



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

*"EL PAPEL DEL HIDROGENO EN LAS PROPIEDADES FISICAS DE
PELICULAS DE Si O₂ DEPOSITADAS POR RPECVD"*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A :

ROBERTO VÁZQUEZ ARREGUÍN

DIRECTOR DE TESIS:

DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRON



MEXICO, D.F.

2002.

FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. EN C. ELENA DE OTEYZA DE OTEYZA
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:

"EL PAPEL DEL HIDROGENO EN LAS PROPIEDADES FISICAS DE PELICULAS DE SiO₂
DEPOSITADAS POR RPECVD"

realizado por VAZQUEZ ARREGUIN ROBERTO

con número de cuenta 8611429-1, quién cubrió los créditos de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRON

Propietario

DR. EDUARDO ANDRADE IBARRA

Propietario

DR. MAYO VILLAGRAN MUNIZ

Suplente

DR. JOSE ALVARO CHAVEZ CARVAYAR

Suplente

DR. RUFINO DIAZ URIBE

Consejo Departamental de

Física



DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE

Coordinadora de Licenciatura

Física y Ciencias
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Agradecimientos

A Dios, por la vida, la oportunidad y la capacidad.

A mi familia, por su apoyo incondicional.

A Juan Carlos, por su inexplicable paciencia.

RESUMEN

La abundancia y las propiedades físicas del silicio, en conjunto con su óxido, SiO_2 en película delgada, hacen que estos materiales sean sumamente importantes en la industria electrónica, óptica y energética. En particular, las características físicas que presenta el SiO_2 lo hacen ideal para usarse como aislante secundario en circuitos integrados, como capa de pasivación superficial de dispositivos semiconductores, planarización, empaquetamiento, etc.

Además de su alta transparencia a la luz visible, la propiedad más importante de las películas de SiO_2 crecidas térmicamente, es su alta resistencia al flujo de corriente eléctrica. Un aislante eléctrico, generalmente tiene una resistividad del orden o mayor que $10^{10} \Omega\text{cm}$. Las películas de SiO_2 depositadas por CVD por sus siglas en inglés (Chemical Vapor Deposition), presentan una resistividad que puede ser de hasta $10^{18} \Omega\text{cm}$, dependiendo del método usado para crecer la película. El campo eléctrico máximo que soportan éstas películas o campo de ruptura, es de 10^2MV/cm .

Recientemente ha habido un gran interés por depositar películas de SiO_2 a bajas temperaturas, por técnicas asistidas por plasma, que tengan propiedades similares a los óxidos crecidos térmicamente. En la literatura, recientemente, existen muchos reportes de óxido de silicio depositado por plasma a partir de diferentes mezclas de gases, tales como $\text{SiH}_4/\text{O}_2/\text{He}$, $\text{SiF}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2$, $\text{SiCl}_4/\text{O}_2/\text{Ar}/\text{H}_2$, etc. Las propiedades físicas de las películas dependen de las condiciones de depósito y de las mezclas utilizadas. El usar SiCl_4 tiene la ventaja de que durante el depósito el Cl se incorpora en la película. Se sabe que el Cl, incorporado en pequeñas cantidades, es benéfico para las propiedades de aislamiento del SiO_2 , sin embargo en cantidades mayores tiene efectos nocivos. Debido a esto se ha propuesto la utilización de H_2 para controlar la incorporación de Cl durante el depósito.

En este trabajo se estudia el efecto que tiene el H_2 sobre las propiedades físicas de las películas de SiO_2 depositadas a partir de $\text{SiCl}_4/\text{O}_2/\text{Ar}/\text{H}_2$, por el método de depósito de vapores químicos asistidos por un plasma remoto RPECVD, por sus siglas en inglés. Las películas fueron depositadas a temperatura fija de 200°C . El flujo de H_2 se varió de 0 a 35 sccm. Se estudiaron las propiedades físicas de las películas correspondientes a cada variación en el flujo de hidrógeno. Las propiedades estudiadas fueron índice de refracción, densidad, y tipos de enlaces; utilizando técnicas de elipsometría, espectroscopía en infrarrojo, ataque químico selectivo y espectroscopía de retrodispersión de Rutherford. Se encontró que, para ciertas condiciones fijas de depósito hay un flujo de H_2 óptimo, para el cual se obtiene películas de SiO_2 con propiedades cercanas al óxido térmico.

Índice

	pag.
Introducción	1
I.1 Generalidades de los plasmas	4
I.2 Procesos de depósito de vapores químicos asistidos por plasma	8
I.3 Técnicas de caracterización de películas de SiO₂	11
II.1 Descripción del sistema	17
II.2 Evolución del sistema	18
II.3 Calibración de flujos de gas	20
II.4 Procedimiento experimental	21
III.1 Resultados	23
III.2 Discusión	30
Conclusiones	35
Referencias	36

INTRODUCCIÓN

Las películas delgadas de SiO_2 son fundamentales en la industria de la microelectrónica para la fabricación de circuitos integrados basados en silicio. La tendencia de la tecnología de integración a ultra gran escala, ULSI, es que los circuitos realicen mas funciones y que ocupen espacios cada vez mas reducidos.¹ Esta tendencia plantea varios problemas en la fabricación de dispositivos en multicapas; en cuanto a los requerimientos en las propiedades de las películas y en los procesos de depósito de las mismas. En general no sólo se requiere de una temperatura de preparación baja, también se necesitan altas tasas de depósito. Esto para que el daño, estructural y eléctrico, sea mínimo en el sustrato y/o en la película depositada previamente.

Después del proceso de oxidación térmica del silicio, el depósito de vapores químicos, CVD, asistido térmicamente (>700 °C); es uno de los procesos más comunes con los que se preparan películas de SiO_2 de alta calidad, usadas como capas aislantes.² Sin embargo la reciente integración a gran escala, en la tecnología de circuitos requiere de bajas temperaturas, < 400 °C, en procesos de depósito de películas delgadas.

Esto ha estimulado el desarrollo intenso de varios procesos de depósito de SiO_2 a bajas temperaturas; procesos asistidos por plasma directo PECVD, y plasma remoto RPECVD²⁻¹¹ foto CVD¹², CVD inducido por láser UV¹³; depósito por fase líquida¹⁴; espurreo reactivo¹⁵; ablación de láser pulsado¹⁶ y espurreo por gas de iones¹⁷. De estos procesos los más exitosos para preparar películas de SiO_2 con calidad aplicable en la industria electrónica son los CVD asistidos por plasma.

Revisando los antecedentes de depósitos de películas delgadas de SiO_2 por técnicas CVD asistidas por plasma, se ha encontrado que desde 1982 se han publicado muchos artículos sobre el depósito de películas delgadas de SiO_2 , utilizando la técnica PECVD y RPECVD, y como materiales fuente, silano (SiH_4) y un gas oxidante (O_2 o N_2O). El interés común ha sido depositar películas de SiO_2 , en sustratos a bajas temperaturas, causando un mínimo de daño, tanto estructural como eléctrico, al sustrato y a la película en crecimiento. El principal problema que se tiene al depositar SiO_2 por PECVD a baja temperatura es la incorporación de hidrógeno; ésta incorporación de hidrógeno reduce la calidad de las películas, porque degrada las propiedades eléctricas y estructurales³. Este problema se ha tratado de solucionar de varias maneras. Un primer método que se propuso en 1982 fue usar la técnica PECVD para depositar óxidos a 350 °C, diluyendo la mezcla convencional de SiH_4 y N_2O en altas concentraciones de He.³ Sin embargo éste proceso tiene las desventajas, de que se tienen que recocer las películas a 400 °C después del depósito para que presenten buenas propiedades eléctricas, además de que la tasa de depósito es muy baja (60 Å/min.). El otro método propuesto para depositar las películas de SiO_2 a bajas temperaturas es el RPECVD.⁴⁻⁶ Este proceso involucró inicialmente la reacción entre una mezcla de O_2/He excitada dentro del plasma, y SiH_4 admitido en la región fuera del plasma donde se encuentra el sustrato. En este caso también se ha reportado que a medida que disminuye la temperatura del sustrato baja la tasa de depósito y la calidad de las películas disminuye. Para mejorar la calidad de las películas, y las tasas de depósito, se han

introducido variaciones en las técnicas de depósito, por ejemplo, utilizando distintas temperaturas en el sustrato, variando los flujos de los gases en las mezclas, utilizando microondas o radiofrecuencias para activar el plasma, y usando otras fuentes de silicio, tales como el TEOS ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$), y halogenuros de silicio tales como SiF_4 o SiCl_4 .^{7-9,30} Con esto la calidad de las películas se ha ido aproximando a la de las películas crecidas térmicamente, que son las de mejor calidad. Los métodos de preparación de películas de SiO_2 a baja temperatura y libres de hidrógeno, utilizando RPECVD y PECVD y halogenuros de silicio se desarrollaron inicialmente en el IIM. En uno de los métodos desarrollados, se utiliza la técnica PECVD y una mezcla de $\text{SiF}_4/\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$, y se logra controlar la incorporación de hidrógeno en la película y se obtiene una buena calidad eléctrica sin que sea necesario recalentar, sin embargo la tasa de depósito es muy baja ($15 \text{ \AA}/\text{min}$)³². Otra de las variaciones es usar una mezcla de $\text{SiF}_4/\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ y un doble plasma; en este proceso se utiliza RPECVD y PECVD, el SiF_4 se predescompone en el reactor de plasma remoto y entra posteriormente, con los demás gases, al reactor de plasma directo. Con este procedimiento se controla la incorporación de hidrógeno y se logran tasas de depósito de $500 \text{ \AA}/\text{min}$., a una temperatura de $250 \text{ }^\circ\text{C}$.³³

También se realizaron estudios de las propiedades estructurales de películas de SiO_2 , depositadas por la técnica RPECVD con acoplamiento capacitivo, utilizando SiCl_4 como fuente de silicio y variando la temperatura del sustrato de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $200 \text{ }^\circ\text{C}$.³⁴ Entre otros trabajos que se han realizado en el IIM, se ha depositado SiO_2 a tasas tan altas como $1100 \text{ \AA}/\text{min}$. a una temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$; utilizando RPECVD con acoplamiento inductivo y una mezcla de SiCl_4 , O_2 , H_2 y Ar .³⁰

Los procesos por plasma, usados para depósito de películas de SiO_2 dopadas con halogenuros,^{8,9,18-30} son recientemente de mucho interés porque este material tiene muchas de las propiedades estructurales del SiO_2 puro y además ofrece ventajas potenciales para muchas de las nuevas aplicaciones en microelectrónica. Por ejemplo la baja constante dieléctrica de las películas de SiO_2 dopadas con flúor (fluoradas), hacen que sean atractivas para aplicarlas como dieléctrico entre capas metálicas en circuitos integrados avanzados de alta velocidad y alta densidad.^{8,9,18-28}

Por otra parte, las películas de SiO_2 cloradas o fluoradas, depositadas a bajas temperaturas, tienen una creciente atención para usarse en la manufactura de circuitos ULSI porque estas especies de halógenos pueden pasivar las impurezas del ion de sodio en compuertas dieléctricas, neutralizar enlaces sueltos en volumen de óxidos, y reducir el número de estados en la interfaz Si-SiO_2 .^{8,9,21,28-31} Es un hecho el efecto benéfico que tiene en las propiedades del SiO_2 la incorporación de cloro o flúor, sin embargo las películas que tienen una gran cantidad de éstas impurezas, son porosas, rugosas y tienden a absorber mucho el agua; con lo que se degradan sus propiedades y su consistencia.^{18,19,25-29} Debido a esto es importante estudiar los procesos de depósito por plasma, la química y condiciones de depósito que provean una incorporación controlada de átomos de halógenos en películas de SiO_2 , sin deteriorar las propiedades de éstas.

En este trabajo hemos estudiado la influencia que tiene la variación del flujo de H_2 en el depósito y en las propiedades del SiO_2 clorado, depositado a bajas temperaturas utilizando

RPECVD, con mezclas de $\text{SiCl}_4/\text{H}_2/\text{Ar}/\text{O}_2$. El trabajo esta estructurado de la siguiente manera.

En la primera parte del capítulo I se dan los antecedentes y se habla de los procesos físicos y químicos del plasma; en la segunda parte tratamos las diferencias entre los procesos asistidos por plasma directo y los asistidos por plasma remoto; la tercera parte trata de los métodos que se utilizan para caracterizar las películas.

En el capítulo II se describe el sistema del reactor de plasma remoto, así como también la evolución que sufrió dicho sistema durante el tiempo que se hizo este trabajo; en la siguiente parte se menciona cómo se hicieron las calibraciones de los flujos de los gases en el reactor y por último se describe el procedimiento experimental, el proceso de depósito, y la caracterización de las películas.

En el capítulo III se muestran los resultados en gráficas, tasa de ataque en función del flujo de hidrógeno, tasa de depósito en función del flujo de hidrógeno y el índice de refracción en función del hidrógeno; así como los espectros infrarrojos y RBS. En la segunda parte corresponde a la discusión de los resultados.

Y por último está la parte que corresponde a las conclusiones.

CAPÍTULO I

BASES TEÓRICAS Y EXPERIMENTALES

I.1 Generalidades de los plasmas

a) Plasmas fuera de equilibrio

Aún cuando aparentemente los plasmas no son comunes en la Tierra, representan la forma más ubicua de la materia en el Universo. Más del 99% de la materia en el Universo (las estrellas) está en forma de plasma. Un plasma es un gas que contiene especies móviles neutras y cargadas eléctricamente, incluyendo electrones, iones positivos, átomos y moléculas neutras.³⁴ En 1879 William Crookes distinguió el medio creado en descargas eléctricas, como el cuarto estado de la materia. Más tarde, en 1923, Langmuir lo llamó plasma.

Un plasma se puede formar calentando un gas a muy altas temperaturas, por ejemplo si el agua; después de que se evapora, se pudiera seguir calentando llegará el momento en que las moléculas del vapor tendrían energías muy altas para ionizarse entre sí y formar un plasma. Otra manera de formar plasmas es usando fuertes campos eléctricos o magnéticos para producir descargas eléctricas.

Para que un gas ionizado, producido en la descarga, sea propiamente llamado plasma debe satisfacer que las concentraciones de cargas positivas y negativas sean aproximadamente iguales. Esta condición es satisfecha cuando las dimensiones del volumen del gas ionizado, caracterizado por la longitud de difusión, es significativamente más grande que la longitud de Debye:

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 \kappa T_e}{ne^2} \right)^{1/2} \quad (1.1.1)$$

La ecuación anterior define la distancia sobre la cual un desbalance de carga puede existir; ϵ_0 es la permitividad en el vacío, κ es la constante de Boltzmann, T_e es la temperatura del electrón, n es la densidad de electrones y e es la carga del electrón.³⁵ Un parámetro importante en los plasmas es el grado de ionización, que es la fracción de las especies neutras originales, átomos y/o moléculas que se ionizan; o el número de especies ionizadas dividido entre el total de especies.

Un plasma con un grado de ionización mucho menor que uno, se dice que está débilmente ionizado. En este tipo de plasmas la presencia de una población, relativamente grande, de especies neutras dominará su comportamiento. En un plasma completamente ionizado, el grado de ionización es aproximadamente 1, y la acción de las partículas neutras es pequeña o nula.

Debido a que los electrones tienen un papel muy importante en los plasmas, se utiliza para categorizarlos, la densidad y la energía de electrones. En algunos casos los electrones pueden tener una distribución Maxwelliana; esta distribución, es llamada distribución de equilibrio, porque representa el caso en el que los electrones están en equilibrio termodinámico. Por ejemplo: los plasmas interestelares, con energías promedio de 10^{-2} eV a 10 eV; son muy fríos y enrarecidos, pues su densidad de electrones es de 10^{-2} cm^{-3} , no tienen una distribución Maxwelliana pues la temperatura de los electrones es mucho mayor a la de las demás especies.

En cambio los plasmas que se utilizan en los reactores nucleares de fisión magnética, los electrones tienen energías promedio de alrededor de 10^5 eV y densidades de 10^{14} cm^{-3} . Estos plasmas son muy calientes, ya que un electrón-volt (eV) equivale a una temperatura aproximadamente de 11600 °K, y con una distribución Maxwelliana, debido a que las especies del plasma y los electrones tiene una misma temperatura.

Los plasmas que nos interesan, que son los que se utilizan en los procesos de depósitos de películas delgadas por plasma, son plasmas fuera de equilibrio, i.e., los electrones no tienen una distribución Maxwelliana; tienen una densidad de electrones de 10^9 a 10^{12} cm^{-3} y energías promedio de 1 a 10 eV mientras que las moléculas del gas tienen energía de unas cuantas centésimas de electrón volt. La ausencia de equilibrio térmico en estos plasmas hace posible obtener un plasma en el cual los electrones son suficientemente energéticos para causar la ruptura de las uniones moleculares. Esta característica hace que los plasmas de descarga brillante sean los más adecuados para las reacciones químicas que involucran materiales térmicamente sensibles.

En resumen, un plasma es un estado de la materia que se puede producir con altas temperaturas o fuertes campos eléctricos o magnéticos. Los plasmas que utilizamos son los producidos por descargas eléctricas en gases. En la descarga, los electrones libres ganan energía del campo eléctrico y pierden ésta energía a través de las colisiones con las moléculas neutras del gas. La energía transferida a las moléculas conduce a la formación de una variedad de nuevas especies incluyendo iones, metaestables, átomos y radicales libres. Estos productos son todos químicamente activos y son precursores a la formación de nuevos compuestos estables.

b) Procesos que ocurren en el plasma

En el plasma se dan una gran variedad de reacciones físicas y químicas, algunas de las más importantes son: ionización, excitación y disociación. Y sus correspondientes procesos inversos: recombinación, relajación y reacciones químicas, respectivamente.

Ionización y recombinación

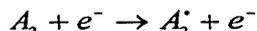
En este proceso un electrón, que llamaremos primario, remueve a otro electrón de un átomo, por colisión inelástica; produciendo un ión positivo y dos electrones. Estos electrones pueden ser acelerados por un campo eléctrico, lo que producirá más ionización.



A_2^* es la molécula excitada de A_2 . Su proceso inverso es la recombinación, que sucede cuando un ión positivo atrapa a un electrón, formando un átomo neutral.

Excitación y relajación

Este proceso sucede cuando un electrón transfiere energía a otro electrón ligado a algún átomo, provocando que salte a un nivel más alto de energía dentro del átomo, con su correspondiente absorción de un cuanto de energía.



El proceso inverso a la excitación se le conoce como relajación, este proceso es bastante notorio pues a él se debe que el plasma emita luz, o brille.

Los estados excitados son muy inestables y la configuración de los electrones regresa rápidamente a su estado inicial, su estado base, de una o varias transiciones; con tiempos de vida que varían en un amplio intervalo, de nanosegundos a milisegundos. Cada transición es acompañada de la emisión de un fotón de energía muy específica.

La probabilidad de colisiones en átomos excitados depende de la densidad de átomos excitados, y de su tiempo de vida. Algunos átomos excitados tienen tiempos de vida muy grandes, de 1 milisegundo hasta un segundo, a estos se les conoce como átomos excitados metaestables. Todos los gases nobles tienen estados metaestables; el argón, que es utilizado en este trabajo, tiene estados metaestables de 11.5 eV y 11.7 eV.

Cuando un átomo metaestable choca con uno neutral, el neutral puede ser ionizado si su energía de ionización es menor a la energía de excitación del átomo excitado; si el choque es con una molécula, la puede romper.



Disociación y reacciones químicas

El proceso de disociación consiste en el rompimiento o separación en sus componentes de las moléculas, por impacto de electrones, por ejemplo:



El proceso inverso son las reacciones químicas, que se llevan a cabo entre las moléculas disociadas, con las otras moléculas o átomos. Este proceso es el que finalmente produce el crecimiento de una película.

Tasas de Reacción

La tasa con la que los radicales libres, iones y otros estados excitados se forman por impacto de electrones en el plasma, se pueden cuantificar en términos de la expresión de tasa de reacción química.

$$\frac{d[n_j]}{dt} = k_{ij} [e^-][n_i] \quad (1.1.2)$$

Donde $\frac{d[n_j]}{dt}$, es la tasa de formación de especies n_j a partir de su precursor n_i , $[n_i]$ es la concentración de la especie precursora neutral y $[e^-]$ es la concentración de electrones. El coeficiente de la tasa de reacción k_{ij} , puede ser calculado utilizando la sección transversal de las colisiones de σ_{ij} específica de cada reacción, mediante la fórmula

$$k_{ij} = \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_e}} \sigma_{ij}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (1.1.3)$$

Donde $f(\varepsilon)$ es una función de distribución, la cual describe la fracción de los electrones con una energía dada respecto al total de electrones. El término en la integral con raíz cuadrada, es la velocidad del electrón.

El coeficiente de la tasa de reacción es entonces igual al producto de la velocidad del electrón, la fracción de electrones con una energía particular y la sección transversal de colisión, integrado sobre todas las posibles energías del electrón. La sección transversal es proporcional a la probabilidad de que el j -ésimo proceso ocurra después de una colisión entre n_i y un electrón con energía ε , y es función de la energía del electrón ε . Así el electrón tiene una energía menor a la que se requiere para el j -ésimo proceso, la sección transversal es cero.

La energía de los electrones es disipada, principalmente, a través de las colisiones inelásticas con especies neutras, creando especies excitadas. Estas especies excitadas tienen una barrera de energía, para las reacciones químicas, mucho más baja que sus precursores y entonces pueden reaccionar químicamente a bajas temperaturas.

c) Generación y sustentación del plasma

La formación y sustentación del plasma, requiere de alguna fuente de energía; para producir la ionización requerida. Los plasmas que aquí tratamos son iniciados y sostenidos por campos eléctricos producidos por corriente alterna.

La típica frecuencia de señal de excitación es: 13.5 MHz en la parte de radiofrecuencias y 2.45 GHz en la parte de microondas.

Los electrones acoplados, al aplicar el campo eléctrico ganan energía. Esta energía es transferida al gas por colisiones del gas de electrones. Para que el plasma se mantenga, las moléculas del gas deben ser ionizadas con una rapidez, mayor o igual, a la que los iones y electrones se pierden; por recombinación en la película y en el plasma.

I.2 Procesos de depósito de vapores químicos asistidos por plasma

a) Plasma directo

En el proceso, PECVD, por sus siglas en inglés (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) el sustrato se encuentra en el plasma; todos los gases se descomponen en el plasma, ver figura 1.1.

- i) Suministro de los gases hacia la cámara de depósito.
- ii) Excitación, por el plasma, de todos los gases reactantes y del gas diluyente.
- iii) Reacciones químicas superficiales entre las especies generadas que dan lugar al depósito de una película sobre el sustrato caliente, que está inmerso en el plasma.

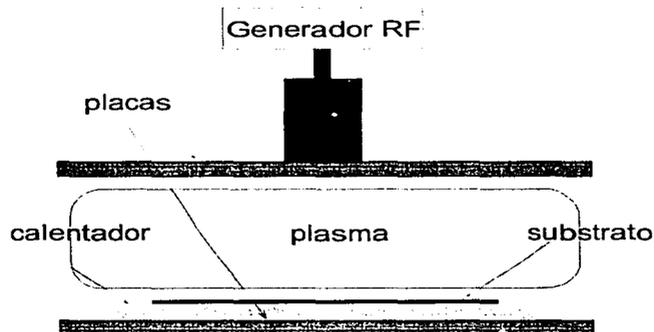


Figura 1.1. Representación esquemática de un reactor DPECVD.

En este proceso comúnmente se usan reactores en los cuales el plasma se forma entre dos electrodos planos paralelos.

Sabemos que las líneas de fuerza del campo eléctrico entre las placas de un capacitor de placas paralelas, ver figura 1.2, son perpendiculares a ambos electrodos. Esto hace que las especies cargadas bombardeen a los electrodos, en uno de los cuales está el sustrato; afectando a éste significativamente.

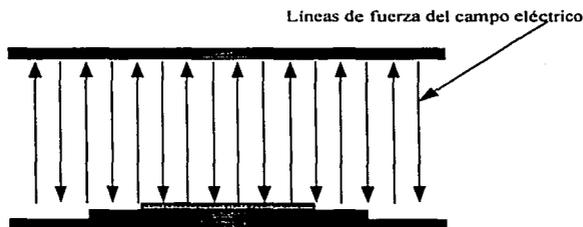


Figura 1.2. Líneas de fuerza del campo eléctrico en un sistema DPECVD.

b) Plasma remoto

Los procesos por plasma remoto, RPECVD, por sus siglas en inglés (Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), se pueden dividir en cuatro partes.

- I. Suministro de los gases, unos en la zona del plasma y otros fuera de ésta zona..
- II. Excitación, en el plasma, de uno o más de los gases reactantes y del gas diluyente
- III. Transporte, de las especies activadas, fuera del plasma; donde se mezclan y reaccionan con un gas reactante adicional. Generalmente, el resultado de esta mezcla, es la formación de moléculas precursoras que contienen los grupos de enlace de la película que se quiere.
- IV. Reacciones químicas superficiales que generan el depósito de la película sobre el sustrato caliente, que se encuentra fuera de la zona del plasma.

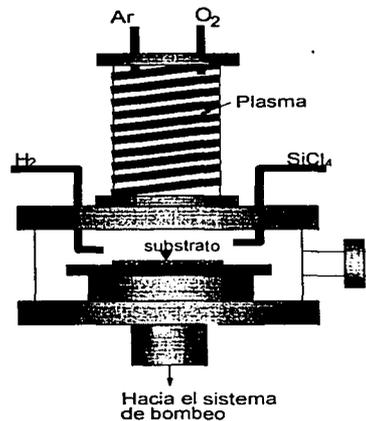


Figura 1.3. Diagrama esquemático de un sistema RPECVD inductivo.

El tipo de reactor que se utiliza más comúnmente, en estos procesos es el de barril. El plasma en estos reactores se forma en un tubo de cuarzo alrededor del que hay una bobina; de manera que el campo magnético que se genera es paralelo a las paredes del tubo, ver figura 1.3.

Por la Ley de Faraday sabemos que las líneas de fuerza del campo eléctrico producidas por las variaciones del campo magnético son círculos concéntricos al eje de la bobina cilíndrica, lo que provoca que la trayectoria de las especies cargadas sea helicoidal, ver figura 1.4.

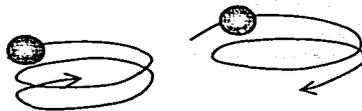
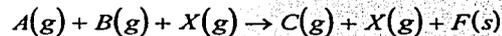


Figura 1.4. Trayectorias helicoidales de los electrones en la zona de un plasma de un sistema RPECVD inductivo.

Esto permite, que las especies cargadas tengan una mayor ganancia de energía cinética, lo que los hace más eficientes que los reactores planos. Por otro lado, dado que la oblea se encuentra fuera del plasma y las trayectorias de las especies cargadas es helicoidal, el bombardeo sobre ésta es muy pequeño.

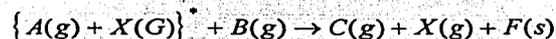
Haciendo una representación simbólica de las reacciones totales en los procesos PECVD y RPECVD usando dos gases reactantes, $A(g)$ y $B(g)$, un producto de la reacción gaseosa, $C(g)$, y la generación de una película delgada de material sólido, $F(s)$, la reacción que forma la película sería:



Donde $X(g)$ es un diluyente inerte; por ejemplo, uno de los gases nobles. Para diferenciar a los gases que entran directamente al plasma se usará $\{ \}^*$. Entonces un proceso PECVD se definiría por



y un proceso RPECVD por



I.3 Técnicas de caracterización de películas de SiO_2 .

La caracterización de las películas se hizo en cuatro partes; con elipsometría, para calcular el espesor y el índice de refracción; con espectroscopia en el infrarrojo, para saber las propiedades estructurales y la pureza de la película de SiO_2 ; por ataque químico, para conocer cualitativamente su densidad; y por RBS (Rutherford back scattering), para tener información sobre su composición y cuantificar por medios físicos su densidad.

a) Elipsometría

La elipsometría es una técnica óptica, no destructiva, que permite hacer mediciones de espesor e índice de refracción de materiales en película delgada con luz elípticamente polarizada. Esta técnica es muy estandarizada para películas transparentes como: SiO_2 , Si_3N_4 , etc.

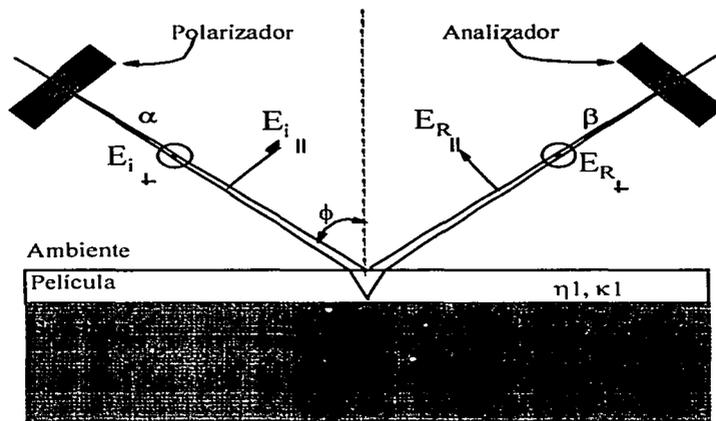


Figura 1.5. Representación esquemática de un elipsómetro.

La técnica consiste en mandar un haz elípticamente polarizado con un ángulo de incidencia fijo, comúnmente de 70° ; del haz de luz que incide, sobre la película; parte se refleja, en la superficie de la película y parte se transmite hacia el sustrato y se refleja en la interfaz película-substrato. Estas reflexiones provocan cambios en el estado de polarización del haz. Los cambios que se producen en el haz están relacionados con las constantes ópticas del sustrato y de la película y con el espesor de ésta. Para calcular estas constantes se utilizan las siguientes ecuaciones, que definen a las variables ψ y Δ

en función de los cambios en la amplitud y la fase de las componentes \parallel y \perp del campo reflejado respecto al incidente.

$$\tan \psi = \frac{E_{R\parallel} E_{R\perp}}{E_{i\parallel} E_{i\perp}} \quad (1.3.1)$$

$$\Delta = \beta - \alpha$$

Con lo que queda un sistema de 2 ecuaciones y 5 incógnitas, índice de refracción y coeficiente de extinción del sustrato (el coeficiente de extinción es la parte imaginaria del índice de refracción complejo y tiene que ver con la absorción), índice de refracción, coeficiente de extinción y espesor de la película. Donde α es la diferencia de fase entre la componente paralela y la componente perpendicular del haz incidente, y β es la diferencia de fase entre la componente paralela y la componente perpendicular del haz reflejado. Dado que se utiliza Si como sustrato, del cual se conoce su índice de refracción y coeficiente de extinción; y siendo, la película de SiO_2 , transparente, su coeficiente de extinción es cero. Por lo cual solo nos quedan dos incógnitas el espesor de la película y su índice.

A ψ y Δ se pueden calcular de la siguiente forma, midiendo con el elipsómetro.

$$\psi = \frac{1}{2} [180^\circ - (A_2 - A_1)] \quad (1.3.2)$$

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

A_1 y A_2 , P_1 y P_2 son medidas, para las cuales se minimiza la intensidad de la luz que llega al detector, que se obtienen en el analizador y polarizador, respectivamente. Una vez que se conocen los ángulos ψ y Δ ; se puede determinar, utilizando un programa en la computadora, el índice de refracción y el espesor de la película.

El índice de refracción se relaciona con la composición, densidad y porosidad, de la película. En el caso del SiO_2 térmico, que se toma como referencia, el índice de refracción es 1.46, un índice mayor indica que la película es rica en Si, o deficiente en O_2 ; un índice menor a 1.46 indica una baja densidad y/o porosidad. Por ejemplo la densidad y el índice de refracción se relacionan, en SiO_2 seco y poroso, por la ecuación empírica de Gladstone-Dale.

$$\rho = -4.784 + 4.785n \quad (1.3.3)$$

En el caso de películas porosas se tiene realmente un medio compuesto de dos índices n_a y n_b , en estos casos se utiliza la aproximación del medio efectivo⁴⁶:

$$0 = f_a \frac{n_a^2 - n^2}{n_a^2 + 2n^2} + f_b \frac{n_b^2 - n^2}{n_b^2 + 2n^2} \quad (1.3.4)$$

Donde f_a es la fracción del material con índice n_a y f_b la fracción de material con índice n_b , n es el índice del material compuesto. La expresión anterior se puede escribir explícitamente como⁴⁶:

$$0 = f_{\text{poro}} \frac{n_{\text{poro}}^2 - n^2}{n_{\text{poro}}^2 + 2n^2} + f_{\text{SiO}_2} \frac{n_{\text{SiO}_2}^2 - n^2}{n_{\text{SiO}_2}^2 + 2n^2} \quad (1.3.5)$$

b) Espectroscopia IR

Ésta es una técnica de análisis estructural de sustancias orgánicas e inorgánicas.³² La información que proporciona, sobre un compuesto cualquiera, se obtiene mediante espectros de absorción, transmisión o reflexión que arroja una muestra irradiada con radiación infrarroja.

Cuando un haz de radiación monocromática de intensidad I_0 incide sobre una sustancia, una fracción de esta radiación es transmitida, otra fracción es absorbida y otra más es reflejada. Cuando la frecuencia de la radiación electromagnética coincide con una de las frecuencias características de vibración del material, ocurre el fenómeno de resonancia, con la consecuente absorción de energía.

Ya que la red de un sólido puede absorber la energía del campo electromagnético sólo para determinadas frecuencias, que dependen de la composición y estructura del material, su espectro de transmisión IR se caracteriza por una serie de bandas de absorción o valles en la transmisión. Esto permite conocer el tipo y características de los enlaces que forman al sólido. Por ejemplo, el SiO₂ térmico presenta bandas de absorción localizadas en 1075, 800 y 450 cm⁻¹ que corresponden a los modos normales de vibración mostrados en la Figura 1.6.

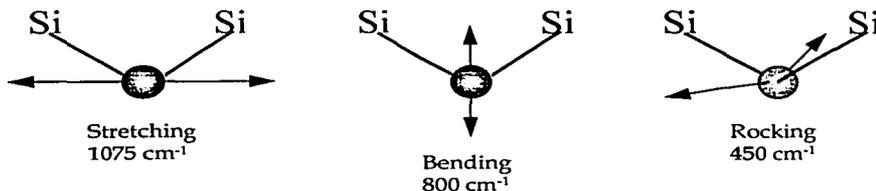


Figura 1.6. Modos normales de vibración de los enlaces Si-O-Si en SiO₂.

Por otro lado el SiO₂ depositado por plasma a partir de SiCl₄, H₂, O₂, y Ar; aún cuando está compuesto principalmente por enlaces Si-O, es común que se formen otros enlaces como: O-H, Si-Cl, Si-H, etc. Los enlaces O-H están en la banda de 3620 cm⁻¹ al 3380

cm^{-1} y 925 cm^{-1} ; los enlaces Si-Cl, se encuentran en 425 cm^{-1} , 550 cm^{-1} y 625 cm^{-1} ; y los Si-H están en la banda de 2100 cm^{-1} al 2200 cm^{-1} .²⁹

Cada uno de estos enlaces equivale a un centro de absorción con su sección transversal característica σ , que puede obtener varias frecuencias de oscilación características, de manera que su presencia se puede determinar identificando las bandas de absorción de los espectros de transmisión IR correspondientes.

c) Ataque químico

El ataque químico es una técnica que se utiliza para conocer la densidad y porosidad en las películas en comparación con la del SiO_2 térmico. Esta técnica consiste en sumergir en solución "P" una muestra, a la que previamente se le midió el espesor, durante 5 segundos; posteriormente se enjuga en agua deionizada y se mide el espesor nuevamente. La diferencia en los dos espesores dividida entre el tiempo de ataque nos da la tasa de ataque. La tasa de ataque del SiO_2 térmico es de $2 \text{ \AA}/\text{seg}$. Una tasa mayor indica que la película es porosa y/o de baja densidad, y una tasa menor indica que la película es rica en Si.

La solución "P" está diseñada para atacar selectivamente al SiO_2 , y se compone de 15 partes de HF al 49%, 10 partes de HNO_3 al 70%, y 300 partes de agua deionizada.

d) Espectroscopia de retrodispersión de Rutherford (RBS)

Esta técnica consiste en bombardear una muestra de material con un haz de iones, por ejemplo $^4\text{He}^+$, con energía mayor a 1 MeV. Los iones pueden penetrar distancias significativas antes de ser retrodispersados por los núcleos. El ángulo y la energía del haz retrodispersado de iones está relacionado con características específicas de los núcleos con los que choca. Por lo tanto si la distribución de energía de los iones retrodispersados a un cierto ángulo (generalmente $\theta_R \cong 170^\circ$) determina por medio de detectores, es posible deducir información sobre la estructura y composición de la muestra;

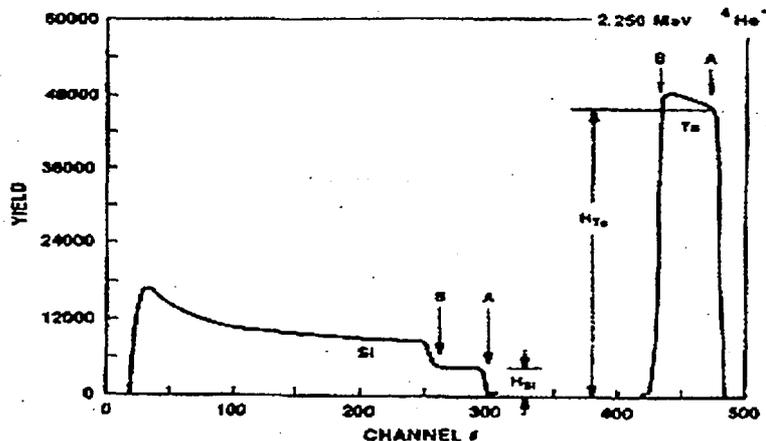


Figura 1.7. Espectro RBS de la estructura mostrada en la Figura 1.8.

La técnica RBS se puede ilustrar mejor con un ejemplo. La figura 1.7 muestra la gráfica del espectro RBS producido cuando un haz de iones de helio con energía de 2.25 MeV es retrodispersado por una película delgada de TaSi_x depositada sobre una oblea de silicio, el diagrama de la estructura física se ilustra en la siguiente gráfica.

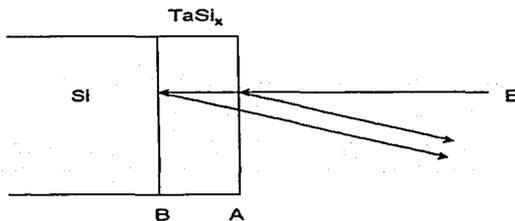


Figura 1.8. Diagrama de la estructura formada por una película de TaSi_x sobre un sustrato de silicio.

El espectro muestra las cuentas recibidas por cada canal de un analizador multicanal graficada contra el número de canal. Para este caso en particular cada canal es de 4.3 KeV de ancho, por lo que la energía de las partículas retrodispersadas es 4.3×(el número de canal), y es expresada en KeV.

Si se tuviera una serie de elementos que se localizaran solamente en la superficie de la película, entonces cada elemento produciría una banda aguda característica (pico

Gaussiano), a una energía (E) igual al factor cinemático (K) de ese elemento multiplicado por la energía del haz de iones primario (E_0), es decir, $E = KE_0$. Entonces cada contaminación en la superficie puede ser identificada por esta energía en el espectro RBS, de manera que el material del sustrato no produce una fuerte retrodispersión en el mismo rango de retrodispersión. Esto significa que la masa atómica del sustrato puede ser baja comparada con la masa atómica de los contaminantes.

La característica más prominente en este ejemplo es el pico localizado aproximadamente entre los canales 425-480. Este pico de alta energía ocurre en el canal 480 y corresponde a una energía retrodispersada de 2.06 MeV. Calculando el factor cinemático de retrodispersión del Si y Ta, utilizando la ecuación:

$$K = \frac{E}{E_0} = \left\{ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \text{sen}^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{(M_1 + M_2)} \right\}^2 \quad (1.3.6)$$

Donde M_1 es la masa del gas incidente, M_2 es la masa de los átomos de la superficie del sustrato, θ es el ángulo de retrodispersión, E_0 y E son respectivamente, la energía de los iones del haz incidente y la energía del haz retrodispersado.

Para el Ta el factor es 0.915, con este resultado en la energía de la partícula retrodispersada de $0.918 \times 2.25 = 2.06$ MeV. Entonces el pico A de alta energía corresponde a la retrodispersión de una superficie fuera de la película de Si por un átomo de Ta. Con lo que también los átomos de Si de la superficie se pueden detectar por medio del pico correspondiente a una energía de $0.56 \times 2.25 = 1.27$ MeV que es el canal 295.⁴

CAPÍTULO II

II.1 Descripción del sistema.

La cámara de reacción del sistema RPECVD utilizado en este trabajo fue diseñada y fabricada en el Instituto de Investigaciones en Materiales, ver figura 2.1. Originalmente las características fueron las siguientes: cámara principal cilíndrica 13.5 cm de diámetro por 8.5 cm de altura, tubo de cuarzo de 5 cm de diámetro y 19.5 cm de longitud, que se encuentra ubicado sobre la cámara principal, en la parte superior del tubo se introduce por líneas separadas argón Ar y oxígeno O₂, mezclándose dentro de éste; por fuera y alrededor del tubo lleva una bobina conectada a la fuente de poder de radiofrecuencia (13.56 MHz) para generar el plasma remoto. La fuente de energía que se usa para iniciar y mantener al plasma es un generador de radiofrecuencia.

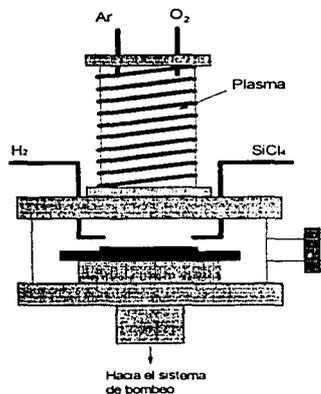


Figura 2.1. Sistema RPECVD inductivo.

La distancia entre la plataforma del sustrato y la base del tubo del plasma es de aproximadamente 5 cm, El vapor de SiCl₄ y el H₂ entran en una zona alejada de la zona del plasma, por líneas separadas, que los conducen, al centro de la cámara principal a aproximadamente 1.5 cm de la plataforma del sustrato. Este reactor cuenta con dos sistemas de bombeo; una bomba de vacío tipo roots, apoyada con un bomba mecánica, llamaremos principal a este sistema; y el segundo, o sistema secundario, que es una bomba de alto vacío tipo turbo-molecular, con la que se llega a presiones por abajo de 10⁻⁶ Torr.

II.2 Evolución del sistema.

Al principio para colocar el sustrato sobre el plato se requería abrir la cámara de la parte inferior, como muestra en las líneas punteadas de la figura 2.2.

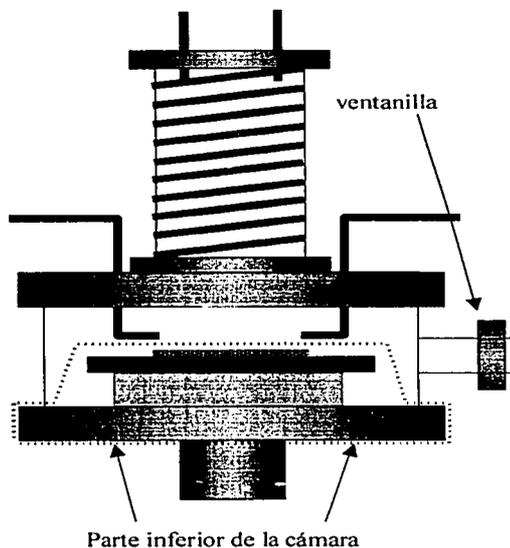


Figura 2.2. Esquema de la versión inicial de la cámara de reacción.

Con este procedimiento se tenía poco control sobre las fugas de la cámara. Por otro lado, con este sistema el interior de la cámara se exponía al medio ambiente cada vez que se abría. Esto repercutió en la reproducibilidad de las películas; porque la humedad y las impurezas en el aire, que son muy variables en tipo y en concentración, se adhieren a la superficie interior de la cámara. Algunas de estas impurezas absorbidas requieren más tiempo de bombeo para sacarlas de la cámara, pero como el tiempo de bombeo previo es fijo, algunas de ellas permanecerán durante el proceso de depósito, y pueden contaminar a la película. Como se verá en los resultados, los efectos de estas condiciones son dañinas a las películas; sin embargo permite colocar el sustrato en el mismo lugar.

Para minimizar el efecto de contaminación, mencionado anteriormente, se dejó fija la parte inferior de la cámara y los substratos se introdujeron a través de la ventanilla de la cámara, figura 2.2. Esto mejoró la calidad de las películas; porque además, al no abrir completamente la cámara no se dañan los arosellos y se tiene un mayor control sobre las fugas posibles. Para reducir, todavía más el contacto de la cámara con el medio ambiente,

antes de abrirla se presurizó con argón y se mantuvo llena de argón después de cada depósito. El no destapar completamente la cámara para introducir el sustrato, representó un problema para ubicar al sustrato en la misma posición dentro de la cámara; lo cual no permite que haya una buena reproducibilidad de los resultados.

Para evitar los problemas de reproducibilidad por la posición del sustrato dentro de la cámara y los problemas de uniformidad que se encontraron en las películas al variar el flujo de hidrógeno, se le añadieron a la cámara unos anillos dispersores, como muestra la fig. 2.3.

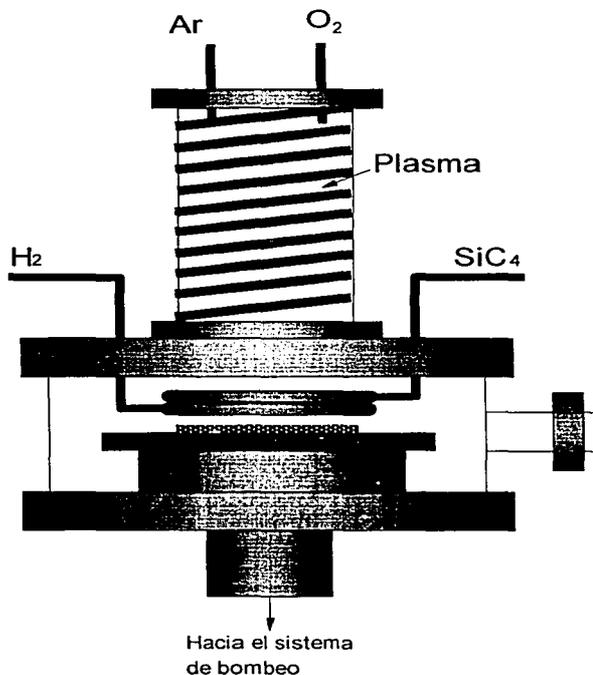


Figura 2.3. Reactor RPECVD con anillos dispersores.

El uso de anillos dispersores permite tener películas uniformes, en obleas hasta de 2 pulgadas de diámetro, y de buena calidad. El anillo superior es para el SiCl₄ y el de abajo para el H₂, como se muestra en la figura anterior. Los anillos dispersores, son para que el flujo de gas se distribuya alrededor del anillo y salga por los orificios de salida, que están dirigidos hacia el centro del anillo, como se muestra en la figura 2.4.

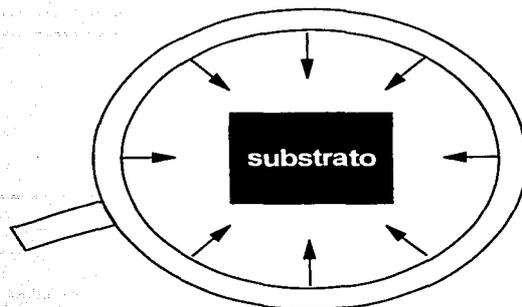


Figura 2.4. Flujo del gas en el anillo dispersor.

II.3 Calibración de flujos de gas.

Para medir la tasa de flujo de cada uno de los gases éstos se hacen fluir hacia la cámara al mismo tiempo que se interrumpe el proceso de bombeo en la cámara, al cerrar la válvula correspondiente, y se mide con el aumento de presión que ocurre en un cierto tiempo, para el cálculo de la tasa de flujo se utilizó la siguiente ecuación:

$$\text{Flujo}(sccm) = (79.05)(V) \frac{\Delta p}{\Delta t} \quad (2.3.1)$$

Dónde V es el volumen de la cámara en litros, Δp es el cambio en la presión del gas en la cámara cuando fluye gas a una tasa F(sccm), en Torr. y Δt es el tiempo en que tarda en producirse ese cambio de presión del gas en la cámara.

Las unidades de flujo que se utilizan es el centímetro cúbico estándar por minuto, sccm. El estándar se refiere a la temperatura 0 °C y presión de 1 atmósfera o 760 Torr.

$$1 \text{ sccm} = \frac{6.023 \times 10^{23}}{22414} \text{ moléculas por minuto} \quad (2.3.2)$$

$$= 2.69 \times 10^{19} \text{ moléculas por minuto} \quad (2.3.3)$$

O visto de otra forma, en términos del gasto

$$\text{Torr} \cdot \text{litro} / \text{seg} = 79.05 \text{ sccm} = 2.13 \times 10^{21} \text{ moléculas por minuto} \quad (2.3.4)$$

II.4 Procedimiento experimental.

a) Proceso de depósito.

El procedimiento se inicia con la preparación del sustrato, tal como se menciona a continuación.

- i) Se sumerge en solución " P^{23} ", durante 5 min para quitar el óxido nativo.
- ii) Pasados los 5 min se saca y se enjuga con agua, 15 M Ω cm.
- iii) Se seca sopleteando con nitrógeno puro y seco.

Una vez preparado el sustrato se coloca en la plataforma dentro de la cámara. Se bombea, con el sistema principal, y es puesto a funcionar el calentador del sustrato, fijando a 200 °C el controlador de temperatura; esta temperatura se mantiene constante en todos los depósitos. Después se cambia a un bombeo de la cámara con la bomba turbo molecular, (sistema secundario), hasta conseguir una presión última lo más baja posible $\cong 10^{-5}$ Torr. El sistema se queda funcionando durante una hora, a fin de que se establezca la temperatura y porque el controlador de flujo de $SiCl_4$ así lo requiere. Una vez que se tiene la estabilización la cámara se bombea, con el sistema principal, y se establecen los flujos de los gases.

Primero se deja entrar un flujo de 10 sccm. de $SiCl_4$, con lo cual se establece una presión en la cámara de 49 mTorr., La presión de la cámara se lee en un multímetro conectado a un sensor de presión situado dentro de la cámara. Después se introduce un flujo de Ar con el que la presión de la cámara llega a 300 mTorr; el siguiente gas en entrar es el H_2 , la presión en este caso varía dependiendo del flujo que se esté utilizando, de 0 a 30 sccm; y por último se introduce O_2 hasta alcanzar una presión de 450 mTorr.

Estando ya los flujos de los gases correctamente, se activa el generador de radiofrecuencia y el wattómetro. La salida del generador de radiofrecuencia se fija en 175 watts, y se mantiene así por el tiempo previsto, de uno a dos minutos. Pasado el tiempo previsto, se desactiva el generador de radiofrecuencia y el calentador, y los flujos de los gases se cierran. Se establece un flujo de argón, esto con el fin de evitar reflujos de hidrocarburos de la bomba mecánica. Se deja enfriar el sustrato hasta 45 ó 30 °C, ya estando a esa temperatura se cierran las válvulas del sistema de bombeo; se llena la cámara de argón, para poder abrirla, se toma la muestra y se caracteriza.

b) Caracterización de las películas.

Los depósitos se hicieron sobre sustratos, de 1.5 X 1.5 cm, de silicio cristalino con resistividad de 200 Ω cm. Para medir el índice y el espesor de la películas se utilizó un elipsómetro Gaertner L117 que opera con una fuente de luz láser de 632.8 nm con un ángulo de incidencia de 70°. El orden de espesor para obtener índices consistentes con estas medidas, se localizó en un rango de 100 a 120 nm. pues la referencia incluida con el elipsómetro es una oblea de silicio con una película de SiO₂ térmica (con un espesor aproximado de 100 nm). Bajo estas especificaciones y precauciones se obtuvo una precisión de ± 0.005 en el índice de refracción y un error aproximado del $\pm 2\%$ en el espesor.

En el caso de las muestras con espesores de 800-1000 nm, que se utilizaron para espectroscopia de retrodispersión de Rutherford (RBS), estos se determinaron utilizando un perfilómetro Sloan-Dektak IIA. Los espesores determinados de esta manera coincidieron aproximadamente con alguno de los periodos elipsométricos múltiples.

La tasa de ataque se determinó midiendo, con el elipsómetro, el cambio de espesor en cada muestra que se sumergía en solución P durante 5 segundos. La medición de transmitancia de infrarrojo se hizo con un espectrofotómetro de infrarrojo, FTIR 205 Nicolet. La composición y densidad de área fue determinada por RBS utilizando un sistema analizador de haz de iones basado en un acelerador Van de Graaff de 5.5 MeV vertical. Para bombardear la muestra se utilizó un haz de He₄⁺ a 2 MeV con un ángulo de incidencia de 0° con respecto a la normal de la muestra y un ángulo de detección de 165°.

CAPÍTULO III

III.1 Resultados

La figura 3.1 muestra la variación en la tasa de depósito de las películas en función del flujo de hidrógeno usado durante el proceso de depósito.

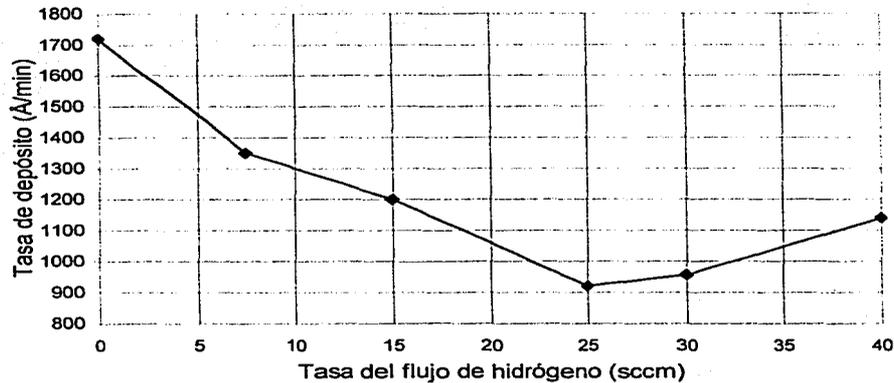


Figura 3.1.

Se puede ver, en la figura 3.1, que para películas depositadas sin hidrógeno se obtiene una tasa máxima de depósito, $\sim 1700 \text{ \AA}/\text{min}$; la tasa de depósito decrece a medida que se incrementa el flujo de hidrógeno, con un valor mínimo de alrededor de $900 \text{ \AA}/\text{min}$; que corresponde a un flujo de hidrógeno alrededor de 25 sccm. A tasas más altas se cambia la cinética de los electrones y la química del plasma; por ejemplo: se pueden formar silanos, SiH_3 , SiH_4 ; y luego silanoles, SiO_2H_2 . Por lo que aún habiendo un aumento en la tasa de depósito las películas no son buenas estructuralmente.

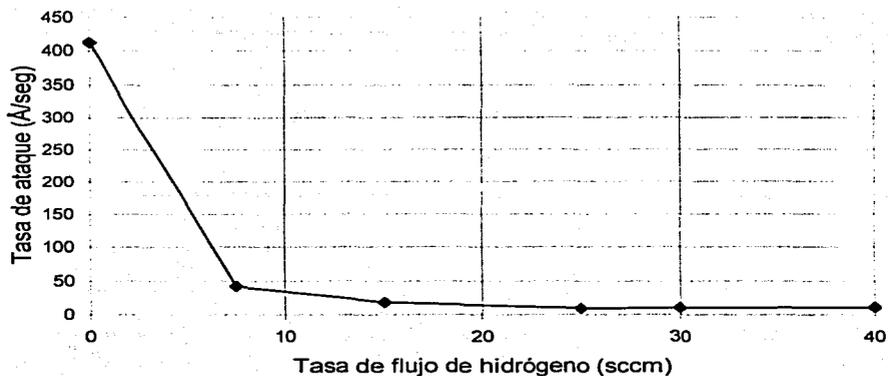


Figura 3.2.

La tasa de ataque en función del flujo de hidrógeno se muestra en la Figura 3.2. Las películas depositadas sin hidrógeno tienen una tasa de ataque extremadamente alta, > 400 Å/seg. Esta tasa disminuye en la medida que se agrega hidrógeno en el proceso de depósito. El valor mínimo en la tasa de ataque corresponde a las películas depositadas con un flujo de hidrógeno de 25 sccm.

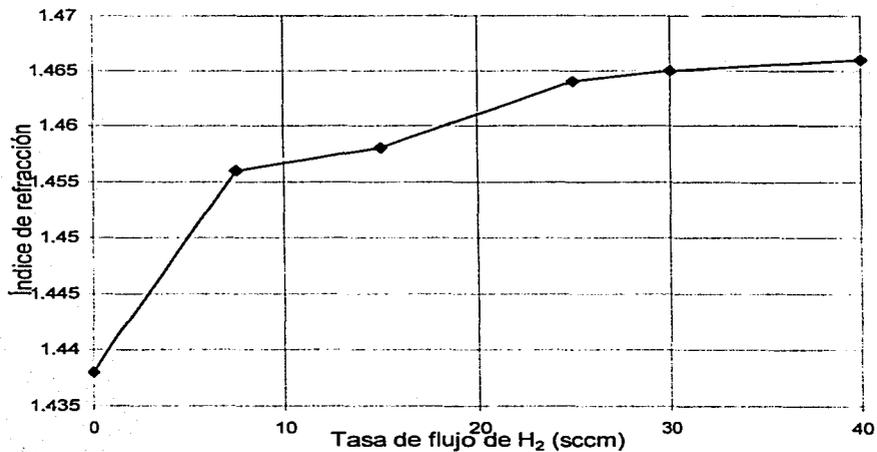


Figura 3.3.

El efecto que tiene la adición de hidrógeno, en el índice de refracción de las películas se ilustra en la Figura 3.3, el índice de refracción se incrementa al aumentar el flujo de

hidrógeno durante el depósito, pero a flujos de hidrógeno mayores a 30 sccm se llega a un nivel de saturación. El índice de refracción de las películas depositadas con un flujo de hidrógeno de 25 sccm tienen un valor muy cercano al índice de refracción de las películas de SiO₂ térmico, 1.460 – 1.465.^{5,35}

Los porcentajes característicos de transmitancia en los espectros infrarrojos de las películas depositadas con un flujo de hidrógeno de 0 a 30 sccm se muestran en la figura 3.4. Todo el espectro muestra tres bandas de mayor absorción correspondiente a los movimientos estiramiento, flexión, y balanceo de los átomos de oxígeno en los puentes Si-O-Si; los cuales se localizan a 1060-1070, 810 y 450 cm⁻¹ respectivamente.^{36,37}

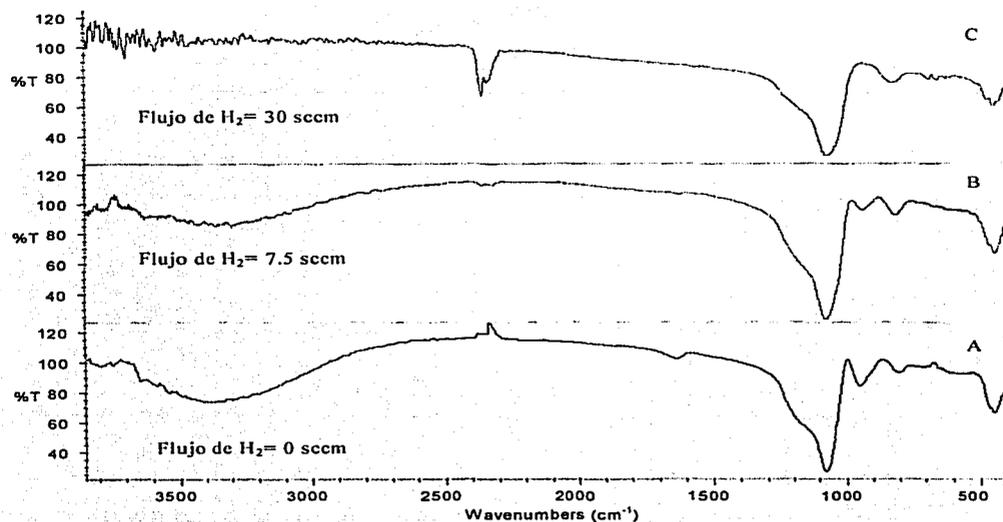


Figura 3.4

Adicionalmente dos bandas localizadas en 3380-3620 y 930-945 cm⁻¹ relacionadas con enlaces Si-OH³⁶⁻³⁸ y una pequeña absorción de la franja en la región 1600-1630 cm⁻¹, relacionada con las vibraciones de los enlaces H-O-H,³⁷ son claramente observadas en el espectro IR de películas depositadas sin hidrógeno (figura 3.4A) y con un flujo bajo de hidrógeno (3.4B). Estos espectros además muestran que los picos de absorción relacionados a los enlaces de hidrógeno, decrecen gradualmente, mientras la cantidad de hidrógeno aumenta y de hecho prácticamente desaparecen, con el flujo más alto de hidrógeno proporcionado (30 sccm) como está ilustrado en la figura 3.4C; además en este último espectro aparecen algunas pequeñas bandas de absorción en la región ubicada entre 450 y 650 cm⁻¹, que pueden ser asociadas con enlaces SiCl (470-550 cm⁻¹), SiCl₂ (460-540, 535-595 cm⁻¹) o SiCl₃ (450-535, 570-625 cm⁻¹).³⁷

Es oportuno mencionar, que los espectros infrarrojo mostrados en la figura 3.4 fueron obtenidos justo después de sacar cada muestra de la cámara de depósito. Esto fue hecho para

minimizar el tiempo de exposición de las muestras a la humedad del medio ambiente. La estabilidad de las muestras con respecto a la absorción de agua sobre la exposición a la humedad del ambiente fue estudiada por análisis de espectros infrarrojo hechos después de diferentes intervalos de tiempo. Con base en el comportamiento de las bandas de absorción infrarrojas, correspondiente a enlaces de OH, se encontró que las películas depositadas sin hidrógeno son más hidrofílicas que las películas depositadas con hidrógeno.

Las películas depositadas con un flujo de hidrógeno a una tasa más alta de 25 sccm mostraron un efecto mínimo de absorción de agua. Los resultados de RBS mostraron que ambos, la composición y densidad de las películas también dependen de la cantidad de hidrógeno adicionado a la reacción en el proceso de depósito.

La figura 3.5 muestra los espectros RBS de películas de dióxido de silicio depositadas sin hidrógeno (espectro dibujado en cruces) y con un flujo de hidrógeno de 30 sccm (curva con cuadros).

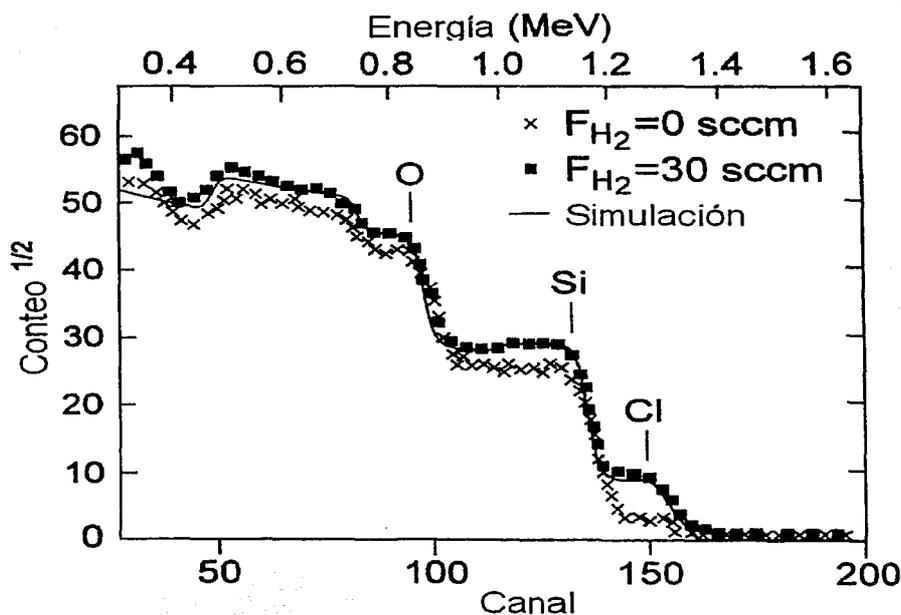


Figura 3.5.

Se puede observar claramente, de estos espectros que las películas de óxido tienen diferentes concentraciones de átomos de Cl. Es interesante señalar que las muestras preparadas sin hidrógeno contienen menos átomos de Cl que los preparados con un flujo de 30 sccm de hidrógeno. Este efecto aparentemente contradictorio está directamente

relacionado con la estabilidad de las películas con respecto a la absorción de agua en las películas y se explicará en la sección de discusión.

El análisis cuantitativo de los espectros RBS de óxidos depositados con diferentes flujos de hidrógeno fue hecho usando el bien conocido programa de computadora RUMP.³⁹ El análisis consiste en una simulación de cada espectro y su comparación con el experimental. Por ejemplo, la simulación hecha con el espectro de dióxido de silicio preparado con un flujo de hidrógeno a una tasa de 30 sccm, es la curva continua de la figura 3.5. La densidad de las películas fue determinada por la fórmula

$$\rho = MN/(Ad) \quad (3.1.1)$$

donde M es la masa de la molécula de SiO_x en gramos, N es el número de átomos/cm de Si (densidad de área), A es el número de Avogadro y d es el espesor en centímetros.⁴⁰ El error en la densidad fue estimado, con la ecuación (3.1.2), y resultó ser de

$$\Delta\rho/\rho = \Delta N/N + \Delta e/e \quad (3.1.2)$$

aproximadamente un 5%, sin embargo la incertidumbre empírica en la densidad de área y la composición obtenida por el análisis RUMP sobre RBS es de aproximadamente 3%⁴¹ y los errores en los espesores fueron alrededor del 2%.

La tabla 1 muestra los contenidos de Si, O y Cl en porcentaje atómico (at.%); la proporción de concentraciones O/Si; y la densidad calculada por las medidas RBS de películas preparadas sin hidrógeno y con diferentes flujos de hidrógeno.

Muestra	Flujo de H_2	Si	O	Cl	O/Si	Densidad	Índice de refracción	Tasa de ataque
	sccm	at.%	at.%	at.%	ratio	g/cm^3		A/s
A	0	29.7	69.9	0.35	2.35	1.76	1.438	413
B	7.5	30.5	67.8	1.69	2.22	1.92	1.456	42
C	15	36.6	61.2	2.14	1.67	2.02	1.458	18.6
D	30	32.5	65	2.6	2.00	2.18	1.465	10.4

Tabla 1.

En la tabla 1 se observa que la muestra A depositada sin hidrógeno, tiene la densidad más baja y es también la más rica en oxígeno. Esto era esperado de acuerdo al bajo índice de refracción y a la alta tasa de ataque de estos tipos de películas. Por otra parte, la densidad de la película aumenta y la proporción oxígeno/silicio se aproxima al SiO_2 estequiométrico a medida que el flujo de hidrógeno se incrementa. Con respecto al contenido de cloro de las películas, la tabla 1 muestra que los óxidos depositados sin hidrógeno tienen un muy bajo contenido de cloro y este aumenta a medida que la tasa de flujo de hidrógeno aumenta durante el proceso de depósito.

Estos resultados son consistentes con la clara ausencia de cualquier banda de absorción de silicio-cloro en el espectro IR de películas depositadas con 0 y 7.5 sccm de hidrógeno. (ver figura 3.4A y 3.4B) Puesto que en estos dos casos la concentración de cloro está por debajo del límite de detección del equipo de IR.

Sólo en el espectro IR correspondiente a la muestra D, la cual tiene la máxima concentración de cloro aparece una pequeña absorción característica que aparece entre 450 y 650 cm^{-1} (ver figura 3.4C) la cual, como se mencionó antes, puede ser asociada con diferentes uniones cloro-silicio incorporadas en la película.

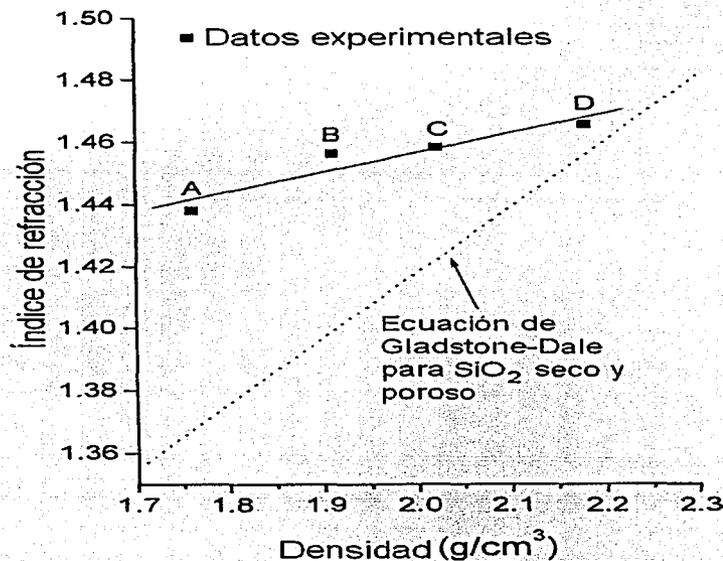


Figura 3.6.

A fin de aclarar más ampliamente la discusión, los índices refracción y la tasa ataque para estas muestras fueron también incluidos en la tabla 1, y en la figura 3.6, se representa gráficamente la relación entre el índice de refracción y la densidad de las películas cloradas de SiO_2 .

Con el objeto de comparación, la ecuación Gladstone-Dale

$$\rho = -4.784 + 4.785 \eta \quad (3.1.3)$$

(ρ = densidad, y η = índice de refracción) que es válida para las películas porosas y secas (libres de humedad) de SiO_2 ³⁵ también es representada gráficamente en la figura 3.6. Se

debe mencionar que la caracterización por IR y RBS de películas cloradas presentada aquí se limitó a óxidos depositados con tasas de flujo de hidrógeno menores que 30 sccm, debido a dos razones. Una fue que las propiedades tal como el índice de refracción, tasa de ataque y densidad fueron prácticamente las mismas para películas depositadas con 30 sccm de H₂, que para aquellas películas depositadas con un flujo de 40 sccm de H₂. La otra razón fue que estuvimos interesados principalmente en estudiar las películas cloradas con la máxima concentración de cloro admisible en nuestro proceso, es decir, hasta que empieza a incorporarse OH durante el proceso de depósito.

ESTA TESIS NO SALI
DE LA BIBLIOTECA

III.2 Discusión

Los resultados obtenidos muestran que el flujo de hidrógeno tiene un efecto importante en la tasa de depósito y en las propiedades estructurales de las películas de dióxido de silicio. Como muestran las figuras 3.1, 3.2 y 3.3 la tasa de depósito más alta es obtenida para óxidos depositados sin hidrógeno, sin embargo el índice de refracción de estas películas es muy bajo (1.438) y la tasa de ataque es extremadamente alta ($> 400 \text{ \AA/seg}$) indicando que el material obtenido bajo estas condiciones es completamente poroso.

Estos resultados son consistentes con la baja densidad (1.76 g/cm^3) y la alta proporción de concentraciones oxígeno/silicio (2.354) calculada con las mediciones RBS para el mismo tipo de películas (tabla 1). Con respecto al tipo y contenido de impurezas incorporadas en los óxidos los resultados de la espectroscopia IR y las mediciones RBS indican respectivamente que las películas sin hidrógeno contienen muchos grupos Si-OH y mínimas concentraciones de átomos de cloro.

Esto parece contradictorio, sin embargo, puede ser explicado basándose en un análisis químico simple de la mezcla usada en el proceso de depósito, tomando en cuenta la composición y propiedades esperadas para las películas depositadas. Cuando no hay un flujo de hidrógeno durante el proceso de depósito, la reacción química para producir la película de dióxido de silicio puede ser como sigue:



Esto significa que una cantidad importante de Cl, Cl_2 libre, y diferentes radicales Cl-Si serán producidos durante el proceso de depósito como resultado de la descomposición del SiCl_4 . Por esto y tomando en cuenta la baja temperatura del sustrato, es muy probable que muchos átomos de cloro y radicales Si- Cl_x ($x = 1, 2, 3$) sean absorbidos en la superficie de la película en crecimiento y que permanezcan incorporadas en la película depositada.

El exceso de los radicales de cloro durante el crecimiento de la película inicialmente explica la alta tasa de depósito y alta porosidad de nuestras películas depositadas sin hidrógeno. Esto ha sido reportado en un estudio previo relativo a este trabajo, en el que el proceso de difusión superficial de radicales SiCl_x sobre una superficie de silicio pasivada con Cl tiene una gran barrera de activación.⁴² Esto significa que durante el proceso de crecimiento de la película los radicales SiCl_x y otros precursores clorados de la película, tales como SiCl_2O , SiCl_3O , etc tenderán a formar una superficie muy rugosa con una estructura columnar.⁴²

El resultado final de ésta superficie de baja movilidad de especies cloradas será el crecimiento rápido de una película porosa, con un alto contenido de cloro.

Cabe mencionar que recientemente ha sido observado un efecto similar de degradación de las propiedades del dióxido de silicio tales como la alta porosidad y aspereza, en películas depositadas al alto cloro, presiones parciales y temperaturas bajas (250° C) por RPECVD usando $\text{SiH}_4 / \text{N}_2\text{O} / \text{Cl}_2$ como reactivos.²⁹

La alta porosidad y la alta concentración de cloro en las películas depositadas sin hidrógeno, afectarán significativamente su estabilidad química al ser expuestas a la humedad del ambiente. Como es bien conocido, una película con una estructura muy abierta es altamente permeable a las moléculas de agua y a otras impurezas. Por otra parte un número excesivo de átomos de halógeno en la red SiO₂ favorece la formación de uniones débiles silicio-halógeno las cuales son fácilmente hidrolizables.^{18,19,25-29}

De este modo en nuestro caso, la alta porosidad y el exceso de cloro hacen a las películas altamente absorbentes al agua (hidrofílica) cuando son expuestas a la humedad del ambiente. Debe ser puntualizado que la libre existencia de agua dentro de la red de la película se confirma fuertemente la franja de absorción IR por los 1630 cm⁻¹ observada en la figura 3.4(A). Las moléculas de agua dentro de la red de la película pueden reaccionar fácilmente con uniones débiles de átomos de cloro o con cloro libre, a través de reacciones químicas tales como:



Este proceso de hidratación genera HCl volátil el cual puede escapar fácilmente de la película. El resultado final será la extracción de cloro de la película dejando muchos radicales OH unidos a la red SiO₂ en vez de los átomos de cloro originalmente existentes. Esto explica el bajo contenido de cloro y la alta incorporación de OH observada en películas depositadas sin hidrógeno.

Cuando se agrega hidrógeno en el proceso de depósito, la tasa de depósito en las películas decrece y las propiedades de las películas comienzan a mejorar, como se puede ver en el incremento del índice refracción y la densidad, y por la disminución en la tasa ataque de estas muestras (ver figuras 3.1-3.3 y tabla 1).

Muestra	Flujo de H ₂	Si	O	Cl	O/Si	Densidad	Índice de refracción	Tasa de ataque
	sccm	at. %	at. %	at. %	ratio	g/cm ³		Å/s
A	0	29.7	69.9	0.35	2.35	1.76	1.438	413
B	7.5	30.5	67.8	1.69	2.22	1.92	1.456	42
C	15	36.6	61.2	2.14	1.67	2.02	1.458	18.6
D	30	32.5	65	2.6	2.00	2.18	1.465	10.4

Tabla 1

El efecto benéfico que el flujo de hidrógeno tiene sobre las propiedades de las películas puede ser explicado si consideramos que en este caso, sobre todo la reacción es una reducción de hidrógeno combinada con oxidación del reactante:



Aunque la química del crecimiento durante el proceso RPECVD no es simple, puesto que involucra muchas reacciones intermedias fuera de equilibrio que compiten entre si. La ecuación química (3.2.3) sugiere que el hidrógeno que se agregue a la reacción tiene la habilidad de remover átomos de cloro de la fase gaseosa y de la película en crecimiento, formando HCl volátil y dejando más Si libre y átomos de O que reaccionan directamente y forman una red de dióxido de silicio mas pura.

La ecuación (3.2.3) también implica que la extracción de cloro de la película durante el proceso de deposito puede ser controlada por la cantidad de hidrógeno adicionado en la reacción, por ejemplo, un simple balance en la reacción (3.2.3), sugiere que a fin de extraer de la película la mayor cantidad posible de cloro, es necesario agregar en la cámara de reacción, dos moléculas de H_2 por cada molécula $SiCl_4$. Así, para flujos de hidrógeno por debajo del flujo de $SiCl_4$, que es de 20 sccm, la remoción de cloro en la película en crecimiento será suficiente para observar un mejoramiento en estas propiedades, pero no es suficiente para dejar a la red de dióxido de silicio libre de cloro. En lugar de esto una cantidad considerable de cloro permanecerá incorporada en estas películas a niveles tales que todavía absorben agua como lo indica el espectro infrarrojo correspondiente.

El hecho de que nuestras películas depositadas sin hidrógeno y a flujos bajos de hidrógeno, a pesar de ser porosas (excepto la muestra C cuya proporción O/Si es menor a 2, ver tabla 1), tengan índices de refracción mayores a los valores previstos en la ecuación Gladstone-Dale (ver figura 3.6) es consistente con el proceso de hidratación de éstas películas. Si se considera que los poros de nuestras películas se llenan con agua en vez de aire, como se supone en la relación Gladstone-Dale se espera que haya un incremento en el índice de refracción. Explicación que puede ser válida aun para la muestra C rica en Si. Aunque un valor del índice de refracción más alto sería esperado en este caso singular debe ser compensado por la reducción de absorción de agua observada en el espectro IR de esta muestra (no incluido en el espectro de la figura 3.4) lo que es consistente con su densidad más alta en comparación con las de la muestra A y B.

La teoría del medio efectivo es consistente con los resultados obtenidos para el índice de refracción de nuestras películas en relación con su densidad y su explicación en términos de su porosidad y de la absorción de agua. Para demostrar esto se utilizó la ecuación 1.3.5, y se calculó el índice de refracción en función de distintos porcentajes supuestos de porosidad, en los dos casos extremos; poros completamente llenos de agua, y poros completamente libres de humedad (poros llenos de aire). Para este cálculo se considero un índice de refracción de 1.33 para el agua, 1.00 para el aire, y 1.46 para el SiO_2 .

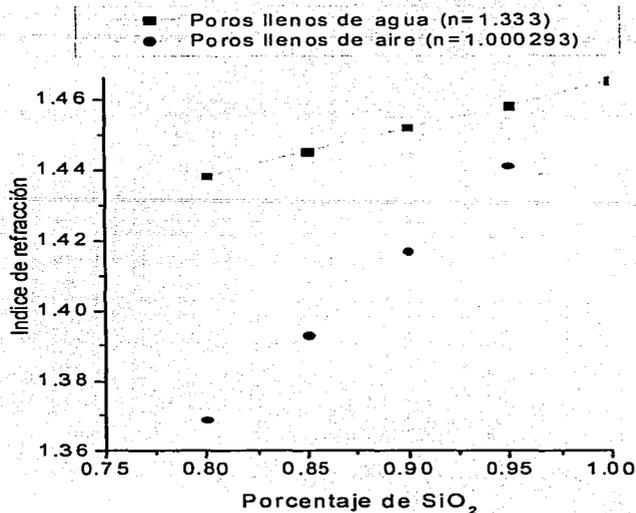


Figura 3.7

La figura 3.7 muestra la gráfica de los valores calculados de índice de refracción en función del porcentaje de porosidad (expresado mas bien en términos del porcentaje de SiO₂) para las dos situaciones mencionadas anteriormente.

Como se puede observar en la figura 3.7 el comportamiento predicho por la teoría del medio efectivo, para el índice de refracción de películas con poros llenos de agua y poros llenos de aire en función del porcentaje de SiO₂, es muy similar al comportamiento de los datos experimentales y los de la ecuación de Gladstone Dale, respectivamente, en función de la densidad de SiO₂ (ver figura 3.6). Con base en esta comparación, y dado que la densidad de las películas esta directamente correlacionada con el porcentaje de SiO₂, se puede concluir que la teoría del medio efectivo proporciona una buena explicación de los resultados experimentales.

Para las tasas de flujo de hidrógeno mayores que la tasa flujo de SiCl₄ (20sccm) se espera una extracción más eficiente de cloro y consecuentemente una mejora más radical en las propiedades y estabilidad de las películas en términos de absorción de agua. Esto esta en buena concordancia con nuestros resultados, puesto que ellos indican que las películas depositadas con flujos de hidrógeno entre 25 y 30 sccm no contienen uniones OH (ver figura (3.5)), tienen propiedades tales como densidad, estequiometría, índice de refracción y tasas de ataque cercanas a aquella de dióxido de silicio térmico CVD (ver figuras 3.1-3.4 y tabla 1) y son también más estables en cuanto a la absorción de agua.

En este caso la relación, índice refracción-densidad, se compara favorablemente bien con la relación Gladstone-Dale, la cual es también un indicativo de una mínima absorción de agua.

Aunque para las películas inestables, el valor del contenido de cloro en la tabla 1 no refleja la concentración inherente de cloro, tal y como cuando fueron depositadas, nuestros resultados en general, parecen indicar que con el fin de hacer más densas y estables a las películas, las concentraciones de cloro deben de ser iguales o más bajas que 2.6 at. %.

El origen de la disminución en la tasa de depósito observada cuando el flujo de hidrógeno se incrementa, puede ser asociada con un efecto de dilución en el cuál disminuye la presión parcial de SiCl_4 . Sin embargo, también puede ser asociada con el hecho de que se genera una mayor cantidad de HCl dentro de la cámara de depósito. El HCl puede romper las uniones débiles de Si-O y a ciertas concentraciones puede empezar a competir un proceso de ataque químico con el proceso de depósito.

Paralelamente con este mecanismo de remoción de cloro, es muy posible, que el hidrógeno influencie las propiedades de las películas por otros mecanismos. Por ejemplo si la cantidad e hidrógeno es suficientemente grande, es posible que la superficie en crecimiento pueda ser cubierta por hidrógeno atómico. Esta cubierta de hidrógeno puede tener un efecto benéfico en el sentido de incrementar la migración en la superficie especies precursoras de la película, similar al reportado en películas de silicio depositadas por el método de depósito de vapores químicos asistidos por plasma,^{43,44} con lo cual promueve la formación a un material más denso.

CONCLUSIONES

El efecto principal que tiene el agregar un flujo de hidrógeno en el proceso de depósito, es el mejorar la calidad en las propiedades de estas películas cloradas, aunque esto significa también una disminución en la tasa de depósito. Los resultados obtenidos muestran que el hidrógeno reduce la cantidad de átomos de cloro que se incorporan durante el crecimiento de la película. Se encontró que las películas depositadas sin hidrógeno, contienen una gran cantidad de cloro, son porosas y tienden a absorber más agua que las depositadas al agregar un flujo pequeño de hidrógeno. Todas estas películas son químicamente inestables y pierden cloro al exponerse a la humedad del ambiente, debido a que se provoca una reacción química entre el cloro libre o los enlaces débiles Si-Cl y las moléculas de agua. Los resultados demuestran que la absorción de agua en las películas después de ser depositadas remueve el cloro mediante la formación de moléculas de HCl, y que esto genera la absorción de los enlaces Si-OH observados en las películas.

Se encontró que bajo las condiciones experimentales usadas en este trabajo, realizar los depósitos utilizando un flujo de hidrógeno moderadamente más alto que el flujo de SiCl₄ usado en este trabajo, produce que las películas de dióxido de silicio clorado sean densas y estables, con propiedades más cercanas al dióxido de silicio térmico. El hecho de que estas películas cloradas sean densas y estables, y no contienen enlaces Si-OH, tienen tasas de depósito altas, $\approx 900 \text{ \AA}/\text{min}$; y bajas temperaturas de depósito, $200 \text{ }^\circ\text{C}$, indica que la incorporación de pequeñas cantidades de cloro en la red de SiO₂ es benéfica pues mejora las propiedades de estos óxidos clorados. Sin embargo si la concentración de cloro es alta, como se esperaba, degrada significativamente las propiedades de las películas debido a la porosidad generada y la consecuente absorción de agua.

Aunque en general fue difícil medir la cantidad de cloro inherente en las película inestables, nuestros resultados parecen indicar que, para las condiciones usadas en nuestro experimento, la máxima concentración de cloro incorporado en la red de SiO₂, sin un significativo deterioro de la estructura es de aproximadamente 2.6 at.%. Para cambiar otros parámetros de depósito tal como la potencia del plasma, temperatura del sustrato, la tasa del flujo de los gases, etc., puede ser posible el incremento del cloro contenido en los óxidos sin ninguna degradación estructural. En cualquier caso, con el fin de optimizar las propiedades en el depósito de óxido de silicio clorado, por RPECVD usando SiCl₄/H₂/O₂/Ar, debe ser determinada la dilución de hidrógeno óptimo para cada mezcla en cada conjunto de parámetros de depósito.

Los resultados derivados de este trabajo aparecen publicados en el artículo: "Effect of hydrogen dilution on the remote plasma enhanced chemical vapor deposition of chlorinated SiO₂ films", J.C. Alonso, R. Vázquez, A. Ortíz, V. Pankov and E. Andrade, J. Vac. Sci. Technol. A 16, 3211, (1998).

1. VLSI Technology, S.M. SZE, 1988, McGraw Hill.
2. A. R. Barron, *Adv. Mater. Opt. Electron.* 6, 101 (1996).
3. J. Batey y E. Tierney, *J. Appl. Phys.* 60, 3136 (1986).
4. S. S. Kim, D. V. Tsu, y G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6, 1740 (1988).
5. G. Lucovsky S. S. Kim, y J. T. Fitch, *J. Vac. Sci. Technol. B* 8, 822 (1990).
6. G. Lucovsky, *Adv. Mater. Opt. Electron.* 6, 55 (1996), y las referencias que ahí se encuentran.
7. S. K. Ray, C. K. Maiti, S. K. Lahiri, y N. B. Chakrabarti, *Adv. Mater. Opt. Electron.* 6, 73 (1996).
8. J. C. Alonso, A. Ortiz, y C. Falcony, *Vacuum* 43, 843 (1992).
9. C. Falcony, J. C. Alonso, A. Ortiz, M. García, E. P. Zironi, y J. Rickards, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11, 2945 (1993).
10. J. Song, G. S. Lee, y P. K. Ajmera, *Thin Solid Films* 270, 512 (1995).
11. M. F. Ceiler, Jr., P. A. Kohl, y S. A. Bidstrup, *J. Electrochem. Soc.* 142, 2067 (1995).
12. R. Ashokan, R. Singh, V. Gopal, y M. Anandan, *J. Appl. Phys.* 73, 3943 (1993).
13. B. León, A. Klumpp, P. González, E. G. Parada, D. Fernández, J. Pon, J. Serra, H. Sigmund, y M. Pérez-Amor, *Adv. Mater. Opt. Electron.* 6, 83 (1996).
14. J. S. Chou y S. C. Lee, *IEEE Trans. Electron Devices* 43, 599 (1996).
15. T. Serikawa y S. Shirai, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 33, 84 (1994).
16. A. Slaoui, E. Fogarassy, C. Fuchs, y P. Siffert, *J. Appl. Phys.* 71, 590 (1992).
17. A. Tabata, N. Matsuno, Y. Susuoki, y T. Mizutani, *Thin Solid Films* 289, 84 (1996).
18. R. K. Laxman, A. K. Hochberg, D. A. Roberts, R. N. Vrtis, y S. Ovalle, *Adv. Mater. Opt. Electron.* 6, 93 (1996).
19. M. J. Shaphiro, S. V. Nguyen, T. Matsuda, y D. Dobuzinsky, *Thin Solid Films* 270, 503 (1995).
20. J. H. Kim, S. H. Seo, S. M. Yun, H. Y. Chang, K. M. Lee, y C. K. Choi, *Appl. Phys. Lett.* 68, 1507 (1996).
21. J. Song, P. K. Ajmera, y G. S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 69, 1876 (1996).
22. S. W. Lim, Y. Shimogaki, Y. Nakano, K. Tada, y H. Komiyama, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 35, 1468 (1996).
23. W. S. Yoo, R. Swope, y D. Mordo, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 36, 267 (1997).
24. G. Lucovsky y H. Yang, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15, 836 (1997).
25. M. Yoshimaru, S. Koizumi, y K. Shimokawa, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15, 2908 (1997).
26. S. M. Hang y E. S. Aydii, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15, 2893 (1997).
27. M. Yoshimaru, S. Koizumi, y K. Shimokawa, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15, 2915 (1997).
28. K. M. Chang, S. W. Wang, T. H. Yeh, C. H. Li, y J. J. Luo, *J. Electrochem. Soc.* 144, 1754 (1997).
29. Y. B. Park y S. W. Rhee, *Appl. Phys. Lett.* 66, 3477 (1995).
30. J.C. Alonso, S. J. Ramírez, M. García, y A. Ortiz, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13, 2924 (1995).
31. T. Ogata, K. Kobayashi, H. Watanabe, H. Kurokawa, Y. Matsui, y M. Hirayama, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 36, 1360 (1997).

32. J.C. Alonso, Dióxido de Silicio depositado por plasma a partir de una nueva mezcla de gases, Tesis doctoral en ciencias (Física) 1991.
33. J.C. Alonso, A. Ortíz, C. Falcony y M. García, *J. Vac. Sci. Technol.* A13, 244 (1995).
34. Plasma technology fundamentals & applications. Mario Capitelli & Claudine Gorse. Plenum press, New York, 1992
35. Techniques & applications of plasma chemistry. John R. Hollahan, Alexis T. Bell. John Wiley & sons.
36. W. A. Plinsky, *J. Vac. Sci. Technol.* 14,1064 (1977).
37. G. Socrates, *Infrared Characteristics Group Frequencies Tables & Charts* (Wiley, New York, 1994).
38. J. A. Theil, D. V. Tsu, M. W. Watkins, S. S. Kim, y G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol.* A 8, 1374 (1990).
39. L. R. Doolite, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 15, 227 (1986).
40. T. Sindzingre, A. Ermolieff, S. Marthon, P. Martin, F. Pierre, y L. Peccoud, *J. Vac. Sci. Technol.* A 11, 1851 (1993).
41. E. Andrade, J. C. Pineda, E. P. Zavala, F. Alba, S. Muhl, J. A. Zapien, y J. M. Mendez, *Applications of Accelerators in Research & Industry*, editado por J. L. Duggan y I. L. Morgan, AIP Conf. Proc. No. 392 (AIP, New York, 1997).
42. H. Feil, J. Dieleman, y B. J. Garrison, *J. Appl. Phys.* 74, 1303 (1993).
43. A. Matsuda, *J. Non-Cryst. Solids* 59160, 767 (1983).
44. S. Ghosh, A. De, S. Ray, y A. K. Barua, *J. Appl. Phys.* 71, 5205 (1992).
45. A. Ortiz, J.C. Alonso, C. Falcony, M. H. Farias, L. Cota-Araiza y G. Soto, *J. Electrochem. Soc.* 140,3014 (1993).
46. D.E. Aspnes, *Thin solid films*, 89 (1982) 249-262.