



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

APÉNDICES

APÉNDICE A. LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER: INSTRUMENTACIÓN Y TRATAMIENTO DE LA INFORMACIÓN

A.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DE MEDIDA

El equipo utilizado por nosotros en todas nuestras medidas de infrarrojo es un espectrofotómetro interferométrico BOMEM DA3 (en adelante BOMEM). Este equipo permite realizar medidas desde el visible hasta el infrarrojo lejano. Nuestras medidas están situadas en la zona del infrarrojo fundamental o medio, entre 4000 y 400 cm^{-1} (de 5 a $25\text{ }\mu\text{m}$).

Los componentes principales de un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier son: una fuente policromática, un interferómetro de Michelson, un sistema óptico, un detector y un computador. Un diagrama esquemático puede observarse en la figura 1.

La radiación de una fuente continua es focalizada sobre una abertura y después colimada por un espejo parabólico antes de entrar en el interferómetro de Michelson. Básicamente, el interferómetro está compuesto por un divisor de haz y dos espejos planos, uno fijo y otro móvil. El divisor de haz refleja aproximadamente la mitad del haz hacia el espejo fijo y transmite la otra mitad hacia el espejo móvil. Los haces de retorno reflejados en los espejos son mezclados y separados en el divisor de haz; una mitad hacia la fuente y la otra mitad hacia la muestra y el detector. Cuando las distancias del divisor de haz a los espejos fijo y móvil son iguales, el retardo óptico o diferencia de camino óptico entre los dos haces es cero, provocando una interferencia constructiva e intensidad máxima que abandona el divisor de haz. Cuando la diferencia de camino óptico no es cero, los dos haces interfieren desfasados, reduciéndose la intensidad emergente.

El sistema óptico dispone de accesorios para efectuar medidas de transmisión y reflexión a ángulo variable.

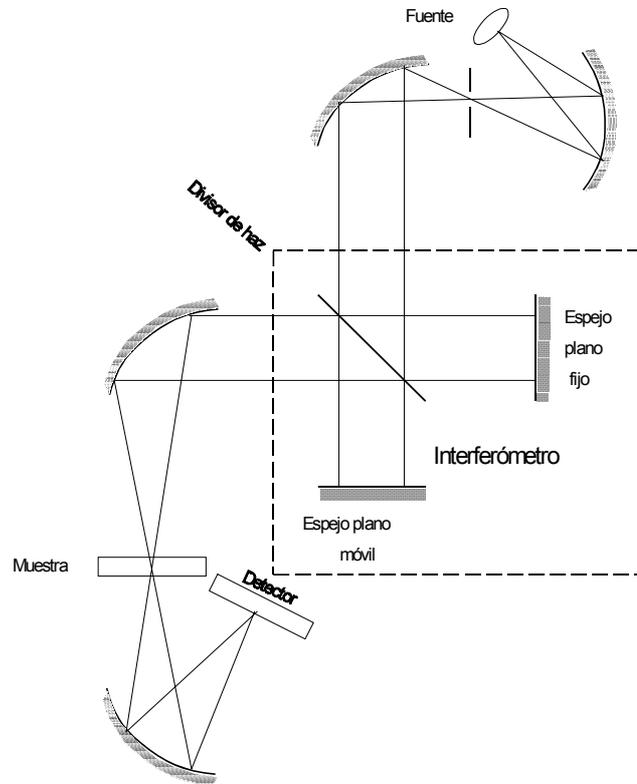


Figura 1. Componentes esenciales de un equipo de medida para FTIR.

La fuente de radiación infrarroja utilizada en el BOMEM por nosotros es un Globar. Consiste en una varilla cilíndrica de carburo de silicio refrigerado por agua. El SiC conduce en frío, razón por la cual puede calentarse conectándolo a la corriente, sin necesidad de un precalentado. La temperatura habitual de trabajo es de 1200 a 1400EC y el rango de emisión es de 10 a 10000 cm^{-1} aproximadamente.

El divisor de haz es de KBr, que permite trabajar en el rango 400 a 4000 cm^{-1} . Dado su carácter higrofilo es necesario realizar el vacío en la cámara del divisor de haz, y no romper el vacío durante todo el proceso de medidas.

El detector utilizado en todas las medidas es un MCT (Mercurio-Cadmio-Telurio), el cual es útil en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} .

A.2 CÁLCULO DEL ESPECTRO

Si la diferencia de camino óptico entre los dos brazos de un interferómetro de Michelson ideal en un momento determinado es δ , la intensidad emergente será

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} 2I(\kappa)R(\kappa)T(\kappa)(1 + \cos(2\pi\kappa\delta))d\kappa \quad (1)$$

donde κ es el número de onda ¹, $I(\kappa)$ la intensidad resultante de número de onda κ y $R(\kappa)$ y $T(\kappa)$ la reflectancia y transmitancia respectivamente del divisor de haz. En un divisor de haz no absorbente $R+T=1$; si además es 100% eficiente, entonces $R \cdot T$ es un máximo, lo cual se consigue si $R=T=1/2$. La parte variable de la intensidad anterior se conoce con el nombre de interferograma. Se trata de una función coseno con simetría par. Así pues, el interferograma queda expresado mediante la siguiente expresión:

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} A(\kappa) \cos(2\pi\kappa\delta) d\kappa \quad (2)$$

donde $A(\kappa)=2R(\kappa)T(\kappa)I(\kappa)$ en el caso ideal, pero que en la realidad también incluye factores que ponderan la eficiencia del divisor de haz, la respuesta del detector y las características del amplificador de señal utilizado.

La intensidad espectral puede obtenerse mediante la transformación de Fourier del interferograma

$$A(\kappa) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\kappa\delta) d\delta \quad (3)$$

¹ Se trata del número de onda κ o inverso de la longitud de onda λ de la radiación en el gas o vacío existente en el interferómetro. La magnitud que se utiliza habitualmente en espectroscopía para precisar la frecuencia de la radiación es el inverso de λ en el vacío, medido en cm^{-1} . Este hecho debe ser tenido en cuenta al interpretar los espectros. Todas nuestras medidas se han realizado tras evacuación del aire del interferómetro y del compartimento de la muestra, razón por la cual no es necesaria ninguna corrección.

El espejo móvil se desplaza a velocidad v (cm/s) constante, por lo tanto el retardo óptico en función del tiempo es $\delta=2vt$.

Si el máximo retardo del interferómetro es Δ , la mejor resolución en número de onda que se puede obtener con él es $\Delta\kappa=1/\Delta$. La restricción del cálculo a un intervalo finito equivale a multiplicar el interferograma por una función de truncadura de tipo rectangular:

$$D(\delta) = 1 \quad -\Delta \leq \delta \leq \Delta$$

$$D(\delta) = 0 \quad \delta > \Delta \text{ o } \delta < -\Delta$$

Al efectuar la transformada de Fourier, el espectro resultante queda convolucionado con la función $S(\kappa)=2\Delta \text{ sinc}(2\pi\kappa\Delta)$. Esta función determina la forma que presentaría un espectro de una única línea y se conoce con el nombre de perfil de línea del instrumento (*Instrument line shape*). El espectro medido queda, pues, expresado mediante

$$G(\kappa) = A(\kappa) \left(S(\kappa) \right) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(\kappa') S(\kappa - \kappa') d\kappa' \quad (4)$$

La curva de la función $S(\kappa)$, transformada de Fourier de una función rectangular, es la que se observa en la figura 2. La curva corta al eje de abscisas a distancia $(2\Delta)^{-1}$ de la posición del máximo y su anchura completa a media altura es $0.605/\Delta$.

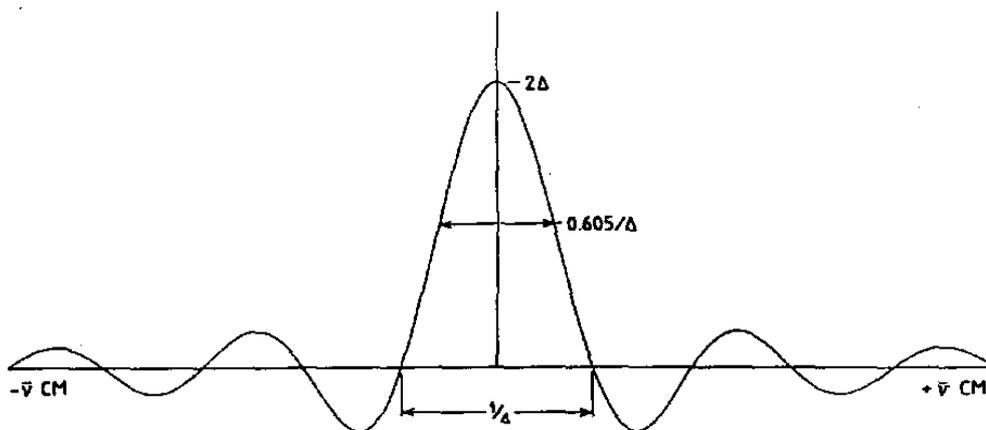


Figura 2. Transformada de Fourier de una función rectangular de altura unidad entre $-\Delta$ y $+\Delta$.

En el caso de espectrómetros con perfil de línea del instrumento triangular, el criterio que mide la resolución del aparato es el de la anchura completa a media altura: dos líneas de igual intensidad y anchura no se pueden resolver si la distancia entre ellas no supera la anchura a media altura de una de ellas. Sin embargo, en el caso de la función sinc, dos líneas separadas por la distancia $0.605/\Delta$ no quedan resueltas. En la práctica, se necesita una separación entre líneas de $0.73/\Delta$ para obtener un valle entre las mismas de un 20% de la altura. El recorrido máximo del espejo móvil del BOMEM es de 12.5 cm.; ello implica que $\Delta=25$ cm., y por tanto, la resolución máxima que se obtiene con este criterio es 0.029 cm^{-1} .

Con el objeto de mejorar la resolución y evitar los lóbulos negativos de la función sinc, los cuales pueden además enmascarar líneas débiles cercanas a otra más intensa, se puede utilizar una función de truncadura más suave que la de tipo rectangular. A este proceso de cálculo se le llama **apodización**². Diferentes tipos de apodización utilizados son [GRIFF86]: rectangular, triangular, triangular al cuadrado, Bessel, coseno, sinc^2 , gaussiana, etc.

La figura 3 muestra los perfiles de línea de instrumento correspondientes a las funciones de truncadura rectangular y coseno. Se observa la desaparición casi completa de los lóbulos inferiores (el primero sólo alcanza una altura del 2.7% de la altura del pico principal), siendo la altura completa a media altura $1/L$ con L el recorrido máximo del espejo móvil. La absorbancia aparente de las bandas estrechas queda afectada por el tipo de apodización.

² La palabra apodización se refiere a la supresión de los lóbulos inferiores (pies) del perfil de línea del instrumento.

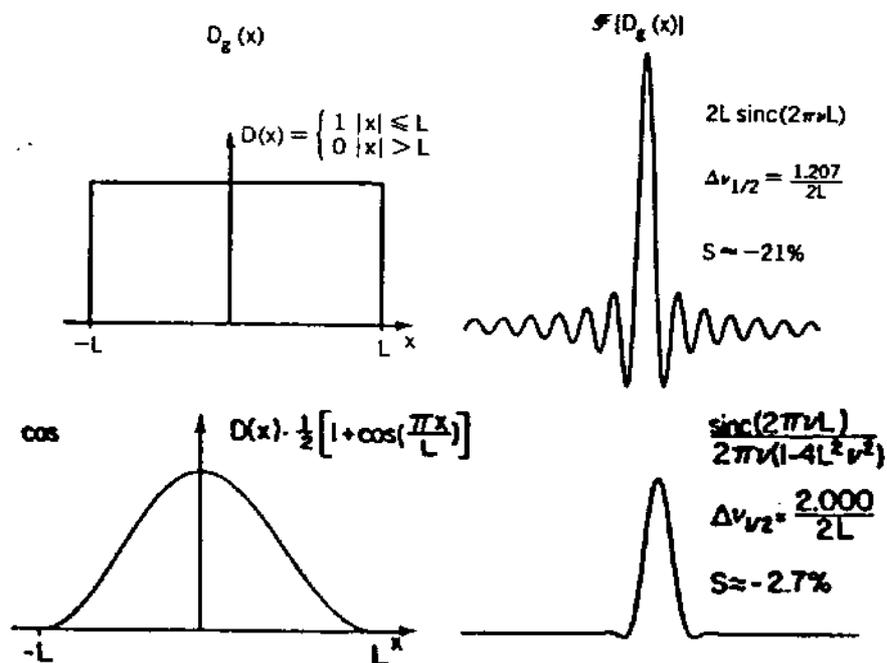


Figura 3. Comparación de las funciones de truncadura rectangular y de tipo coseno así como sus transformadas de Fourier.

Las bandas obtenidas con apodización rectangular son más intensas que las obtenidas con apodización triangular. Sin embargo, cuando la anchura a media altura de las bandas es mucho mayor que la del perfil de línea del instrumento, tal y como ocurre en el caso de las bandas de absorción de sólidos amorfos medidas por nosotros, la absorbancia aparente es prácticamente independiente de la apodización [GRIFF86]. La apodización utilizada por nosotros en nuestras medidas es la HAMMING, de tipo coseno, cuya expresión analítica es la siguiente:

$$A(\delta) = D(\delta) (0.54 + 0.46 \cos(\frac{\pi\delta}{\Delta})) \quad (5)$$

Los elementos ópticos y los filtros electrónicos introducen en la señal medida un desplazamiento de fase φ_k dependiente de la frecuencia. Otra fuente de errores de fase puede provenir de pequeñas dispersiones en la posición *zpd* (*zero path difference*) en la cual ambos

brazos del interferómetro tienen la misma longitud. Todo ello provoca que el interferograma sea asimétrico y su transformada de Fourier tenga componentes en seno.

Dado que el corrimiento de fase depende suavemente de la frecuencia, la corrección de fase se realiza midiendo un interferograma a baja resolución y calculando la fase de su transformada de Fourier compleja $B(\kappa)$:

$$\Phi_{\kappa} = \arctan \frac{\text{Im}[B(\kappa)]}{\text{Re}[B(\kappa)]} \quad (6)$$

Posteriormente, el espectro obtenido con la muestra se multiplica por el factor de corrección de fase adecuado:

$$A(\kappa) = A(\kappa) \exp(i\Phi_{\kappa}) \quad (7)$$

La señal generada por el detector ha de ser digitalizada para su posterior tratamiento por el ordenador. Según el criterio de Nyquist [WOODW55], la frecuencia de muestreo debe ser al menos igual al doble de la máxima frecuencia que compone la señal. Si la máxima frecuencia que llega al detector es $\kappa_{\text{máx}}$, la frecuencia correspondiente del interferograma habrá de ser $2\nu\kappa_{\text{máx}}$, luego la frecuencia de digitalización deberá ser $4\nu\kappa_{\text{máx}}$ Hz. Es decir, el interferograma debe ser digitalizado a intervalos de retardo $(2\kappa_{\text{máx}})^{-1}$. Desde un punto de vista matemático, la digitalización del interferograma a intervalos de retardo $1/x$ es equivalente a una convolución del espectro con una serie de deltas de Dirac separadas un intervalo de frecuencia x . Como resultado, el espectro se ve repetido hasta el infinito. Si el espectro tiene un ancho de banda de 0 a $\kappa_{\text{máx}}$, se debe cumplir que $x > 2\kappa_{\text{máx}}$. Si no se cumple la condición mencionada, las diferentes repeticiones del espectro se solaparán y el espectro se deformará. Este fenómeno es conocido con el nombre de *aliasing*.

Hemos visto que el espectro y el interferograma están relacionados mediante la transformada de Fourier compleja:

$$A(\kappa) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) e^{i2\pi\kappa\delta} d\delta \quad (8)$$

El primer paso en la discretización de la ecuación anterior es la transformada de Fourier discreta (DFT). La DFT de un interferograma de N puntos produce un espectro de N puntos que se calculan mediante la expresión siguiente:

$$A(r) = \sum_{k=0}^{N-1} I_0(k) e^{j2\pi rk/N} \quad r = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (9)$$

donde A(r) es el espectro expresado en los números de onda discretos r. Con el objetivo de reducir el tiempo de cálculo, Cooley y Tukey [COOLE65] propusieron una reorganización del sumatorio precedente, la cual es la base del algoritmo de la transformada rápida de Fourier FFT, utilizado habitualmente en las medidas de espectrometría interferométrica..

Detalles adicionales sobre el cálculo del espectro a partir del interferograma y acerca de las correcciones que deben efectuarse para reducir los errores de fase o debidos a divergencias del haz, al ruido de cuantización, etc. pueden obtenerse en la bibliografía especializada (véase por ejemplo [GRIFF86]).

APÉNDICE B: LOCALIZACIÓN DE BANDAS DE ABSORCIÓN EN LA REGIÓN 4000-400 cm⁻¹

<u>POSICIÓN (cm⁻¹)</u>	<u>VIBRACIÓN</u>
3700-3650	O-H stretching en Si-O-H
3400	O-H stretching en H-O-H
3375	N-H stretching en óxido de silicio
3340	N-H stretching en nitruro de silicio
3200	Agua adsorbida
2270	Si-H stretching en óxido de silicio
2170	Si-H stretching en nitruro de silicio
1616	H-O-H bending
1370	B-O
1320	P=O
1200-1175	H-N-H bending
1070	Si-O stretching
950	Si-N stretching en oxinitruro
935-910	Si-OH stretching
880	H-Si-H bending
880	Si-N stretching en Si(NH) ₂
870	Si-N stretching en Si ₃ N ₄ plasma
835	Si-H stretching en Si ₃ N ₄
810-805	Si-O-Si bending
610	Absorción fonónica Si
470	modo breathing del Si
450	Si-O-Si rocking

APÉNDICE C. DESCRIPCIÓN DE LOS ÓXIDOS ANALIZADOS

En este apartado describimos las características tecnológicas del proceso de depósito de los óxidos que han sido analizados en este trabajo. También presentamos los resultados de índice de refracción y espesor obtenidos mediante elipsometría, así como las bandas de espectroscopía infrarroja estudiadas.

Todas las muestras de este trabajo han sido depositadas en el Centro Nacional de Microelectrónica (CNM) situado en el campus de la Universitat Autònoma de Barcelona (Bellaterra).

C.1 EL ÓXIDO DE SILICIO APCVD NO DOPADO

Las capas de óxido de silicio APCVD han sido depositadas sobre un sustrato de silicio con orientación $\langle 100 \rangle$ de tipo p dopado con boro. El dopaje es de $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ y la resistividad es $0.5 \Omega\text{cm}$. En adelante, este es el tipo de sustrato por defecto para aquellas muestras en cuya descripción no especifiquemos otra cosa.

El reactor utilizado es un reactor de depósito químico en fase vapor a presión atmosférica de paredes frías. El objetivo de la utilización de los reactores de paredes frías es conseguir que la reacción de depósito se produzca solamente en la superficie caliente de la oblea y no en las paredes del reactor. Sin embargo, ello se consigue sólo parcialmente. Aunque más lentamente, en las paredes se deposita un óxido de carácter poroso que se desprende con facilidad, produciendo partículas que pueden ir a parar a la oblea.

La temperatura de la oblea fue de 400EC y el tiempo de depósito fue de 10 minutos.

Los gases utilizados, así como los caudales de los mismos, son los siguientes ³:

N ₂	30 slm
O ₂	2.0 slm
SiH ₄	80 sccm

Una vez finalizado el depósito, sobre la oblea de silicio se había obtenido una capa de óxido de silicio de unos 7000 Å de espesor, lo que implica una velocidad de depósito de 700 Å/min. Con el objeto de llevar a cabo un estudio de la evolución de este óxido con tratamientos de recocido, las siguientes operaciones se llevaron a cabo:

1. División de la oblea en 6 fragmentos, que identificaremos con las letras A, B, C, D, E y F.
2. Medición del índice de refracción n y del espesor d de cada fragmento mediante elipsometría. El equipo utilizado para dichas medidas es un Rudolph Research AutoEl. Dicho elipsómetro dispone de diversos programas de cálculo para diferentes configuraciones de capas y materiales, así como para las diversas longitudes de onda λ utilizadas. Las medidas efectuadas con estas muestras se realizaron con $\lambda=6328\text{Å}$ con el programa núm. 20 (configuración capa sobre sustrato de Si).
3. Recocido RTA (*Rapid Thermal Annealing*). Se trata de un tratamiento térmico en ambiente seco (N₂) de 30 segundos de duración. El equipo utilizado para el recocido es un ADAX-1000, con un sistema de calentamiento por lámpara incoherente. El perfil de temperatura en función del tiempo es el descrito en la figura 4 mientras que la temperatura fue variada entre 900 y 1100EC según la muestra, tal y como se describe en la tabla I. La muestra F no fue sometida a recocido, razón por la cual tiene asignada una temperatura de 400EC, igual a la de depósito. El recocido comienza con una rampa de temperatura creciente de 30 segundos de duración hasta alcanzar la temperatura de recocido. Esta temperatura se mantiene durante 30 segundos más, transcurridos los cuales se deja enfriar la muestra hasta temperatura ambiente.

³ slm y sccm significan respectivamente litros y centímetros cúbicos por minuto en condiciones estándar.

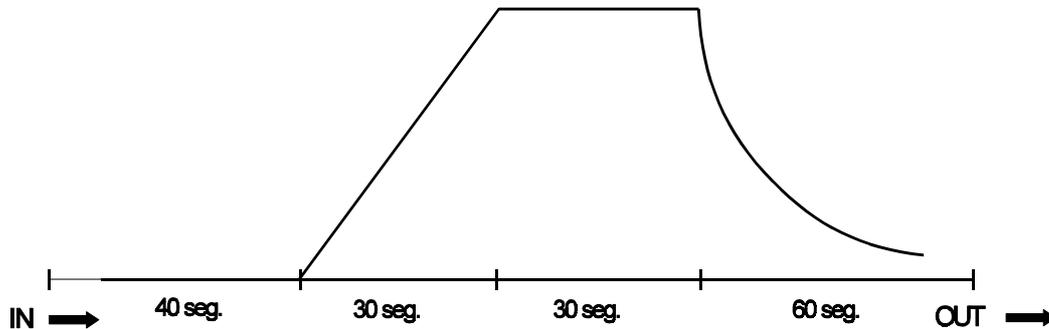


Figura 4. Perfil del tratamiento térmico RTA.

4. Medición elipsométrica del índice de refracción y del espesor una vez finalizado el proceso de recocido.

En adelante, nos referiremos a estas muestras con las siglas UN (de *undoped*).

Tanto las medidas elipsométricas realizadas antes como las efectuadas después del tratamiento térmico se llevaron a cabo en diversos puntos de cada muestra, calculando posteriormente los valores promedio de las mismas. Dichos valores se hallan resumidos en la tabla II. Mediante el análisis de los valores antes del recocido podemos averiguar la uniformidad de la capa depositada sobre la oblea. Las discrepancias en espesor de unas muestras a otras antes del recocido son del orden del 1% en todos los casos, excepto para la comparación de las muestras C y E, que tienen una discrepancia cercana al 10%. La misma situación encontramos al analizar los datos del índice de refracción. Las diferencias en n son menores que 0.07% excepto para la comparación de las muestras C y E, para las cuales se obtiene un 0.7%. En resumen, podemos afirmar que el fragmento del cual procede la muestra E es el que posee una peor calidad relativa.

Tabla I. Temperaturas de recocido RTA para cada muestra APCVD.

Muestra	A	B	C	D	E	F
Temperatura (EC)	900	950	1000	1050	1100	400

Tabla II. Valores del índice de refracción n y del espesor d obtenidos mediante elipsometría para las muestras APCVD antes y después del recocido RTA.

Muestra	Temp. (EC)	Antes del recocido		Después del recocido	
		n	d (D)	n	d (D)
UNF	400	1.458	7071	1.458	7013
UNA	900	1.457	6954	1.449	6642
UNB	950	1.458	7182	1.451	6801
UNC	1000	1.458	7248	1.457	6815
UND	1050	1.456	6978	1.450	6570
UNE	1100	1.447	6622	1.455	6170

Los espesores de las muestras recocidas son menores que los de las correspondientes muestras no recocidas, revelando que se ha producido una compactación del óxido.

Para llevar a cabo las medidas de infrarrojo se realizaron los procedimientos habituales en este tipo de medidas:

1. Obtención de una muestra del sustrato para utilizar como referencia: Con el fin de eliminar las bandas de absorción multifonónica del Si, la banda del oxígeno intersticial y cualesquiera otras contribuciones al espectro debidas al sustrato de silicio de la muestra, es necesario restar al espectro de absorbancia de la muestra el del sustrato (o bien dividir las transmitancias). A este proceso se le conoce con el nombre de substracción espectral. En lugar de utilizar una muestra de Si como referencia, hemos preferido referir cada muestra con su propio sustrato, con lo cual se evitan problemas debidos a las diferencias entre sustratos. Para conseguirlo, hemos separado un fragmento de cada muestra y lo hemos sometido a un ataque químico con HF para eliminar la capa de óxido.

2. Medición de un espectro sin muestra a baja resolución que utilizará el BOMEM⁴ para realizar la corrección de fase.
3. Medición de transmitancia sin muestra (referencia aire).
4. Medición de la transmitancia del sustrato de referencia.
5. Medición de la transmitancia de la muestra.
6. Medición final de la referencia aire (sin muestra)

Los pasos 4 y 5 se repiten tantas veces como muestras se desee medir en la sesión. La comparación de las medidas de referencia aire inicial y final nos permite cuantificar las variaciones en las condiciones del equipo de medida a lo largo del proceso. Estas variaciones pueden ser debidas a defectos de alineación o de movimiento de los espejos o a derivas de funcionamiento de la fuente. Es conveniente no prolongar las sesiones de medida durante un número excesivo de horas para minimizar las variaciones en las condiciones del equipo.

Dividiendo la medidas entre las referencias se obtienen las transmitancias. Calculando el opuesto del logaritmo decimal de las transmitancias se obtienen los espectros de absorbancia. Así pues, utilizando la referencia aire con las medidas de los sustratos obtenemos los espectros de los sustratos de silicio. Utilizando las medidas de los sustratos como referencia de las medidas de las muestras se obtienen los espectros de los óxidos.

La figura 5 muestra las absorbancias de los sustratos de estas muestras. Se observa con claridad el pico de absorción del oxígeno intersticial situado en 1100 cm^{-1} .

Los espectros que presentamos en las figuras 6, 7 y 8 corresponden al coeficiente de absorción α calculado mediante el procedimiento de Beer-Lambert.

⁴ El equipo utilizado para las medidas de infrarrojo es un espectrofotómetro interferométrico BOMEM DA3.

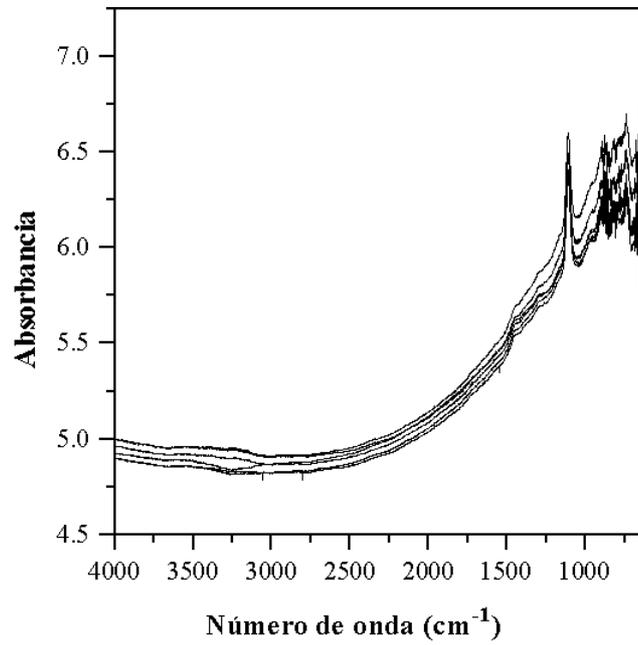


Figura 5. Absorbancias de los substratos de las muestras APCVD no dopadas (UN).

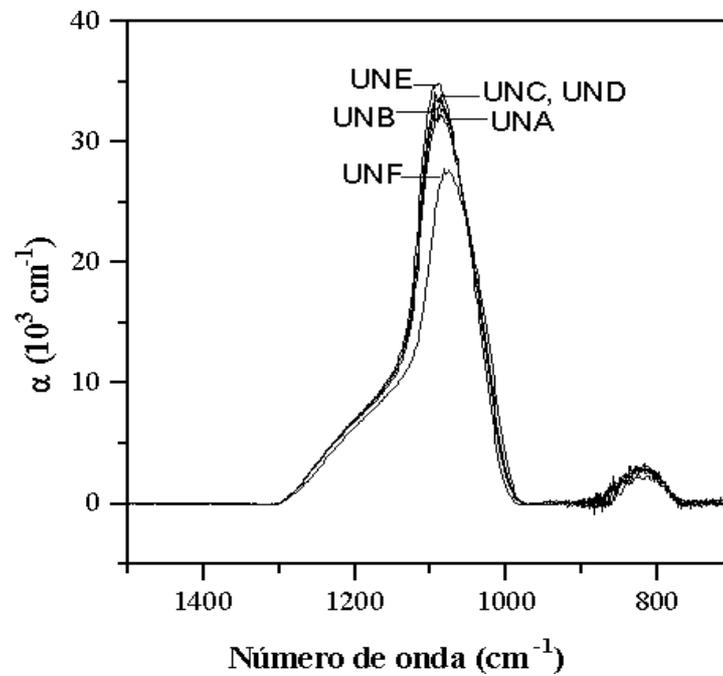


Figura 6. Coeficiente de absorción de los óxidos UN (APCVD no dopados) en la zona de bajas frecuencias.

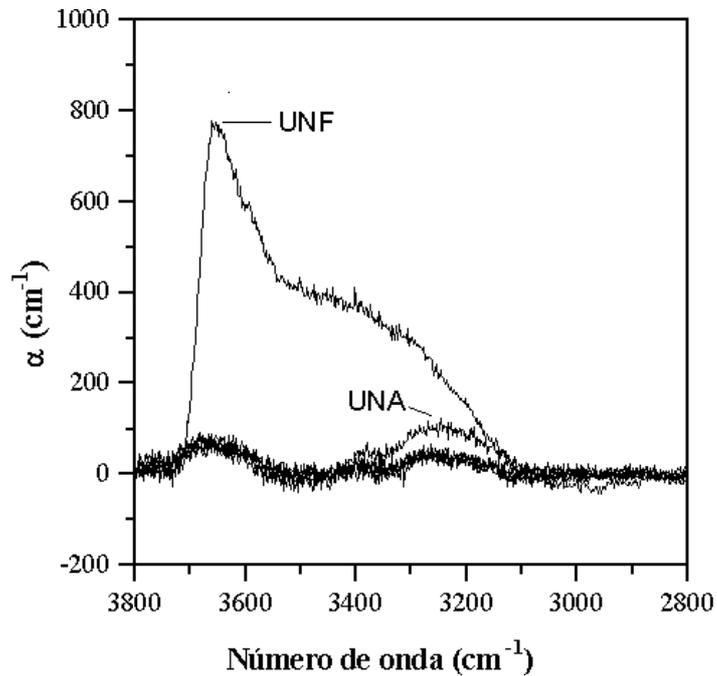


Figura 7. Coeficiente de absorción de los óxidos UN (APCVD no dopados) en la zona de altas frecuencias.

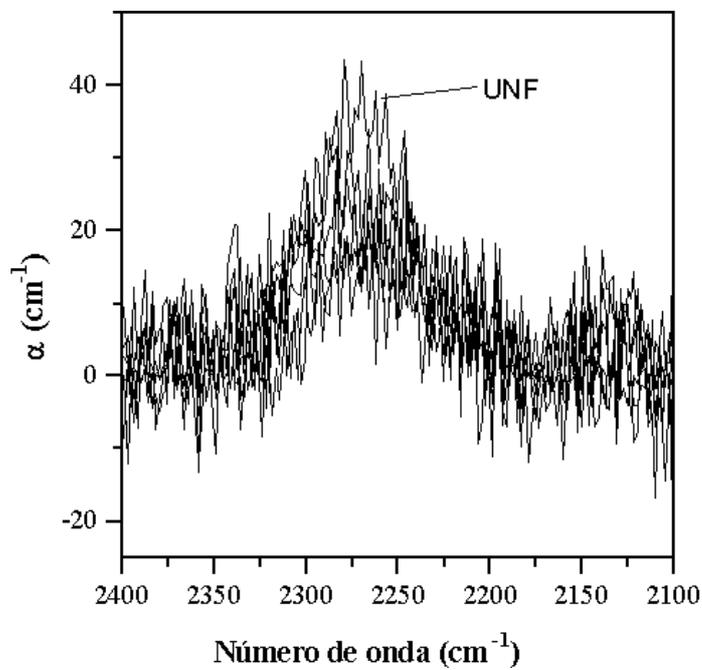


Figura 8. Coeficiente de absorción de los óxidos UN (APCVD no dopados) en la zona de medias frecuencias.

La banda centrada en 810 cm^{-1} corresponde a la vibración *bending* (TO_2) del óxido de silicio, la cual resulta poco afectada por los procesos de recocido. En 1090 y 1200 cm^{-1} aproximadamente encontramos el TO_3 y el TO_4 respectivamente, los cuales corresponden a la vibración *asymmetric stretching* de la unidad Si-O-Si. Es en estas bandas en donde se manifiestan con más intensidad las diferencias en la estructura y composición de los óxidos. Podemos observar cómo a medida que la temperatura de recocido aumenta, la posición del TO_3 se desplaza hacia frecuencias mayores y su altura se incrementa, revelando que se ha producido una reorganización estructural del óxido.

En la zona de altas frecuencias se observan tres bandas cuyas posiciones y vibraciones asociadas son [DENIS86, LUKOV87, LEVIN82, ARAI74, SHIOY86, ROJAS92, ROJAS93]:

$3650\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$: O-H *stretching* en silanol (SiOH)

3400 cm^{-1} : O-H *stretching* en H-O-H

3200 cm^{-1} : agua adsorbida en la superficie.

Nuestro interés se centra en el oxígeno que está enlazado con silicio y, por consiguiente, en la banda del O-H en Si-OH. La muestra no recocida UNF presenta absorción en las tres bandas mencionadas. Con el recocido, estas bandas desaparecen casi por completo.

La banda de absorción del Si-H *stretching* situada alrededor de 2250 cm^{-1} es muy pequeña en todas las muestras, si bien la no recocida presenta una absorción algo mayor.

C.2 EL ÓXIDO DE SILICIO DOPADO CON FÓSFORO

Estas muestras han sido obtenidas mediante la misma técnica que las descritas en la sección precedente y en el mismo reactor. Al igual que para las muestras UN, las muestras APCVD dopadas con fósforo (en adelante DO -de *doped*-) se han depositado durante un tiempo de 10 minutos con una temperatura de sustrato de 400EC a presión atmosférica. Se han conseguido espesores de unos 7000 Å utilizando los siguientes gases y caudales:

N ₂	30 slm
O ₂	2.0 slm
SiH ₄ + PH ₃ (12.5%)	100 sccm

La velocidad de depósito es de unos 700 Å/min. El dopaje se consigue mezclando un 12.5% de fosfina en la línea de entrada del silano. Variando el caudal de la mezcla se puede variar la estequiometría.

El mismo proceso descrito para las muestras UN se ha desarrollado para estas DO; es decir, se ha dividido la oblea en 6 fragmentos, los cuales se han sometido a sendos recocidos a las mismas temperaturas. Por supuesto, también en estas muestras han sido medidos por elipsometría el índice de refracción y el espesor en diversos puntos de cada muestra, calculando posteriormente los valores promedio. Los valores obtenidos se resumen en la tabla III. La correspondencia entre letras identificativas (A, B, C, D, E y F) y temperaturas (900, 950, 1000, 1050, 1100 y no recocido) es la misma que para las muestras UN.

Nuevamente, el fragmento de la muestra E es el que más se aleja de los valores de n y d correspondientes a los otros.

Los espesores de las muestras recocidas son menores que los de las correspondientes muestras no recocidas mientras que los valores del índice de refracción son mayores. Las diferencias entre los valores antes y después del recocido aumentan con la temperatura del recocido, indicando que se ha producido una densificación del óxido.

Tabla III. Valores del índice de refracción n y del espesor d obtenidos mediante elipsometría para las muestras APCVD dopadas con fósforo antes y después del recocido RTA.

Muestra	Temp. (EC)	Antes del recocido		Después del recocido	
		n	d (D)	n	d (D)
DOF	400	1.465	6775	1.464	6765
DOA	900	1.464	6848	1.465	6702
DOB	950	1.465	7016	1.467	6814
DOC	1000	1.465	6835	1.470	6670
DOD	1050	1.465	6891	1.472	6683
DOE	1100	1.462	7220	1.472	6975

En la figura 9 presentamos los coeficientes de absorción en la zona de bajas frecuencias correspondientes a los modos de vibración TO_2 , TO_3 y TO_4 . La banda del TO_2 es prácticamente idéntica en todos los casos. En cuanto la banda TO_3 - TO_4 , observamos que, a medida que la temperatura de recocido aumenta, las bandas se hacen más estrechas y altas. Este es el comportamiento habitual y muestra que ha habido una reorganización de la red hacia un mayor relajamiento. Además de las bandas mencionadas, también observamos un pico a frecuencias de unos 1325 cm^{-1} . Este pico corresponde a la vibración *stretching* del enlace P-O. La intensidad de este pico se incrementa con el recocido de las muestras, lo cual indica que a altas temperaturas se favorece la formación de este tipo de enlaces.

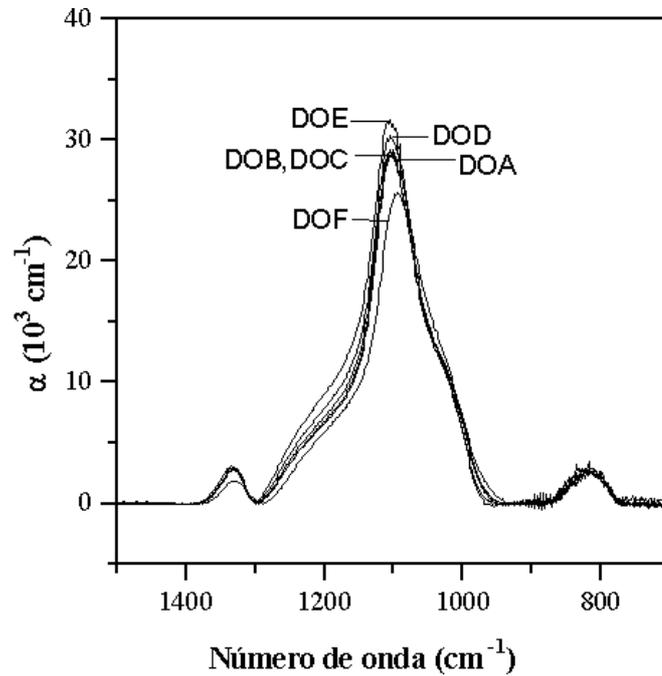


Figura 9. Coeficiente de absorción de los óxidos DO (APCVD dopados con fósforo) en la zona de bajas frecuencias.

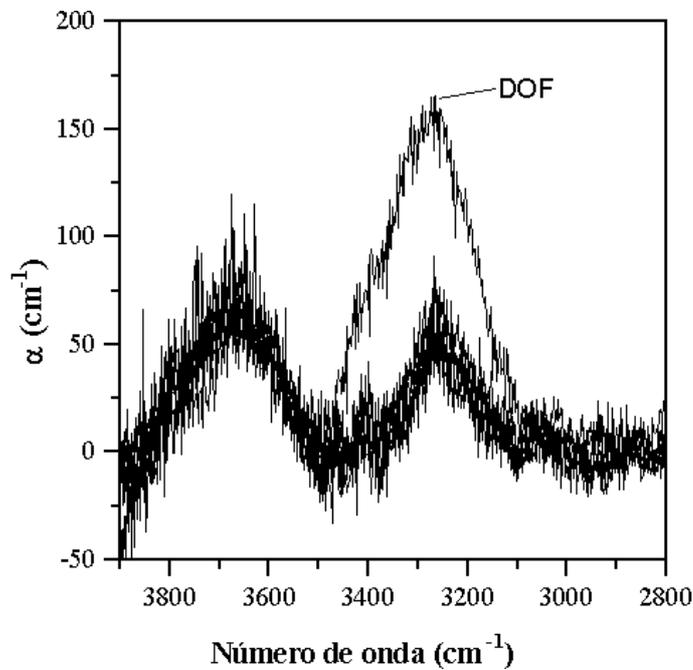


Figura 10. Coeficiente de absorción de los óxidos DO (APCVD dopado con fósforo) en la zona de altas frecuencias.

Las bandas de absorción correspondientes al enlace O-H se encuentran en la zona de frecuencias altas y podemos observarlas en la figura 10. Como podemos apreciar, se trata de bandas poco intensas; ello implica que el contenido de enlaces O-H es muy bajo. Únicamente la muestra no recocida (DOF) presenta una banda más intensa, como era de esperar.

La cantidad de enlaces Si-H también es bastante reducida no distinguiéndose la banda correspondiente por encima del ruido del espectro. Solamente la muestra DOF, esto es, la no recocida, se distingue ligeramente por encima del nivel de ruido de base.

C.3 EL ÓXIDO DE SILICIO PECVD

La técnica PECVD (depósito químico en fase vapor asistido por plasma) se basa en la utilización de radiación para disociar los gases reaccionantes y obtener así radicales libres capaces de reaccionar entre sí a temperaturas menores que las necesarias por los gases no disociados. De esta forma se puede mantener la oblea destino a temperatura suficientemente baja para no modificar o deteriorar las estructuras y capas previamente depositadas. Las muestras se han obtenido en un reactor PECVD a 13.56 MHz en disposición "*parallel plate electrodes*". Para mejorar la uniformidad de oblea a oblea, la radiación se modula con pulsos de 100 Hz de duración un 25% del período de modulación. De esta forma se consigue que los radicales libres se vayan formando a lo largo de toda la zona que contiene las obleas y no solamente al principio, con lo cual la posición de las obleas no afecta a los resultados.

Hemos estudiado dos series de óxidos de silicio sintetizados mediante depósito químico en fase vapor asistido por plasma. Son las series que en adelante identificaremos con las siglas PL y PE, cuyos datos técnicos se resumen a continuación.

Serie PE

Con esta serie de muestras pretendemos obtener información acerca de la influencia de los parámetros tecnológicos de depósito sobre la estructura de los óxidos obtenidos. El substrato

se calentó a una temperatura de 300EC y la presión utilizada es 200 mtorr. El depósito se efectuó sobre obleas de 4 pulgadas tipo N con orientación <100>.

La relación de gases R (N_2O/SiH_4) se varió entre 10 y 32 modificando el caudal de silano entre 5 y 8 sccm.

Tabla IV. Parámetros tecnológicos del depósito de las muestras PECVD de la serie PE.

Muestra	R (N_2O/SiH_4)	t dep. (min.)	Potencia (W)
PE1	18.33	6	30
PE2	13.75	12	30
PE3	22	6	30
PE4	32	6	30
PE5	10	6	30
PE6	32	6	20
PE7	32	6	40
PE8	10	6	20

En la tabla IV se resumen las características tecnológicas de depósito de las muestras obtenidas. Cada terna de valores de R (N_2O/SiH_4), t (tiempo de depósito) y P (potencia) define un número de muestra del 1 al 8.

Posteriormente al depósito, cada muestra fue dividida en trozos, dos de los cuales fueron sometidos a un recocido RTA en O_2 a las temperaturas respectivas de 950 y 1150EC durante 20 segundos utilizando un equipo ADAX-1000 de calentamiento mediante lámparas incoherentes. Uno de los trozos se dejó sin recocer.

Una vez finalizado todo el proceso descrito, se realizaron medidas del índice de refracción y del espesor de las muestras mediante elipsometría.

Tabla V. Índice de refracción y espesor medidos por elipsometría de las muestras PE inicial (serie D) y recocidas a 950 y 1150EC (A y B respectivamente).

Muestra	D (300EC)		A (950EC)		B (1150EC)	
	d (D)	n	d (D)	n	d (D)	n
PE1	3138	1.542	3145	1.518	3237	1.419
PE2	5734	1.607	5464	1.650	5243	1.678
PE3	3924	1.513	3515	1.503	3824	1.510
PE4	3876	1.510	3845	1.505	3482	1.498
PE5	2448	1.755	2147	1.949	2154	1.914
PE6	3250	1.479	3286	1.466	3249	1.469
PE7	6021	1.491	5459	1.483	6414	1.494
PE8	2285	1.770	1953	2.031	2794	2.541

Para cada número de muestra se utilizan tres letras A, B y D para distinguir las distintas temperaturas de recocido (950, 1150 y no recocido respectivamente). Los resultados de elipsometría se encuentran en la tabla V. Como temperatura de las muestras no recocidas se especifica la de depósito. En la figura 11 se representa la variación del índice de refracción de las muestras recocidas y no recocidas en función de la relación de gases R (N_2O/SiH_4). Las muestras con menores valores de R presentan los mayores valores del índice de refracción. Este incremento del índice de refracción se debe a una mayor concentración de enlaces Si-Si respecto de la concentración de enlaces Si-O. Por consiguiente, la estequiometría se ve modificada y se obtiene un enriquecimiento del contenido de silicio a medida que R decrece, tal como cabía esperar.

Durante el recocido, dos procesos compiten para cambiar el espesor de la capa de óxido. Por un lado, la relajación viscoelástica provoca la densificación de la capa y, por consiguiente, un decrecimiento de su espesor. Por otra parte, dado que la atmósfera de recocido fue de oxígeno puro, éste es incorporado durante el proceso térmico modificando la estequiometría de la capa. De acuerdo con estos dos efectos, observamos que los espesores de las muestras más

estequiométricas decrecen con el recocido, mientras que los espesores de los óxidos con menor contenido de oxígeno aumentan.

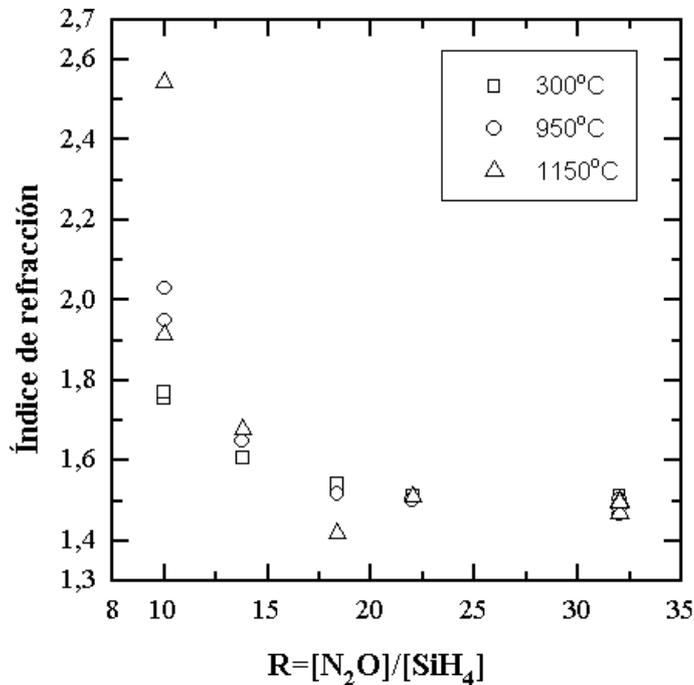


Figura 11. Índice de refracción de los óxidos PECVD de la serie PE en función de la relación de gases R (N_2O/SiH_4).

Serie PL

Se trata de una serie de muestras especialmente concebida para establecer comparaciones directas con las series UN y DO de óxidos APCVD sin dopaje y dopados con fósforo.

El depósito se efectuó durante 36 minutos a una temperatura de sustrato de 380EC y a una presión de 1.0 torr. Los gases y caudales utilizados son:

O ₂	12 sccm
SiH ₄	60 sccm
N ₂ O	2.0 slm

El espesor obtenido es de unos 7000 D, lo cual significa que la velocidad de depósito fue de unos 195 D/min. La relación de gases R (N_2O/SiH_4) en estas muestras vale 33.

La oblea obtenida sufrió las mismas operaciones que las especificadas para las muestras UN y DO: división de la oblea en 6 trozos, medida elipsométrica del índice de refracción y del espesor, recocido RTA a 900, 950, 1000, 1050 y 1100EC de 5 de los trozos y nueva medida elipsométrica final. La asignación de letras a las distintas muestras según la temperatura de recocido es idéntica a la utilizada para las series UN y DO.

En la tabla VI se reúnen los valores del índice de refracción y del espesor obtenidos de las medidas de elipsometría antes y después del recocido.

Tabla VI. Valores del índice de refracción n y del espesor d obtenidos mediante elipsometría para las muestras PL antes y después del recocido RTA.

Muestra	Temp. (EC)	Antes del recocido		Después del recocido	
		n	d (D)	n	d (D)
PLF	380	1.510	6426	1.513	6407
PLA	900	1.515	6521	1.511	6465
PLB	950	1.515	6532	1.509	6367
PLC	1000	1.512	6429	1.511	6331
PLD	1050	1.512	6425	1.512	6329
PLE	1100	1.510	6379	1.516	6227

Nuevamente observamos cómo, al recocer, el óxido se densifica y disminuye de espesor.

En las figuras de las páginas siguientes presentamos los espectros de las muestras PL depositadas mediante la técnica PECVD. Las absorbancias de los substratos poseen el mismo perfil exponencial creciente que los de las muestras UN, así como el pico del oxígeno intersticial.

Los espectros de bajas frecuencias (ver figura 12) muestran cómo a medida que se incrementa la temperatura de recocido, la red del óxido se reordena de forma que se minimice la energía. Así pues, las bandas se estrechan y desplazan su máximo hacia frecuencias más altas.

Todos los óxidos presentan una cierta absorción por enlaces O-H a pesar del recocido, si bien es más intensa en el caso del no recocido (véase figura 13).

En la figura 14 podemos observar que la intensidad de las bandas de absorción de Si-H (medias frecuencias) es pequeña, destacando sobre las demás la correspondiente a la muestra no recocida.

Así pues, estos óxidos tienen un moderado contenido de hidrógeno, mayor que el de los APCVD.

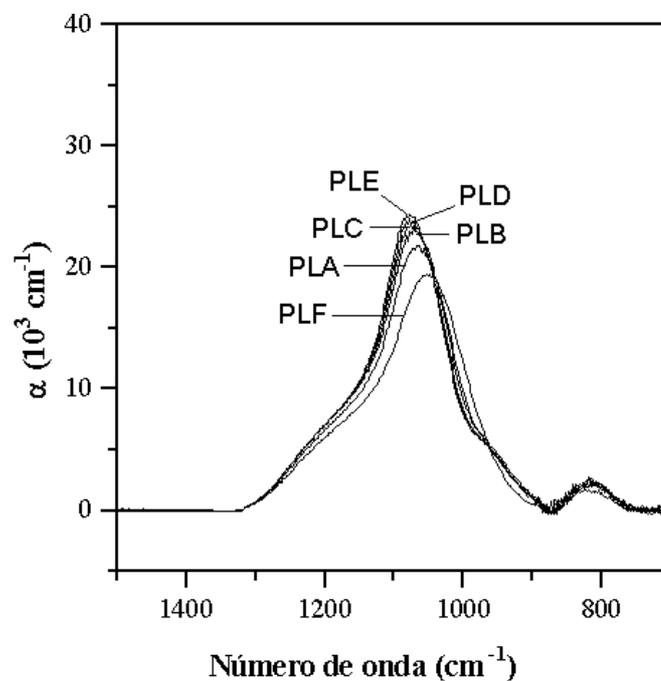


Figura 12. Coeficiente de absorción de los óxidos PL (PECVD) en la zona de bajas frecuencias.

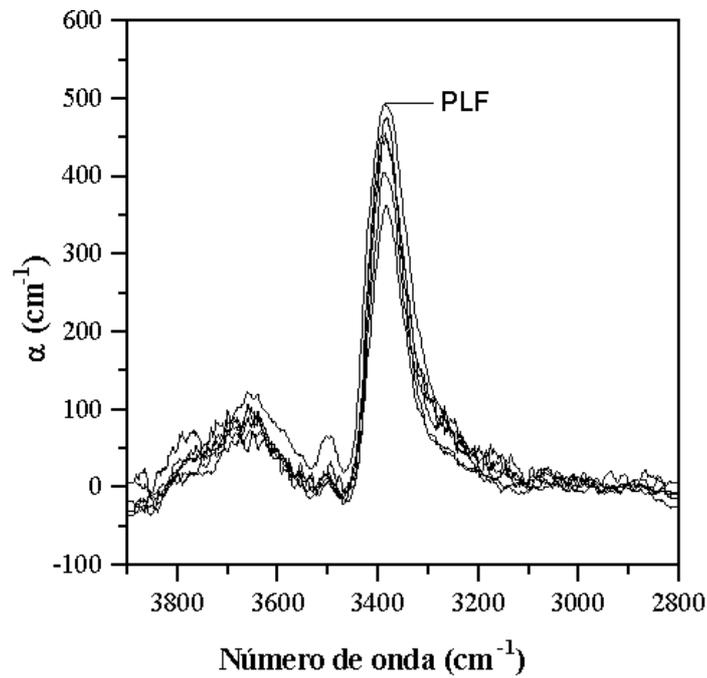


Figura 13. Coeficiente de absorción de los óxidos PL (PECVD) en la zona de altas frecuencias.

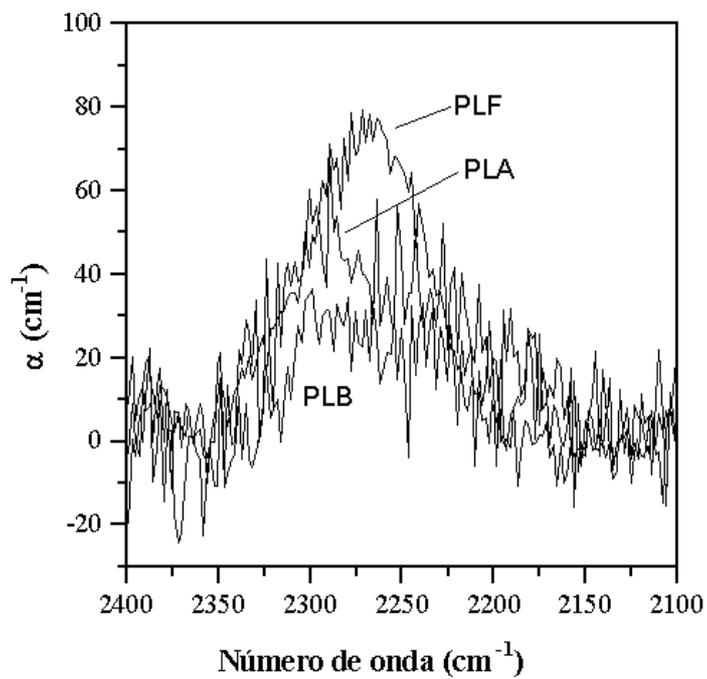


Figura 14. Coeficiente de absorción de los óxidos PL (PECVD) en la zona de medias frecuencias.

C.4 EL ÓXIDO DE SILICIO LTO

La serie de muestras LTO (de *Low Thermal Oxidation*) consta de óxidos LPCVD depositados mediante depósito químico en fase vapor a baja presión utilizando temperaturas de sustrato bajas. La principal ventaja de la técnica LPCVD respecto de la APCVD es que la baja presión hace incrementar el coeficiente de difusión de las especies reaccionantes de manera que se pueden procesar un mayor número de obleas mejorando la uniformidad al mismo tiempo.

El sustrato se mantuvo a una temperatura de 430EC. Los gases reaccionantes son O_2 y SiH_4 . La relación de gases R (O_2/SiH_4) se fijó a 0.1, 0.6 y 1.1 manteniendo un caudal total constante de 100, 175 y 250 según los casos. La tercera variable tecnológica que fue variada es la presión, que fue fijada a 200, 300 y 400 mtorr. El resultado son 11 muestras cuyas características tecnológicas se resumen en la tabla VII.

Tabla VII. Parámetros tecnológicos del depósito de los óxidos LTO y valores del índice de refracción y espesor medidos por elipsometría e interferometría óptica.

Muestra	Presión (mtorr)	Caudal tot. (sccm)	R (O_2/SiH_4)	n	Espesor (D)
LTO1	300	250	0.1	1.481	2913
LTO2	300	100	0.1	1.478	2125
LTO3	300	250	1.1	1.464	7361
LTO4	400	175	0.1	1.472	3764
LTO5	400	250	0.6	1.472	7151
LTO6	300	175	0.6	1.492	5173
LTO7	200	175	0.1	1.454	6405
LTO8	400	175	1.1	1.457	5548
LTO9	200	175	1.1	1.472	4735
LTO10	200	250	0.6	1.465	4690
LTO11	300	100	1.1	1.455	6525

El índice de refracción y el espesor de todas las muestras fueron medidos mediante elipsometría. Las medidas se efectuaron en varios puntos de las muestras realizando posteriormente el promedio aritmético. Debido a que los algoritmos de cálculo del elipsómetro no dan resultados precisos cuando el espesor del óxido es múltiplo del ciclo de medida⁵, se realizaron también medidas del espesor mediante interferometría óptica, también promediando los valores medidos en diversos puntos de la muestra. Los mejores valores del índice de refracción y del espesor para cada muestra se resumen en la tabla VII, junto a los valores de los parámetros tecnológicos del depósito.

Analizando los valores de dicha tabla deducimos que para los mismos valores de caudal total y relación de gases, tanto el índice de refracción como el espesor aumentan con la presión. Para los mismos valores de presión y caudal, valores mayores de la relación de gases implican índices de refracción menores (más cercanos al valor correspondiente al óxido térmico) y espesores mayores. Aumentando el caudal, el espesor también aumenta. A priori, pues, las mejores condiciones para el depósito de óxidos con alto contenido de oxígeno se dan utilizando valores altos de la relación de gases (para aumentar el contenido de oxígeno) y presiones moderadas (para mantener una buena movilidad de las especies reaccionantes). A presiones altas, aumenta la velocidad de depósito, pero se ve afectada la calidad del óxido resultante.

En la figura 15 observamos los espectros de baja frecuencia de los óxidos LTO descritos. En sentido decreciente de frecuencias, observamos el TO_4 y el TO_3 correspondientes a la vibración *asymmetric stretching* del Si-O, el Si-H_2 *bending* y el TO_2 del Si-O-Si *bending*. Las muestras con bajas relaciones de gases tienen los picos de Si-H_2 *bending* más intensos y poseen picos de Si-O *stretching* más débiles, como era de esperar. Como muestra hemos marcado en la gráfica la muestra 4 y la 1.

⁵ Para $\lambda=6328\text{D}$ el ciclo de medida es 2800D de espesor. Para $\lambda=4050\text{D}$ es 1700D y para $\lambda=5461\text{D}$ es 2450D . En las medidas de elipsometría con problemas de convergencia hemos medido a varias de estas λ y comparado con los resultados de interferometría.

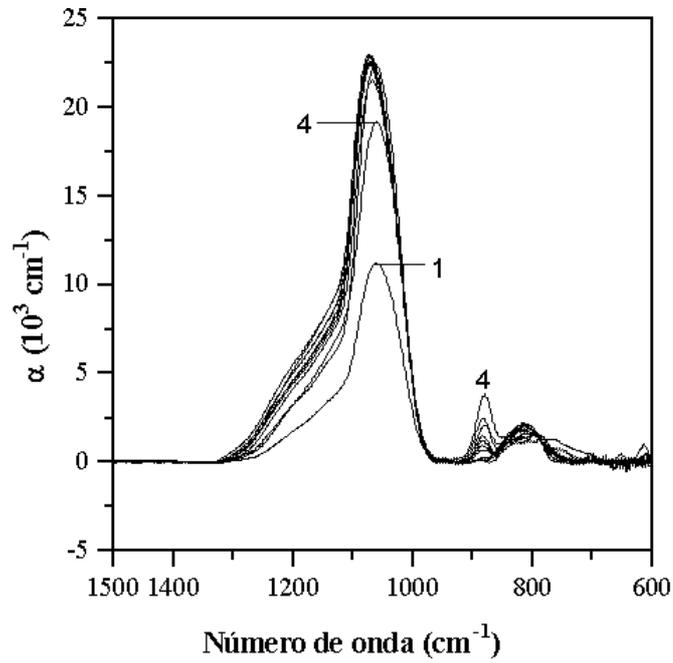


Figura 15. *Coeficiente de absorción de las muestras LTO en la zona de bajas frecuencias.*

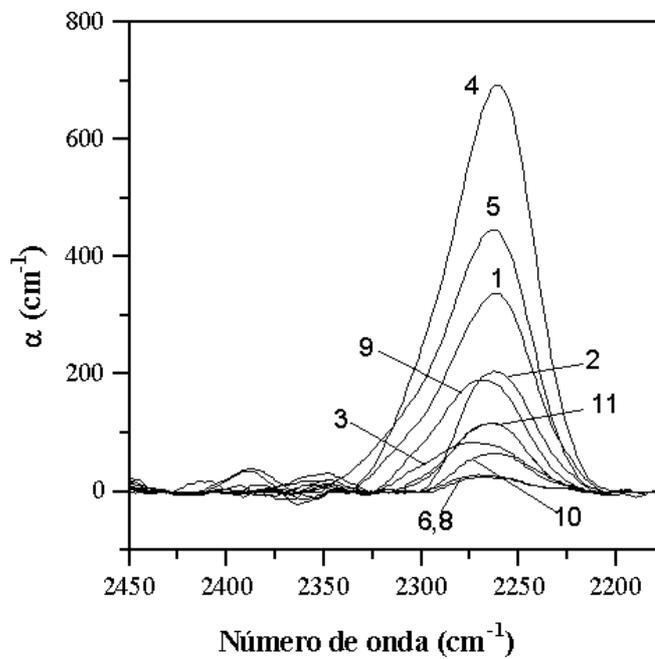


Figura 16. *Coeficiente de absorción de las muestras LTO en la zona de medias frecuencias.*

La figura 16 corresponde a los espectros de medias frecuencias, en la zona de las vibraciones de la banda Si-H *stretching*. Nuevamente confirmamos que las muestras con relaciones de gases bajas parecen tener contenidos mayores de hidrógeno. La determinación de la composición de las muestras es una tarea compleja que conlleva diversos cálculos y correcciones, el procedimiento y los resultados de los cuales se presentan en el capítulo IV.

APÉNDICE D. PARÁMETROS DEL MODELO DE LA FUNCIÓN DIELECTRICA

Tabla VIII. Parámetros del modelo DOA para la función dieléctrica obtenidos mediante ajuste con el programa CAPAS de los espectros de los óxidos UN.

Muestra	Espesor (D)	ϵ_4	Modo	κ_0 (cm ⁻¹)	κ_p (cm ⁻¹)	δ (cm ⁻¹)
UNE	6170	2.117	TO4	1211.56	218.72	39.67
				1151.29	259.35	36.45
			TO3	1094.56	328.49	13.26
				1065.18	775.25	29.05
TO2	818	207	28			
UND	6570	2.1025	TO4	1215	202	37
				1158	240	31
			TO3	1090	327	14
				1063	773	32
TO2	818	207	28			
UNA	6642	2.0996	TO4	1215	202	37
				1153.82	255.84	35.17
			TO3	1090.81	320.01	14.49
				1060.24	756.29	31.08
TO2	818	207	28			
UNF	7013	2.1258	TO4	1200.71	213.41	37.15
				1137.46	277.15	35.45
			TO3	1080.87	305.29	16.26
				1050.8	676.01	30.94
TO2	815.45	172.43	24.88			

Tabla IX. Parámetros del modelo DOA para la función dieléctrica obtenidos mediante ajuste con el programa CAPAS de los espectros de los óxidos DO.

Muestra	Espesor (D)	ϵ_4	Modo	κ_0 (cm ⁻¹)	κ_p (cm ⁻¹)	δ (cm ⁻¹)
DOE	6975	2.1668	P=O	1328.5	167.97	17.49
			TO4	1194.61	292.53	113.35
				1182.12	356.89	56.95
			TO3	1097.02	407.22	18.30
				1077.36	729.06	41.73
				1015.9	274.14	19.73
TO2	820.59	203.89	26.16			
DOA	6702	2.1462	P=O	1327.0	140.38	14.95
			TO4	1206.65	230.30	120.0
				1184.22	262.51	46.42
			TO3	1096.39	374.81	17.37
				1074.4	650.01	39.51
				1012.48	308.11	26.44
TO2	815.7	177.0	24.2			
DOF	6765	2.1433	P=O	1322.64	133.91	18.95
			TO4	1202.41	240.08	102.49
				1174.85	274.39	48.32
			TO3	1088.65	367.2	19.32
				1063.2	636.71	43.63
				1016.0	303.87	38.65
TO2	815.74	176.99	24.22			

Tabla X. Parámetros del modelo DOA para la función dieléctrica obtenidos mediante ajuste con el programa CAPAS de los espectros de los óxidos PL

Muestra	Espesor (D)	ϵ_4	Modo	κ_0 (cm ⁻¹)	κ_p (cm ⁻¹)	δ (cm ⁻¹)
PLE	6227	2.2983	TO4	1213.0	225.0	40.0
				1158.0	252.0	32.0
			TO3	1066.0	715.0	42.0
				1044.0	306.0	37.0
			SI-H(b)	966.0	404.0	51.0
			TO2	815.0	216.0	34.0
PLA	6465	2.2831	TO4	1210.98	221.25	42.13
				1150.73	272.40	37.97
			TO3	1056.46	666.83	45.35
				1044.46	276.49	33.12
			SI-H(b)	971.04	402.41	53.80
			TO2	815.0	216.0	34.0
PLF	6407	2.2892	TO4	1210.29	222.11	42.49
				1146.74	273.72	36.32
			TO3	1048.96	625.19	47.33
				1023.56	263.09	33.57
			SI-H(b)	984.21	398.32	60.47
			TO2	819.81	205.83	37.73

REFERENCIAS

- [ARAI74] E. Arai, Y. Terunuma,
J. Electrochem. Soc., **121**, 679, (1974)
- [COOLE65] J. W. Cooley, J. W. Tukey,
Math. Comput., **19**, 297, (1965)
- [DENIS86] C. M. M. Denisse, K. Z. Troost, J. B. Oude Elferink, F. H. P. M. Habraken, W.
F. van der Weg,
J. Appl. Phys. **60**, 2536, (1986)
- [GRIFF86] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*,
John Wiley and Sons, (1986)
- [LEVIN82] R. M. Levin,
J. Electrochem. Soc., **129**, 1765, (1982)
- [LUKOV87] G. Lucovsky, D. V. Tsu,
J. Vac. Sci. Technol. A, **5**, 2231, (1987)
- [ROJAS92] S. Rojas, R. Gomasasca, L. Zanotti, A. Borghesi, A. Sassella, G. Ottaviani, L.
Moro, P. Lazzeri,
J. Vac. Sci. Technol. B, **10**(2), 633, (1992)
- [ROJAS93] S. Rojas, L. Zanotti, A. Borghesi, A. Sassella, G. U. Pignatell
J. Vac. Sci. Technol. B, **11**(6), 2081, (1993)
- [SHIOY86] Y. Shioya, M. Maeda,
J. Electrochem. Soc., **133**, 1943, (1986)
- [WOODW55] M. Woodward, *Probability and Information Theory*,
Pergamon Press, New York, (1955)