



UNIVERSITAT DE BARCELONA



DEPARTAMENT D ELECTRÒNICA
Facultat de Física

ANÁLISIS DE ÓXIDOS DE SILICIO
Y
ESTRUCTURAS MULTICAPA
PARA
APLICACIONES MICROELECTRÓNICAS

José Antonio Moreno Pastor

Barcelona, Septiembre de 2000

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

A lo largo de este trabajo se ha estudiado la metodología de análisis de óxidos de silicio mediante la espectroscopía infrarroja y la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Se han establecido las dificultades en la obtención de la información útil a partir de las medidas experimentales y se han propuesto las soluciones oportunas. Los procedimientos de cálculo diseñados se han aplicado a un amplio abanico de óxidos de silicio depositados mediante diversas técnicas y se han calculado modelos termodinámicos basados en la minimización de la función de Gibbs para explicar la microestructura. Los principales logros y conclusiones del trabajo se resumen a continuación:

- < Se han definido de manera precisa los conceptos básicos sobre estructura de los sólidos amorfos y vítreos, cuya adecuada comprensión es imprescindible para la correcta interpretación de los resultados experimentales.
- < Describimos los efectos que las condiciones de medida y la disposición de la muestra en una geometría de capa tienen sobre los espectros de infrarrojo medidos experimentalmente, así como los errores de interpretación que pueden producir si no son corregidos convenientemente. Se presentan las dependencias de los parámetros medibles de las bandas de infrarrojo (intensidad, área, posición) con respecto del espesor de la capa en estudio. La conclusión de dicho análisis es que no es posible utilizar estos parámetros directamente para comparar la composición o la estructura de óxidos de espesores muy diferentes.
- < Con el fin de obtener la función dieléctrica a partir de los espectros de infrarrojo hemos obtenido desarrollos hasta segundo orden del espesor para transmitancias y reflectancias de materiales depositados en capas delgadas. Estos desarrollos aproximados han demostrado ser útiles en capas de hasta 100 D para obtener la función dieléctrica con el conocimiento de medidas de transmitancia y/o reflectancia infrarrojas.
- < Se ha implementado un procedimiento para la simulación de espectros de transmitancia y reflectancia teóricos de multicapas en cualquier conjunto de condiciones de medida, basado en un formalismo matricial y en los modelos corrientemente utilizados para el cálculo de la función dieléctrica de los sólidos. Gracias a este procedimiento es posible determinar cuáles serán las mejores condiciones de medida (polarización, ángulo de incidencia, etc.) para la detección de la banda de nuestro interés.
- < El análisis de los procedimientos utilizados corrientemente en la literatura para obtener las constantes ópticas a partir de medidas de infrarrojo demuestra que no es

- posible obtener resultados precisos en la zona de frecuencias donde el material absorbe fuertemente, puesto que pequeñas variaciones en la medida experimental provocan cambios varios órdenes de magnitud superiores en las constantes ópticas.
- < Para resolver este problema, se ha diseñado un procedimiento de ajuste global de los espectros de transmitancia y reflectancia que permite calcular la función dieléctrica del material, incluso aunque coexistan diferentes fenómenos de absorción (resonancia, portadores libres, etc.).
 - < Los procedimientos de simulación y de ajuste de espectros de infrarrojo se han implementado mediante un programa informático, el cual permite realizar multitud de estudios de forma cómoda y eficaz.
 - < Se han analizado ampliamente los procedimientos de Beer-Lambert y de Brodsky-Cardona para el cálculo del coeficiente de absorción a partir de medidas de infrarrojo sobre materiales depositados con geometría de capa. El estudio ha demostrado que, si bien las áreas obtenidas con ellos son proporcionales a la intensidad de oscilador de la banda (y por tanto también a la densidad de enlaces absorbentes), el factor de proporcionalidad depende del espesor de la capa y de la propia intensidad de la banda. Ello implica que no es correcto utilizar los mismos factores de conversión de áreas de bandas a concentraciones de enlaces para muestras de espesores diferentes.
 - < Se propone un procedimiento para obtener las concentraciones de enlaces Si-O y las de las impurezas minoritarias como H y OH sin las correcciones derivadas de los efectos geométricos. Se presenta un factor de corrección general para las áreas del coeficiente de absorción, se define la intensidad de oscilador normalizada y se obtienen sus valores para las vibraciones Si-O, Si-H y Si-OH. Además se presentan las ecuaciones que permiten calcular a partir de todo ello las concentraciones de enlaces.
 - < Se han depositado una amplia colección de óxidos de silicio mediante APCVD, LPCVD y PECVD para disponer de óxidos con características muy diversas. Se ha realizado un análisis mediante espectroscopía infrarroja con todos ellos y, mediante la aplicación de los estudios precedentes, se ha determinado su composición.
 - < El modelo termodinámico de la estructura de enlaces que se ha desarrollado permite explicar la evolución de los óxidos al someterlos a un recocido a alta temperatura. El modelo predice las probabilidades de enlace del hidrógeno y del oxígeno con el silicio. Se han calculado las probabilidades de enlace del silicio, el oxígeno y el hidrógeno en nuestros óxidos. En los materiales SiO_xH_z con valores de z mayores que 0.2, prácticamente todo el hidrógeno se enlaza con silicio. Para valores menores que 0.2,

la tendencia a enlazarse con el silicio crece rápidamente con z. El oxígeno se enlaza preferentemente con el silicio en todo el rango de concentraciones de hidrógeno presentes en nuestros óxidos.

- < Se han calculado los valores de la energía de la reacción de intercambio de hidrógeno entre el silicio y el oxígeno para todos los óxidos y se ha establecido su evolución con la razón estequiométrica x. Los óxidos con mayor contenido de oxígeno tienen una mayor tendencia a enlazar el hidrógeno con el silicio. Se propone un criterio para averiguar la estabilidad térmica de un óxido cualquiera.
- < Los óxidos plasma PECVD no recocidos y los depositados a baja temperatura LTO muestran una estructura de enlaces cercana al modelo de enlace aleatorio y se encuentran lejos del equilibrio termodinámico debido a la falta de movilidad de las especies reaccionantes en el momento del depósito. Ello hace suponer que serán más inestables frente a posteriores tratamientos térmicos.
- < La tendencia a la separación de fases con el recocido a alta temperatura, descrita por numerosos autores, en óxidos de silicio poco estequiométricos, ha sido interpretada en base a un modelo termodinámico de intercambio de oxígeno entre los diversos tipos de tetraedros centrados en silicio que componen el óxido.
- < Se han calculado las probabilidades de los diversos tipos de tetraedros ajustando medidas de la banda Si2p de XPS. Los óxidos con mayor contenido de oxígeno tienden a distribuir de forma aleatoria los oxígenos entre todos los tipos de tetraedros. A medida que disminuye el contenido de oxígeno, los tetraedros con mayor número de oxígenos tienen menor tendencia a ganar más átomos de oxígeno, lo cual implica una mayor tendencia a homogeneizar el material.
- < Se ha determinado el valor de la energía de intercambio de oxígenos entre tetraedros. Su valor indica que todos los óxidos tienen una cierta tendencia a ser homogéneos. Sin embargo, al aumentar la temperatura, esta tendencia se debilita. Ello se manifiesta como un aumento de las probabilidades de los tetraedros con número mayor y menor de oxígenos en detrimento de los de número de oxígenos intermedio. Este comportamiento ha sido descrito por numerosos autores como una separación de fases.