the peak located at approximately 816 cm<sup>-1</sup>, which corresponds to Si-O-Si bond bending vibrations, decreases as  $R$  increases. It must be pointed out that the peak located at 940 cm<sup>-1</sup> is practically undetectable for films deposited with  $R < 0.8$ .

Since the purpose of the present work was to prepare SiOF films for applications as intermetal dielectrics, the dielectric constant and electrical properties were measured for some of the most stable films. The films chosen for this analysis were those prepared with a SiF<sub>4</sub> flow ratio higher than 0.8 and O<sub>2</sub> flow rate of 130 sccm. This selection allowed us to study the effect of chlorine incorporation in the properties of SiOF films. The fluorine content measurements by RNR analysis showed that the sample prepared with  $R=0.9$  has about  $100 \times 10^{15}$  F atoms/cm<sup>2</sup>, which corresponds to an atomic fraction of F of  $2.6\% \pm 0.28\%$ , meanwhile that prepared with  $R=1$  has  $210 \times 10^{15}$  F atoms/cm<sup>2</sup>, which corresponds to  $5.9 \pm 0.53$  at. % of F. The RBS measurements showed that these films are stoichiometric, with the composition SiO<sub>2</sub>. The relative dielectric constant measured from the accumulation region of the 1 MHz capacitance-voltage

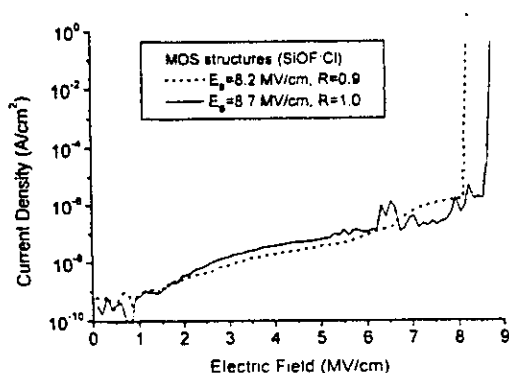


FIG. 7.  $J$ - $E$  characteristics of SiOF:Cl films deposited with a SiF<sub>4</sub> flow ratio of 0.9 (---) and 1 (—). The other deposition conditions were:  $T_s = 200^\circ\text{C}$ ,  $W = 200\text{ W}$ ,  $F(\text{O}_2) = 130\text{ sccm}$ ,  $F(\text{He}) = 100\text{ sccm}$ , and  $F(\text{H}_2) = 20\text{ sccm}$ . The thickness of the oxides was approximately  $1000\text{ \AA}$ .

characteristics of MOS structures incorporating our films was 3.8 for the film prepared at  $R = 0.9$  and 3.7 for the film prepared at  $R = 1$ .  $I$ - $V$  characteristics of the same MOS structures are shown in Fig. 7. These measurements were carried out by applying positive bias to the gate (ramp rate =  $0.5\text{ V/s}$ ) to inject electrons from the  $n$ -type silicon substrate. At low electric fields ( $< 5\text{ MV/cm}$ ) both SiOF films have similar electric behavior. Initially, the leakage current density is lower than  $1 \times 10^{-8}\text{ A/cm}^2$ . The onset of current injection starts at  $2\text{ MV/cm}$ , however, the current density increases, slowly taking values lower than  $1 \times 10^{-7}\text{ A/cm}^2$  even at electric fields around  $5\text{ MV/cm}$ . Between  $5\text{ MV/cm}$  and the breakdown field the electric behavior is a little different for each one of these films. A trapping ledge accompanied of several local breakdowns appears at  $5\text{ MV/cm}$  and intrinsic breakdown occurs at about  $8.7\text{ MV/cm}$  for the oxide prepared at  $R = 1$ . Meanwhile, the film prepared with  $R = 0.9$  shows a more pronounced but more stable (without local breakdowns) trapping ledge, which starts at about  $6\text{ MV/cm}$  and its dielectric breakdown occurs at about  $8.2\text{ MV/cm}$ .

#### IV. DISCUSSION

The decrease in the deposition rate as the SiF<sub>4</sub> gas flow ratio increases, observed in Fig. 1, clearly indicates that SiF<sub>4</sub> is much less reactive than SiCl<sub>4</sub> for film growth. A similar behavior of the deposition rate with SiF<sub>4</sub> gas flow ratio has been found in SiOF films deposited from SiF<sub>4</sub>+SiH<sub>4</sub> mixtures by ECR plasma CVD, although in this case the deposition rates are in general much higher due to the resonance and high-power characteristics of the ECR plasmas.<sup>37</sup> From our results it is possible to obtain semiquantitative information on the relative reactivity of the silicon species (SiCl<sub>x</sub> or SiF<sub>x</sub>) in this RPECVD process if we make a very simple model for the deposition rate (DR) based on the following empirical equation:

$$\text{DR} = A(k_{\text{SiCl}_4}[\text{SiCl}_4] + k_{\text{SiF}_4}[\text{SiF}_4]). \quad (1)$$

In Eq. (1) the square brackets indicate the mass flow rate (or concentration) of the gases and the quantities  $k_{\text{SiCl}_4}$  and  $k_{\text{SiF}_4}$  represent the reaction rate constants for film growth from SiCl<sub>4</sub> and SiF<sub>4</sub>, respectively. The parameter  $A$  must depend, in a complicated manner, on substrate temperature, total pressure, plasma power, concentration or mass flow rate of other gases, etc.. However, for the present work it is simply a constant because all these deposition parameters were kept constant during film growth. Equation (1) allows us to estimate and compare the reaction rate constants of the silicon source gases for our RPECVD process performed under different conditions. For example, since the deposition rate of films deposited under an O<sub>2</sub> flow rate of  $40\text{ sccm}$  and with SiCl<sub>4</sub> only ( $R = 0$ ) is approximately 14 times higher than that of films deposited at the same O<sub>2</sub> flow rate but with SiF<sub>4</sub> only ( $R = 1$ ), Eq. (1) indicates that, under these conditions,  $k_{\text{SiCl}_4}$  must be approximately 14 times higher than  $k_{\text{SiF}_4}$ . Analogously, applying Eq. (1) to the case of an O<sub>2</sub> flow rate of  $130\text{ sccm}$ , we obtain that the ratio of these reaction rate constants,  $k_{\text{SiCl}_4}/k_{\text{SiF}_4}$ , is about 30. Inversely, using these reactivities and Eq. (1), it can explain why the deposition rate increases considerably when 11% of SiCl<sub>4</sub> is added to the total, SiCl<sub>4</sub>+SiF<sub>4</sub>, silicon gas flow rate (see Fig. 1). The higher reactivity of SiCl<sub>4</sub>, compared with SiF<sub>4</sub> is reasonable since the reaction rate constant of a gas under a plasma CVD process depends, among other things, on the dissociation threshold energy and cross section that present the gas molecules for collisions with energetic particles. Since the average thermochemical bond energies for SiCl<sub>4</sub> and SiF<sub>4</sub> molecules are  $391$  and  $582\text{ kJ mol}^{-1}$ , respectively, and the tetrahedral covalent radius of Cl ( $0.99\text{ \AA}$ ) is higher than that of F ( $0.64\text{ \AA}$ ),<sup>57</sup> a much higher cross section and lower dissociation threshold energy for SiCl<sub>4</sub> than for SiF<sub>4</sub> is well expected.

All our results can be explained based on the higher reactivity of SiCl<sub>4</sub> with respect to SiF<sub>4</sub>. For example, the high refractive indices shown in Fig. 2 for films deposited at low values of  $R$  and low O<sub>2</sub> flow rates are reasonable since in this regime the deposit is dominated by the reactions of SiCl<sub>x</sub> ( $x = 1, 2, 3$ ) precursors with a relatively low amount of oxygen species. Consequently, there is a high probability of having chlorine incorporation and silicon excess in the oxide film, the effect of which is to increase the refractive index.<sup>4,5</sup> Films deposited at similar low values of  $R$ , but higher O<sub>2</sub> flow rates ( $130\text{ sccm}$ ), have a refractive index closer to 1.46 due to better oxidation of the SiCl<sub>x</sub> species during the deposition process. As the SiF<sub>4</sub> flow ratio increases from  $R = 0$  to  $R = 0.5$  the values of the refractive index decrease for both O<sub>2</sub> flow rates because the contribution of SiCl<sub>x</sub> species to the deposit is diminished and the SiF<sub>x</sub> radicals start contributing more importantly to the deposit. As  $R$  continues increasing ( $R > 0.5$ ) and approaches 1, fluorine incorporation predominates and the refractive index is reduced until values below 1.46 are obtained, as expected for fluorinated silicon-dioxide films due to the reduction in their electronic polarizability.<sup>9,11-15,17,28,35,42</sup> In the extreme conditions ( $R = 1$ ) the refractive index of oxides deposited with a low O<sub>2</sub> flow rate ( $40\text{ sccm}$ ) is lower than that of oxides deposited



with a high O<sub>2</sub> flow rate (130 sccm) because a higher SiF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> ratio leaves more Si-F bonds intact (without suffering oxidation) to be incorporated in the film. It is interesting to note that the Cl incorporated in oxide films deposited at low values of the SiF<sub>4</sub> ratio do not reduce their refractive index but rather produce an increment. This increment seems contradictory considering that the incorporation of Cl atoms should decrease the density and, consequently, the refractive index of the oxide film in a similar way that F atoms do. A possible explanation of the high refractive index of chlorinated films is the lower electronegativity (3.19-Pauling) of chlorine compared with that of fluorine (3.98-Pauling) and oxygen (3.4-Pauling).<sup>57</sup> Based on this, the substitution of an O atom by chlorine must increase the electronic polarizability and, consequently, the refractive index of the films. This swallow analysis seems to indicate that the refractive index of the oxide films is more sensitive to changes in electronic polarizability than those in density. However, more work needs to be done to quantify each one of these contributions.

The etch rate results shown in Fig. 3 demonstrate effectively that oxides deposited under extreme conditions, i.e., low O<sub>2</sub> flow rate and  $R=0$  or  $R=1$ , which contain the largest amount of impurities, Cl or F, respectively, are less dense and stable than films prepared with  $0 < R < 1$ , which contain less impurities. The fact that the etch rate of a film deposited without SiF<sub>4</sub> ( $R=0$ ) is higher than that of a film deposited without SiCl<sub>4</sub> ( $R=1$ ), and assuming a similar level of Cl or F impurification for each one of these extreme cases, indicate that Cl incorporation makes the oxide structure more open and less stable than F incorporation.

Infrared measurements and RNR analysis results are consistent among them and with all other results. The IR characteristics and trends shown in Figs. 5 and 6 clearly indicate that as  $R$  increases and approaches 1 as the amount of fluorine incorporated in the film increases, since they are similar to the three significant changes normally found in the infrared absorption characteristics of SiOF films with respect to SiO<sub>2</sub>, namely,<sup>58</sup> (a) development of a weak Si-F bond stretching absorption band at 935 cm<sup>-1</sup> and increase of this absorption band as F content increases; (b) increase in the frequency of Si-O stretching vibrations with increasing F content, accompanied by a decrease in the half width of this band; and (c) reductions in the integrated IR absorption strengths of 810 and 465 cm<sup>-1</sup> with increasing F content. Our RNR analysis also shows that maximum incorporation of fluorine (5.9 ± 0.53 at. %) is obtained for a film prepared without SiCl<sub>4</sub> ( $R=1$ ) and that increasing by 11% the amount of SiCl<sub>4</sub> with respect to the total silicon gas flow rate reduces the fluorine content to 2.6 ± 0.28 at. %. This indicates that even small amounts of SiCl<sub>4</sub> contribute considerably to the film deposition process and hinder fluorine incorporation, which is consistent with the higher reactivity of silicon-chlorine precursors with respect to the silicon-fluorine ones. The absence of IR absorption bands related to OH bonds in the spectra of oxides deposited with an oxygen flow rate of 130 sccm (Fig. 4) means that under these conditions no Si-OH bonds are formed during growth of these films and

that there is no water absorption after deposition. This is consistent with the low etch rate found in this type of oxide (Fig. 3) and confirms that they are not porous. The slight decrease in the height of the shoulder located at about 1200 cm<sup>-1</sup> as  $R$  increases (Fig. 5) seems to be also related to a reduced porosity in the films as F content increases.<sup>59</sup> However, this is not clear at present since the size of this shoulder is also related to other aspects.<sup>60,61</sup> On the other hand, the presence of Si-OH bonds in oxides deposited at low O<sub>2</sub> flow rate (40 sccm) indicates that they are porous and adsorb water after being exposed to the atmosphere, which is in good agreement with the high etch rate observed (Fig. 3) in these oxides. The possibility of OH incorporation during growth of these films can be excluded based on our previous studies,<sup>6,43</sup> which demonstrate that hydrogen radicals combined with SiCl<sub>x</sub> or SiF<sub>x</sub> species by plasma reactions tend to form volatile HCl or HF molecules, respectively, rather than forming Si-H or Si-OH bonds.

The relative dielectric constants measured for the films prepared at  $R=0.9$  and  $R=1$  were 3.8 and 3.7, respectively, which is in good agreement with the fluorine content measured for each sample. The differences shown in Fig. 7 between the electrical stability of MOS structures incorporating films deposited without SiCl<sub>4</sub> ( $R=1$ ) and with 11% of SiCl<sub>4</sub> ( $R=0.9$ ) can be associated with the different fluorine content, density, and/or porosity of the films, since the SiOF film prepared at  $R=1$  contains more fluorine (5.9 at. %) and presents an etch rate (~13 Å/s) higher than that of the film prepared at  $R=0.9$ , which has 2.6 at. % of F and an etch rate of approximately 7 Å/s. This means that the former film must have a higher amount of electrically active defects than the latter. The improvement of the electrical stability of the latter film can also be associated with the chlorine atoms incorporated in this film. Although the incorporation of Cl in these films was not measured, it is very probable that films deposited at  $R=0.9$  contain chlorine atoms since their deposition rate is almost five times higher than that of films deposited at  $R=1$  (see Fig. 1), which is an indication that even small concentrations of SiCl<sub>x</sub> precursors give an important contribution to the film growth. On the other hand, in previous works it has been demonstrated that SiO<sub>2</sub> films prepared from SiCl<sub>4</sub> vapors are liable to incorporate chlorine atoms in their network and that small concentrations of this halogen improve their properties.<sup>5,6</sup> On the other hand, the  $I-V$  characteristics of both oxides deposited at  $R=0.9$  and  $R=1$  are comparable (breakdown field stress), and in some cases and/or aspects (leakage current density), better than those reported for SiOF films deposited by plasma-enhanced CVD techniques using mixtures of fluorine and silicon precursors which contain hydrogen such as Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/CF<sub>4</sub> (Refs. 29 and 30) and SiH<sub>4</sub>/SiF<sub>4</sub>.<sup>38</sup>

## V. CONCLUSIONS

This work shows that hydrogen-free fluorinated-chlorinated SiO<sub>2</sub> films can be deposited at low temperatures (200 °C) by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition using SiF<sub>4</sub>/SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/He/H<sub>2</sub> mixtures. As a result of

the higher reactivity of SiCl<sub>4</sub> with respect to that of SiF<sub>4</sub>, films deposited with  $R < 0.8$  have a high deposition rate (in the range from 400 to 1400 Å/min); high refractive index ( $> 1.46$ ); do not contain, or contain undetected amounts, of fluorine atoms incorporated in their network; and can be classified as chlorinated SiO<sub>2</sub> films. On the other hand, films prepared at high SiF<sub>4</sub> ratios ( $R > 0.8$ ), which are deposited at low rates (38–400 Å/min), have refractive indices lower than 1.46 due to fluorine incorporation and can be classified as fluorinated SiO<sub>2</sub> films. The main effect of increasing the O<sub>2</sub> flow rate from 40 to 130 sccm during deposition of these films is to improve their density and stability against chemical attack and water absorption. The deposition with an O<sub>2</sub> flow rate of 130 sccm and  $R = 1$  produces a fluorinated SiO<sub>2</sub> film with a deposition rate of 38 Å/s, a fluorine content of 5.9 at. %, and dielectric constant of 3.7. The addition of 11% of SiCl<sub>4</sub> to the total SiF<sub>4</sub> + SiCl<sub>4</sub> mixture ( $R = 0.9$ ) allows us to increase the deposition rate to (190 Å/min) and gives rise to films with a fluorine content of 2.6 at. % and dielectric constant of 3.8. Films deposited with  $R = 0.9$  and  $R = 1$  both have low leakage current density ( $1 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>) for electric fields lower than 5 MV/cm and breakdown fields occur at 8.2 and 8.7 MV/cm, respectively. However, the film deposited with  $R = 1$  presents some electric instabilities (local breakdowns) before breakdown that the film deposited with  $R = 0.9$  does not present. The origin of this improvement observed in the latter film is not clear at present since it can be due not only to its lower fluorine content but also to the presence of small traces of chlorine atoms incorporated in the film. In summary, incorporation of small amounts of Cl atoms instead of F atoms in fluorinated films increases deposition rate, slightly degrades breakdown field stress, but improves dielectric stability. Anyway, the electrical integrity of these fluorinated-chlorinated SiO<sub>2</sub> films is comparable or even better than that reported for high-quality fluorinated films deposited from other mixtures.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the help of K. López and F. J. Jaimes for accelerator operation and S. Jiménez for her technical assistance. This work has been supported by CONA-CyT of Mexico under the Project Nos. 26423-A, G0010-E, and F036-E9109, and DGAPA-UNAM under Project No. IN-104999.

<sup>1</sup>R. J. Kiegler, Appl. Phys. Lett. **20**, 449 (1972).

<sup>2</sup>C. M. Osburn, J. Electrochem. Soc. **121**, 809 (1974).

<sup>3</sup>A. Ortiz, C. Falcony, M. Fariás, L. Cota-Araiza, and G. Soto, Thin Solid Films **206**, 6 (1991).

<sup>4</sup>A. Ortiz, J. C. Alonso, C. Falcony, M. H. Fariás, L. Cota-Araiza, and G. Soto, J. Electrochem. Soc. **140**, 3014 (1993).

<sup>5</sup>J. C. Alonso, S. J. Ramírez, M. García, and A. Ortiz, J. Vac. Sci. Technol. **A 13**, 2924 (1995).

<sup>6</sup>J. C. Alonso, R. Vazquez, A. Ortiz, V. Pankov, and E. Andrade, J. Vac. Sci. Technol. **A 16**, 3211 (1998).

<sup>7</sup>W. B. Park and S. W. Rhee, Appl. Phys. Lett. **66**, 3477 (1995).

<sup>8</sup>W. B. Park and S. W. Rhee, J. Appl. Phys. **86**, 1346 (1999).

<sup>9</sup>V. L. Shannon and M. Z. Karim, Thin Solid Films **270**, 498 (1995).

<sup>10</sup>W. S. Yoo and R. Swope, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 **35**, L273 (1996).

<sup>11</sup>W. S. Yoo, R. Swope, and D. Mordo, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **36**, 267 (1997).

<sup>12</sup>M. T. Weise, S. C. Selbrede, L. J. Arias, and D. Carl, J. Vac. Sci. Technol. **A 15**, 1399 (1997).

<sup>13</sup>D. Carl, D. Mordo, B. Sparks, M. Logan, and J. Ritter, in *Proceedings of the 1st International VMIC Specialty Conference on Dielectrics for ULSI Multilevel Interconnection (DUMIC)*, Santa Clara, CA (VMIC, Tampa, FL, 1995), p. 234.

<sup>14</sup>W. T. Tseng, Y. T. Hsieh, C. F. Lin, M. S. Tsai, and M. S. Feng, J. Electrochem. Soc. **144**, 1100 (1997).

<sup>15</sup>S. Mizuno, A. Verma, H. Tran, P. Lee, and B. Nguyen, Thin Solid Films **283**, 30 (1996).

<sup>16</sup>H. Kudo, R. Shinohara, S. Takeishi, N. Awaji, and M. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **35**, 1583 (1996).

<sup>17</sup>T. Usami, K. Shimokawa, and M. Yoshimaru, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **33**, 408 (1994).

<sup>18</sup>M. Yoshimaru, S. Koizumi, and K. Shimokawa, J. Vac. Sci. Technol. **A 15**, 2908 (1997).

<sup>19</sup>M. Yoshimaru, S. Koizumi, and K. Shimokawa, J. Vac. Sci. Technol. **A 15**, 2915 (1997).

<sup>20</sup>T. Matsuda, M. J. Shapiro, and S. V. Nguyen, in *Proceedings of the 1st International VMIC Specialty Conference on Dielectrics for ULSI Multilevel Interconnection (DUMIC)*, Santa Clara, CA (VMIC, Tampa, FL, 1995), p. 22.

<sup>21</sup>M. J. Shapiro, T. Matsuda, and S. V. Nguyen, in *Proceedings of the 1st International VMIC Specialty Conference on Dielectrics for ULSI Multilevel Interconnection (DUMIC)*, Santa Clara, CA (VMIC, Tampa, FL, 1995), p. 118.

<sup>22</sup>K. Ishii, A. Takami, and Y. Ohki, J. Appl. Phys. **81**, 1470 (1997).

<sup>23</sup>Y. J. Mei, T. C. Chang, S. J. Chang, F. M. Pan, M. S. K. Chen, A. Tuan, S. Chou, and C. Y. Chang, Thin Solid Films **308-309**, 501 (1997).

<sup>24</sup>K. M. Chang, S. W. Wang, C. H. Wu, T. H. Yeh, C. H. Li, and J. Y. Yang, Appl. Phys. Lett. **69**, 1238 (1996).

<sup>25</sup>K. M. Chang, S. W. Wang, T. H. Yeh, C. H. Li, and J. J. Luo, J. Electrochem. Soc. **144**, 1754 (1997).

<sup>26</sup>M. V. Bazylenko, M. Gross, A. Simonian, and P. L. Chu, J. Vac. Sci. Technol. **A 14**, 336 (1996).

<sup>27</sup>S. W. Lim, Y. Shimogaki, Y. Nakano, K. Tada, and H. Komiyama, Appl. Phys. Lett. **68**, 832 (1996).

<sup>28</sup>S. W. Lim, Y. Shimogaki, Y. Nakano, K. Tada, and H. Komiyama, J. Electrochem. Soc. **144**, 2531 (1997).

<sup>29</sup>K. Kim, D. H. Kwon, G. Nallapati, and G. S. Lee, J. Vac. Sci. Technol. **A 16**, 1509 (1998).

<sup>30</sup>J. Song, P. K. Ajmera, and G. S. Lee, Appl. Phys. Lett. **69**, 1876 (1996).

<sup>31</sup>M. K. Bhan, J. Huang, and D. Cheung, Thin Solid Films **308-309**, 507 (1997).

<sup>32</sup>T. Fukada and T. Akahori, Extended Abstracts of the International Conference on Solid State Devices and Materials, Makuhori (1993), p. 158 (unpublished).

<sup>33</sup>J. H. Kim, S. H. Seo, S. M. Yun, H. Y. Chang, K. M. Lee, and C. K. Choi, Appl. Phys. Lett. **68**, 1507 (1996).

<sup>34</sup>S. Lee and J. W. Park, Mater. Chem. Phys. **53**, 150 (1998).

<sup>35</sup>S. M. Han and E. S. Aydil, J. Vac. Sci. Technol. **A 15**, 2893 (1997).

<sup>36</sup>S. M. Han and E. S. Aydil, J. Appl. Phys. **83**, 2172 (1998).

<sup>37</sup>T. Fukada, and T. Akahori, in *Proceedings of the 1st International VMIC Specialty Conference on Dielectrics for ULSI Multilevel Interconnection (DUMIC)*, Santa Clara, CA (VMIC, Tampa, FL, 1995), p. 43.

<sup>38</sup>T. Tamura, J. Sakai, M. Satoh, Y. Inoue, and H. Yoshitaka, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **36**, 1627 (1997).

<sup>39</sup>T. Tamura, J. Sakai, Y. Inoue, M. Satoh, and H. Yoshitaka, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **37**, 2411 (1998).

<sup>40</sup>D. R. Denison, J. C. Barbour, and J. H. Burkhart, J. Vac. Sci. Technol. **A 14**, 1124 (1996).

<sup>41</sup>D. J. Den Boer, H. Fukuda, J. Helmig, J. B. C. Van Der Hilst, G. C. A. M. Janssen, A. J. Kalkman, and S. Radelaar, Microelectron. Reliab. **38**, 281 (1998).

<sup>42</sup>L. Q. Qian, H. W. Fry, G. Nobinger, J. T. Pye, M. C. Schmidt, J. Cassilas, and M. Lieberman, in *Proceedings of the 1st International VMIC Specialty Conference on Dielectrics for ULSI Multilevel Interconnection (DUMIC)*, Santa Clara, CA (VMIC, Tampa, FL, 1995), p. 50.

<sup>43</sup>V. Pankov, J. C. Alonso, and A. Ortiz, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **37**, 6135 (1998).

<sup>44</sup>V. Pankov, J. C. Alonso, and A. Ortiz, J. Appl. Phys. **86**, 275 (1999).

- <sup>45</sup>V. Pankov, J. C. Alonso, and A. Ortiz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 3166 (1999).
- <sup>46</sup>M. J. Shapiro, S. V. Nguyen, T. Matsuda, and D. Dobuzinsky, *Thin Solid Films* **270**, 503 (1995).
- <sup>47</sup>G. Lucovsky and H. Yang, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **36**, 1368 (1997).
- <sup>48</sup>G. Lucovsky and H. Yang, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 1525 (1997).
- <sup>49</sup>T. Homma, *Thin Solid Films* **278**, 28 (1996).
- <sup>50</sup>W. A. Pliskin and H. S. Lehman, *J. Electrochem. Soc.* **112**, 1013 (1965).
- <sup>51</sup>J. P. Hirvonen, in *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, edited by J. R. Tesmer and M. Nastasi (Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1995), p 176.
- <sup>52</sup>O. G. de Lucio and J. Miranda, *Instrumentation Development* **4**, 12 (1999).
- <sup>53</sup>J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon, New York, 1985), Vol. 1.
- <sup>54</sup>J. R. Cameron, *Phys. Rev.* **90**, 839 (1953).
- <sup>55</sup>G. Vizkelethy, P. Revesz, J. W. Mayer, and Jian Li, *Surf. Interface Anal.* **20**, 309 (1993).
- <sup>56</sup>L. R. Doolittle, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **9**, 344 (1985).
- <sup>57</sup>F. A. Cotton, G. Wilkinson, and P.L. Gaus, in *Basic Inorganic Chemistry*, third ed (Wiley, New York, 1995).
- <sup>58</sup>G. Lucovsky and H. Yang, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 836 (1997).
- <sup>59</sup>J. S. Chou and S.-C. Lee, *J. Appl. Phys.* **77**, 1805 (1995).
- <sup>60</sup>P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 689 (1986).
- <sup>61</sup>P. Lange, *J. Appl. Phys.* **66**, 201 (1989)

# Effect of hydrogen dilution on the structure of SiOF films prepared by remote plasma enhanced chemical vapor deposition from SiF<sub>4</sub>-based plasmas

J. C. Alonso,<sup>a)</sup> E. Pichardo, V. Pankov, and A. Ortiz

*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 70-360, 04510 México D. F., México*

(Received 13 October 1999; accepted 17 July 2000)

Structural and electrical properties of fluorinated silicon dioxide (SiOF) films prepared by remote plasma enhanced chemical vapor deposition from the SiF<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-He gas mixture have been studied using ellipsometry, Fourier transform infrared spectroscopy, transmission electron microscopy, and current-voltage measurements. It has been found that the level of hydrogen dilution strongly affects the microstructure of deposited SiOF films. The films prepared at the H<sub>2</sub> flow rate below about 0.8 sccm have a biphasic structure consisting of an amorphous matrix with the incorporation of 5–30 nm sized particles. The main origin of these particles seems to be gas phase oxidation of SiF<sub>x</sub> species (with  $x=1, 2, 3$ ) in plasma and downstream regions. Resulting films are characterized by extremely low density, reduced structural homogeneity, and poor electrical properties. Increase in the H<sub>2</sub> flow rate above 0.8 sccm completely suppresses the incorporation of particles into the growing film probably due to effective hindering gas phase oxidation process and results in dense homogeneous amorphous SiOF films with good electrical properties. © 2000 American Vacuum Society. [S0734-2101(00)01506-8]

## I. INTRODUCTION

The main trend of the modern ultralarge scale integration circuits industry towards device shrinking has aroused a great deal of interest in low dielectric constant materials whose application as an interlayer insulator enables strong reduction in wiring capacitance of multilevel metallization. Among these materials, fluorinated SiO<sub>2</sub> (SiOF) is one of the best candidates because of its easy integration into existing semiconductor processing along with excellent insulating,<sup>1,2</sup> gap filling properties,<sup>3,4</sup> and dielectric constant as low as 1.6.<sup>2</sup>

SiH<sub>4</sub>,<sup>5</sup> Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>,<sup>1</sup> tetra-ethoxy-silane,<sup>3,6–11</sup> and other organosilanes have been used recently as a silicon source for remote plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) of SiOF films. However SiOF films obtained from these precursors usually contain hydrogen bonded in Si–H and Si–OH groups,<sup>7,9,12</sup> which causes moisture instability problems during the postdeposition period. To avoid hydrogen incorporation into the SiOF film, hydrogen-free SiF<sub>4</sub>-based plasmas have been applied recently in several studies.<sup>6,13–16</sup> However, the question about the optimal feedstock gas mixture still remains open.

In our previous study it was shown that hydrogen addition to SiF<sub>4</sub>-based plasmas enables one to control the fluorine doping level of SiOF films without hydrogen incorporation into the film.<sup>17</sup> However, other reasons exist for hydrogen addition to SiF<sub>4</sub>-based plasmas. It has been revealed recently that hydrogen dilution can cause considerable improvement in the structure of  $\mu\text{c-Si:H}$  films prepared by PECVD from SiH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> plasma.<sup>18</sup> The results of our previous studies<sup>19</sup> al-

low us to suppose that an increasing amount of H<sub>2</sub> in the reaction chamber causes densification of silicon dioxide films prepared by direct PECVD from SiF<sub>4</sub>-NO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> gas mixture. The purpose of this work is to study in detail the effect of hydrogen addition to the process on the microstructure of SiOF films prepared by remote PECVD from SiF<sub>4</sub>-based plasmas using laser ellipsometry, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and transmission electron microscopy characterization techniques. Since the main application of SiOF films is to serve as an interlayer dielectric of the integrated circuits with multilevel metallization, it is of practical interest to study the correlation between the structural changes observed in SiOF films as a function of H<sub>2</sub> flow rate and the electrical properties of these films.

## II. EXPERIMENT

SiOF films were prepared by the remote PECVD technique using SiF<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-He feedstock gas mixtures. The reaction chamber was equipped by an inductively coupled plasma source mounted on the top flange. The detailed geometry of the reaction chamber is described elsewhere.<sup>17</sup> The films were deposited on *n*-type (100) silicon substrates of 200  $\Omega$  cm. To study the effect of hydrogen dilution on the deposition of SiOF films, SiF<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, and He flow rates were kept constant at 20, 40, and 280 sccm while the hydrogen flow rate was varied from 0 to 10 sccm. For special studies a SiF<sub>4</sub> flow rate of 5 sccm was applied. The total pressure was held at 500 mTorr using a throttle valve for all deposition cycles. The substrate temperature during film deposition was 175 °C. The plasma was generated and sustained by applying 200 W of a 13.56 MHz radio frequency power for all depositions.

Electronic mail: alonso@servidor.unam.mx

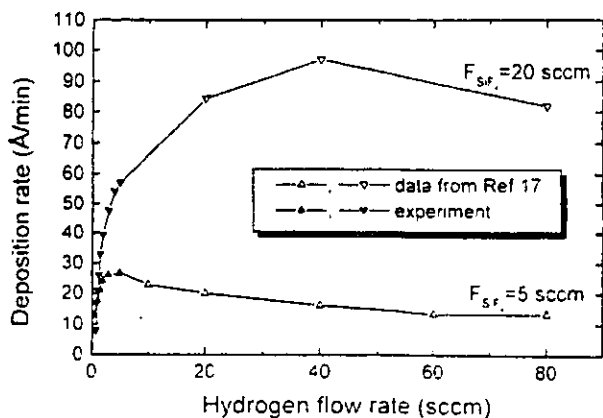


FIG. 1 Deposition rate of SiOF films vs  $H_2$  flow rate at different values of  $SiF_4$  flow rate.

Film thickness and refractive index were measured using a Gaertner L117 laser ellipsometer. Films thickness was targeted for 1000 Å. Film composition and structure was studied by FTIR absorption spectrometer Nicolet 210. The ratio of the area of  $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  Si-F<sub>x</sub> absorption band to the area of the stretching mode Si-O peak (Si-F/Si-O ratio) was used after base line correction for qualitative estimation of fluorine content in the SiOF films. IR measurements were used to study the microstructure of our films as a function of fluorine content. For this purpose we used a procedure based on the central force model of Sen and Thorpe,<sup>20</sup> which was developed in the past to study the structure of thermal and device quality SiO<sub>2</sub> films<sup>21,22</sup> and has been applied recently to study SiOF films.<sup>13</sup> This procedure consists in using the relation between the peak position and change in full width at half maximum (FWHM) of the main Si-O-Si phonon band within the SiOF network and the width of Si-O-Si bond angle distribution (Si-O-Si angle deviation), which is a direct indicator of film microstructure. On the other hand, based on several articles related to the topic,<sup>23-33</sup> the ratio between the IR absorption intensity of the high-wave number shoulder and the main peak of the Si-O-Si stretching vibration mode in SiO<sub>2</sub> was used to evaluate the structural properties and porosity of our SiOF films. Film microstructure was further examined by electron microscope Jeol-1200EX in bright-field, dark-field, and selected area electron diffraction regimes. Electrical measurements were performed using metal-oxide-semiconductor (MOS) structures fabricated on crystalline *n*-type silicon wafers of 0.1–1 Ω cm. The metal contacts were aluminum dots with 0.14 cm diam thermally evaporated through a metallic mask. The current-voltage (*I*-*V*) characteristics were measured with a log-picoammeter and a ramp voltage generator.

### III. RESULTS

#### A. Deposition rate, fluorine content and structure

Figure 1 shows the film deposition rate as a function of  $H_2$  flow rate for two  $SiF_4$  flow rates, 5 and 20 sccm. No film growth is observed when hydrogen-free  $SiF_4\text{--}O_2\text{--}He$  gas

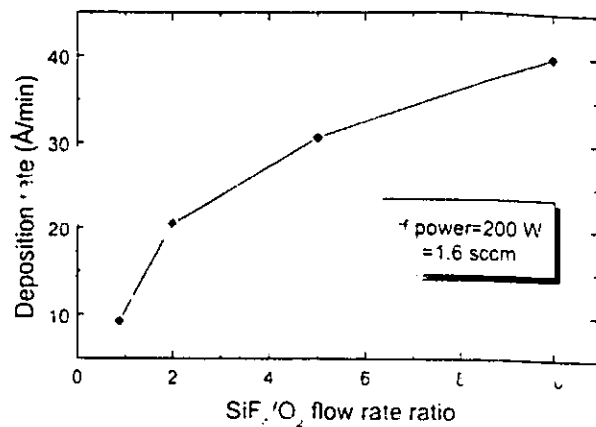


FIG. 2. Deposition rate of SiOF films vs  $SiF_4/O_2$  flow rate ratio.

mixture is applied. SiOF film growth starts only when hydrogen is added into the feedstock gas mixture at flow rates higher than 0.6 sccm. For both  $SiF_4$  flow rates, first an increase in the deposition rate is observed (Fig. 1) as the  $H_2$  flow rate increases, then, after reaching a maximum value which depends on the  $SiF_4$  flow rate, the deposition rate decreases as a function of hydrogen flow rate. The effect of  $SiF_4/O_2$  flow rate ratio on the deposition rate of oxides deposited at low hydrogen flow rate (1.6 sccm) is shown in Fig. 2. It is observed that under these conditions the deposition rate increases as the  $SiF_4/O_2$  ratio increase.

Figure 3 shows the refractive index of SiOF films as a function of  $H_2$  flow rate. As seen in the figure, the refractive index of the films prepared at 0.8–5 sccm of  $H_2$  flow rate is in the 1.398–1.417 range, but drops sharply up to the value of 1.2 when the  $H_2$  flow rate is reduced below 0.8 sccm. In order to study the origin of lower refractive index of our SiOF films, studies of F content and film microstructure were performed.

The incorporation of fluorine in our SiOF films was studied by IR measurements. A typical FTIR spectrum of our samples is shown in Fig. 4. It contains three major peaks located at 1090, 800, and 450  $cm^{-1}$  (see Fig. 4) that are usually identified as the stretching, bending, and rocking

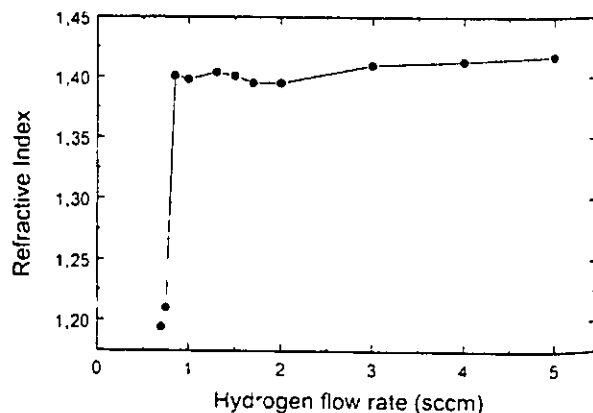


FIG. 3. Refractive index of SiOF films vs  $H_2$  flow rate.

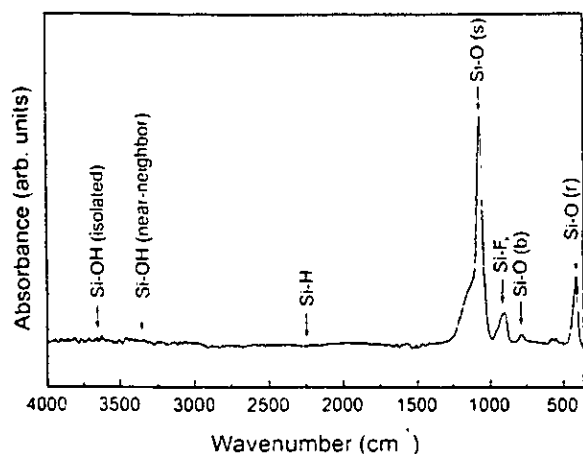


FIG. 4. Typical FTIR spectrum of the SiOF film prepared at  $H_2$  flow rate of 1.5 sccm. Si-O-Si stretching, bending and rocking vibrational modes are labeled as (s), (b), and (r), respectively.

modes of the Si-O-Si bonding, respectively. The Si-F<sub>x</sub> absorption band is clearly seen in the  $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  range. The ratio of the area of this band to the area of Si-O stretching vibration peak (Si-F/Si-O ratio) was used to estimate the fluorine content in our SiOF films. Figure 5 shows that the relationship between the F content and the  $H_2$  flow rate is not a simple negative exponential, as it was expected on the basis of our previous studies.<sup>17</sup> On the contrary, an increase in the F content is observed as the  $H_2$  flow rate increases in the range from 0.6 to 1.5 sccm. The exponential reduction in the F concentration is only observed at  $H_2$  flow rates higher than 1.5 sccm. Si-H and Si-OH bond absorption peaks were absent in the FTIR spectra from as-deposited SiOF films in the entire range of  $H_2$  flow rate.<sup>17</sup>

IR spectroscopy was employed for evaluating the structural characteristics of the films on the basis of works,<sup>13,21–25</sup> which relate the structural properties of silicon dioxide films with the form and characteristics of the IR absorption band associated with the Si-O-Si bond stretching vibrations in SiO<sub>2</sub> films. As can be observed in Fig. 6, the FWHM and

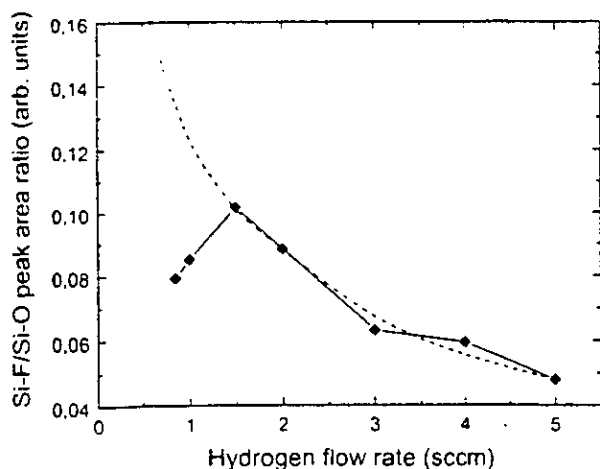


FIG. 5. Si-F/Si-O peak area ratio vs  $H_2$  flow rate.

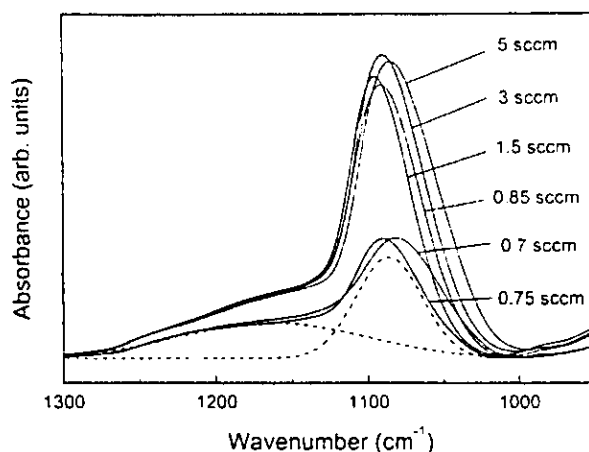


FIG. 6. FTIR spectra of SiOF films prepared at different  $H_2$  flow rates in  $950\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  region. The spectrum from the SiOF film prepared at 0.7 sccm of  $H_2$  flow rate is deconvoluted to two Gaussian peaks located at about  $1160$  and  $1090\text{ cm}^{-1}$  (shown by dashed lines) as an example.

position of this band shows significant changes as a function of  $H_2$  flow rate. From these changes, the values of Si-O-Si angle deviation within SiOF network were calculated employing the equation used in Ref. 13. These values are shown in Fig. 7 and demonstrate that SiOF films deposited using  $H_2$  flow rate below about 0.8 sccm are characterized by an increased angle deviation, which is indicative of their reduced structural homogeneity. It was also found that the ratio of the intensity of the high-wave number shoulder to the intensity of the main peak of the Si-O-Si stretching vibrations band undergo big changes as the  $H_2$  flow rate changes. For the sake of the analysis, the band was deconvoluted using two Gaussian peaks. Figure 6 shows these contributions for a film deposited with a hydrogen flow rate of 0.75 sccm. In this case the main peak is located at  $1090\text{ cm}^{-1}$  and the other one, which contributes to the high-wave number shoulder, is located at about  $1160\text{ cm}^{-1}$ . The behavior of the intensity ratio between the high wave number peak and main peak as a function of  $H_2$  flow rate is shown in Fig. 8. This ratio exhibits a trend consistent (opposite) with that of the refractive index (see Fig. 3) versus the  $H_2$  flow rate. Namely, the

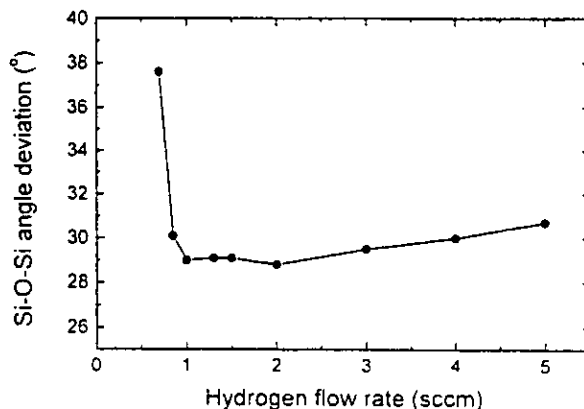


FIG. 7. Si-O-Si bond angle deviation as a function of  $H_2$  flow rate.

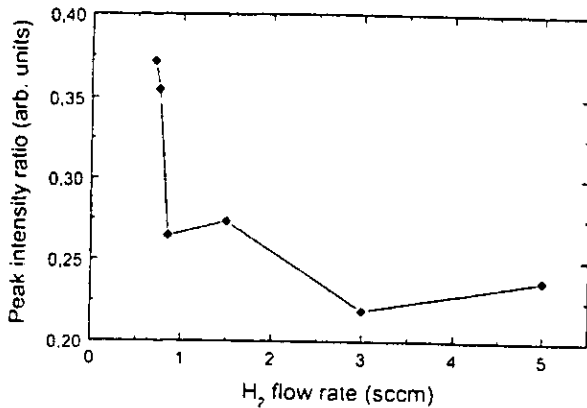


FIG. 8. Ratio in intensity of  $1160\text{ cm}^{-1}$  Gaussian peak to that of the peak located at about  $1090\text{ cm}^{-1}$  as a function of  $\text{H}_2$  flow rate.

relative intensity of the high-wave number shoulder drastically increases when the  $\text{H}_2$  flow rate reduces below  $0.8\text{ sccm}$ .

Transmission electron microscopy (TEM) studies were performed for further investigation of the structure of SiOF films. Selected area electron diffraction studies showed that samples prepared at  $\text{H}_2$  flow rates ranging from  $0.6$  to  $10\text{ sccm}$  had a diffraction pattern [see inset in Figs. 9(a) and

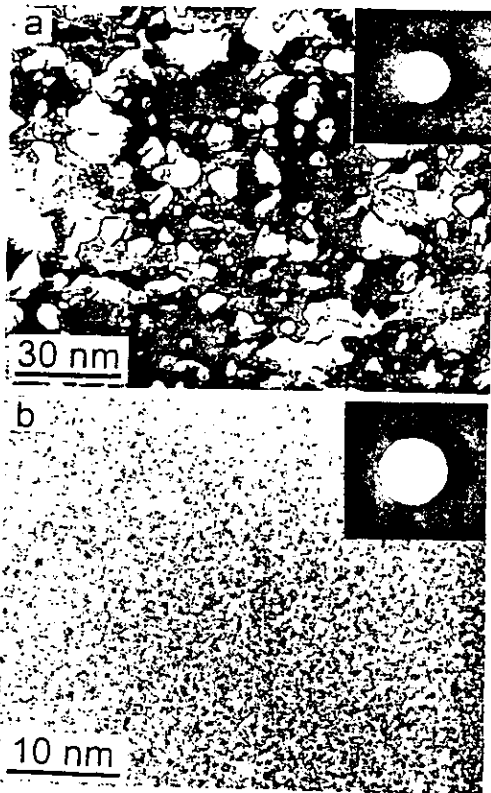


FIG. 9. (a) and (b) typical bright-field TEM images of the SiOF films prepared at the  $\text{H}_2$  flow rate below and above  $0.8\text{ sccm}$ , respectively, accompanied by corresponding selected area electron diffraction images (see insets).

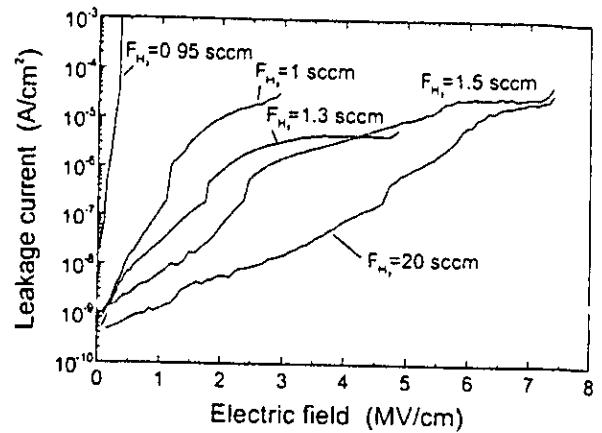


FIG. 10. Leakage current vs electric field of SiOF films prepared at different  $\text{H}_2$  flow rates.

9(b)], which consisted of a central halo and diffuse rings and indicated the structure of the films to be amorphous. This is consistent with a common concept of the  $\text{SiO}_2$  film structure as a continuous random network of  $\text{SiO}_4$  tetrahedra joined together by bridging oxygens.<sup>20</sup> Dark-field TEM did not show any presence of the crystalline phase in the samples prepared in the entire range of hydrogen dilution. However, bright-field TEM studies have revealed that the structure of the samples prepared at  $\text{H}_2$  flow rates below about  $0.8\text{ sccm}$  differed significantly from that of films prepared at higher hydrogen flow rates. As seen in Fig. 9(b), SiOF films prepared at  $\text{H}_2$  flow rate exceeding  $0.8\text{ sccm}$  are characterized by uniform homogenous structure typical for amorphous films. On the contrary, SiOF films prepared at the  $\text{H}_2$  flow rate below about  $0.8\text{ sccm}$  have the structure that can be classified as a biphasic one as seen in Fig. 9(a). The microstructure of these films consists of the amorphous matrix, but with an incorporation of individual particles of the irregular shape and sized within  $5\text{--}30\text{ nm}$  range.

## B. Electrical properties

The electrical properties of the SiOF films as a function of  $\text{H}_2$  flow rate were studied by taking  $I\text{--}V$  measurements on MOS capacitors which incorporated these films. The capacitor and equipment setup for these measurements was already described in Sec. II. Here it is only important to mention that the ramp rate was  $0.5\text{ V/s}$  in the positive bias direction, i.e., a positive voltage was applied to the gate (aluminum electrode) in order to inject electrons from the  $n$ -type silicon substrate. Figure 10 shows the current–voltage characteristics obtained for SiOF films prepared at different  $\text{H}_2$  flow rates. It is clearly seen that the leakage current of SiOF films increases as the  $\text{H}_2$  flow rate decreases. Figure 11 shows the value of breakdown electric field of the samples as a function of  $\text{H}_2$  flow rate. As seen in the figure, the SiOF films prepared at the  $\text{H}_2$  flow rate above  $1\text{ sccm}$  are stable at electric fields about  $7\text{ MV/cm}$ . However, the dielectric integrity of films drops sharply when the  $\text{H}_2$  flow rate decreases below about  $1\text{ sccm}$ .

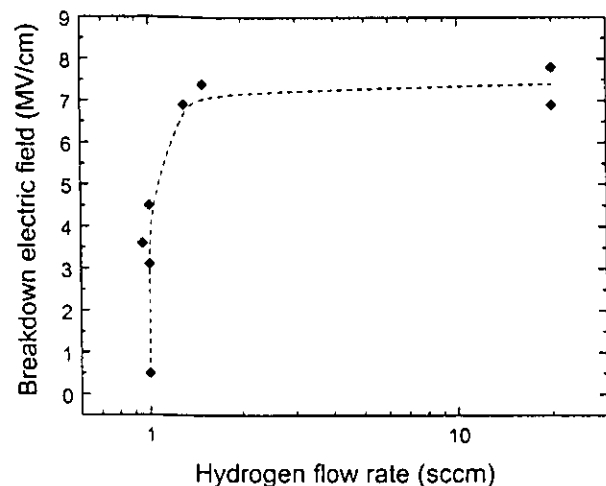


FIG. 11. Breakdown electric field as a function of  $H_2$  flow rate.

## V. DISCUSSION

### A. Deposition process and fluorine content

The behavior of the deposition rate shown in Fig. 1 can be explained considering that the SiOF film deposition process is indeed a continuous competition between two processes: (a) film growth by dissociation of  $SiF_4$ , followed by oxidation and reduction of  $SiF_x$  fragments with  $x=1, 2, 3$ , and (b) etching by highly reactive F species and hydrogen.<sup>34-36</sup> Based on this, it is clear that the deposition rate of the SiOF films should be very sensitive to the choice of operation conditions. In consistency with this, Han and Aydil<sup>13</sup> observed no SiOF film deposition if the  $SiF_4/O_2$  flow rate ratio in  $SiF_4-O_2$  gas mixture was above 1. No film growth took place either in the study of Kim *et al.*<sup>14</sup> when radio frequency power was below the threshold value of 1000 W. Our results evidently show that hydrogen dilution is able to effectively control the growth-etching equilibrium and even small hydrogen addition leads the process to shift from etching towards the film growth for a wide range of  $SiF_4/O_2$  ratios (from 0.5 to 10), as seen in Fig. 2. The ability of hydrogen to control the etching-deposition transition has also been observed in  $SiF_4-H_2$  systems for  $\alpha$ -Si film growth<sup>34</sup> and can be attributed to both the ability of H to dissociate  $SiF_4$  molecules giving free-bond silicon species ( $-SiF_x$ ) and effective scavenging of free F radicals<sup>2,4</sup> yielding HF as a by-product of this reaction. HF is volatile and is removed from the reaction chamber by pumping. The saturation trend observed in Fig. 1 at high hydrogen flow rates likely corresponds to complete scavenging of F species by hydrogen. This is consistent with the finding that the film deposition rate saturates at higher  $H_2$  flow rates with increasing flow rate of  $SiF_4$ . Indeed, the higher the  $SiF_4$  flow rate, the higher concentration of reactive F species is produced, the higher hydrogen dilution is required to completely scavenge them.

The dependence of fluorine content in the films on the hydrogen flow rate shown in Fig. 5 can be explained on the same basis used in the previous paragraph. For example, the increase in the fluorine content as the  $H_2$  flow rate increases

in the range from 0.6 to 1.5 sccm can be due to the ability of H radicals to abstract halogen atoms from  $SiF_4$ .<sup>34-36</sup> Given this ability, at low hydrogen flow rates an increment in this flow rate can change the plasma chemistry in such a way that more  $SiF_x$  species are produced and incorporated in the film. Additionally, interaction of  $H_2$  with electrons coming from the plasma region can cause changes in the electron energy distribution function similar to those observed in  $SiH_4-H_2$  plasmas,<sup>37</sup> which can also enhance the production of  $SiF_x$  species to be incorporated into the films. It is also possible that the F content in as-deposited SiOF films prepared at  $H_2$  flow rates below 1.5 sccm primarily follows the exponential trend marked by the dashed curve in Fig. 5, but this trend considerably changes during postdeposition period due to intense F desorption. However, this question is out of the subject of the present work and requires additional studies. As mentioned in Sec. III, no bands related to hydrogen bonds were found in the IR spectra of our films. It must be pointed out that the IR absorption band observed in the range from 900 to 1000  $cm^{-1}$  (see Fig. 4) was associated with Si-F bonds. This band cannot be due to Si-OH bonds since the IR absorption band associated with clustered OH(s) around 3350  $cm^{-1}$  was not observed in any case. The absence of Si-OH or Si-H bonds in the films indicates that in spite of the fact that  $H_2$  interacts with the  $SiF_4-O_2$  mixture, the formation of Si-H and Si-OH bond during SiOF film growth is energetically less favorable than Si-F bonds probably due to the relatively high energy of the latter. On the other hand, atomic hydrogen is known to be very effective in releasing hydrogen weakly bound with silicon. For instance, Shimizu in his study observed that, despite introducing a large amount of atomic hydrogen during Si film deposition by glow discharge of  $SiF_4-H_2$ , the concentration of hydrogen in the film monotonously reduced down to 1-2 at. %.<sup>36</sup>

### B. Film structure

#### 1. Refractive index

It is known that the refractive index of any film is affected by its stoichiometry, type and amount of impurities, density, porosity, and stress. The determination of the influence of each one of these factors on the refractive index is a difficult task, especially in SiOF films because fluorine incorporation sensibly affects, at the same time, their density, porosity, stress and electronic polarizability of the oxide. However, based on our results, in the following sections we have made an attempt to evaluate separately the contribution of some of these factors on the refractive index of our films. Since Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) measurements have shown that all our samples were nearly stoichiometric (Si:O=1:2) we have only discussed the contribution of factors other than stoichiometry.

#### 2. Contribution of electronic polarizability

One important contribution to decrease the refractive index of SiOF films is the reduction in their electronic polarizability due to the amount of F atoms incorporated into the  $SiO_2$  network.<sup>16</sup> The trend generally found is that the refrac-



tive index decreases as the fluorine content increases. It is worth noting that reported values of the refractive index for high-fluorinated SiOF films are typically in the 1.38–1.43 range, for fluorine concentration in the films as high as 15 at.%.<sup>3,9–11</sup> Figures 3 and 5 show that our SiOF films prepared at H<sub>2</sub> flow rates higher than 1.5 sccm follow the general trend. However, SiOF films deposited at H<sub>2</sub> flow rates below 1.5 show the opposite trend. In fact, the SiOF film deposited at a flow rate of 0.8 sccm is characterized by an extremely small refractive index of 1.2 and the smallest amount of fluorine incorporated. On the contrary, the film deposited at 1.5 sccm has a higher fluorine content, however it has a refractive index exceeding the value of 1.4. It allows us to exclude the reduction in the electronic polarizability as the main factor contributing to the low values of refractive index observed in films deposited in the 0.6–1.5 sccm range of H<sub>2</sub> flow rate. It also suggests that other factors are responsible for the observed changes in the refractive index, namely decrease in the film density and intrinsic stress.

### 3. Contribution of continuous changes in film density

Various mechanisms can contribute to the reduction in the SiOF film density. One of them is the presence of voids in the form of connected or isolated pores. Another one is the formation of a highly open SiOF network built from high-order Si–O–Si ring units.<sup>38</sup> The internal space of such rings can be considered as individual nanovoids. As was shown in our previous studies<sup>17,38</sup> the average order of ring units within the SiOF network should increase with the fluorine content resulting in a continuous SiOF film density reduction. As mentioned previously, Figs. 3 and 5 demonstrate that SiOF films with a refractive index of 1.2 have a moderate fluorine content. Consequently, these films must contain a small amount of nanovoids, whereas those characterized by a refractive index of about 1.4 must contain more fluorine and consequently more nanovoids. This suggests that the low refractive index of SiOF films deposited in the 0.6–1 sccm H<sub>2</sub> flow rate range is not due to the continuous reduction in the density of the films produced by the presence of nanovoids but rather due to isolated pores (porosity) in the films.

### 4. Contribution of film porosity

As shown in Sec. III, the form of the IR stretching mode of the Si–O–Si bonding changes as hydrogen dilution changes. Specifically, Fig. 8 shows that the intensity of the high-wave number shoulder of the stretching band increases sharply with respect to the intensity of the main peak as hydrogen flow rate decreases below 1 sccm. As discussed below, these changes can be correlated with porosity and/or other structural changes in the films. The shoulder of the stretching band located at about 1200 cm<sup>-1</sup> is attributed to the out-of-phase motion of adjacent oxygen atoms of the asymmetric stretching transverse optical (AS<sub>2</sub>TO) vibration, whereas the main absorption band at about 1090 cm<sup>-1</sup> is assigned to the AS<sub>1</sub>TO in-phase motion of adjacent oxygens.<sup>23,24</sup> Kirk has shown in a quantitative study of the IR absorption spectra of thermally grown SiO<sub>2</sub> films that the

AS<sub>2</sub>TO mode mainly contributing to the high-frequency shoulder is due to a disorder-induced mechanical coupling between the AS<sub>1</sub> and AS<sub>2</sub> modes.<sup>26</sup> Therefore, any factor causing structural nonuniformity in the surrounding vibrational units (including the deviation from stoichiometry, the presence of nonbridging oxygen atoms, impurities, porosity, stress, etc.) can cause perturbation and resultant modifications in the AS<sub>2</sub>TO mode.<sup>23–33</sup> Some systematic studies relating the height of the shoulder of the Si–O–Si stretching vibration mode with film composition have found that modifications in the stoichiometry of the SiO<sub>2</sub> films toward the silicon rich composition increase the height of this shoulder with respect to the height of the main peak.<sup>24,25</sup> On the other hand, several recent works have suggested that the high-wave number shoulder of the Si–O–Si stretching vibration mode is related to the porosity of the material in such a way that the ratio of intensity between this shoulder and the main peak increases as film porosity increases.<sup>29–33</sup> It is worth mentioning that these studies were carried out on SiO<sub>2</sub> films prone to be porous, since most of them were deposited at very low temperatures by techniques such as spin coating of silica sol gel (room temperature),<sup>29</sup> photo-CVD (80 °C),<sup>30</sup> PECVD (30 °C),<sup>31</sup> liquid phase deposition (50 °C),<sup>32</sup> and electron-beam evaporation (20 °C).<sup>33</sup> Additionally, the density and refractive index of some of these films was as low as 1.49 g/cm<sup>3</sup> and 1.1, respectively.<sup>31,32</sup> Based on these works and taking into account that, according to RBS measurements, our films are nearly stoichiometric, we can suppose that the considerable reduction in the refractive index and the drastic increase in the relative intensity of the high-frequency shoulder (see Figs. 3 and 8) of our SiOF films prepared at H<sub>2</sub> flow rates below 0.8 sccm are due to porosity in the films. However, as is discussed below using TEM results, the porosity in these films can be typified as formed by closed voids.

The contribution of intrinsic stress is not clear at present, however it can probably be neglected since a fixed oxide structure distorted by the stress normally exhibits more significant changes in the infrared absorption strength of the shoulder relative to the main peak of the Si–O–Si stretching band. For example, it has been reported that an oxide film under stress undergoes structural rearrangement to relieve the stress and might reveal a strong absorption band between 1150 and 1250 cm<sup>-1</sup> and the virtual disappearance of the 1080 cm<sup>-1</sup> peak.<sup>39</sup> As seen in Figs. 6 and 8, the Si–O–Si stretching vibrational mode of our SiOF films does not show any of the aforementioned extreme changes in the entire range of H<sub>2</sub> flow rates.

### C. Nature and origin of film porosity

TEM results revealed that our SiOF films deposited at hydrogen flow rates below 0.8 sccm have a biphasic structure, which consists of individual particles of irregular shape and size (5–30 nm) embedded in an amorphous matrix. Since both dark-field TEM and selected area electron diffraction did not reveal any presence of polycrystalline phase, we can suppose that these particles also have an amorphous struc-

ture. IR results are consistent with the TEM results since the values of Si–O–Si angle deviation within SiOF network, shown in Fig. 7, demonstrate that SiOF films with biphasic microstructure ( $H_2$  flow rate below about 0.8 sccm) are characterized by an increased angle deviation, which is indicative of their reduced structural homogeneity.

The most probable explanation of the biphasic microstructure formation in films deposited at very low hydrogen flow rates is a gas phase oxidation of  $SiF_x$  fragments (with  $x=1, 2, 3$ ) in plasma and downstream region followed by their incorporation into the growing amorphous SiOF film. Since the image of these particles in the micrograph is much lighter than that of the matrix [see Fig. 9(a)], it allows us to suppose that the density of these particles is less than that of surrounding SiOF network. As a consequence, SiOF films with biphasic structure must have a reduced density. Since the orientation of the incoming flux during remote PECVD is well defined, the presence of irregularly shaped foreign particles on the film surface can act as local masks producing the effect of shadowing. The surface mobility of precursors during low-temperature remote PECVD is not sufficient to provide a conformous coating growth. In these conditions it is very probable the formation of closed voids (porous) in the area of shadow which additionally contributes to the reduction in the density of SiOF films. In summary, the structure of these films can be typified as a biphasic-porous structure formed by a SiOF network with amorphous low density particles and closed voids embedded on it.

When the  $H_2$  flow rate exceeds 0.8 sccm the particles are not observed in the film [see Fig. 9(b)]. This allows us to assume that the presence of hydrogen in the reaction chamber at a certain concentration is able to effectively suppress the gas phase oxidation of  $SiF_x$  species preventing thereby the particle incorporation into the growing amorphous SiOF network. The mechanism of hydrogen action is not clear at the moment, however it is known for  $SiF_4-H_2$  plasmas that an interaction of  $SiF_x$  fragments ( $x=1, 2, \text{ or } 3$ ) with atomic hydrogen in gas phase can lead to the production of various  $SiF_nH_m$  neutral and ionized species ( $m, n=1, 2, \text{ or } 3, n+m < 3$ ).<sup>34-36</sup> It has been found that Si–F bonds formed in  $\alpha$ -Si:H(F) films prepared by glow discharge of  $SiF_4-H_2$  are easily changed into Si–O–Si ones as a result of Si–F bond hydrolysis when the films are exposed to the air.<sup>36</sup> Thus, in the presence of oxygen, hydrogen and fluorine radicals in  $SiF_4-O_2-H_2-He$  plasmas a continuous competition should exist in the passivation of  $SiF_x$  species dangling bonds by O, H, or F. It is obvious that the probability of Si dangling bond termination by hydrogen is increased with  $H_2$  flow rate. At present it is not clear whether  $SiF_nH_m$  or  $SiO_xF_nH_m$  species are the resulting by-products of the above processes. However, the finding that no particle incorporation takes place when the  $H_2$  flow rate exceeds about 0.8 sccm allows us to suppose that the presence of H radicals in the reaction chamber effectively suppresses gas phase oxidation of  $SiF_x$  precursors favoring thereby the formation of homogeneous high-dense amorphous SiOF films.

## D. Electrical properties

$I-V$  measurement results (Figs. 10 and 11) show that there is a strong correlation between the electrical properties and the structural changes observed in SiOF films as a function of  $H_2$  flow rate. Films deposited at hydrogen flow rates higher than 1 sccm are structurally and electrically superior than films deposited at lower flow rates. The dielectric integrity is practically lost and there is a drastic structural degradation when the SiOF films are deposited at  $H_2$  flow rate below about 1 sccm. From this correlation we can conclude that the structural defects in these biphasic and porous SiOF films create a great amount of electronic traps and cause the total deterioration of their insulating properties.

## V. CONCLUSIONS

Analysis of the experimental data has demonstrated that the structural and electrical properties of SiOF films prepared from  $SiF_4-O_2-He-H_2$  based plasmas depend sensibly on hydrogen flow rate and change drastically at low hydrogen dilution. The correlation among these changes and the changes in deposition rate indicate that hydrogen added into the  $SiF_4/O_2/He$  plasma is effective not only to scavenge F species but also to control the amount of gas phase reactions and provoke the etching-deposition transition for SiOF film growth. When the addition of hydrogen into the  $SiF_4-O_2-He$  feedstock gas mixture is less than 0.8 sccm, the SiOF films obtained have extremely low deposition rate and are characterized by biphasic microstructure consisting of an amorphous matrix with an incorporation of individual particles of the irregular shape and sized within 5–30 nm range. The origin of the above particles is assumed to be gas phase oxidation of  $SiF_x$  species (with  $x=1, 2, 3$ ) in plasma and downstream regions. It has been shown that building up the above particles into the growing amorphous SiOF network results in the formation of a low density inhomogeneous and porous structure and leads to considerable degradation of electrical properties of SiOF films. It has also been revealed that addition of hydrogen to the feedstock gas mixture in quantities higher than 0.8 sccm effectively suppresses the particles incorporation into the SiOF matrix probably through hindering of gas phase oxidation of  $SiF_x$  species. SiOF films prepared in these conditions are characterized by homogeneous high-dense amorphous microstructure and good electrical properties (leakage current is less than  $4 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> at the breakdown electric field of at least 7 MV/cm).

Lowering the value of the refractive index of SiOF films below 1.3 is assumed to be an indicator of their reduced density rather than a reduction in electronic polarizability in the entire range of F doping level.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors want to acknowledge S. Jiménez for her technical assistance. This work was partially supported by CONACyT under Project No. 26423-A, and by DGAPA under Project No. IN100997.

- <sup>1</sup>J. Song, P. K. Ajmera, and G. S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1876 (1996).
- <sup>2</sup>T. Tamura, J. Sakai, M. Satoh, Y. Inoue, and H. Yoshitaka, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **36**, 1627 (1997).
- <sup>3</sup>W. S. Yoo, R. Swope, and D. Mordo, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **36**, 267 (1997).
- <sup>4</sup>L. Q. Qian, H. W. Fry, G. Nobinger, J. T. Pye, M. C. Schmidt, J. Cassillas, and M. Lieberman, *Proceedings of the First International VMIC Specialty Conference on Dielectrics for ULSI Multilevel Interconnection* (DUMIC, 1995), p. 50.
- <sup>5</sup>K. M. Chang, S. W. Wang, T.H. Yeh, C. H. Li, and J. J. Luo, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1754 (1997).
- <sup>6</sup>H. Kudo, R. Shinohara, S. Takeishi, N. Awaji, and M. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **35**, 1583 (1996).
- <sup>7</sup>M. Yoshimaru, S. Koizumi, and K. Shimokawa, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 2915 (1997).
- <sup>8</sup>M. K. Bhan, J. Huang, and D. Cheung, *Thin Solid Films* **308-309**, 507 (1997).
- <sup>9</sup>M. T. Weise, S. C. Selbrede, L. J. Arias, and D. Carl, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 1399 (1997).
- <sup>10</sup>V. L. Shannon and M. Z. Karim, *Thin Solid Films* **270**, 498 (1995).
- <sup>11</sup>T. Usami, K. Shimokawa, and M. Yoshimaru, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **33**, 408 (1994).
- <sup>12</sup>S. W. Lim, Y. Shimogaki, Y. Nakano, K. Tada, and H. Komiyama, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **35**, 1468 (1996).
- <sup>13</sup>S. M. Han and E. S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 2893 (1997).
- <sup>14</sup>J.-H. Kim, S.-H. Seo, S.-M. Yun, H.-Y. Chang, K.-M. Lee, and C.-K. Choi, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1507 (1996).
- <sup>15</sup>S. Lee and J.-W. Park, *Mater. Chem. Phys.* **53**, 150 (1998).
- <sup>16</sup>S. M. Han and E. S. Aydil, *J. Appl. Phys.* **83**, 2172 (1998).
- <sup>17</sup>V. Pankov, J. C. Alonso, and A. Ortiz, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **37**, 6135 (1998).
- <sup>18</sup>A. Matsuda, *J. Non-Cryst. Solids* **59-60**, 757 (1983).
- <sup>19</sup>C. Falcony, J. C. Alonso, A. Ortiz, M. Garcia, E. P. Zironi, and J. Rickards, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 2945 (1993).
- <sup>20</sup>P. N. Sen and M. F. Thorpe, *Phys. Rev. B* **15**, 4030 (1977).
- <sup>21</sup>J. T. Fitch, E. Kobeda, G. Lucovsky, and E. A. Irene, *J. Vac. Sci. Technol. B* **7**, 153 (1989).
- <sup>22</sup>J. T. Fitch, S. S. Kim, and G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 1871 (1990).
- <sup>23</sup>G. Lucovsky, C. K. Wong, and W. B. Pollard, *J. Non-Cryst. Solids* **59-60**, 839 (1983).
- <sup>24</sup>P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 689 (1986).
- <sup>25</sup>E. Fogarassy, A. Slaoui, C. Fuchs, and J. L. Regoline, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 337 (1987).
- <sup>26</sup>C. T. Kirk, *Phys. Rev. B* **38**, 1255 (1988).
- <sup>27</sup>P. Lange, *J. Appl. Phys.* **66**, 201 (1989).
- <sup>28</sup>W. Bensch and W. Bergholz, *Semicond. Sci. Technol.* **5**, 421 (1990).
- <sup>29</sup>R. M. Almeida and C. G. Pantano, *J. Appl. Phys.* **68**, 4225 (1990).
- <sup>30</sup>R. Ashokan, R. Singh, V. Gopal, and M. Anandan, *J. Appl. Phys.* **73**, 3943 (1993).
- <sup>31</sup>A. Goulet, C. Charles, P. Garcia, and G. Turban, *J. Appl. Phys.* **74**, 6876 (1993).
- <sup>32</sup>J.-S. Chou and S.-C. Lee, *J. Appl. Phys.* **77**, 1805 (1995).
- <sup>33</sup>A. Brunet-Bruneau, J. Rivory, B. Rafin, J. Y. Robic, and P. Chaton, *J. Appl. Phys.* **82**, 1330 (1997).
- <sup>34</sup>G. Bruno, P. Capezuto, and G. Cicala, *J. Appl. Phys.* **69**, 7256 (1991).
- <sup>35</sup>S. Oda, S. Ishihara, N. Shibata, H. Shirai, A. Miyauchi, K. Fukuda, A. Tanabe, H. Ohtoshi, J. Hanna, and I. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **25**, L188 (1986).
- <sup>36</sup>I. Shimizu, *J. Non-Cryst. Solids* **97-98**, 257 (1987).
- <sup>37</sup>M. Capitelli, C. Gorse, R. Winkler, and J. Wilhelm, *Plasma Chem. Plasma Process.* **8**, 399 (1988).
- <sup>38</sup>V. Pankov, J. C. Alonso, and A. Ortiz, *J. Appl. Phys.* **86**, 275 (1999).
- <sup>39</sup>J. E. Olsen and F. Shimura, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1934 (1988).