

00388



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

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

**ESTUDIO DE PELICULAS DELGADAS DE
NITRUROS DE SILICIO FLUORADOS
DEPOSITADAS POR IC-RPECVD.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERIA
DE MATERIALES

P R E S E N T A:
JESUS EDUARDO FANDIÑO ARMAS

DIRECTOR DE TESIS: DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRON



MEXICO D. F.

2005

M341989



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.

A mis padres y hermano

A Frida

A mis amigos que (voluntaria ó involuntariamente) permanecen en Cuba.

A la memoria de Nurys González.

AGRADECIMIENTOS

Al culminar una etapa tan importante de mi desarrollo como profesional de la ciencia con la presentación de esta tesis doctoral, no puedo dejar de agradecer la contribución que a este trabajo han hecho directa ó indirectamente un amplio grupo de profesores, colaboradores, amigos y trabajadores del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. En general, llegue a todos ellos mi más profunda gratitud y mis disculpas anticipadas si por uno de esos olvidos involuntarios no son incluidos en la lista que a continuación presento.

En primer lugar mi mayor gratitud a esta generosa institución que es la *Universidad Nacional Autónoma de México*, líder indiscutible en la formación de recursos humanos de todos los niveles y en particular de doctores, que no solo me permitió el ingreso a un programa de postgrado para formarme como doctor, sino que a través de la *DGEP* me otorgó una beca para ello.

Quisiera agradecer infinitamente a mi asesor el *Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón*, por haberme brindado la oportunidad de dar este importante paso bajo su asesoría, por permitirme equivocarme y aprender de mis errores, por ser más que un asesor, un amigo.

Hago extensivo mi agradecimiento al *Dr. Armando Ortiz Rebollo*, quien me abrió sin reparos el cajón de sus conocimientos y su experiencia siempre que lo necesité. Mucho aprecio su amistad y la confianza que depositó en mí desde el comienzo mismo de este trabajo.

A mi amigo el *Dr. Guillermo Santana Rodríguez*, quien encaminó mis primeros pasos en este mundo de la investigación científica hace más de 10 años ya, mi más profundo agradecimiento, pues tal vez sin proponérselo, ha tenido una influencia decisiva en mi formación profesional.

Hay además un grupo de investigadores, ingenieros y técnicos sin cuyos valiosos aportes este trabajo no hubiera podido llegar a feliz término y a quienes quiero agradecer:

- *Lic. René Ortega* (Facultad de Ciencias. UNAM) por su gran aporte en materia de electrónica y hardware.
- *Ing. Rafael Macías* (Instituto de Física. UNAM) por su ayuda inestimable en mis primeros pasos con LabView.
- *Lic. Lázaro Huerta* (Instituto de Investigación en Materiales. UNAM) por su colaboración con las medidas de XPS.
- *Dr. Luis Rodríguez* y *Dr. Juan Carlos Cheang* (Instituto de Física. UNAM) por su colaboración en las caracterizaciones de RBS y RNA.
- *Dr. Arturo Morales* e *Ing. Gerardo F. Pérez* (CINVESTAV. IPN.) Por su colaboración en los procesos de oxidación térmica.
- *Lic. Miguel A. Canseco* (Instituto de Investigaciones en Materiales. UNAM) por su ayuda en medidas ópticas y de FTIR.
- *Dr. José M. Sániger* (CECADET. UNAM), *T.A. Carlos Flores* y *Lic. Marel Monroy* (Instituto de Investigación en Materiales. UNAM) por su contribución en las medidas de AFM.
- A todo el personal del taller mecánico del Instituto de Investigaciones en Materiales. UNAM y en especial al *Ing. Jesús Camacho* y a los técnicos (recientemente jubilados) *Martín Serrano* e *Ismael López* por su cotidiana disposición a ayudar y su valioso trabajo que ha quedado traducido en una mejora significativa del sistema de IC-RPECVD.
- *T. A. Sara Jiménez*, *Sec. Marcela Cortez*, *Ing. Caín González* y *MSc. César Díaz*, (Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM) porque con la buena realización de sus respectivos trabajos, facilitaron extraordinariamente el mío.

Quisiera hacer extensivo mi agradecimiento a los sinodales a quienes les fue asignada la revisión de esta tesis, y en particular al *Dr. Stephen Muñil*, por su contribución al mejoramiento de este documento.

De la misma manera, llegue un agradecimiento a todos los profesores que tanto en la Universidad de La Habana, como en la UNAM, han contribuido a mi formación.

A la *Dra. Pilar Ortega*, (Facultad de Química. UNAM) agradezco profundamente por su amistad y por su ayuda.

Agradezco a mis compañeros del instituto, quienes han compartido conmigo toda ó una parte del camino recorrido en los últimos 4 años hasta llegar a este punto y que, de alguna manera, lo han hecho menos penoso: *Luis Castañeda, Norma Mireles, Monserrat Bizarro, Efrén Ramírez, Mónica Díaz, Omar Anguiano, Yamilet Rodríguez, Abdellah Benami y Marel Monroy.*

A *Fabián Trejo y Erika Haller*, así como a mis suegros, con quienes siempre y en cualesquiera circunstancias, he podido contar. Muchas gracias.

Mil gracias también a *Ricardo Reina, Ivonne Bortolucci, Gerardo Buenrostro, Selene Rodríguez, Sílvia Armas, Julia y Eduardo Varón*, por su amistad, su ayuda y los buenos momentos que me han regalado en los últimos 3 años.

RESUMEN

En este trabajo se reporta el estudio realizado sobre el depósito de películas delgadas de nitruro de silicio fluoradas depositadas a temperaturas bajas (150°C - 300 °C) mediante la técnica de depósito de vapores químicos asistido por plasma remoto con acoplamiento inductivo (IC-RPECVD, por sus siglas en inglés). Haciendo uso de mezclas de SiF_4/NH_3 y $\text{SiF}_4/\text{N}_2/\text{H}_2$, se analizó la influencia de la variación de parámetros de depósito sobre la estructura, composición, estabilidad y propiedades eléctricas de las películas. El objetivo y motivación principal del trabajo fue reducir la incorporación de hidrógeno (principalmente de enlaces Si-H) en las películas de nitruro de silicio depositadas a bajas temperaturas.

Mediante el uso de mezclas de SiF_4/NH_3 , una potencia de 550 Watts y una presión de 10 mTorr, se depositaron películas sobre sustratos de silicio a 250 °C, con tasas de depósito razonablemente altas. Bajo estas condiciones, al aumentar la razón de flujos $R = F[\text{SiF}_4]/F[\text{NH}_3]$, en el rango de 0.2 a 2.0, se encontró un aumento significativo en la tasa de depósito (4-30 nm/min), en el contenido de flúor (16-24 % at.) de las películas, y en la razón Si/N, así como una reducción en el contenido de hidrógeno en enlaces N-H (20% - 7% at.). Los cambios en la densidad (2.5 -2.4 gr/cm^3) y el índice de refracción de las películas (1.7-1.65) al aumentar R, fueron mucho menos significativos. En todos los casos se obtuvieron películas de nitruro de silicio fluoradas libres de enlaces Si-H, con campos de ruptura dieléctrica por encima de 8 MV/cm, y químicamente estables. La gráfica de densidad de corriente vs. campo eléctrico (J vs. E) revela bajas corrientes de fuga para $R < 2$.

En el caso de uso de mezclas de $\text{SiF}_4/\text{N}_2/\text{H}_2$, se hicieron variaciones del flujo de H_2 desde 0 hasta 21 sccm. Un resultado interesante fue que, por vez primera en el estudio de estos materiales, hubo depósito sin introducir hidrógeno en la reacción, además en estas condiciones se obtuvo la mayor tasa de depósito. Sin embargo estas películas resultaron con un pequeño contenido de enlaces Si-H, posiblemente debido a un proceso de oxidación superficial post-depósito. La introducción de hidrógeno y el aumento en este flujo causa

una disminución en la tasa de depósito y en el contenido de flúor, elimina los enlaces Si-H de las películas (para flujos mayores que 3.5 sccm) y produce un pequeño aumento en el contenido de enlaces N-H. También aumentan ligeramente el índice de refracción y la densidad. Las características J vs E reflejan una calidad dieléctrica muy pobre para películas depositadas sin H₂, que mejoran apreciablemente al aumentar este flujo, y para el máximo flujo se obtienen películas con calidad dieléctrica cercana a las mejores observadas para las depositadas con NH₃. La rugosidad de todas estas películas, determinada mediante AFM, resulta ser muy pequeña, un orden de magnitud menor que las rugosidades reportadas para películas de nitruro depositadas por plasma a partir de SiH₄.

La variación de la temperatura de sustrato entre 150° C y 300° C, para depositar películas a partir de SiF₄/NH₃, tuvo muy poca influencia en parámetros tales como la tasa de depósito, índice de refracción, e incluso en las características J vs. E, pero se observó un deterioro en la calidad de la interfaz dieléctrico-Si para películas depositadas a temperaturas por debajo de 250° C. El aumento en la presión de la cámara durante el depósito de 1 a 100 mTorr, usando SiF₄/NH₃ y 250° C, reduce la tasa de depósito apreciablemente. La densidad de corriente de fuga y la histéresis en las curvas C-V de alta frecuencia muestran comportamientos opuestos en función de la presión en la cámara.

También se realizaron estudios preliminares sobre la resistencia a la oxidación de las películas, y sobre el ataque por plasma mediante mezclas de CF₄ (80%) / N₂O (20%), obteniendo condiciones para ataque anisotrópico.

ABSTRACT

Fluorinated silicon nitride films were deposited at low temperatures (150 -300 °C) by inductively coupled-remote plasma enhanced chemical vapor deposition (IC-RPECVD) using mixtures of SiF_4/NH_3 and $\text{SiF}_4/\text{N}_2/\text{H}_2$. The influence of the variation of deposition parameters such as, gases flow rates, pressure, substrate temperature, etc. on the deposition rate, structure, composition, and electrical properties of the films, was studied. The main purpose of using SiF_4 as the silicon precursor gas was to reduce the incorporation of hydrogen (mainly Si-H bonds) in these films.

Using mixtures of SiF_4/NH_3 and silicon substrates at 250 °C, we obtain deposition rates reasonably high, by applying a plasma power of 550 watts at a pressure of 10 mTorr. Under these deposition conditions the increase in the $R = \text{SiF}_4/\text{NH}_3$ flow rate ratio from 0.2 to 2.0 gave rise to an increase in the deposition rate (from 4 to 30 nm/min), in fluorine content (from 16 to 24%) and silicon to nitrogen ratio (from 0.9 to 1.2), as well as a reduction (from 20% to 7% at.) in the content of N-H bonds. Changes in the refractive index (1.7-1.65) and film density (2.5 -2.4 gr/cm^3) were much less significant with the increase in R. In all cases the dielectric films were free of Si-H bonds and chemically stable, according to FTIR and ellipsometric measurements carried out on films after being exposed to the ambient moisture and/or dipped in water for a long time. The current density vs. applied electric field (J vs. E) measurements carried out on MIS (metal- insulator-semiconductor) structures incorporating these films show dielectric breakdown fields above 8 MV/cm for all the films. The leakage currents were also low for R below 2.

In the case of films deposited from $\text{SiF}_4/\text{N}_2/\text{H}_2$, the H_2 flow rate was varied from 0 to 21 sccm. From this study we demonstrate, for the first time, that deposition of a silicon nitride film can occur in the absence of hydrogen in the chamber, and in fact, we obtained the maximum deposition rate under this condition. The deposition rate drops, the fluorine content decreases and the refractive index of the films rises as the H_2 flow rate increases.

Films deposited without hydrogen and with 3.5 sccm of H₂ contain a small amount of Si-H bonds but those deposited with higher H₂ flow rates are free of these bonds. The dielectric properties of films deposited without hydrogen are very poor but they improve significantly with the addition of hydrogen. At the maximum hydrogen flow rate, films with dielectric properties close to the best observed for films deposited from SiF₄/NH₃, are obtained. The roughness of all the films, as determined from AFM analysis, results to be smaller by an order of magnitude than that reported for silicon nitride films deposited from SiH₄. All the films were chemically stable.

Variation of the substrate temperature between 150° C and 350° C, for films deposited from SiF₄/NH₃, only had a small influence on their deposition rate, refractive index and J vs. E characteristics. However, the quality of the dielectric-Si interface was reduced for films deposited at temperatures below 250° C. The increase in the deposition pressure from 1 to 100 mTorr, using SiF₄/NH₃ and 250 °C, had the effect of reducing the deposition rate and leakage current, and increasing the hysteresis in the high frequency C-V characteristics.

Preliminary studies about the resistance to oxidation of the films and dry etch in plasmas of CF₄ (80%) / N₂O (20%) mixtures, indicate that these films are resistant to oxidation and can be anisotropically etched.

INDICE

INTRODUCCION	1
ANTECEDENTES	3
A. La mezcla de gases precursores	3
B. Estrategias para reducir el contenido de hidrógeno en las películas ..	5
C. Estructura y principales propiedades del nitruro de silicio	7
D. Depósito de nitruro de silicio por PECVD: diferentes clasificaciones	10
E. El plasma como atacante	14
REFERENCIAS	16
OBJETIVOS DEL TRABAJO DE TESIS	18
CAPITULO I	
MATERIALES Y METODOS	19
I.1 El sistema de depósito	19
I.2 Sustratos y su limpieza	21
I.3 Construcción de los dispositivos MIS	22
I.4 El sistema de caracterizaciones eléctricas	22
I.5 Equipamiento utilizado en la caracterización estructural	25
I.6 El sistema de medición de la emisión óptica del plasma (OES)	27
CAPITULO II	
NITRUROS DE SILICIO FLUORADOS PARTIENDO DE LA MEZCLA Ar / SiF ₄ / NH ₃	30
II.1 La tasa de depósito y configuración de enlaces en las películas	31

II.2 Composición química	38
II.3 Índice de refracción y densidad	42
II.4 Propiedades eléctricas	45
II.5 Estabilidad química y morfología de la superficie	51
RESUMEN DE RESULTADOS	55
REFERENCIAS	56
CAPITULO III	
NITRUROS DE SILICIO FLUORADOS PARTIENDO DE LA MEZCLA Ar / SiF ₄ / N ₂ / H ₂	57
III.1 La tasa de depósito y el índice de refracción	58
III.2 Configuración de enlaces	62
III.3 Composición química y tasa de ataque	69
III.4 Propiedades eléctricas y estabilidad química	74
III.5 Morfología	76
RESUMEN DE RESULTADOS	78
REFERENCIAS	79
CAPITULO IV	
DEPENDENCIA DE LAS PROPIEDADES CON LA TEMPERATURA DE DEPOSITO	80
IV.1 La tasa de depósito y el índice de refracción	82
IV.2 Configuración de enlaces y composición	84
IV.3 Propiedades eléctricas	88
RESUMEN DE RESULTADOS	97
REFERENCIAS	98
CAPITULO V	
OTROS RESULTADOS	99

V.1 Dependencia de algunas propiedades con la presión 99

 V.1.1 El índice de refracción y la tasa de depósito 100

 V.1.2 Configuración de enlaces 102

 V.1.3 Propiedades eléctricas 103

 V.1.4 Morfología 107

V.2 Resistencia a la oxidación 108

V.3 Ataque en seco 113

RESUMEN DE RESULTADOS 120

REFERENCIAS 121

CONCLUSIONES GENERALES 122

APORTES DE LA TESIS 124

APENDICE I 125

APENDICE II 126

APENDICE III 131

APENDICE IV 133

ARTICULO 1 136

ARTICULO 2 137

INTRODUCCION

Un análisis de la evolución tecnológica de la humanidad en los últimos 50 años, permite observar que el desarrollo alcanzado por la industria microelectrónica en este tiempo ha sido un pilar fundamental en el aumento de la productividad del resto de las industrias y por lo tanto, en el incremento del bienestar en general de la sociedad moderna.

Este ritmo acelerado de desarrollo no hubiera podido ni siquiera ser imaginado sin el empleo del silicio y sus compuestos aislantes (óxidos y nitruros fundamentalmente), que desde hace ya mucho tiempo son el eje sobre el que gira la tecnología microelectrónica. Razones para esto hay muchas, pero las esenciales son dos: en primer lugar el silicio es uno de los elementos químicos más abundantes en la naturaleza, lo que disminuye su costo de producción comparado con los compuestos III-V (GaAs, InP, etc.), II-VI (CdTe, CdS, etc.) ó ternarios (HgCdTe, CuInSe₂, etc) cuyo valor en el mercado es al menos un orden de magnitud superior. En segundo lugar, ninguno de los compuestos aislantes de otros materiales semiconductores satisface tan bien los requerimientos de una buena parte de las distintas aplicaciones como lo hacen sus homólogos de silicio.

Entre las aplicaciones más relevantes que involucran a este tipo de materiales podemos citar toda la tecnología de circuitos integrados (CI), donde las películas de óxido y nitruro de silicio se emplean ampliamente ya sea como dieléctricos de compuerta, máscaras para procesos, aislantes intermetálicos, etc [1]. En el campo de la óptica integrada se fabrican guías planas de luz con estructuras de óxido de silicio / oxinitruro de silicio [2,3]. En celdas solares de silicio monocristalino de alta eficiencia, se utilizan el nitruro y el óxido de silicio como pasivantes superficiales y capas antirreflejantes [4]. Películas delgadas de óxido de silicio se utilizan en la fabricación de espejos dieléctricos para láseres de alta potencia [5], entre otras muchas.

El Depósito Químico de Vapores (CVD por sus siglas en inglés) [6] ha probado ser una de las técnicas más versátiles en la fabricación de todo tipo de dispositivos electrónicos, pues con algunas modificaciones se puede crear un número alto de distintas variantes, entre las

que se encuentran las de CVD asistido por plasma directo ó PECVD, CVD asistido por plasma remoto (RPECVD) [7], CVD térmico a presiones bajas (LPCVD) [6], CVD asistido por resonancia ciclotrónica de electrones (ECR-CVD) [7], entre otras que sirven no solo para el depósito, sino también para el ataque tanto de películas dieléctricas como semiconductoras.

En las variantes que hacen uso de un plasma (independientemente de cual fuere su fuente de generación) es posible hacer depósitos de compuestos aislantes de silicio a temperaturas por debajo de 400⁰C, lo cual es de vital importancia en la tecnología de circuitos integrados, para evitar procesos de interdifusión de impurezas activados térmicamente que deterioran el buen funcionamiento (ó provocan la falla) de los diferentes componentes de los CI. Además, en todos los casos pueden obtenerse tasas de crecimiento adecuadas, buena homogeneidad en las películas y puede lograrse un buen control de la composición de las películas en un intervalo amplio de las condiciones de depósito, todo lo cual suele ser crucial en muchas otras aplicaciones.

No obstante todo lo anterior, una de las limitantes de esta técnica, es la incorporación de hidrógeno en las películas en forma de enlaces Si-H, N-H y O-H, producto de los gases que se emplean comúnmente en los depósitos. En aplicaciones como la de circuitos integrados, óptica integrada y espejos dieléctricos para láseres de alta potencia esto es indeseable, pues ha sido comprobado que la presencia de enlaces Si-H afecta de manera negativa las propiedades eléctricas de las películas, causando inestabilidad en el comportamiento de los circuitos integrados, las bandas de absorción de estos enlaces, provocan pérdidas ópticas a ciertas longitudes de onda en las guías de luz, y reduce considerablemente la resistencia al daño por radiación en los espejos dieléctricos [5].

Reducir el contenido de hidrógeno en las películas de nitruros de silicio depositadas por plasma, constituye un problema que la ciencia de materiales vinculada a la fabricación de dispositivos ha ido resolviendo parcialmente con el empleo de plasmas de alta densidad. Un reto al parecer más serio vendrá en el futuro próximo, cuando además de mantener al mínimo el contenido de hidrógeno, la reducción en las dimensiones de los dispositivos

integrados en los circuitos, obligue a disminuir sustancialmente el valor de las temperaturas de depósito.

Por ser este uno de los temas prioritarios en la actualidad en la investigación y fabricación de materiales dieléctricos nos ocuparemos del mismo con un poco de más detalle más adelante en el texto.

ANTECEDENTES

A. La mezcla de gases precursores.

Un factor común en todos los métodos de depósito CVD es la influencia que ejerce la mezcla de gases en las propiedades de las películas que se obtienen, esto estimula y explica la gran variedad de mezclas de gases reactivos que han sido reportadas en la literatura para la obtención de óxidos, nitruros y oxinitruros de silicio, entre las cuales podemos citar:

Nitruros:

- $\text{SiH}_4 / \text{NH}_3$ (PECVD) [8].
- $\text{SiH}_4 / \text{N}_2$ (PECVD) [9].
- $\text{SiH}_4 / \text{N}_2$ (RPECVD) [10].
- $\text{SiH}_4 / \text{NF}_3 / \text{NH}_3 / \text{N}_2$ (PECVD) [11].
- $\text{SiH}_4 / \text{NF}_3 / \text{NH}_3 / \text{N}_2$ (RPECVD) [12].
- $\text{SiH}_4 / \text{NH}_3 / \text{N}_2$ (PECVD) [13].
- $\text{SiH}_4 / \text{NH}_3 / \text{N}_2$ (RPECVD) [14].
- HMDS¹ / NH_3 (RPECVD) [15].
- $\text{SiF}_4 / \text{N}_2 / \text{H}_2$ (PECVD) [16].
- $\text{SiF}_4 / \text{NH}_3$ (ECR-PECVD) [17].

Oxinitruros:

¹ Abreviatura del Hexametildisilano ((CH_3)₃SiNHSi(CH_3)₃)

- $\text{SiH}_4 / \text{N}_2 / \text{NH}_3 / \text{N}_2\text{O}$ (PECVD) [3].
- $\text{SiH}_4 / \text{N}_2\text{O}$ (PECVD) [18].
- $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 / \text{N}_2\text{O} / \text{NH}_3$ (LPCVD) [19].
- $\text{SiH}_4 / \text{O}_2 / \text{N}_2$ (ECR-PECVD) [20].

Óxidos:

- $\text{TEOS}^2 / \text{O}_2 / \text{C}_2\text{F}_6$ (PECVD) [21].
- $\text{SiH}_4 / \text{N}_2\text{O} / \text{CF}_4$ (PECVD) [22].
- $\text{Si}_2\text{H}_6 / \text{N}_2\text{O} / \text{CF}_4$ (PECVD) [23].
- $\text{SiF}_4 / \text{O}_2$ (PECVD) [24].
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3 / \text{O}_2$ (RPECVD) [25].
- $\text{SiF}_4 / \text{SiH}_4 / \text{O}_2$ (ECR-PECVD) [26].
- $\text{SiH}_4 / \text{N}_2\text{O}$ (PECVD) [27].
- $\text{SiH}_4 / \text{N}_2 / \text{O}_2$ (CVD) [28].
- $\text{HMDS} / \text{N}_2\text{O}$ (PECVD) [29].

Es evidente del listado anterior que la gran mayoría de los trabajos reportados emplean silano (SiH_4) como fuente de silicio. Esto obedece a varias razones de diferente índole como es el hecho de que este gas se genera fácilmente como un subproducto de la obtención de silicio grado electrónico, y que su costo es menor que el de otros compuestos usados con el mismo fin. Además el SiH_4 se descompone a energías relativamente bajas y da lugar a radicales muy activos químicamente que favorecen las altas tasas de depósito. Por otro lado, la principal desventaja de su empleo, dejando a un lado su carácter altamente pirofórico, es que el hidrógeno presente en el silano favorece la incorporación de este elemento en las películas que se depositan, generando las consecuencias negativas que se han mencionado más arriba.

² Abreviatura del Tetraetilortosilicato: $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$

B. Estrategias para reducir el contenido de hidrógeno en las películas.

Con el propósito de reducir al mínimo posible el contenido de hidrógeno en las películas dieléctricas para aumentar su rendimiento, se ha transitado por diversos caminos que incluyen:

1. **Sustitución de las fuentes de plasmas convencionales (PECVD)** que desarrollan densidades electrónicas (n) del orden de $10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, por fuentes de plasma de alta densidad ($10^{10} - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$). Este procedimiento ha sido introducido en la práctica por la necesidad de obtener un depósito continuo en superficies que poseen estructuras con una razón de aspecto³ mayor que 1 separadas entre sí a distancias menores a $1 \text{ }\mu\text{m}$. El hecho de que con el empleo de estas fuentes de plasma se reduzca el contenido de hidrógeno de las películas en relación con las fuentes capacitivas tradicionales es un beneficio adicional.
2. **Tratamientos térmicos post-depósito** en ambientes inertes [30]. Estos tratamientos por lo general se realizan a temperaturas superiores a los $500 \text{ }^\circ\text{C}$, tienden a eliminar una parte de los débiles enlaces Si-H, pero incrementan el gasto térmico de los procesos y activan mecanismos de difusión que en la mayoría de las circunstancias prácticas resulta indeseable.
3. **Tratamientos térmicos rápidos (Rapid Thermal Annealing ó RTA)**. Este es un procedimiento que implica enormes variaciones de temperatura en un lapso de tiempo corto. Actualmente se justifica en la producción de circuitos integrados por la necesidad de aplicarlos a las compuertas de silicio policristalino fuertemente dopadas con B para activar eléctricamente a las impurezas implantadas, pero en el futuro, si estas compuertas vuelven a ceder el paso a las compuertas metálicas (como se ha venido considerando), no será viable emplear este procedimiento en un proceso de producción.
4. **Optimización de la mezcla de gases reactivos**. Este es tal vez el procedimiento más simple que busca minimizar el contenido de hidrógeno en función de la razón de los diferentes precursores en la mezcla gaseosa, pero como la mezcla influye

³ La razón de aspecto de un objeto o estructura en una superficie se define como el cociente entre la altura y el ancho de dicho objeto.

también fuertemente en otras propiedades de las películas igualmente importantes como pueden ser la constante dieléctrica ó las propiedades mecánicas, además de alterar las tasas de depósito, estabilidad química, etc., esta optimización es dependiente de la aplicación en cuestión.

5. **Adición de compuestos de flúor en las mezclas** para producir efecto de atrapamiento (gettering) de hidrógeno. En el caso de los nitruros de silicio se ha probado introducir NF_3 en descargas del tipo SiH_4/NH_3 ó $\text{SiH}_4/\text{N}_2/\text{H}_2$. La incorporación de flúor en estas películas ha reducido la densidad de enlaces Si-H, pero no los ha podido remover del todo debido a que las películas con contenido de flúor alto son inestables y tienden a oxidarse completamente con la sola exposición a la humedad de la atmósfera [31].
6. **Sustitución de la fuente de silicio tradicional (SiH_4) por otras fuentes** como son TEOS, HMDS, SiH_2Cl_2 , SiCl_4 ó SiF_4 por solo mencionar algunas. Esta parece ser una alternativa muy flexible pues la química de las reacciones que se producen cambia notablemente con los gases reactantes dando lugar a películas con muy distintas características. En la actualidad se cuenta con buen número de precursores gaseosos de silicio que han sido mucho menos estudiados que el SiH_4 y que pudieran sustituirlo en un futuro cercano de obtenerse con ellos buenos resultados.

Para el desarrollo de este trabajo de tesis hemos elegido seguir una combinación de las estrategias planteadas en los puntos 1, 5 y 6, debido al empleo de un equipo de plasma del tipo IC-RPECVD (cuyas características serán explicadas más adelante) utilizando como fuente gaseosa de silicio al SiF_4 por ser un precursor totalmente libre de hidrógeno que a pesar de haber sido ampliamente utilizado en la obtención de SiOF para aislamientos intermetálicos por su baja constante dieléctrica, ha sido en cambio muy poco estudiado para la obtención de nitruros de silicio con bajo contenido de hidrógeno.

Se ha demostrado que este precursor alternativo de silicio juega un papel importante en la disminución del contenido de H en las películas de nitruro de silicio depositadas por PECVD [16]. Recientemente han aparecido algunos trabajos en la literatura en donde se

utiliza SiF_4 [17], ó una mezcla de $\text{SiH}_4 + \text{SiF}_4$ [32] para el depósito de películas delgadas de nitruros de silicio.

C. Estructura y principales propiedades del nitruro de silicio.

El nitruro de silicio estequiométrico (Si_3N_4) posee una densidad de 3.1 g.cm^{-3} , una brecha óptica (gap) de 5.0 eV y un índice de refracción de 2.05 a 633 nm. Desde el punto de vista eléctrico es un aislante con una resistividad de $10^{14} \Omega.\text{cm}$ y constante dieléctrica de 7.5 (estática).

La estructura de enlaces del Si_3N_4 es como la que se muestra en la figura I.1 A, donde cada átomo de silicio se encuentra en el centro de un tetraedro enlazado con 4 átomos de nitrógeno y a su vez, cada átomo de nitrógeno se encuentra en el centro de un triángulo equilátero enlazado a 3 átomos de silicio.

En la estructura ideal de la figura I.1A únicamente existen enlaces Si-N, por esta razón en un espectro típico de FTIR de una película de nitruro de silicio estequiométrico, solo aparecerán dos bandas de absorción, una centrada aproximadamente en el intervalo $835\text{-}850 \text{ cm}^{-1}$ y la otra alrededor de 465 cm^{-1} que corresponden respectivamente a los modos de estiramiento y respiración de los enlaces simples Si-N.

Una de las formas en que los nitruros de silicio obtenidos por PECVD se apartan de la composición ideal mostrada en la figura I.1A es por la incorporación de distintos elementos (tales como oxígeno, hidrógeno, cloro, flúor, etc.) en su estructura. La forma en que algunos de estos elementos afectan la configuración de enlaces de los nitruros de silicio se muestra en los incisos B-D de la figura I.1.

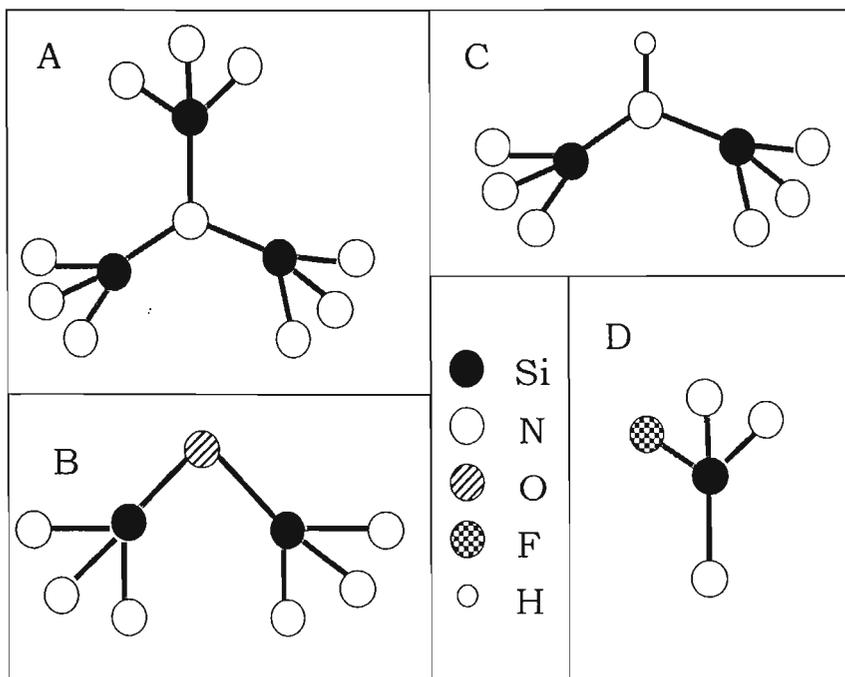


Figura 1.1 Configuración de enlaces para el nitruro de silicio estequiométrico (A) y la distorsión de la estructura al incorporarse en ella distintos elementos: oxígeno (B), hidrógeno (C) y flúor (D).

Al formar parte de la estructura amorfa del nitruro de silicio, el oxígeno sustituye al nitrógeno dando lugar a la formación de enlaces Si-O que son muy estables químicamente (energía de enlace Si-O: $193.5 \text{ kcal mol}^{-1}$)⁴. El modo de estiramiento de estos enlaces tiene una banda de absorción en el infrarrojo alrededor de 1071 cm^{-1} que por lo general queda oculta dentro de la banda correspondiente al modo de estiramiento de los enlaces Si-N. La diferencia en el estado de oxidación del oxígeno (2) con respecto al nitrógeno (3), hace que se modifique la estructura de enlaces, de manera que de los 3 tetraedros que se unían por medio de un átomo de N, solo se unirán dos a través de un átomo de O. La primera consecuencia de este fenómeno es una reducción en la

⁴ Cuando el oxígeno es introducido deliberadamente en la reacción, a estos compuestos se les conoce con el nombre de oxinitruros de silicio.

densidad del material (a pesar de la mayor masa del O respecto del N). Además, existe un cambio en el ángulo de enlace que para el Si-N-Si es de 120° y para el Si-O-Si varía en el intervalo de 144° - 152° , lo anterior unido al hecho de que el oxígeno es más electronegativo que el nitrógeno, (por lo que la redistribución de la densidad de carga en los enlaces afectará tanto a la constante de fuerza como a la polarizabilidad de los enlaces más cercanos) produce una reducción en el índice de refracción de las películas que contienen oxígeno con respecto a aquellas que no lo tienen [33]. En el límite, cuando todos los átomos de nitrógeno son sustituidos por oxígeno, se tiene la estructura del SiO_2 , el cual tiene densidad (2.2 g.cm^{-3}) e índice de refracción (1.46) menores que los correspondientes al Si_3N_4 .

La incorporación de hidrógeno en los nitruros de silicio ocurre fundamentalmente en forma de enlaces N-H (como el ejemplo que se muestra en la figura I.1C) y enlaces Si-H que tienen la misma configuración que los enlaces Si-F mostrados en el inciso D de la misma figura. El caso de la figura I.1C puede obtenerse de la estructura mostrada en la figura I.1B sustituyendo al oxígeno por el grupo N-H. Si un sólido se formara por la repetición de la estructura de la figura I.1C tendría una composición química representada por la fórmula $\text{Si}(\text{NH})_2$. Este compuesto existe y se conoce como polisilano [34], en este caso el ángulo de enlace Si-N-Si es de aproximadamente 128° . Los espectros de FTIR de estos compuestos obtenidos por PECVD muestran además de las dos bandas típicas del Si_3N_4 mencionadas más arriba (desplazadas hacia mayores números de onda) una banda de absorción alrededor de 3335 cm^{-1} y otra alrededor de 1175 cm^{-1} asociadas respectivamente a los modos de estiramiento y doblamiento de los enlaces N-H. El desplazamiento de las bandas correspondientes a los enlaces Si-N se debe a un aumento de la constante de fuerza causada fundamentalmente por la reducción de la longitud de los enlaces Si-N en el entorno cercano de los grupos NH [35, 36]. Los enlaces Si-H por su parte, son terminales debido a la valencia (1) del hidrógeno. Cuando el átomo de H se une (ó permanece unido, en el caso de los silanos) al Si al formarse el sólido, inhibe la unión de 3 tetraedros, contribuyendo de esta manera a reducir la densidad del material. La banda de absorción relativa al modo de estiramiento de los enlaces Si-H aparece en los espectros de FTIR aproximadamente a 2170 cm^{-1} y puede desplazarse hacia mayores ó menores números de onda en

dependencia de los enlaces presentes en su entorno cercano. El ejemplo más claro de lo anterior tal vez sea la diferencia en los números de onda para los que ocurre esta absorción en óxidos de silicio (2270 cm^{-1}) y en silicio amorfo hidrogenado (2000 cm^{-1}). Los enlaces Si-H tienen una energía de enlace de aproximadamente $74.7\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ que es menor que la correspondiente a los enlaces N-H ($85.9\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) y Si-N ($112.3\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Al calentar los nitruros que contienen este tipo de enlaces por encima de 600° C , o someterlos a grandes campos eléctricos ($> 1\text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$), los enlaces Si-H comienzan a romperse [37] y la evolución del H hace inestable el comportamiento de estos dieléctricos.

Los grupos Si-F al igual que los Si-H también constituyen enlaces terminales que inhiben la unión de los tetraedros más cercanos y de igual manera contribuyen a la reducción de la densidad. Adicionalmente el F es un elemento muy electronegativo (de manera que aumenta la constante de fuerza de los enlaces Si-N más cercanos), por lo que su presencia hace que la banda de absorción del modo de estiramiento de los enlaces Si-N se desplace hacia mayores números de onda. ($900\text{-}950\text{ cm}^{-1}$). La absorción relativa al modo de estiramiento de los enlaces Si-F ocurre en nitruros de silicio a 830 cm^{-1} y en la práctica se encuentra (al igual que las vibraciones de estiramiento de los enlaces Si-O) oculta dentro de la banda de absorción correspondiente al Si-N. A diferencia de los enlaces Si-H, los enlaces Si-F son fuertes (con una energía de enlace de aproximadamente $129\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), lo cual contribuye a la estabilidad tanto eléctrica como térmica de los nitruros en donde se encuentren [16].

D. Depósito de nitruros de silicio por PECVD: diferentes clasificaciones.

La distinción entre depósitos por PECVD directo y PECVD remoto (RPECVD) puede hacerse atendiendo a varios factores. Intuitivamente puede hacerse la diferencia considerando si el sustrato sobre el cual se realiza el depósito está inmerso (PECVD) ó fuera de la zona donde se genera el plasma (RPECVD). Algunos autores definen el proceso directo como aquel en el que todos los gases reaccionantes se excitan directamente por el plasma, y como remoto aquel en el que al menos uno de los gases

que participa en la reacción se introduce fuera de la zona del plasma [38]. Otros toman como criterio fundamental el valor de la energía media de los iones E_i (si $E_i < E_0$ el plasma es remoto, y si $E_i > E_0$ es directo, donde E_0 es una cierta energía que depende las condiciones en que se produce el plasma) [39].

La figura I.2 contiene una representación esquemática de los reactores típicos empleados en los depósitos de películas delgadas por plasma directo (A) y plasma remoto (B). Los procesos que tienen lugar en el caso A pueden separarse en tres pasos [40]: en primer lugar la introducción de los gases en la cámara, que ocurre por la zona marcada con el número 1, seguido de la excitación por plasma de todos los gases precursores (zona 2) y el depósito de una película sobre un sustrato caliente inmerso en el plasma (zona 3).

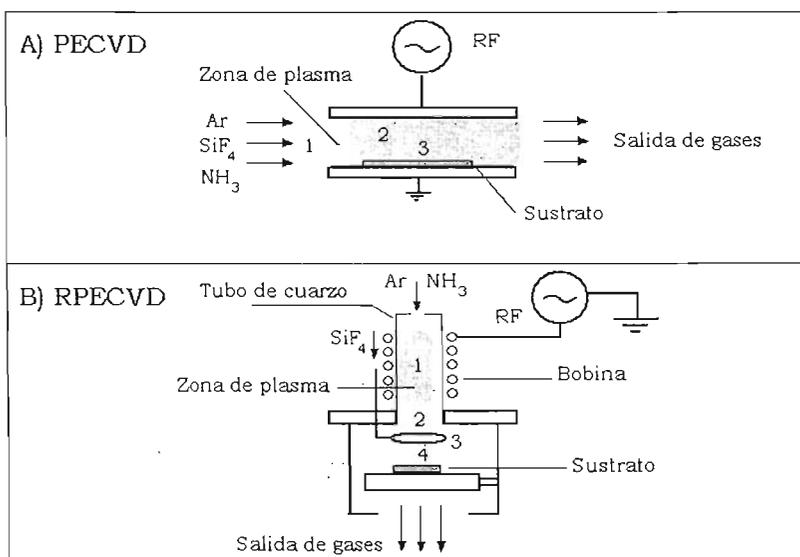
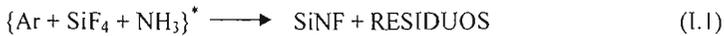


Figura I.2. Representación esquemática de los reactores típicos de A) PECVD y B) RPECVD.

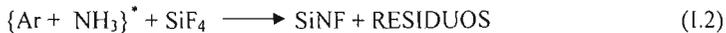
Si se representa por $\{ \}^*$ a los gases excitados directamente por el plasma, una reacción global para el depósito de nitruros de silicio fluorados en un sistema de PECVD como el de la figura I.2A sería de la siguiente manera:



Donde la flecha representa a todos los caminos de reacción posibles.

Por otra parte, los procesos RPECVD se subdividen en 4 etapas [40]. La primera etapa consiste en la excitación de uno ó más de los gases reaccionantes (NH_3 , N_2 , O_2 , etc.) en conjunto con un gas diluyente (Ar, He, etc.) que ocurre en la zona marcada con el número 1 en la figura I.2B. Este proceso es seguido por una extracción de las especies activadas (por ejemplo: NH, O, etc.) de la zona del plasma (zona 2); a continuación estas especies son transportadas a una zona en donde especies con energía suficientemente alta (como por ejemplo algunos metaestables de Ar) excitan y disocian a los gases adicionales que se introducen directamente en esa zona (3) y que usualmente resulta ser el precursor de silicio (SiH_4 , SiH_2Cl_2 , SiF_4 , etc.), muchas de las especies disociadas y activadas tanto directamente en el plasma como fuera de este, son menos estables (y por consiguiente más reactivas químicamente) que las especies que le dieron origen. Estas mezclas generalmente dan lugar a la formación de moléculas precursoras que contienen el grupo de enlace de las películas deseadas (Si-O, Si-N, etc.), por último tiene lugar el depósito de la película a partir de una reacción heterogénea al nivel del sustrato caliente que se encuentra en una zona libre de plasma (zona 4).

Utilizando la misma nomenclatura empleada en el caso del plasma directo, en este caso una reacción global que da lugar al depósito de una película de nitruro de silicio fluorado puede ser representada por:



Donde la flecha conserva su significado, salvo que en este caso se elimina una serie de caminos de reacción ya que el SiF_4 no entra a la zona del plasma.

De lo anterior se desprenden dos diferencias importantes entre los plasmas directo y remoto y estas radican en que:

- 1 En los plasmas remotos las películas que crecen no están sometidas al bombardeo por parte de iones energéticos, ya que a diferencia de los procesos PECVD, en estos casos los depósitos tienen lugar en una zona libre de plasma.
- 2 En los procesos RPECVD, por la entrada selectiva de gases, se eliminan posibles caminos de reacción que pueden dar lugar a subproductos indeseados.

En descargas que involucran SiH_4 , se ha encontrado que la utilización del plasma remoto reduce la incorporación de hidrógeno en las películas de nitruros de silicio en comparación con películas depositadas por plasma directo partiendo de la misma mezcla [40].

Cuando en el sistema de la figura 1.2B se reduce la presión total, al producirse la descarga la región del plasma se expande, pudiendo llegar hasta la zona del sustrato. Cuando esto sucede, en principio se pierde el carácter remoto del depósito. En la práctica se utiliza una polarización independiente (con voltajes de RF) del sustrato para controlar el flujo de iones hacia el mismo, pero esto a la vez produce un calentamiento del sustrato cuyo control a menudo implica un incremento importante en el costo de los sistemas de depósito y ataque.

La combinación de bajas presiones y altas potencias puede generar un incremento de la densidad de electrones en el plasma [7]. Este cambio en la densidad de electrones permite clasificar adicionalmente a los plasmas como de baja ó alta densidad como se ha mencionado antes en el texto. Los sistemas de depósito basados en plasmas de baja densidad (típicamente los de PECVD de placas paralelas) se caracterizan por operar a presiones relativamente altas (0.3-1 Torr) y potencias relativamente bajas (típicamente 5-250 Watts) mientras que los de alta densidad operan a menores presiones (1-20 mTorr) y mayores potencias (100-3000 Watts).

Para presiones bajas ($P \leq 10$ mTorr), el camino libre medio de los iones y especies neutras aumenta, por tanto la probabilidad de colisión entre especies generadas por el plasma disminuye, haciendo por consiguiente menos probable la ocurrencia de reacciones químicas

en la fase vapor entre especies reactivas. De esta manera, en los sistemas de plasma que emplean bajas presiones, se limitan los posibles caminos de reacción química que intervienen en la formación de una película. Lo anterior constituye una diferencia importante entre los depósitos realizados con plasmas de baja y alta densidad que repercute directamente sobre las propiedades de las películas que se crecen.

E. El plasma como atacante.

El circuito integrado más simple, requiere para su elaboración de una serie de pasos tecnológicos que involucran el depósito y la remoción parcial ó total de películas tanto dieléctricas, semiconductoras como metálicas. En las etapas iniciales del desarrollo de la tecnología microelectrónica, la remoción ó ataque selectivo de estas películas se llevaba a cabo a través de la inmersión del conjunto múltiples capas-sustrato en soluciones ácidas ó básicas. La principal desventaja de esta manera de remover películas consistía en el alto grado de isotropía de estos ataques, lo cual causaba una remoción indeseada de material en la dirección horizontal, como lo muestra el esquema de la figura 1.3.

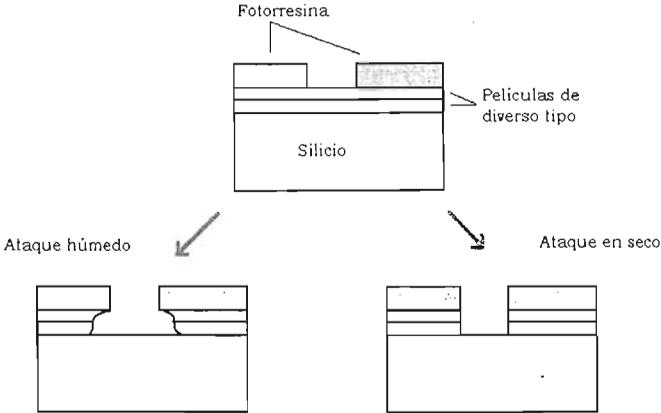


Figura 1.3 Esquema que demuestra la principal desventaja del ataque húmedo con respecto al ataque en seco.

Posteriormente se encontró que se podían realizar ataques selectivos introduciendo el sistema de múltiples capas-sustrato en un plasma con algún contenido de F (como CF₄, C₄F₈, NF₃, etc.) [41 - 43]. Estos ataques tienen un grado mucho mayor de anisotropía que los realizados con soluciones ácidas ó básicas, lo que permite reproducir el patrón marcado desde la superficie hacia abajo con mucha mejor fidelidad. Lo anterior cobra mayor importancia en la medida en que los dispositivos dentro de los circuitos integrados disminuyen sus dimensiones.

Inicialmente se creyó que era el bombardeo de los iones sobre las películas el que producía este ataque, de ahí el nombre que adoptó este método y que aún hoy perdura: RIE (del inglés Reactive Ion Etching). Estudios más detallados han demostrado que el ataque de las películas es un proceso que ocurre a través de reacciones químicas y solamente es asistido por el bombardeo iónico.

La química de las reacciones que se generan durante el ataque en seco de diferentes películas depende fuertemente de la mezcla empleada y es un tema que aún hoy se encuentra sujeto a debate en la literatura especializada, sin embargo existen algunas evidencias experimentales en las que coinciden la mayoría de los autores. Una de ellas consiste en la observación de un incremento en las concentraciones de SiF₂ ó SiF₄ en fase gaseosa durante el proceso de ataque de compuestos de silicio en plasmas que contienen flúor, indicativo de que estas especies son subproductos de la reacción química que da lugar al ataque de las películas.

Algunas de las reacciones empíricas que podrían tener lugar durante el ataque de nitruros de silicio con estos plasmas son [44]:



REFERENCIAS

1. S. M. Sze, "VLSI Technology", 2nd Ed., McGraw-Hill, (1988).
2. R. M. de Ridder, y colaboradores., IEEE J. Select. Topics Quantum Electronics, **4** (6), 930 (1998).
3. K. Wörhoff, y colaboradores., Sensors and Actuators A, **74**, 9 (1999).
4. T. Lauinger, y colaboradores, J. Vac. Sci. Technol. A, **16** (2), 530 (1998).
5. E. Ritter in "Physics of Thin Films", vol.8, Ed. G. Hass, Academic Press (1975).
6. J. A. Amick, G. L. Schnable and J. L. Vossen, J. Vac. Sci. Technol., **14** (5), 1053 (1977).
7. M. A. Lieberman and R. A. Gottsho, "Design of High- Density Plasma Sources for Materials Processing", Academic Press (1994).
8. Y. Park and S. Rhee, J. Mat. Sci: Mat. in Electronics, **12**, 515 (2001).
9. T.M. Klein, y colaboradores, J. Vac. Sci. Technol. A, **17** (1), 108 (1999).
10. S. Alexandrov, M. Hitchman and S. Shamlian, J. Mater. Chem., **4** (12), 1843 (1994).
11. C.S. Pai, y colaboradores, J. Appl. Phys., **68** (5), 2442 (1990).
12. B. Jun, y colaboradores, J. Mater. Res., **14** (3), 995 (1999).
13. D.K. Basa, M. Bose and D.N. Bose, J. Appl. Phys., **87**, (9), 4324 (2000).
14. V. Misra, y colaboradores, J. Vac. Sci. Technol. B, **17** (4), 1836 (1999).
15. N. Fainer, y colaboradores, Appl. Surf. Sci., **113/114**, 614 (1997).
16. S. Fujita, H. Toyoshima, T. Ohishi and A. Sasaki, Jp. J. Appl. Phys., **23**, L144 (1984).
17. H. Ohta, M. Hori and T. Goto, J. Appl. Phys., **90** (4), 1955 (2001).
18. M. Bose, D.N. Bose, and D.K. Basa, Mat. Lett., **52**, 417 (2002).
19. A. Szekeres, y colaboradores, Semiconductor Conference, CAS 2001 Proceedings, 519 (2001).
20. A. del Prado, y colaboradores, Thin Solid Films, **343/344**, 437 (1999).
21. M. Yoshimaru, S. Koizumi and K. Shimokawa, J. Vac. Sci. Technol. A, **15** (6), 2908 (1997).
22. S. Lim, y colaboradores, J. Electrochem. Soc., **144** (7), 2531 (1997).

23. K. Kim, D. Kwon and G.S. Lee, *Thin Solid Films*, **332**, 369 (1998).
24. K. Kim, y colaboradores, *IEEE Electron Device Letter*, **21** (6), 301, (2000).
25. Y. Song, y colaboradores, *Thin Solid Films*, **334**, 92 (1998).
26. K. Byun and W. Lee, *Thin Solid Films*, **376**, 26 (2000).
27. C. Domínguez, y colaboradores, *Thin Solid Films*, **346**, 202 (1999).
28. C. Blaauw, *J. Appl. Phys.*, **54** (9), 5064 (1983).
29. J. Choi, et al., *Surface and Coating Technology*, **131**, 153 (2000).
30. G. Lukovsky, S. Kim and T. Fitch, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **8** (4), 822 (1990).
31. C. Gómez-Aleixandre, O. SanchezGarrido and J. M. Albella, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **8**, 540 (1990).
32. Y. B. Park, S. W. Rhee, *J. Non-Cryst. Solids*, **343**, 33 (2004).
33. M. Modreanu, N. Tomozeiu, P. Cosmin and M. Gartner, *Thin Solid Films*, **337**, 82 (1999).
34. A. Stock, "The hydrides of boron and silicon", Cornell University Press, Ithaca (1933).
35. D. V. Tsu, G. Lukovsky and M. J. Mantini, *Phys. Rev. B*, **33** (10), 7069 (1986).
36. L. Martínez y colaboradores, *Thin Solid Films*, **459**, 203 (2004).
37. M. Maeda and H. Nakamura, *J. Appl. Phys.*, **58** (1), 484 (1985).
38. G. Lukovsky, D. V. Tsu and R. J. Markunas in "Handbook of plasma processing technology" Ed. S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo and W. D. Westwood, chap. 16, Noyes Publications New Jersey (1990).
39. M. Schiller and W. Kulisch, *Surf. Coat. Technol.*, **98**, 1590 (1998).
40. G. Lukovsky and D. V. Tsu, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5** (4), 2231 (1987).
41. L. M. Loewenstein, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6** (3), 1984 (1988).
42. Y. Wang and L. Luo, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16** (3), 1582 (1998).
43. T. E. F. M. Standaert y colaboradores, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **22** (1), 53 (2004)
44. B. D. Pant and U. S. Tandon, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **19** (4), 545 (1999)

OBJETIVOS DEL TRABAJO DE TESIS

El objetivo fundamental que se persigue en este trabajo de tesis consiste en comenzar a trazar una guía general del comportamiento de los nitruros de silicio depositados por IC-RPECVD a partir de mezclas de gases que contengan SiF_4 con miras a resaltar defectos y virtudes que sirvan en el futuro para definir su potencial aplicación con fines prácticos.

El logro de este objetivo maestro, pasa por el cumplimiento de una serie de objetivos de más corto alcance que a continuación mencionaremos:

1. Estudio de las condiciones bajo las cuales puedan depositarse por IC-RPECVD, películas de nitruros de silicio fluoradas que sean estables químicamente.
2. Estudio de la dependencia de una serie de propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas y de estabilidad de las películas, con la mezcla de gases en la cámara al momento del depósito.
3. Explorar el comportamiento de las películas obtenidas en función de la temperatura de depósito en un rango de temperaturas bajas ($T \leq 300^\circ \text{C}$) y la presión en la cámara ($1 \text{ mTorr} \leq p \leq 100 \text{ mTorr}$).
4. Iniciar el estudio de la resistencia a la oxidación de las películas. Además, encontrar alguna mezcla de gases que sea capaz de removerlas (ataque en seco).

MATERIALES Y METODOS

I.1 El sistema de depósito

Nuestro sistema de depósito, como lo muestra la figura 1.1, consta de varias partes:

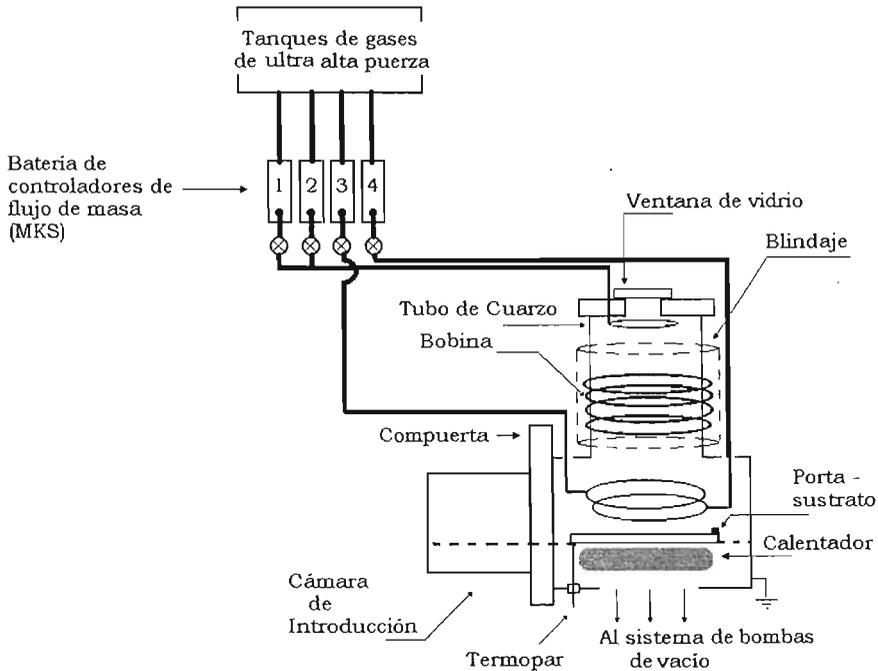


Figura 1.1 Esquema del sistema de depósito de IC-RPECVD.

- a) **Los botellones de gases.** El sistema funciona a partir de gases de ultra-alta pureza, (que vienen almacenados de fábrica en cilindros a alta presión). A continuación presentamos los detalles de los que han sido utilizados en el desarrollo de este trabajo.

- Argon (99, 9999% LINDE)
- Tetrafluoruro de silicio (99.99% PRAXAIR)
- Amoníaco (99.999% PRAXAIR)
- Nitrógeno (99.9999% LINDE)
- Hidrógeno (99.9999% PRAXAIR)

b) **El sistema de controladores de flujos de masa.** Este sistema consta de 4 controladores MKS (1 de 0-200 sccm, 2 de 0-100 sccm y 1 de 0-10 sccm) que se conectan a una unidad de control desde donde se puede manejar la magnitud de las tasas de flujo de los gases que se introducen a la cámara.

c) **El sistema de IC-RPECVD.** Este equipo entra dentro de la clasificación de sistema para el depósito de vapores químicos asistidos por un plasma remoto de acoplamiento inductivo más conocido por sus siglas en inglés: IC-RPECVD. Fue diseñado en el Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM y fabricado por la compañía MV-Systems Inc., en Colorado, EEUU. El mismo consta de una cámara de introducción de muestras, una cámara de depósito con un volumen total de 26500 cm³ que termina en un tubo de cuarzo de 4 pulgadas de diámetro y 20 cm de altura. Los gases son introducidos a la cámara por 3 sitios diferentes, uno se encuentra en la parte superior del tubo de cuarzo, (por esta zona se introducen gases como el Ar, N₂ y NH₃) y los otros dos se encuentran conectados (uno a uno) a dos anillos dispersores de 4 pulgadas de diámetro que están situados por debajo del tubo de cuarzo, justo unos 5 cm por encima del porta muestras, (por uno de los anillos se introduce el SiF₄ y por el otro H₂ en caso de que la mezcla así lo requiera). El tubo de cuarzo sirve asimismo como ventana para el acoplamiento de la señal de RF (13.56 MHz) proveniente de una fuente ENI modelo OEM-6AM-1B-21251 (700 W máximo, impedancia de salida de 50 Ω) y que se transmite a través de un sistema manual de acoplamiento de impedancias hasta una bobina de cobre enfriada con agua que rodea al tubo de cuarzo. Las potencias de RF incidente y reflejada se miden con ayuda de una salida digital que se encuentra localizada en la parte posterior del chasis de la fuente de RF. El sistema cuenta además con un calentador de nitruro de boro acoplado a un controlador de temperaturas PID (Omega CN 4400), capaz de subir la temperatura del porta-muestras hasta 700 °C. La

temperatura se mide con ayuda de un termopar tipo K situado justo debajo del portamuestras, como se aprecia en la figura 1.1. El portamuestras es un carro móvil (fabricado en acero 316) que permite el traslado de los sustratos de la cámara de introducción a la de depósito y viceversa. Este dispositivo cuenta con un canal estrecho en su parte inferior que permite el deslizamiento de la punta del termopar, la cual queda siempre en la misma posición y garantiza de esta manera la realización de medidas de temperatura consistentes de depósito a depósito. El sistema de vacío consta de una bomba mecánica acoplada a la cámara de introducción de muestras, otra bomba mecánica acoplada a una bomba tipo roots que está conectada a la parte inferior de la cámara de depósito a través de una válvula de garganta que permite el control de presiones relativamente altas. Además se cuenta con otra bomba mecánica que sirve de soporte a una bomba turbomolecular (VARIAN Turbo V300 ICE) con control de velocidad variable que permite trabajar a presiones por debajo de 2 Torr y que es capaz de mantener la cámara a presiones base del orden de 10^{-6} Torr. La presión en la cámara se determina con ayuda de un medidor capacitivo BARATRON en el intervalo entre 0.001-10 Torr y con ayuda de un medidor de cátodo frío (VARIAN) en el intervalo de 10^{-2} - 10^{-8} Torr. Ambos medidores se encuentran fijos a una distancia muy cercana entre sí, alejados de la región del plasma y sus lecturas coinciden en el intervalo de presiones en que ambos pueden operar simultáneamente.

I.2 Sustratos y su limpieza

Para el estudio, las películas delgadas de los materiales aislantes de silicio se depositaron sobre sustratos de silicio <100> tipo n con dos resistividades diferentes: 200 Ω .cm y 1 Ω .cm. Las primeras fueron cortadas en piezas de aproximadamente 1.5 cm x 1.5 cm y las segundas en $\frac{1}{4}$ de obleas (2 pulgadas de diámetro).

Las obleas de alta resistividad se emplearán en la caracterización estructural de las películas, donde el estado de la interfaz dieléctrico-silicio no es tan importante, por esta razón estas obleas fueron sometidas a una limpieza por inmersión en una mezcla conocida

como solución P por espacio de 5 minutos⁵ después de lo cual se secaron con nitrógeno de alta pureza a presión e inmediatamente fueron introducidas en el sistema de depósito.

Los cuartos de obleas de silicio de baja resistividad se emplearon para la construcción de estructuras metal-aislante-semiconductor, más conocidas por sus siglas en inglés: MIS. Para este tipo de dispositivos la interfaz del aislante con el semiconductor es de suma importancia para las propiedades eléctricas, por lo que estos sustratos fueron sometidos a una limpieza conocida como limpieza estándar RCA (ver apéndice I para los detalles), que elimina eficientemente los contaminantes orgánicos y metales pesados de la superficie del semiconductor.

I.3 Construcción de los dispositivos MIS.

La construcción de los capacitores MIS se realizó de la siguiente manera:

- Limpieza RCA del sustrato
- Depósito del material aislante por IC-RPECVD
- Evaporación térmica de aproximadamente 100 nm de Al sobre la superficie del aislante a través de una máscara metálica con agujeros circulares de 1.3×10^{-2} cm² de área.
- Aplicación manual de un eutéctico de In-Ga en la superficie posterior de la oblea para realizar el contacto óhmico.

I.4 El sistema de caracterizaciones eléctricas.

En la figura 1.2 se muestra un esquema del sistema que permite realizar las medidas de Corriente vs. Voltaje (I-V) y Capacitancia vs. Voltaje (C-V).

⁵ Solución compuesta por 300 partes (en volumen) de H₂O, 10 partes de HF (50%) y 15 partes de HNO₃ (70%).

El sistema de medición automatizado controla a los equipos correspondientes a través de una interfaz IEEE 488 (GPIB), el mismo se subdivide en 2, una parte sirve para realizar las medidas de I-V y la otra para la caracterización de C-V. Es versátil, pues en la práctica se puede pasar de un tipo de medida a otro con tan solo cambiar dos conexiones, como lo muestran el par de flechas en la figura 1.2.

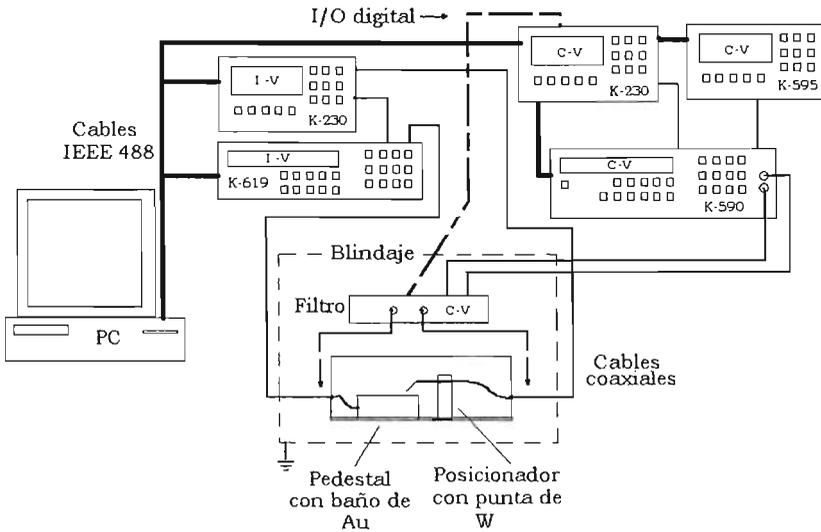


Figura 1.2 Esquema del sistema de caracterizaciones eléctricas compuesto por equipos Keithley, donde: K-230 es una fuente de voltaje DC, K-619 es un electrometro (en su lugar puede igualmente conectarse un picoamperímetro K- 485), K-595 es un analizador de capacitancias cuasi-estático y K-590 es un analizador de capacitancias de alta frecuencia.

Las muestras a medir se colocan sobre un pedestal metálico recubierto de oro, de tal manera que este queda formando un contacto óhmico con el electrodo posterior del capacitor MIS (eutéctico de In-Ga), a continuación la punta de W que está sujeta con un posicionador con base magnética (y que ha sido previamente lijada para eliminar cualquier vestigio de óxido en su punta), se hace descender lentamente hasta quedar en contacto con el electrodo superior de aluminio de la estructura MIS. Previamente se pone en contacto la punta de W con el pedestal para asegurarse de que la película de WO_x (en caso de que exista), ha sido removida. Al ser el aluminio de la compuerta más blando que el W de la punta, existe el riesgo de que al descender, la punta penetre al metal de la compuerta y llegue hasta el dieléctrico falseando las medidas de I-V (En el caso de C-V, al ser mucho

menor el área de la punta que la del electrodo superior de Al, la capacitancia de la estructura se afecta sensiblemente y cualquier falla de este tipo puede ser corregida de inmediato). Para eliminar esta posibilidad, se hicieron medidas de I-V con la punta directamente sobre el dieléctrico que sirvieron de referencia.

Las medidas de I-V se llevaron a cabo a temperatura ambiente en todos los casos, polarizando la estructura MIS con el contacto superior (compuerta) positivo con respecto al inferior. En esta caracterización se utilizan la fuente de voltaje Keithley (K), 230 (0-100 V) conectada ya sea en conjunto con el electrómetro K-619 de dos canales (mide corrientes de hasta 2A) ó con el picoamperímetro K-845 (hasta 2 mA). A través de un software sobre Windows (escrito en LabView⁶ durante el desarrollo de este trabajo de tesis) que controla a ambos equipos, se realizan las medidas, cuyos valores pueden ser almacenados en la PC en formatos .txt ó .dat para su posterior procesamiento.

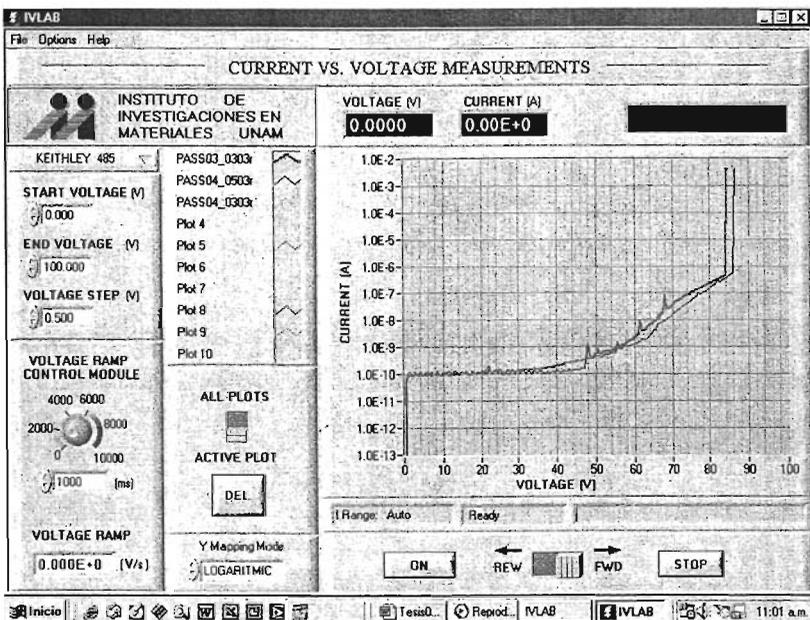


Figura 1.3. Imagen del panel frontal del software IVLAB desarrollado como parte del trabajo de tesis para la realización de medidas I-V en ambiente Windows, donde se muestra una serie de medidas realizadas.

⁶ Entorno de programación desarrollado por National Instruments: <http://www.ni.com>

En el caso de las medidas de C-V se utilizan una fuente de voltaje K-230 conectada con un analizador de capacitancias cuasi-estático (K-595) que mide la capacidad a baja frecuencia en sistemas con corrientes de fuga bajas (< 2 nA) y con un analizador de capacitancias de alta frecuencia (K-590) que puede operar a 100 kHz ó 1 MHz. El software, provisto por el fabricante permite hacer medidas de C-V a una frecuencia baja (cuasi-estáticas) así como a frecuencias altas ya sea de manera independiente ó simultáneamente en un rango de voltajes desde -20 V a +20 V, pero no permite la medida de histéresis en la curva de alta frecuencia.

1.5 Equipamiento utilizado en la caracterización estructural.

Las medidas de índice de refracción y espesor de las películas se llevaron a cabo a través del uso de un elipsómetro manual de nulidad Gaertner L117 a una longitud de onda fija (632.8 nm).

Para el análisis de los enlaces químicos presentes en las películas se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier Nicolet 210 operado en un rango entre 400 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} . Resoluciones de 4 y 8 cm^{-1} fueron usadas durante el desarrollo del trabajo experimental. Para obtener cada espectro se tuvo el cuidado de escoger el silicio de referencia de la misma oblea de la muestra en estudio.

El contenido de flúor de algunas películas se determinó por el método de Análisis de Reacciones Nucleares Resonantes (NRA) utilizando la reacción nuclear $^{19}\text{F}(\text{p}, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$ a la energía de resonancia de 340.5 keV. La cuantificación de la fracción atómica de este elemento en las películas de nitruros de silicio fluorados se llevó a cabo comparando con un patrón de referencia que en este caso fue un cristal de LiF. El resto de los componentes (excepto el hidrógeno) fueron determinados por espectrometría de retrodispersión de Rutherford (RBS) bombardeando las muestras con iones $^4\text{He}^+$ de 0.7 MeV (utilizando el acelerador Van de Graff del Instituto de Física de la UNAM) ó $^4\text{He}^{++}$ de 3.045 MeV (acelerador NEC 9SDH-2 Pelletron del Instituto de Física de la UNAM). Las medidas se

realizaron con un detector anular de barrera superficial colocado a un ángulo de retrodispersión de 177° en el primer caso y con un detector de estado sólido de barrera superficial, con ángulo de retrodispersión de 167° en el segundo.

La composición química relativa en algunas películas se determinó con ayuda de medidas de espectrometría de fotoelectrones de rayos X más conocida como ESCA ó XPS, utilizando un sistema VG-Scientific Microtech Multilab ESCA2000, con un detector analizador CLAM4 MCD, que presta servicios en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Con ayuda de una fuente de rayos X de Mg K_α ($h\nu = 1253.6$ eV) a 20mA de intensidad de haz, (ánodo polarizado a 15kV), se tomaron los espectros a 55° respecto de la normal a la superficie con un paso de energía constante $E_0 = 50$ eV y $E_0 = 20$ eV para el barrido completo y espectros de alta resolución respectivamente. Se hizo el análisis con el software SDPv4.1⁷. La presión se mantuvo, durante la medición a 2×10^{-9} mbar. La escala de energía se calibró con el fotopico de Ag $3d^{5/2}$ en la posición de 368 eV con una resolución (FWHM⁷) de 0.92 eV. Para facilitar esta calibración, se puso en cada serie de mediciones una muestra de Ag cerca de la película a medir. Para eliminar el efecto de los contaminantes superficiales como el C, adsorbidos a la superficie de la película por el contacto con la atmósfera, antes de tomar cada espectro se realizó una limpieza con iones de Ar de 3 a 4.5 keV, $I = 1 \mu\text{A}$.

La morfología de la superficie de las películas se determinó a través de mediciones de microscopía de fuerza atómica (AFM) utilizando un microscopio JEOL JSPM-4210/TM-4210BU. Las mediciones se realizaron en el modo de contacto intermitente (taping) utilizando puntas de alta resolución MikröMasch DP15/HI'RES/AIBS/15. Una imagen de las puntas en cuestión, tomadas del sitio Web del fabricante se muestra en la figura 1.4.

⁷ Siglas en inglés para denotar el ancho (del pico) a la mitad de la altura.

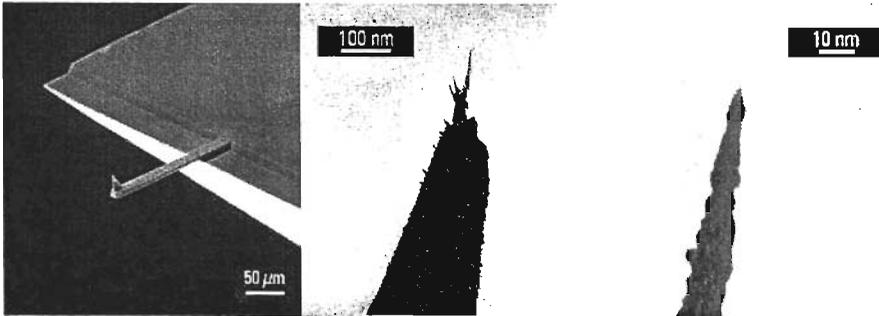


Figura 1.4. Imagen típica de una punta de AFM de alta resolución, mostrada en sucesivas ampliaciones.

I.6 El sistema de medición de la emisión óptica del plasma (OES).

El experimento de emisión óptica fue montado y automatizado durante el desarrollo de este trabajo de tesis a partir de un monocromador Oriel 77250 al cual se le acopló un motor de paso para poder variar la longitud de onda de forma automatizada. A la salida del monocromador se instaló un fotomultiplicador RCA IP 28 capaz de detectar fotones en el rango entre 200 nm y 700 nm con una ganancia alta. Este fotomultiplicador es alimentado por una fuente de alto voltaje Keithley 4280 que fija a la entrada del fotomultiplicador un voltaje directo de 1000 V. La salida del fotomultiplicador se conecta a un electrómetro Keithley 619 de dos canales que a su vez es controlado vía GPIB (IEEE-488) por una PC.

A través del puerto LPT1 de la PC se controla una interfaz que mueve al motor del monocromador, todo lo anterior es a su vez controlado por un software escrito expresamente con este fin, que recolecta los datos a una velocidad que es inversamente proporcional a la resolución que se fije y la cual puede llegar a ser mejor que 0.1 nm. Un esquema del montaje experimental se muestra en la figura 1.5.

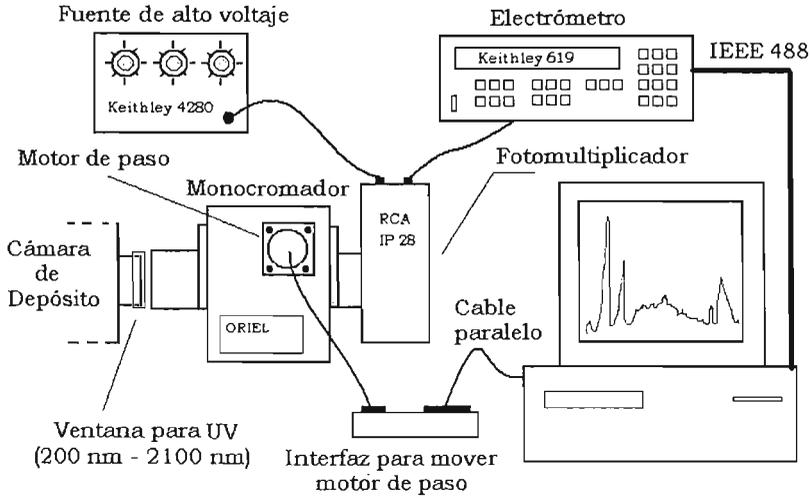


Figura 1.5 Esquema del sistema automatizado de medición de la emisión óptica del plasma

El software (OES 2.0) fue desarrollado en LabView sobre Windows con el propósito de controlar todo el experimento de manera automatizada y tiene la flexibilidad de recolectar los datos ya sea en una sola corrida o en varias, separadas entre sí por un cierto intervalo de tiempo.

Una instantánea del panel frontal de este software, tomada con la funcionalidad de Windows a través de la tecla Impr Pant Pet Sis, se muestra en la figura 1.6, en donde alcanza a apreciarse un espectro tomado en depósitos de nitruro de silicio por PECVD partiendo de la mezcla $\text{Ar} / \text{SiCl}_2\text{H}_2 / \text{NH}_3$.⁸

⁸ Espectros recolectados con este arreglo experimental serán próximamente publicados en G. Santana y colaboradores "Low temperature-low hydrogen content silicon nitrides thin films deposited by PECVD using dichlorosilane and ammonia mixtures", J. Non Cryst. Solids (2005).

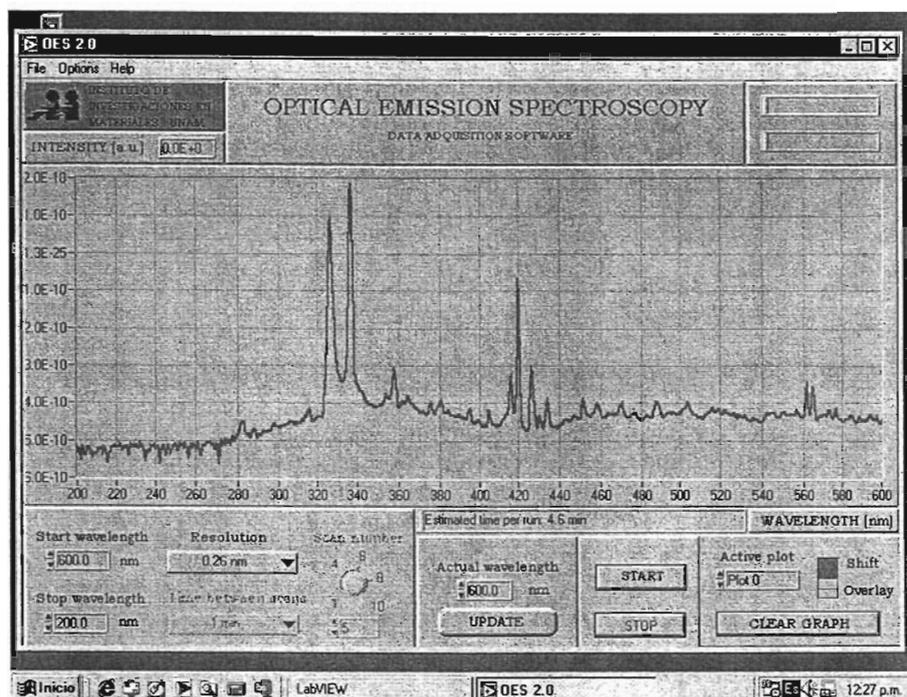


Figura 1.6 Vista del panel frontal del software OES 2.0 que controla el experimento de emisión óptica del plasma.

Teniendo en cuenta el rango de longitudes de onda que se barre y la resolución requerida para ello, el software estima el tiempo necesario para llevar a cabo la medición, de manera que no exista ningún conflicto con el tiempo fijado para el depósito.

NITRUROS DE SILICIO FLUORADOS PARTIENDO DE LA MEZCLA: Ar / SiF₄ / NH₃.

En los procesos PECVD hay muchos parámetros que pueden erigirse en variables cuando se pretende realizar un estudio exhaustivo de las películas que pueden depositarse con ayuda de esta técnica. Entre las más comúnmente utilizadas se encuentran aquellas variables derivadas de la mezcla de gases, la temperatura de depósito y la potencia entregada al plasma, aunque también pueden encontrarse estudios con la presión en la cámara, la frecuencia de la señal de excitación y la polarización del sustrato, por mencionar algunas.

La mezcla de gases, leída como variable dentro de un proceso PECVD, puede tener dos diferentes acepciones, cualitativamente puede tomar valores (mezcla 1, mezcla 2, etc.) al elegir diferentes gases para depositar un mismo tipo de material y de forma cuantitativa está relacionada con la cantidad relativa de precursores en la cámara y puede tomar forma (y valores) a través de variables que se definen en función del experimento de que se trate. A lo largo de este capítulo haremos uso de ambas acepciones.

Denominaremos de ahora en adelante a la mezcla Ar / SiF₄ / NH₃ como mezcla A y para el estudio de la influencia de este conjunto de gases precursores en las propiedades de las películas, se mantuvieron fijos todos los parámetros excepto el flujo de SiF₄ tal y como lo muestra la tabla II.1.

PARAMETRO	UNIDAD DE MEDIDA	VALOR
Temperatura del sustrato	°C	250
Presión	mTorr	10
Potencia de RF	Watts	550
Tasa de flujo de Ar	sccm	37
Tasa de flujo de NH ₃	sccm	7
Tasa de flujo de SiF ₄	sccm	1.5, 3.5, 7, 14

Tabla II.1. Conjunto de parámetros empleados en el estudio de la influencia de la mezcla A en las propiedades de las películas de SiN:F.

Cuando se varía algún parámetro de la mezcla gaseosa, para el estudio de su influencia en las propiedades de las películas obtenidas por PECVD, usualmente se definen variables adimensionales que den cuenta de esta variación. Lo más común es usar una de las dos variables siguientes:

$$K = \frac{\text{tasa de flujo}(\text{SiF}_4)}{\text{tasa de flujo total}} \quad \text{ó} \quad R = \frac{\text{tasa de flujo}(\text{SiF}_4)}{\text{tasa de flujo}(\text{NH}_3)} \quad (2.1)$$

Al usar la variable K, existen dos posibilidades: la primera consiste en variar la tasa de flujo del numerador manteniendo la del denominador en un valor constante (esto requiere disminuir alguna de las tasas de flujos restantes durante el experimento), lo cual es particularmente útil cuando existen limitaciones en el sistema de bombeo. La segunda opción consiste en dejar variar la tasa de flujo total libremente cuando se cambie el valor de la tasa de flujo de SiF₄. En ambas variantes habrá más de un parámetro directamente controlable⁹ cambiando al mismo tiempo, ya sea durante el experimento (primer caso) ó durante el análisis posterior (segundo caso), lo cual puede hacer más complicado el análisis de los resultados.

Para el desarrollo del estudio que se expondrá a continuación, hemos preferido usar R, pues esta variable además de ser proporcional a las concentraciones de Si y F en la cámara, alude de manera directa a la razón Si/N en la fase gaseosa, y como la tasa de flujo de NH₃ se mantiene constante, experimentalmente habrá solo un parámetro variando en el sistema.

⁹ Al variar la concentración relativa de los gases ó la velocidad de bombeo para mantener constante la presión, pueden cambiar parámetros como la sección eficaz de colisión ó el tiempo de residencia de las distintas especies, pero estos parámetros no pueden ser controlados de manera directa y en general son tomados en cuenta solo en modelos teóricos sofisticados.

II.1. La tasa de depósito y la configuración de enlaces en las películas.

La tasa de depósito se define como la rapidez con que crece una película. Para determinarla se mide el espesor final de la película por elipsometría (ó perfilometría) y se divide entre el tiempo que duró el depósito. El procedimiento anterior se repite para varios tiempos diferentes con el fin de minimizar el error en la tasa de depósito, que en todos los casos fue menor que 10%. Durante el desarrollo de los experimentos se encontró que el valor de la tasa de depósito es independiente del tiempo para películas en el rango de 30 nm - 400 nm (no se hicieron medidas fuera de este rango).

Como se muestra en la figura 2.1 la tasa de depósito aumenta con R de manera lineal, no observándose efecto de saturación alguno en el rango de tasas de flujo de SiF_4 estudiado.

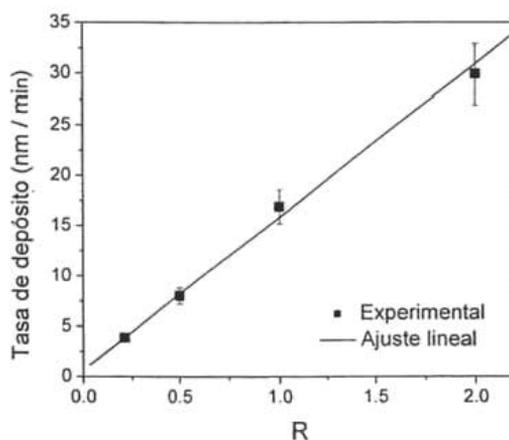


Figura 2.1. Comportamiento de la tasa de depósito con R.

Los plasmas que se generan en los depósitos de PECVD con ayuda de voltajes alternos constituyen, en general, sistemas fuera del equilibrio en los cuales la aplicación de la termodinámica de los procesos de equilibrio puede hacerse solo muy limitadamente, analizando cada caso por separado. Esto abre el espectro a la ocurrencia de todos los caminos de reacción química posibles a partir de los gases precursores y el sustrato. Lo

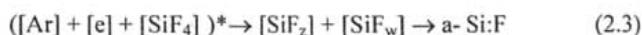
anterior da una idea de lo complejo que puede ser tratar de explicar formalmente lo que ocurre dentro de un sistema de depósito por PECVD. Por esta razón en este trabajo se ha hecho a un lado el tratamiento matemático y en su lugar se ha intentado aprovechar la experiencia existente en la literatura para esbozar un modelo cualitativo que explique algunos de los resultados obtenidos.

El comportamiento observado en la figura anterior puede ser explicado atendiendo a modelos generalmente aceptados para el depósito de películas de compuestos de silicio por PECVD [1, 2, 3]. De acuerdo con estos modelos, en nuestro caso específico, puede asumirse que la tasa de depósito de las películas de SiN:F está directamente correlacionada con la densidad en fase gaseosa de especies de nitrógeno $[NH_y]^*$ ($y = 0, 1, 2$) generadas por la excitación del NH_3 en la zona del plasma, así como también con la concentración de especies de silicio $[SiF_z]$ ($z = 0, 1, 2, 3$). Asumiendo estas consideraciones, la formación de las películas de nitruro de silicio fluorados puede ser entendida en términos de la reacción global:



Donde el asterisco denota que el NH_3 es excitado por el plasma, $[SiF_z]$ es la concentración de radicales SiF_z y el término $a-SiN_x:F, H$ hace explícito el hecho de que se obtiene un nitruro de silicio amorfo, en general no estequiométrico, con algún contenido de flúor e hidrógeno en su estructura.

Debido a la naturaleza de no equilibrio del plasma, es posible que ocurran reacciones paralelas entre los radicales de silicio-flúor, como por ejemplo:



Donde: $z, w = 0, 1, 2, 3$.

En particular esta reacción lleva a la formación de una fase de silicio amorfo fluorado dentro de la película.

La formación del compuesto $\text{SiN}_x\text{:F, H}$ puede explicarse en términos de la ocurrencia de reacciones de adición de radicales entre los NH_y ($y < 3$) y SiF_z ($z < 4$) los cuales forman los enlaces Si-N que dan lugar a un depósito sólido y subproductos gaseosos como F, F_2 , H, HF, etc. Debido a que los átomos de flúor e hidrógeno vienen de origen, ligados a los precursores SiF_4 y NH_3 respectivamente y dadas las energías de enlace (ver tabla II.2), se espera la presencia de enlaces Si-F y N-H en las películas. Es plausible que el depósito sólido se forme por la unión combinativa de unidades que a su vez tienen otros enlaces (por ejemplo: F-Si-N-H, $\text{F}_2\text{-Si-N-H}$, $\text{F}_2\text{-Si-N-H}_2$, etc.) dando origen a la película cuya composición se denota por $\text{SiN}_x\text{:F, H}$. Por otra parte, con base en la reacción (2.3) es también posible la formación de enlaces silicio-silicio fluorados (F-Si-Si-F, etc.). Finalmente la composición de la película resultante quedará determinada por el tipo de radicales que se formen en el proceso de PECVD, la razón de producción y la concentración de estos radicales así como la tasa relativa de reacción química entre ellos.

Debido a que durante el desarrollo de estos experimentos se mantienen fijos todos los parámetros excepto el flujo de SiF_4 y la concentración de especies reactivas del tipo SiF_x es proporcional a este flujo [4, 5], es de esperarse que la tasa de depósito se incremente linealmente con el aumento del flujo de SiF_4 , al menos para valores bajos de este. Al seguir aumentando la razón Si/N en la fase gaseosa, podría ocurrir que el NH_3 y sus diferentes radicales comiencen a ser el factor limitante en las reacciones químicas, esto llevaría a un comportamiento de saturación en la tasa de depósito. Otra posibilidad es que ocurriera incluso una disminución en la tasa de depósito, debido que la concentración de flúor atómico (que ha sido identificado como un atacante efectivo de los compuestos de silicio) en la cámara aumenta en la medida en que se incrementa el flujo de SiF_4 [4, 5]. Ninguno de los dos comportamientos previstos anteriormente es observado en el intervalo de variación de R, en su lugar se observa un comportamiento lineal de la tasa de de depósito con el aumento de R.

Asumir la ocurrencia de al menos dos caminos de reacción paralelos, uno que lleva al depósito de una fase de nitruro de silicio fluorado y la otra que lleva a la formación de una fase de silicio amorfo fluorado, permite dar una explicación satisfactoria al hecho de que

los efectos tanto del “agotamiento” de los radicales de amoniaco como del aumento en la concentración de flúor atómico (ambos causados por el aumento en el flujo de SiF_4), no tengan la influencia prevista sobre la tasa de depósito, debido a que el depósito de la fase de silicio amorfo fluorado compensa los efectos antes mencionados.

Este modelo aunque simple, es capaz de explicar el comportamiento de la tasa de depósito y algunos otros resultados que se exponen a continuación.

Los espectros de FTIR tomados a muestras de aproximadamente 400 nm de espesor en un rango espectral entre 400 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} con resolución de 4 cm^{-1} , se muestran en la figura 2.2.

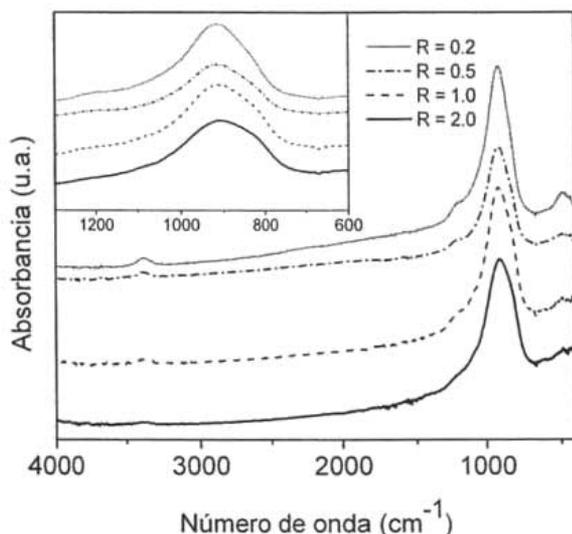


Figura 2.2. Espectros de FTIR con R como parámetro. En el inserto se hace una ampliación de la zona correspondiente a la banda de absorción del modo de estiramiento de los enlaces Si-N

Todos los espectros muestran una banda de absorción ancha centrada aproximadamente en 914 cm^{-1} , la cual está asociada al modo de estiramiento de los enlaces Si-N en los nitruros de silicio fluorados [6]. En el acercamiento que se muestra de esta banda (inserto de la figura 2.2), se observa que la misma se ensancha y va apareciendo un pequeño hombro

alrededor de los 830 cm^{-1} en la medida en que aumenta R. La información relativa a los enlaces correspondientes al flúor no puede ser fácilmente extraída de estos espectros, debido a que las vibraciones correspondientes a los enlaces del tipo SiF_x ($x = 1, 2, 3$) las cuales ocurren a las frecuencias aproximadas de $828, 930$ y 1110 cm^{-1} respectivamente, así como las correspondientes a los enlaces N-F (1032 cm^{-1}) se encuentran veladas en la práctica por la banda ancha de absorción asociada al enlace Si-N. El mismo efecto impide obtener una conclusión sobre la presencia ó no de enlaces Si-O (1070 cm^{-1}). Sin embargo, el hombro que aparece en la ampliación del espectro alrededor de 830 cm^{-1} puede ser indicativo de la existencia de enlaces Si-F. Cada espectro en la figura 2.2 presenta absorción en 3384 cm^{-1} y 1210 cm^{-1} relacionadas respectivamente con los modos de estiramiento y doblamiento de los enlaces N-H. La tendencia observada de estos picos es a decrecer en intensidad a medida que R aumenta.

Un factor común de estos espectros es la ausencia de absorción (al menos hasta donde lo permite la sensibilidad de la técnica que es de aproximadamente 1 % atómico) relacionada con el modo de estiramiento de los enlaces del tipo Si-H, que se localizaría en el intervalo de números de onda $[2150, 2250]\text{ cm}^{-1}$ [7].

Enlace	Energía (kcal.mol ⁻¹)	Referencia
N-F	73.3	6
Si-H	74.7, 71.51	6, 7
N-H	85.9, 81.0	6, 7
Si-N	112.3	7
Si-F	129.0, 131.9	6, 7
H-F	135.8	6

Tabla II.2. Fortaleza de algunos enlaces químicos.

El suponer que las películas de SiN_x : F, H crecen por reacciones químicas entre radicales que poseen enlaces nativos de Si-F y N-H en conjunto con el hecho de que los enlaces Si-H tienen menor energía que los enlaces N-H, Si-N y Si-F (ver tabla II.2), hace improbable la incorporación de enlaces Si-H en las películas, por lo cual se puede explicar su ausencia en los espectros de FTIR. Como la energía asociada a los enlaces N-F es aún menor que la de

los enlaces Si-H, con base en los mismos argumentos que fueron usados para el caso anterior, la incorporación de enlaces N-F en las películas es aún menos probable. Por otra parte, teniendo en cuenta que los enlaces H-F son termodinámicamente más estables que los enlaces Si-F y N-H, es probable que los átomos de F y H sean removidos de sus radicales de origen (SiF_z y NH_y), reaccionen entre sí y formen HF, el cual es un compuesto volátil. Suponemos que este mecanismo de abstracción mutua entre el flúor y el hidrógeno favorece la formación de enlaces Si-N.

La figura 2.3 muestra el pico de XPS Si2p correspondiente a las muestras depositadas con los valores extremos de R.

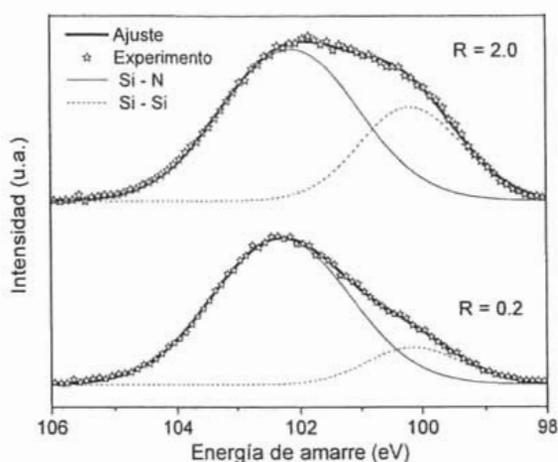


Figura 2.3. Deconvolución del pico Si2p de XPS para muestras con $R = 0.2$ y $R = 2.0$.

La deconvolución del pico de XPS Si2p se utiliza como una forma de estudio de la estructura de enlaces de los compuestos de silicio, y en particular de nitruros de silicio [8, 16]. Este estudio es complejo en el sentido de que se necesita definir y fijar las contribuciones que sumadas dan la forma al pico. En estas decisiones intervienen factores tanto físicos (que es lo que se necesita estudiar concretamente), como matemáticos (un número muy alto de contribuciones puede ajustar prácticamente cualquier curva). En este trabajo se ha tomado el criterio de usar el menor número de contribuciones posible con el que se obtenga un buen ajuste ($\chi^2 < 1$) de la curva experimental.

De la figura anterior puede verse que para $R = 0.2$ el pico Si2p presenta una ligera deformación alrededor de 100 eV que aumenta y se hace muy evidente para $R = 2.0$. Suponiendo que el pico de XPS Si2p de las muestras tiene un perfil gaussiano, compuesto por dos contribuciones que también obedecen a esta dependencia, se realizó una deconvolución de los mismos asignando el pico centrado en 102.2 eV a enlaces Si-N y la contribución centrada en 100.0 eV a enlaces Si-Si.

Después de realizar las deconvoluciones se observa que para $R = 0.2$ las contribuciones de las áreas relativas a los enlaces Si-N y Si-Si al área total del pico Si2p son de 83% y 17% respectivamente. Cuando $R = 2.0$ estas contribuciones se modifican, pasando a ser de 78% y 22% respectivamente. Este análisis indica que al aumentar la razón Si/N en la fase gaseosa, aumenta en la película la concentración de enlaces Si-Si y constituye un soporte experimental al modelo esbozado al principio del capítulo para el crecimiento de las películas por reacciones paralelas.

II.2 Composición química.

Las concentraciones atómicas de F, Si y N incorporados en las películas fueron determinadas a través de medidas de RBS utilizando iones de $^4\text{He}^+$ con energía de 0.7 MeV. Mientras que la concentración de hidrógeno fue calculada partiendo de los espectros de FTIR (figura 2.2) a través de la relación:

$$C_H = A \int \frac{\alpha(\nu)}{\nu} d\nu \quad (2.4)$$

Donde la integral se toma a través de los números de onda (ν) que abarcan el pico en cuestión (N-H en este caso), $\alpha(\nu)$ es el coeficiente de absorción y A es un factor de proporcionalidad ($A_{\text{N-H}} = 2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$) [16]. Las concentraciones de enlaces calculadas con ayuda de esta ecuación están dadas en cm^{-3} . Tomando en cuenta los datos recolectados por medio de RBS relativos a la densidad de átomos por unidad de área en conjunto con los

datos del espesor medidos por elipsometría, es posible convertir estas concentraciones absolutas en porcentajes atómicos relativos.

Adicionalmente, las concentraciones de flúor fueron determinadas por medidas de NRA a partir de la reacción $^{19}\text{F}(\text{p}, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$ a 340 keV.

Un espectro típico de RBS es como el que se muestra en la figura 2.4, en donde con ayuda de una calibración puede hacerse la conversión del número de canal a valores de la energía. En la figura aparece señalada la posición que tendría el oxígeno en el espectro, pero las simulaciones realizadas con *QUARK*¹⁰ indican que la presencia de este elemento no puede asegurarse del análisis de estos espectros. Si se tiene en cuenta que el error que se comete en el cálculo de las concentraciones elementales por RBS es del orden del 10% atómico, podemos asumir que en nuestras películas la concentración de oxígeno se encuentra por debajo de este valor. Por otra parte, las concentraciones de flúor calculadas concuerdan perfectamente con las obtenidas por NRA.

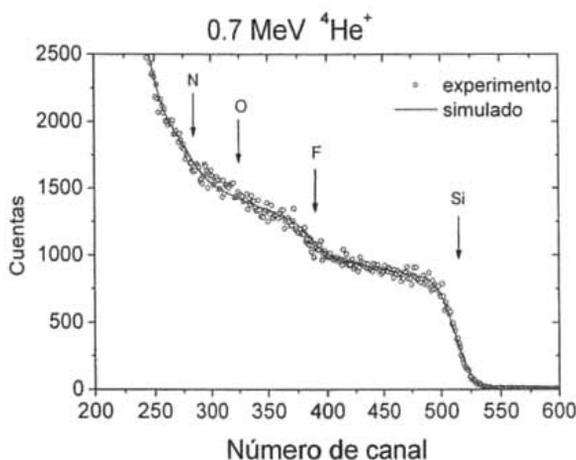


Figura 2.4 Espectro típico de RBS de las muestras depositadas.

¹⁰ <http://www.uwo.ca/isw/people/wlenna/index.html>.

El resultado de las medidas de RBS en cuanto a la composición elemental de las películas se muestra en la figura 2.5 en conjunto con la concentración de hidrógeno calculada a partir de las medidas de FTIR. Tomando en consideración las barras de error, la razón Si/N que se muestra en la figura 2.5 es aproximadamente constante ($\text{Si/N} \approx 1$) en todo el intervalo de variación de R. Teniendo en cuenta que en los nitruros de silicio estequiométricos (Si_3N_4) la razón $\text{Si/N} = 0.75$, nuestras películas pueden calificarse como ricas en silicio. Este resultado es consistente con el aumento de los enlaces Si-Si mostrados en la figura 2.3.

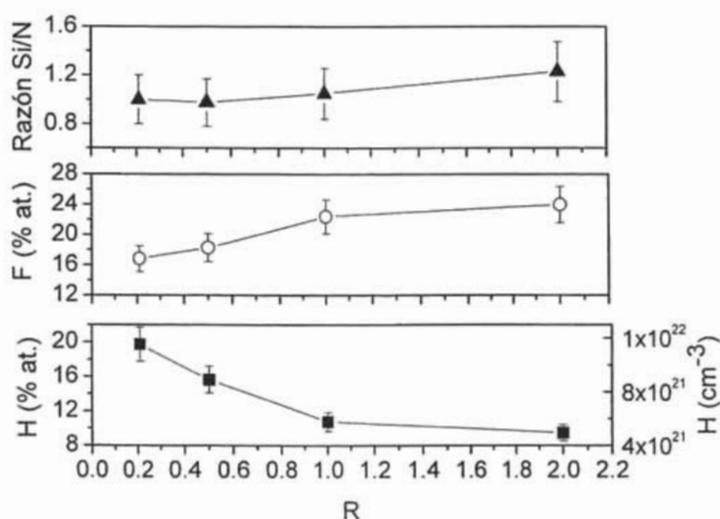


Figura 2.5. Gráficos de la razón Si/N (▲), la concentración de flúor (○) y la concentración absoluta de hidrógeno (■) en las películas en función de R.

La concentración de flúor en las películas determinadas por RBS y NRA también se muestra en la figura 2.5. Como era de esperarse, el contenido de F en las películas aumenta en la medida en que aumenta R. En este caso las concentraciones varían entre 17 y 24 % atómico, lo cual es más alto que los valores previamente reportados en la literatura para películas de SiN_x : F [11, 12, 13].

La concentración atómica de hidrógeno en las películas, calculada a partir de la relación (2.4), medidas de elipsometría y datos de concentración superficial de átomos (RBS),

proviene solamente de la contribución de los enlaces N-H. La tendencia que se observa en la figura 2.5 es de un decremento en el contenido de H en la medida en que aumenta R.

Es interesante notar de la figura 2.5 que los contenidos de flúor e hidrógeno no solamente presentan tendencias opuestas en función de R, sino también que la suma de las concentraciones atómicas respectivas a estos dos elementos, se mantiene casi constante (36%-33%) en todo el rango estudiado de R, lo cual sugiere que estos elementos se excluyen mutuamente.

Los argumentos vistos en el epígrafe anterior, (y otros que serán presentados más adelante en el texto) refuerzan la idea de que todo el flúor presente en las películas está enlazado únicamente al silicio, y que todo el hidrógeno está enlazado únicamente al nitrógeno. Lo anterior implica que el nitrógeno sólo puede formar parte de la red del sólido enlazándose con el silicio, para lo cual necesita desplazar al flúor. Además, es muy probable que una buena cantidad del nitrógeno que se incorpora venga formando parte de unidades del tipo N-H, N-H₂, etc. Así, la incorporación de nitrógeno en el lugar del flúor para formar la red amorfa del nitruro de silicio fluorado, trae consigo la incorporación de hidrógeno, pero también da lugar al efecto de exclusión mutua observado entre el F y el H.

Los espectros de NRA a partir de los cuales fue calculada la concentración de flúor en las películas se muestran en la figura 2.6.

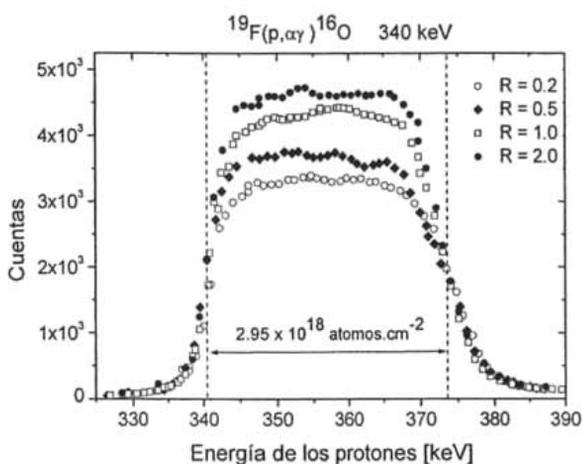


Figura 2.6. Espectros de NRA que muestran los perfiles de flúor en las muestras con R como parámetro.

La reacción nuclear $^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$, ocurre para protones con una energía de 340 keV. Esto significa que si los protones arribaran a la muestra solamente con esa energía la reacción ocurriría exclusivamente en la superficie. En la práctica se envían protones en un espectro de energías como el que se muestra en la figura 2.4, de manera que los que posean energías por encima de 340 keV, al penetrar en la muestra la van perdiendo, de tal suerte que cuando lleguen a 340 keV ya habrán avanzado una cierta distancia dentro del material, y los rayos gamma que se recolectan como producto de la reacción nuclear, brindarán información de esa zona de la película, así el gráfico de la figura 2.6, aunque muestra el número de cuentas en función de las energías de los protones, al mismo tiempo brinda información, al menos cualitativa, del perfil en profundidad de los átomos de flúor ya que la resonancia de este elemento está bastante bien definida en energías (ancho de 3 keV).

La forma plana de las curvas entre 345 keV y 370 keV es indicativa de una distribución uniforme del flúor en toda la profundidad de las películas.

II.3 Índice de refracción y densidad.

Los comportamientos relativos al índice de refracción, determinado por elipsometría ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$), así como a la densidad de las películas (elipsometría y RBS) en función de R, se muestran en la figura 2.5.

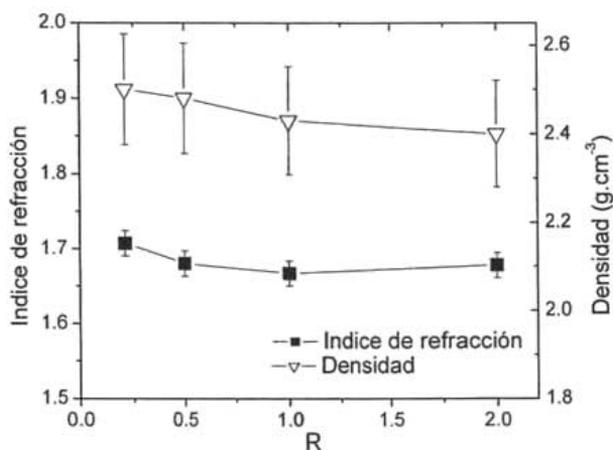


Figura 2.5. Dependencia del índice de refracción ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) y la densidad en función de R.

Puede observarse que, en general, los índices de refracción de las películas de $\text{SiN}_x\text{:F,H}$ están por debajo del reportado para el material estequiométrico y decrecen ligeramente, desde 1.71 hasta 1.67 en la medida en que R aumenta desde 0.2 hasta 2.

La densidad de las películas obtenidas en este estudio ($2.4\text{-}2.5 \text{ g.cm}^{-3}$) es menor que la correspondiente al Si_3N_4 (3.1 g.cm^{-3}). Sin embargo estas densidades son consistentes y aún ligeramente mayores que las reportadas para películas de $\text{SiN}_x\text{:H}$ (2.38 g.cm^{-3}) y $\text{SiN}_x\text{:F}$ ($2.2\text{-}2.42 \text{ g.cm}^{-3}$) depositadas por PECVD partiendo de mezclas de $\text{SiH}_4 / \text{NH}_3$ y $\text{SiH}_4 / \text{NF}_3$ respectivamente [11, 12]. La reducción en la densidad tanto de las películas de nitruros hidrogenados, como en los fluorados con respecto al material estequiométrico es de esperarse si se supone que cada átomo de hidrógeno ó flúor entra en la red ideal del Si_3N_4 como un enlace terminal (Si-H, N-H, Si-F), inhibiendo de este modo la unión de los

tetraedros por enlaces Si-N. La separación de los tetraedros SiN_3H ó SiN_3F tiende a abrir la estructura, lo cual produce la consecuente reducción en la densidad.

El comportamiento en la densidad de las películas con R, observado en la figura 2.5 es constante si se tienen en cuenta las barras de error y puede explicarse en términos de dos efectos opuestos que se compensan el uno al otro. Por un lado, debido a las razones explicadas previamente, en la medida en que aumenta R, la incorporación de más enlaces terminales Si-F tiende a reducir la densidad de las películas. Sin embargo la incorporación de más enlaces Si-Si en la medida en que aumenta R (ver fig. 2.3) produce un efecto opuesto que tiende a incrementar la densidad.

Los valores del índice de refracción están en concordancia con los reportados en la literatura para películas delgadas de nitruros de silicio fluorados depositados por PECVD partiendo de SiF_4 y SiF_2 [6, 14, 15]. Sin embargo, estos resultados contrastan con los obtenidos para nitruros de silicio hidrogenados depositados por PECVD partiendo de mezclas $\text{SiH}_4 / \text{NH}_3$ [7, 12, 16], en cuyo caso el índice de refracción de las películas puede ser variado en un rango amplio ($1.8 \leq n \leq 2.5$), porque depende básicamente de la razón Si/N. En este tipo de depósitos, al incrementar la razón $\text{SiH}_4 / \text{NH}_3$ por encima de un cierto valor, se obtienen nitruros ricos en silicio ($\text{Si/N} > 1$), lo que conlleva a incrementar el índice de refracción, acercándose a los valores del silicio amorfo (3.4).

En el caso de los nitruros de silicio fluorados n no depende solamente de la razón Si/N, sino también del contenido de flúor, que ha sido señalado como el responsable de los bajos valores en los índices de refracción [6, 7, 12, 15] y aunque las razones de este comportamiento no han sido suficientemente estudiadas aún, se especula que pueden ser las mismas que causan similar efecto en los óxidos de silicio fluorados [17].

Las 3 hipótesis adaptadas a las películas de nitruro de silicio son las siguientes:

1. La incorporación de flúor reduce la polarizabilidad electrónica de la matriz del nitruro de silicio debido a que la electronegatividad del F es mayor que la del Si y el N.

2. El flúor abstrae y reduce (inclusive elimina) la concentración de componentes más polarizables como los Si-H y en consecuencia reduce ó elimina esta contribución al índice de refracción.
3. La densidad de las películas se reduce por la incorporación de F, ya que los enlaces de flúor (como el Si-F), al ser terminales, separan tetraedros que constituyen la base fundamental de la estructura de la red ideal Si_3N_4 .

Teniendo en cuenta las premisas anteriormente expuestas, la poca variación en el índice de refracción que se muestra en la figura 2.5 puede explicarse como el resultado de la combinación de dos efectos contrapuestos. El primero de ellos es el aumento en el índice causado por el incremento en la razón Si/N como consecuencia del incremento en R, similar a lo que ocurre en las películas depositadas partiendo de mezclas de silano y amoniaco. El efecto opuesto es la reducción en el índice causada por la mayor incorporación de flúor en la red en la medida en que aumenta R (fig.2.3). La casi-compensación de estos dos efectos, con ligero predominio del último da como resultado el comportamiento en el índice de refracción mostrado en la figura 2.5.

II.4 Propiedades eléctricas.

La figura 2.6 muestra las características de la densidad de corriente (J) vs. el campo eléctrico (E) típicas de los dispositivos MIS construidos con películas de $\text{SiN}_x\text{:F}$ como dieléctricos de compuerta, con R como parámetro. Las densidades de corriente de fuga para muestras preparadas con $R = 0.2$ y $R = 0.5$ es muy baja (por debajo de $1 \times 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$), inclusive para campos eléctricos tan altos como 6 MV.cm^{-1} . Para la muestra preparada a $R = 1.0$ la densidad de corriente se incrementa en aproximadamente un orden de magnitud y la muestra con $R = 2.0$ muestra un incremento drástico en la densidad de corriente de fuga de más de 3 órdenes de magnitud.

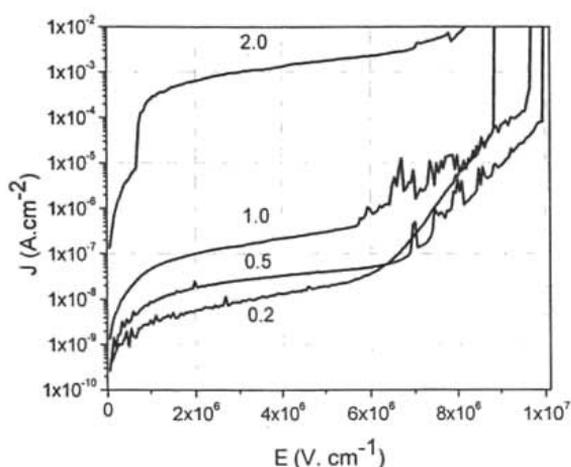


Figura 2.6. Característica J vs E para el conjunto de dispositivos MIS con dieléctricos de compuerta a base de películas de $\text{SiN}_x\text{:F}$ con R como parámetro.

No obstante a la degradación que experimenta la densidad de corriente de fuga con R , todas las muestras poseen un campo de ruptura (E_B) alto, al que hemos definido como el valor del campo para el cual la corriente a través del dieléctrico alcanza el valor de 1mA ($J \approx 8 \times 10^{-2} \text{A.cm}^{-2}$). Estos valores de E_B son superiores a 8MV.cm^{-1} , como lo muestra la tabla II.4 y se mantienen constantes en todo el rango de variación de R .

R	E_B (MV.cm^{-1})
0.2	9 ± 1
0.5	10 ± 1
1.0	10 ± 1
2.0	9 ± 1

Tabla II.4. Campos de ruptura como función de R para las estructuras MIS.

Ha sido observado que los nitruros de silicio ricos en silicio depositados por PECVD partiendo de mezclas de $\text{SiH}_4 / \text{NH}_3$, exhiben corrientes de fuga altas cuando son utilizados como dieléctricos de compuerta en dispositivos MIS [18]. La causa de este pobre desempeño ha sido atribuida no solo a los valores altos de la razón Si/N , sino a la presencia

de hidrógeno en forma de débiles enlaces Si-H. Esta constituye la limitación fundamental para expandir la utilización de estos dieléctricos en dispositivos electrónicos semiconductores. No obstante lo anterior, el gráfico de la figura 2.6 revela valores relativamente bajos de la densidad de corriente acompañados por campos de ruptura altos cuando R permanece por debajo de 2. Este comportamiento indica que bajo las condiciones en que fueron llevados a cabo los experimentos, nuestras películas, a pesar de ser ricas en silicio (con razones Si/N tan altas como 1.05) tienen una buena integridad eléctrica. Esta flexibilidad en la razón Si/N puede deberse en parte a la presencia de enlaces fuertes Si-F en lugar de los débiles Si-H. El hecho de que las mejores características J vs. E se hayan dado para las películas con mayor contenido de hidrógeno refuerza el criterio de que los enlaces N-H no son responsables de la degradación de las propiedades dieléctricas de los nitruros de silicio hidrogenados.

Para estos casos, ha sido propuesto en la literatura que la causa fundamental del incremento en las corrientes de fuga de las películas de nitruro de silicio es la reducción en la altura de la barrera de P-F, en la medida en que las películas se van enriqueciendo en silicio [18].

En nuestro caso, creemos que la incorporación de flúor en cantidades moderadas favorece el aumento de la barrera de P-F con respecto a los nitruros hidrogenados, al eliminar las trampas asociadas a los enlaces Si-H, lo cual explicaría las bajas densidades de corriente para $R < 2$, aún a altos valores del campo. Cuando R se acerca a 2 (películas más ricas en Si y con mayor contenido de F) comienza a tomar mayor importancia el efecto antes descrito de disminución de altura de la barrera, por lo que la corriente tiende a aumentar drásticamente.

En la figura 2.6 es claramente visible un cambio de la pendiente de las curvas para campos del orden de 6 MV.cm^{-1} . Este comportamiento indica un cambio en los mecanismos de conducción en el dieléctrico.

A temperatura ambiente y bajos valores del campo eléctrico, el mecanismo que domina la conducción en las películas de nitruros de silicio es el de saltos (hopping) activados térmicamente de electrones entre estados localizados aislados [19]. Este proceso lleva a una

característica I-V óhmica, exponencialmente dependiente de la temperatura con una cierta energía de activación y se expresa a través de la relación:

$$J_1 = C_1 E \exp\left(-\frac{q\phi_1}{kT}\right) \quad (2.6)$$

Donde: C_1 es una constante, $q\phi_1$ es la energía de activación del proceso, E es el campo eléctrico y k es la constante de Boltzmann.

Haciendo algunas transformaciones elementales en la ecuación (2.6) se llega a:

$$\ln(J_1) = -\frac{q\phi_1}{kT} + \ln C_1 + \ln E \quad (2.7)$$

Esta ecuación indica que en una gráfica de $\ln J_1$ vs. $\ln E$ para campos bajos debe dar una línea recta con pendiente igual a la unidad, si este es el mecanismo predominante.

La emisión de Poole-Frenkel (P-F) ha sido establecida como el principal mecanismo volumétrico de conducción electrónica en aislantes de nitruros de silicio a altas temperaturas (ambiente) y altos valores del campo eléctrico [19]. Este mecanismo no es más que una emisión térmica de portadores a través de una barrera de potencial asistida por campo eléctrico. La dependencia de la densidad de corriente con el campo y la temperatura se expresa a través de la relación:

$$J_2 = C_2 E \exp\left(-\frac{q(\phi_B - \sqrt{\frac{qE}{\pi\epsilon}})}{\xi kT}\right) \quad (2.8)$$

Donde: ϕ_B es la altura de la barrera P-F, ϵ es la permitividad dieléctrica del material, C_2 es una constante que es función de la densidad de trampas y ξ es una constante que varía entre 1 y 2 dependiendo de la posición del nivel de Fermi dentro del material.

Análogamente a como se procedió con la ecuación (2.6), en el caso de la ecuación (2.8), después de unas transformaciones elementales se llega a:

$$\ln\left(\frac{J_2}{E}\right) = \ln C_2 - \frac{q\phi_B}{\xi kT} - \left(\frac{q\phi_B}{\xi kT} \sqrt{\frac{q}{\pi \epsilon}}\right) \sqrt{E} \quad (2.9)$$

La ecuación anterior indica que si se hace un gráfico de $\ln(J_2/E)$ vs. $E^{1/2}$ se debe obtener una línea recta para valores altos del campo eléctrico. Una curva graficada con estas variables se conoce comúnmente como gráfico de Poole-Frenkel.

Las gráficas sugeridas por las ecuaciones (2.7) y (2.9) fueron hechas para todos los valores de R. Un ejemplo típico de cómo se observan estas curvas, así como el ajuste lineal correspondiente, se muestran en la figura 2.7 para $R = 0.2$.

De la figura 2.7 se observa que para campos bajos los valores experimentales se ajustan a una dependencia lineal que tiene una pendiente de 0.99, muy cercana a la ideal (1.0). Análogamente en el caso de los campos altos, el gráfico de Poole-Frenkel se ajusta muy bien a una línea recta, por lo que se puede asumir que estos son los mecanismos de conducción que operan en los dieléctricos depositados.

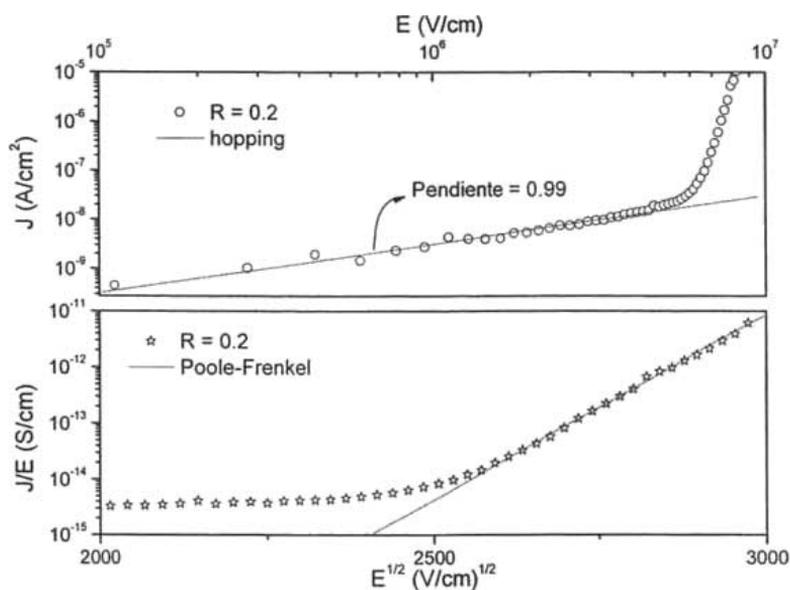


Figura 2.7. Mecanismos típicos de conducción en las películas, ilustrados para la muestra con $R = 0.2$.

Desafortunadamente, después de realizar los correspondientes ajustes, la ecuación (2.7) se transforma en una ecuación con 2 incógnitas (C_1 y ϕ_1) y la ecuación (2.9) se transforma en dos ecuaciones con 3 incógnitas (C_2 , ξ y ϕ_B), por lo que con medidas de I-V a temperatura ambiente no se puede llegar más lejos en el análisis de las propiedades eléctricas de estas películas.

Otra forma de describir y comparar de manera más o menos simple el carácter aislante de un material es a través de su resistividad.

Definiremos para fines prácticos la resistividad de las películas como el cociente de E / J evaluado en 10^6 V.cm^{-1} , o sea:

$$\rho = \frac{E}{J(E)} (1 \text{ MV.cm}^{-1}) \quad (2.10)$$

Teniendo en cuenta la definición (2.10) y los datos de la figura 2.6 es posible hacer un gráfico que describa el comportamiento de la resistividad en función de R tal y como se muestra en la figura 2.8.

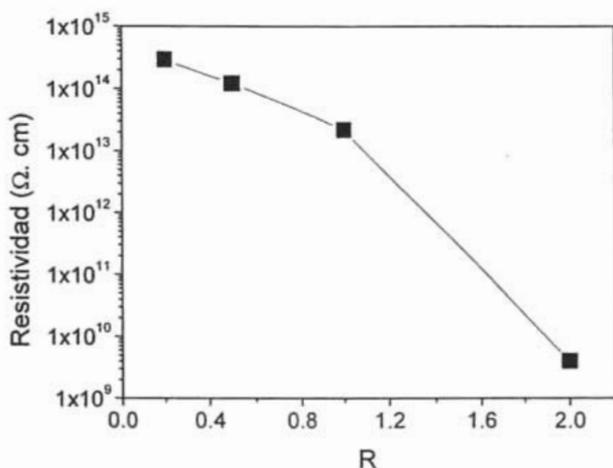


Figura 2.8. Dependencia de la resistividad calculada a partir de las curvas J vs. E, con R para las películas de SiN_x: F.

De esta manera se aprecia muy claramente como la naturaleza aislante de los nitruros fluorados se degrada muy lentamente para $R < 1$ y vertiginosamente cuando $R = 2.0$. Este comportamiento puede significar que el punto $R = 2.0$ está muy cerca de una transición cualitativa del material de aislante a semiconductor.

II.5 Estabilidad química y morfología de la superficie.

Debido a que ha sido un problema reportado en la literatura, el que las películas de nitruros de silicio con un alto contenido de flúor tiendan a degradarse al ser expuestas a la humedad del medio ambiente, algunas incluso al punto de llegar a convertirse en óxidos de silicio [20], y dado que nuestras películas poseen contenidos de flúor por encima de los

reportados, se realizó un examen de estabilidad de las películas, midiendo periódicamente su índice de refracción y espectro de FTIR por espacio de 3 meses de exposición al ambiente.

Como resultado de estos exámenes no se notó cambio alguno en los parámetros medidos. Posteriormente se decidió someter a estas películas a un examen acelerado de oxidación que consistió en sumergirlas en agua desionizada por un período de 170 horas a temperatura ambiente y medir a posteriori sus índices de refracción y espectros de FTIR, los cuales permanecieron inalterados. Por esta razón concluimos que nuestras películas son estables en el medio ambiente de manera que sus propiedades no se degradan por el contacto con la humedad.

Imágenes de AFM de muestras de 90 nm de espesor depositadas con los valores extremos de R se muestran en la figura 2.7.

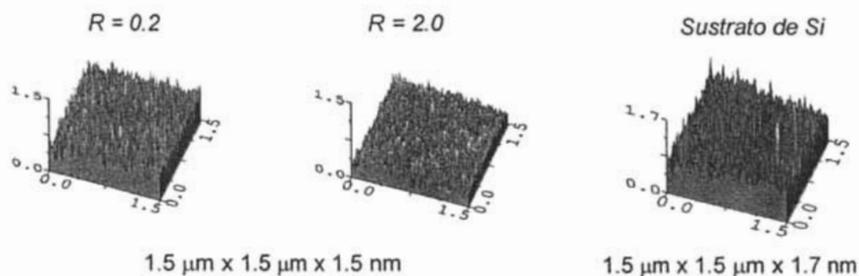


Figura 2.7. Imágenes de AFM de películas depositadas con los valores extremos de R y de un sustrato de silicio monocristalino.

De la figura 2.7 se observa que el máximo valor de la escala vertical en ambos casos es de 1.5 nm, por lo que es de esperar un comportamiento bastante similar en cuanto a la rugosidad superficial de las películas en función de R .

La rugosidad rms de una superficie se define como:

•

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L r^2(x) dx} \quad (2.5)$$

Donde L representa la longitud del recorrido horizontal y $r(x)$ es la altura como función de la posición horizontal.

Los valores medidos de la rugosidad rms de la superficie de las muestras se exponen en la tabla II.3.

R	Rugosidad rms (nm)
0.2	0.11
0.5	0.09
1.0	0.10
2.0	0.07

Tabla II.3. Rugosidades rms de las películas calculadas a partir de medidas de AFM.

Los valores de rugosidad superficial reportados en la tabla anterior pueden considerarse como bajos, están del orden de los valores de rugosidad de los óxidos de silicio térmicos y un orden de magnitud por debajo de los valores reportados para películas de nitruros de silicio depositadas por PECVD a partir de mezclas de SiH_4 [16]. Hasta donde hemos podido investigar, a la fecha de elaboración de este documento, no existen reportes en la literatura especializada de medidas de rugosidad superficial en nitruros de silicio fluorados que permitan hacer una comparación con nuestros resultados.

El hecho de que los valores de la rugosidad superficial sean menores a los reportados para nitruros depositados a partir de otras mezclas e independientes de R (al menos en el intervalo estudiado), indican que este parámetro de la morfología superficial de las películas es sensible a la naturaleza de las mezclas gaseosas y no a la composición relativa de las mismas.

La poca rugosidad superficial que muestran las películas depositadas puede deberse a que las mismas crecen como consecuencia de una competencia entre depósito y ataque, que regula constantemente el estado de la superficie. La concentración de la especie atacante

(flúor atómico) debe encontrarse en proporciones tales que la variación de R en el intervalo estudiado no afecte la rapidez de su acción sobre la superficie y de esta manera la rugosidad superficial no cambia a pesar de que R lo hace en un orden de magnitud.

RESUMEN DE RESULTADOS

1. La tasa de depósito de las películas de nitruros de silicio crecidas a partir de la mezcla A, aumentan linealmente con la concentración de SiF_4 en la cámara.
2. Un factor común en todos los depósitos es la incorporación de F en las películas en concentraciones superiores a las reportadas hasta ahora en la literatura. La presencia de flúor en la red causa una reducción en el índice de refracción que es mayor mientras mayor es la concentración de F.
3. Hasta donde lo permite la sensibilidad de la técnica de FTIR, puede afirmarse que las películas depositadas no contienen enlaces Si-H. Por otra parte, la densidad de enlaces N-H disminuye conforme aumenta la concentración de SiF_4 en la cámara, moviéndose entre $1.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ y $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ en todo el rango de R estudiado.
4. Las concentraciones de H y F en las películas poseen un comportamiento opuesto en la medida en que varía R, de tal manera que la suma de las concentraciones atómicas de estos elementos permanece aproximadamente constante en todas las películas estudiadas.
5. Las películas de nitruro de silicio depositadas presentan bajos valores de la rugosidad superficial independientemente de R.
6. Las corrientes de fuga en capacitores MIS construidos con estas películas como dieléctrico de compuerta se mantiene en valores bajos siempre que R se mantenga por debajo de 1, produciéndose un aumento de varios órdenes de magnitud cuando $R = 2$. En todos los casos se observaron campos de ruptura dieléctrica por encima de 8 MV.cm^{-1} .
7. La densidad y el índice de refracción muestran muy poca sensibilidad a la variación del flujo de SiF_4 , en cambio otros parámetros como la tasa de depósito, la concentración de hidrógeno y las corrientes de fuga poseen una tendencia bastante marcada cuando R varía entre 0.2 y 2.
8. Todas las películas depositadas, sin excepción, se mostraron estables químicamente durante un lapso prolongado de exposición a la humedad del medio ambiente e incluso ante pruebas de oxidación aceleradas por inmersión en agua.

REFERENCIAS

1. G. Lukovsky, D. V. Tsu and R. J. Markunas in *Handbook of Plasma Processing Technology*, edited by M. Rossnagel, J. J. Cuomo, and W. D. Westwood (Noyes, Park Ridge, NJ, 1990).
2. M. J. Kushner, *J. Appl. Phys.*, **63**, 6538 (1993).
3. J. C. Alonso, E. Pichardo, L. Rodríguez-Fernández, J. C. Cheang-Wong and A. Ortiz, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**, 507 (2001).
4. G. Bruno, P. Capezzuto and G. Cicala, *J. Appl. Phys.*, **69**, 7256 (1991).
5. H. U. Lee and J. P. Deneufville, *J. Non-Cryst. Solids*, **66**, 39 (1984).
6. S. Fujita, H. Toyoshima, T. Ohishi and A. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2, **23**, L144 (1984).
7. C. P. Chang, D. L. Flamm, D. E. Ibbotson and J. A. Mucha, *J. Appl. Phys.*, **62**, 1406 (1987).
8. C. H. F. Peden y colaboradores, *Phys. Rev. B*, **47**, 15622 (1993).
9. R. T. Sanderson, *Chemical Bonds and Bond Energy*, 2nd ed. (Academic, New York, 1976).
10. J. A. Kerr and D. W. Stokes, in *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed., edited by D. R. Lide (Academic, New York, 2002).
11. C. S. Pai, C. P. Chang, F. A. Baiocchi and J. Swiderski, *J. Appl. Phys.*, **68**, 2242 (1990).
12. B. H. Jun, J. S. Lee and D. W. Kim, *J. Mater. Res.*, **14**, 995 (1999).
13. H. Otha, M. Hori and T. Goto, *J. Appl. Phys.*, **90**, 1955 (2001).
14. S. Fujita, H. Toyoshima, T. Ohishi and A. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2, **23**, L268 (1984).
15. S. Fujita and A. Sasaki, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2566 (1988).
16. Y. B. Park and S. W. Rhee, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **12**, 515 (2001).
17. S. M. Hang and E. S. Aydil, *J. Appl. Phys.*, **83**, 2172 (1998).
18. S. Habermehl and C. Carmignani, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 261 (2002).
19. S. M. Sze, *J. Appl. Phys.*, **38**, 2951 (1967).
20. O. Gómez-Aleixandre, O. SanchezGarrido and J. M. Albella, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **8**, 540 (1990).

CAPITULO III

NITRUROS DE SILICIO FLUORADOS PARTIENDO DE LA MEZCLA: Ar / SiF₄ / N₂ / H₂.

Al emplear la mezcla A en el capítulo anterior para realizar el estudio de su influencia en las propiedades de las películas constatamos como una limitación intrínseca de la misma el hecho de que ninguno de los componentes de interés (léase Si, F, N, H), puede ser variado de manera independiente, pues el Si y el F están ligados entre sí en el gas de partida (SiF₄) y de igual manera ocurre con el N y el H (NH₃). Para ganar un poco de claridad en el estudio de estos materiales fluorados, se decidió utilizar la mezcla Ar / SiF₄ / N₂ / H₂ que nos permite variar independientemente 2 de los 4 elementos de interés en los gases de partida. A esta combinación de gases la llamaremos mezcla B.

La nueva serie de experimentos que se llevaron a cabo consistió en dilucidar la influencia de la cantidad de hidrógeno en la cámara sobre las propiedades de las películas. Para ello se mantuvieron fijos el resto de los parámetros, variando únicamente la tasa de flujo de hidrógeno, como lo muestra la tabla III.1.

PARAMETRO	UNIDAD DE MEDIDA	VALOR
Temperatura del sustrato	°C	250
Presión	mTorr	10
Potencia de RF	Watts	550
Tasa de flujo de Ar	sccm	37
Tasa de flujo de N ₂	sccm	7
Tasa de flujo de SiF ₄	sccm	3.5
Tasa de flujo de H ₂	sccm	0, 3.5, 7, 14, 21

Tabla III.1. Conjunto de parámetros empleados en el estudio de la influencia de la mezcla B en las propiedades de las películas de SiN_xF.

III.1 La tasa de depósito y el índice de refracción.

Hace dos décadas S. Fujita y colaboradores obtenían las primeras películas de $\text{SiN}_x\text{:F}$ sobre silicio introduciendo una mezcla de $\text{SiF}_4 / \text{N}_2 / \text{H}_2$ en un plasma directo de placas paralelas. Entre los hallazgos de esos primeros estudios estuvo el hecho de que no se obtenía depósito alguno si no había una cierta cantidad de hidrógeno presente en la cámara, además de que la tasa de depósito aumentaba con el flujo de hidrógeno que se introducía [1]. Para explicar estos hechos experimentales, los autores se basaron en el criterio de las energías de enlaces. En síntesis la explicación es la siguiente:

En los primeros momentos del depósito la superficie del silicio está desnuda y los átomos de N (y F) pueden llegar y enlazarse hasta que crece la primera monocapa de nitruro, pero cuando esto sucede, los átomos de silicio quedan enlazados en la superficie del nitruro con el F pasivando la superficie. Este enlace es tan estable que los átomos de nitrógeno que llegan a continuación no lo pueden romper, pues la energía de enlace Si-F es mayor que la de Si-N (ver tabla II.2), en este momento, si no hay hidrógeno en la cámara, el crecimiento se detiene. En cambio, cuando una cantidad suficiente de hidrógeno está presente en la cámara, los átomos de hidrógeno pueden desplazar a los de F para formar HF cuya energía de enlace es mayor que la de Si-F, de modo que el enlace de Si suelto dejado por el flúor queda disponible para que un N se enlace y continúe de esta manera el crecimiento. Mientras más hidrógeno haya, más se favorece este mecanismo y por ende aumenta la tasa de depósito.

La explicación, además de simple, parece muy razonable y está basada en principios físico-químicos generalmente aceptados, pero cae en contradicción con otros resultados del propio autor, donde partiendo de SiF_2 sí puede obtener depósito en ausencia de hidrógeno [2].

En nuestros experimentos, utilizando una mezcla similar a la empleada por Fujita, pero un sistema de IC-RPECVD de alta densidad¹¹, obtuvimos un comportamiento de la tasa de depósito y el índice de refracción como los que se muestran en la figura 3.1, donde no sólo

¹¹ En el apéndice II se realiza una estimación teórica de la densidad del plasma en nuestro sistema de depósito.

hay depósito para un flujo de hidrógeno igual a cero, sino que la tasa de depósito es máxima bajo estas condiciones.

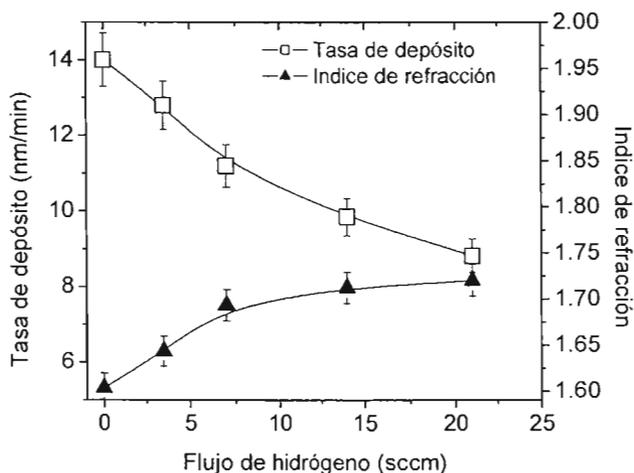


Figura 3.1. Comportamiento de la tasa de depósito y el índice de refracción (medido a 632.8 nm) en función del flujo de hidrógeno.

Por su relevancia, el experimento para el flujo de hidrógeno igual a cero fue repetido en 5 ocasiones, siempre con los mismos resultados. Lo anterior, unido a la contradicción de resultados experimentales de S. Fujita mencionada más arriba, nos lleva a la conclusión de que el criterio de la jerarquía en la fortaleza de los enlaces químicos por sí solo, no es capaz de explicar el comportamiento observado en todos los casos.

Por otra parte, estudios recientes demuestran que los plasmas que contienen flúor son capaces de atacar a los compuestos de silicio, incluidos los nitruros de silicio [3], por lo que podemos suponer que el depósito de nitruros de silicio en plasmas que contienen flúor (como es el caso que nos ocupa), ocurre a través de un proceso de competencia entre el ataque y el crecimiento de la película.

La molécula de SiF_4 forma un tetraedro muy estable, energías del orden de 10.8 eV y mayores son necesarias para descomponerla en diferentes radicales químicamente más

activos. Es difícil lograr estas energías para excitar especies moleculares tan estables en un sistema de PECVD convencional de placas paralelas que de manera general operan a relativamente altas presiones y bajas potencias [4].

Considerando un modelo termodinámico muy simple para el depósito de películas de $\text{SiN}_x\text{:F}$ en plasmas de $\text{SiF}_4 / \text{N}_2 / \text{H}_2$ y con base en los hechos conocidos para los plasmas de SiF_4 , es posible explicar nuestros resultados experimentales.

Para el caso en que no hay hidrógeno presente en la cámara, la reacción global que da lugar a la formación de la película puede ser expresada de manera simplificada como:



En un sistema en equilibrio termodinámico, esta reacción difícilmente ocurrirá de izquierda a derecha, debido a la gran estabilidad química de los componentes en el miembro izquierdo¹², sin embargo, debido a la naturaleza de no equilibrio del sistema de crecimiento, algún depósito podrá formarse.

En las descargas capacitivas convencionales de SiF_4 , por las razones explicadas arriba, el sistema no puede proporcionar energías lo suficientemente grandes como para mantener un alto ritmo de producción de radicales químicamente activos (SiF_3 , SiF , N , etc.) que lleven a la formación de las películas a tasas de depósito razonablemente altas, en estas condiciones, la pequeña cantidad de depósito que se da, debido a la naturaleza de no equilibrio del sistema, puede ser fácilmente removida por el mismo plasma dando como resultado neto la ausencia de depósito.

En cambio, cuando el hidrógeno es introducido en la descarga, la reacción global varía significativamente:



¹² La energía requerida para disociar a la molécula de nitrógeno es superior a 10 eV.

Debido a que el miembro derecho de esta ecuación contiene especies termodinámicamente más estables que la ecuación (3.1), esto puede favorecer la formación de SiNF en cantidades suficientes como para que la tasa de depósito pueda sobreponerse a la de ataque y así lograr que haya un depósito.

Desde este punto de vista, la adición de hidrógeno en la cámara no solo remueve al flúor que se encuentra en la superficie del nitruro que crece (como explica Fujita), sino que cambia cualitativamente la química global del crecimiento, lo cual sin dudas debe tener su influencia en las propiedades de las películas, pero este modelo es demasiado simple para tener eso en consideración.

El cambio de SiF₄ por SiF₂ probablemente también altere la química global del depósito, pero creemos que la mayor diferencia estará dada por la mucho menor estabilidad del SiF₂ comparado con el SiF₄ que permitirá la formación de SiNF sobre el sustrato a tasas suficientes como para que se origine un depósito.

Continuando con la explicación de nuestros resultados, los valores relativamente altos de la densidad del plasma y de la temperatura de los electrones desarrollados en nuestro sistema de IC-RPECVD (ver apéndice II) permiten la descomposición del SiF₄ y el N₂ en radicales químicamente más reactivos a tasas más elevadas que en el caso de los sistemas PECVD, de tal manera que no solo existe un depósito de nitruro de silicio a tasas comparables con las obtenidas con SiH₄ [5], sino que la introducción de hidrógeno contribuye más disminuyendo la presión parcial de los radicales [SiF_z] que aumentando su tasa de producción y por esta razón la tasa de depósito tiende a disminuir con el aumento del flujo de hidrógeno en la cámara.

En la figura 3.1 también se muestra un aumento del índice de refracción con tendencia a la saturación, en la medida en que el flujo de hidrógeno en la cámara aumenta desde 0 a 21 sccm. Este aumento, aunque menor que los que se observan para películas de nitruros de silicio hidrogenados y cuyas causas fueron discutidas con algún detalle en el capítulo anterior, es mayor que el mostrado en la figura 2.5.

El aumento observado en el índice de refracción debe estar originado por la disminución en el contenido de flúor, debido a que la reacción de abstracción entre el flúor y el hidrógeno para formar HF (volátil) aumenta su eficiencia en la medida en que aumenta la concentración de hidrógeno en la cámara. El flúor que se elimina de esta manera, no está disponible en la reacción heterogénea que ocurre para formar la película, por lo que la cantidad de flúor incorporado disminuye, dando como resultado el aumento en n .

III.2 Configuración de enlaces.

Los espectros de transmisión de FTIR para las películas con el flujo de hidrógeno como parámetro se muestran en la figura 3.2 en donde pueden distinguirse 4 bandas de absorción. La banda alrededor de 478 cm^{-1} así como la ancha banda de absorción localizada entre $900\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ están relacionados con los enlaces Si-N. La banda de absorción en 3378 cm^{-1} está asociada a los enlaces N-H y la banda que aparece en algunos espectros a 2200 cm^{-1} tiene que ver con los enlaces Si-H.

El primer detalle que salta a la vista en la figura 3.2 es el hecho de que las películas depositadas con flujo de hidrógeno cero, poseen cierta cantidad de hidrógeno en su estructura, tanto en forma de enlaces N-H como Si-H. Esto puede parecer una contradicción, pues si no había hidrógeno en el momento del depósito. ¿Cómo es posible entonces que la película contenga este elemento en su red?

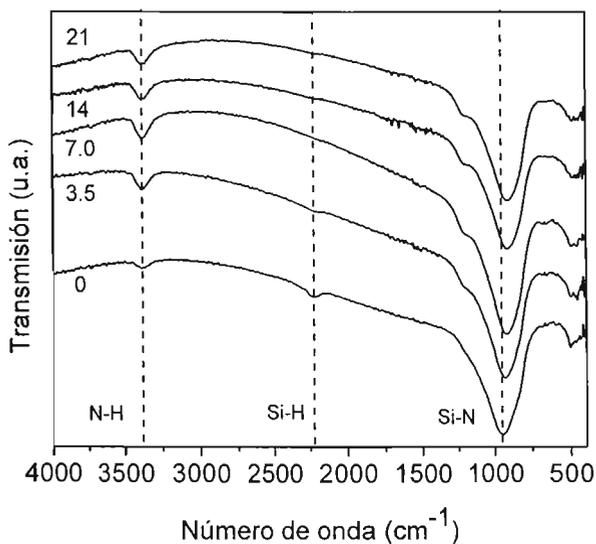


Figura 3.2. Espectros de FTIR de las películas de $\text{SiN}_x\text{:F}$ con el flujo de hidrógeno como parámetro.

La hipótesis de una posible fuga en el sistema no es consistente con los resultados mostrados, pues en la medida en que aumenta el contenido de hidrógeno en la cámara los enlaces Si-H tienden a desaparecer.

El argumento anterior podría ser suficiente en muchos casos, pero este en particular tiene (como se ha discutido más arriba) serias implicaciones sobre la química de las reacciones, por esta razón decidimos realizar una serie de experimentos de emisión óptica del plasma (OES), en un rango de longitudes de onda que comprendiera algún pico importante del hidrógeno. Los resultados de estos experimentos se muestran en la figura 3.3, donde se ha seleccionado el rango de longitudes de onda comprendido entre 480 nm y 510 nm (barrido con una resolución de 0.3 nm) que comprende al pico H_β cuya ocurrencia ha sido reportada a una longitud de onda de 486.1 nm.

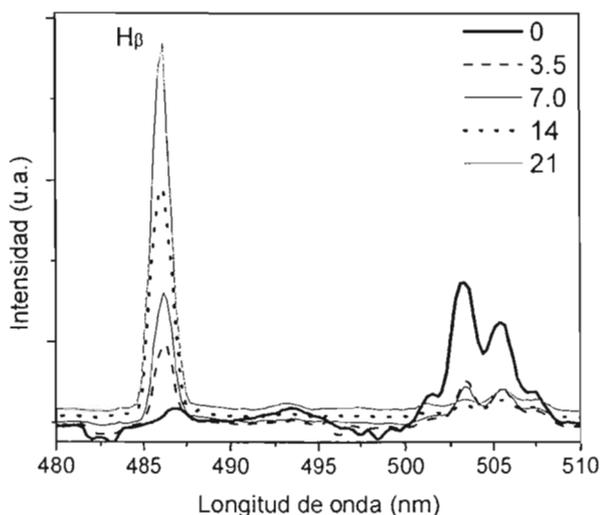


Figura 3.3. Espectros de emisión óptica del plasma tomados en función del contenido de hidrógeno en la cámara.

Estos espectros muestran una excelente relación señal-ruido, lo cual permite en principio una alta sensibilidad. Como es de esperar el pico del H_{β} aumenta en intensidad al aumentar el flujo de hidrógeno. Los resultados mostrados más arriba nos indican que hasta donde puede resolver esta técnica, no se detecta la señal correspondiente al hidrógeno cuando este elemento no es introducido de manera intencional en la cámara, eliminando así la posibilidad de explicar el comportamiento observado en la figura 3.2 considerando fugas en el sistema.

Nuestra hipótesis supone que las películas que crecen con bajo contenido de hidrógeno en la cámara (0-3.5 sccm) presentan un muy alto contenido de F en su estructura, debido a la ausencia (ó insuficiente cantidad) de hidrógeno que pueda abstraer al flúor. Este alto contenido de F en las películas no solamente es en forma de enlaces fuertes Si-F sino también de enlaces inestables de flúor como es el caso del SiF_2 , dichos enlaces migran hacia la superficie de la película, haciéndola muy reactiva. Al entrar en contacto con la humedad del ambiente, ocurre un proceso complejo (y muy rápido) de hidrólisis que da como resultado la formación de enlaces Si-O, Si-H y N-H. En la medida en que la reacción

procede hacia el interior del material eliminando el exceso de flúor (posiblemente en forma de HF), el material se va volviendo más estable hasta que las mismas fuerzas termodinámicas que lo originaron, detienen el proceso.

Esta hipótesis es consistente con el hecho de que el material no se convierte enteramente en óxido de silicio, lo cual seguramente ocurriría de no detenerse el proceso de oxidación que comenzó en la superficie, y por otro lado la evidencia experimental mostrada en la figura 3.2 indica que el pico correspondiente a los enlaces N-H para el caso en que no se introduce H en la cámara, es pequeño en comparación con los del resto de las películas, lo cual es consistente con la hipótesis de que los mismos se encuentran localizados en una zona más o menos pequeña del material (donde ocurrió la oxidación).

Los resultados de la concentración de enlaces de hidrógeno en las películas, (que se calcula de manera similar a la hecha para los nitruros depositados partiendo de la mezcla A, teniendo en cuenta que $A_{Si-H} = 1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$) en función del flujo de hidrógeno se muestran en la figura 3.4, donde se hace la diferencia entre los enlaces Si-H y N-H.

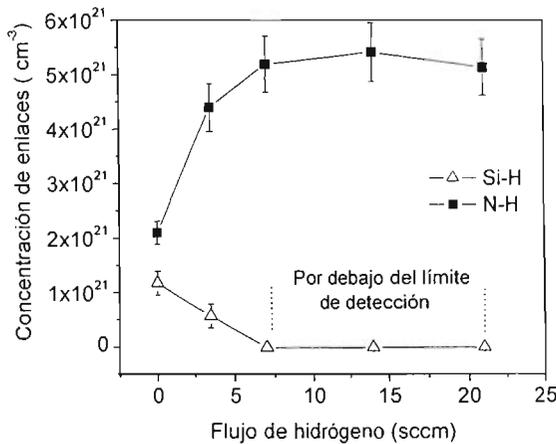


Figura 3.4. Gráfica de la concentración de enlaces Si-H y N-H en función del flujo de hidrógeno, calculada a partir de los espectros de FTIR de la figura 3.2.

La tendencia observada para los enlaces Si-H es a desaparecer en la medida en que aumenta el flujo de hidrógeno en la cámara. Como fue explicado más arriba la formación de estos

enlaces ocurre a posteriori del depósito como consecuencia de la inestabilidad que causa en la película el alto contenido de flúor. En la medida en que aumenta el flujo de hidrógeno, aumenta la estabilidad de la película y el proceso de oxidación post-depósito ya no tiene lugar para flujos de hidrógeno mayores que 3.5 sccm, eliminando de esta manera la formación de enlaces Si-H.

Por otra parte, en la figura 3.4 se observa un aumento con tendencia a la saturación de la concentración de enlaces N-H en función del flujo de hidrógeno. Este comportamiento obedece a que en la medida en que hay más hidrógeno en la cámara aumenta la probabilidad de formación de unidades del tipo NH, NH₂, etc., durante la reacción heterogénea que ocurre para dar lugar a la formación de la película y quedan incorporados en la red del sólido. La saturación ocurre cuando ya no hay más nitrógeno disponible para aumentar la concentración de este tipo de precursores hidrogenados. En general estas películas poseen un contenido de hidrógeno más bajo que aquellas depositadas a partir de fuentes hidrogenadas de silicio [6].

Si se observan más de cerca los espectros de FTIR en la zona correspondiente a la banda de absorción del modo de estiramiento de los enlaces Si-N, se nota un corrimiento en la posición del pico en la medida en que aumenta el flujo de hidrógeno en la cámara. Este comportamiento se muestra de manera más clara en la figura 3.5.

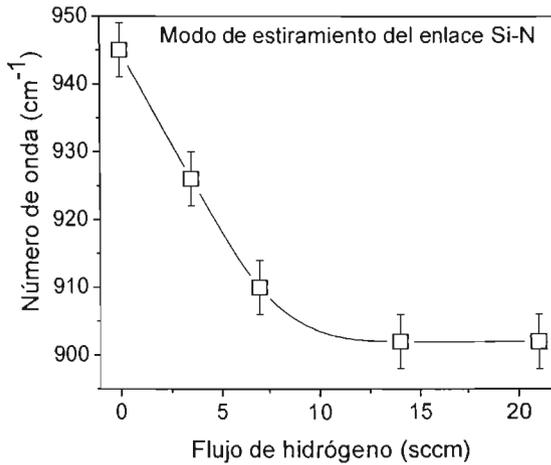


Figura 3.5. Comportamiento de la posición de la banda de absorción correspondiente al modo de estiramiento de los enlaces Si-N en función del flujo de hidrógeno.

El centro de la banda correspondiente al modo de estiramiento de los enlaces Si-N se desplaza hacia números de onda menores en la medida en que aumenta el flujo de hidrógeno entre 0 y 21 sccm con tendencia a la saturación para flujos altos. Este comportamiento puede obedecer a varias causas entre las que se encuentran el cambio en los esfuerzos residuales, y la variación del contenido de flúor en la película. Durante el desarrollo de este trabajo no se realizaron medidas de esfuerzos residuales, por lo que a priori no es posible dar una explicación satisfactoria del comportamiento mostrado en la figura 3.5 sin caer en ambigüedades, por lo que se considera que este comportamiento es causado por de alguna(s) o todas estas posibles contribuciones:

- Una fracción de los átomos de N son sustituidos por átomos más electronegativos (F, O, etc.) que alterarán la configuración de enlaces de su entorno cercano.
- La incorporación de grupos N-H provoca cambios en la longitud de enlace de los enlaces Si-N más cercanos.
- El cambio en el estado de esfuerzos de la película.

Otro aporte a la comprensión de lo que está ocurriendo con la estructura de enlaces y composición del material en función del flujo de hidrógeno en la cámara, puede extraerse deconvolucionando el pico *Si 2p* obtenido en medidas de XPS de las películas (luego de una erosión de la superficie con iones de Ar), como se muestra en la figura 3.6.

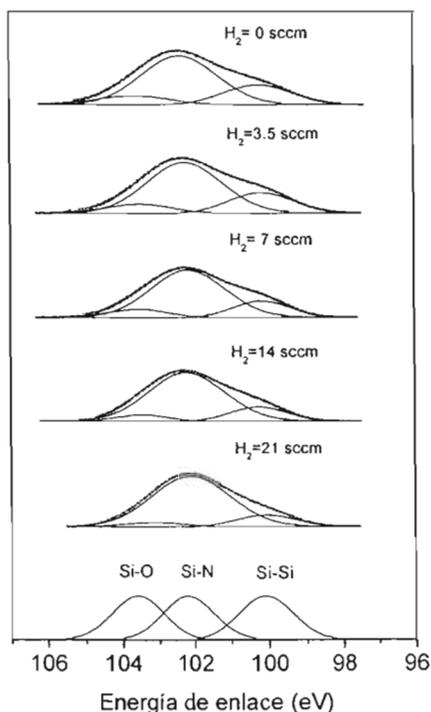


Figura 3.6. Deconvolución del pico *Si 2p* obtenido en medidas de XPS en función del flujo de hidrógeno en la cámara, donde la línea gruesa representa al pico obtenido en el experimento y las líneas más delgadas son las contribuciones correspondientes a enlaces *Si-O*, *Si-N* y *Si-Si* respectivamente.

Para realizar las deconvoluciones mostradas en la figura 3.6 se supone que el pico *Si 2p* tiene un perfil gaussiano complejo compuesto por la contribución de 3 picos gaussianos simples: uno asociado con enlaces del tipo *Si-O* (103.7 eV), otro asociado con enlaces *Si-N* (102.1 eV) y un último asociado con enlaces *Si-Si* (100 eV).

Este análisis del pico Si 2p permite en principio obtener información de las contribuciones de los distintos enlaces que no puede ser fácilmente recabada partiendo de las medidas de FTIR, pues la estructura de la banda de absorción fundamental del material (Si-N) es mucho más compleja y su intensidad está directamente correlacionada con el espesor de la película en la región en donde inciden los fotones infrarrojos, lo cual hace mucho más difícil la tarea.

La primera conclusión que se extrae del análisis de los gráficos en la figura 3.6 es que las películas depositadas tienen una cierta cantidad de enlaces Si-Si, lo cual hace presuponer que el material es rico en silicio ($\text{Si/N} > 0.75$). Por otra parte existe una contribución de enlaces Si-O. Ambas contribuciones tienden a disminuir en la medida en que aumenta el contenido de hidrógeno en la cámara.

Considerando las evidencias experimentales con que se cuenta hasta este punto, el comportamiento observado en la figura 3.6 indica que al aumentar el hidrógeno en la cámara debe disminuir el contenido de F en las películas, de esta manera la afinidad de las películas por el oxígeno ambiental será menor llevando a una disminución en la concentración de este elemento en los nitruros depositados. Por otro lado, la disminución en la concentración de los enlaces Si-F abre el camino para que aumente la formación de enlaces Si-N, lo cual permite reunir tetraedros separados por la existencia de enlaces terminales Si-F. De esta manera el aumento en el flujo de hidrógeno en la cámara puede afectar a la estructura interna de enlaces en las películas que se depositan.

III.3 Composición química y tasa de ataque.

Debido a que el comportamiento visto anteriormente de las películas depositadas a partir de la mezcla B, sugieren la ocurrencia de un proceso de oxidación post-depósito, que lleva a la formación de enlaces Si-O en las películas, los experimentos de RBS en esta oportunidad se llevaron a cabo tomando ventaja de la resonancia de dispersión elástica $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ que ocurre a 3.045 MeV, ya que a esta energía la sección eficaz del oxígeno es 25 veces mayor que su correspondiente sección eficaz de Rutherford, permitiendo una alta sensibilidad en

la detección y cuantificación de este elemento. Los espectros tomados para las películas depositadas con tasas de flujo de hidrógeno igual a 0 sccm y 25 sccm respectivamente aparecen representados en la figura 3.7.

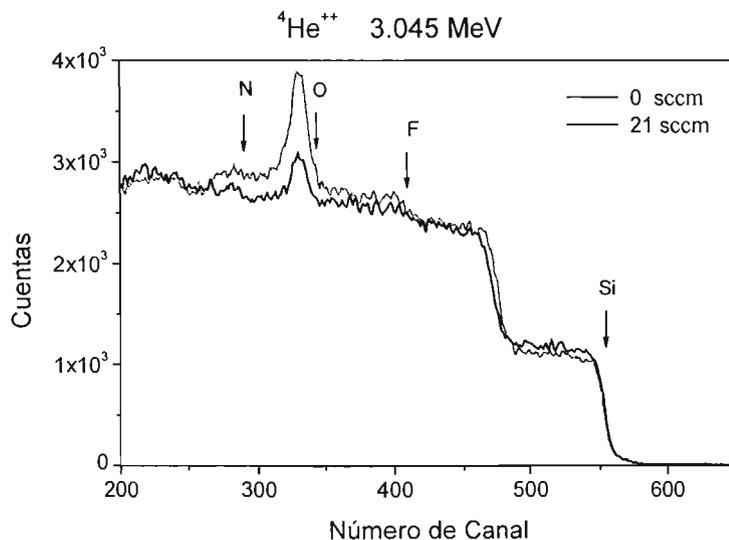


Figura 3.7 Espectros de RBS de películas de aproximadamente 400 nm de espesor depositadas con los valores extremos de la tasa de flujo de hidrógeno.

Con estas condiciones experimentales, en los espectros de RBS mostrados en la figura 3.7 se observa claramente la presencia de oxígeno en las muestras. De esta manera puede ser cuantificada su concentración en las películas relativa a los elementos señalados en la figura (N, F y Si) con ayuda de una simulación de los espectros utilizando RUMP.

El comportamiento de la razón Si/N, así como de las concentraciones de F y O, determinadas en estos experimentos, se muestran en la figura 3.8.

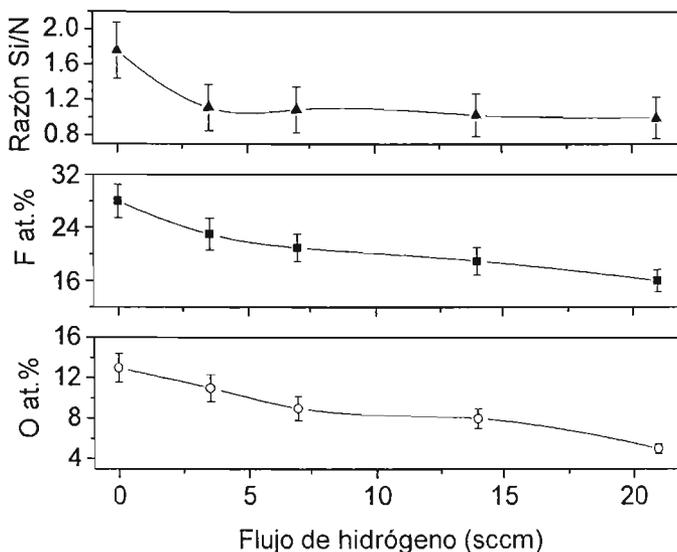


Figura 3.8. Comportamiento de la razón Si/N (▲), la concentración atómica de fluor (■) y la concentración atómica de oxígeno (○) en función del flujo de hidrógeno, obtenidas a partir de medidas de RBS.

El hecho de que la razón Si/N sea muy alta (1.8) para las películas crecidas sin nitrógeno es de esperarse debido a la ausencia de hidrógeno en la cámara que impide la reacción de abstracción entre el H y el F. A partir de 3.5 sccm de hidrógeno en adelante la razón Si/N se mantiene aproximadamente constante, posiblemente debido a que la reducción en el contenido de F que lleva a un aumento en la cantidad de enlaces Si-N, es contrarrestada por el aumento de los enlaces N-H que tienen el efecto contrario.

La reducción en el contenido de oxígeno que se muestra en la figura 3.8 en la medida en que aumenta el flujo de hidrógeno constituye una evidencia del poder predictivo de las deconvoluciones mostradas en la figura 3.6, y refuerzan la hipótesis de que el oxígeno se incorpora en las películas posteriormente al depósito ya que la concentración de O en las mismas disminuye conforme disminuye el contenido de F.

Al igual que en el caso de la mezcla A, el contenido de F en las películas fue analizado por medio de medidas de NRA, cuyos resultados, con el flujo de hidrógeno como parámetro, se muestran en la figura 3.9.

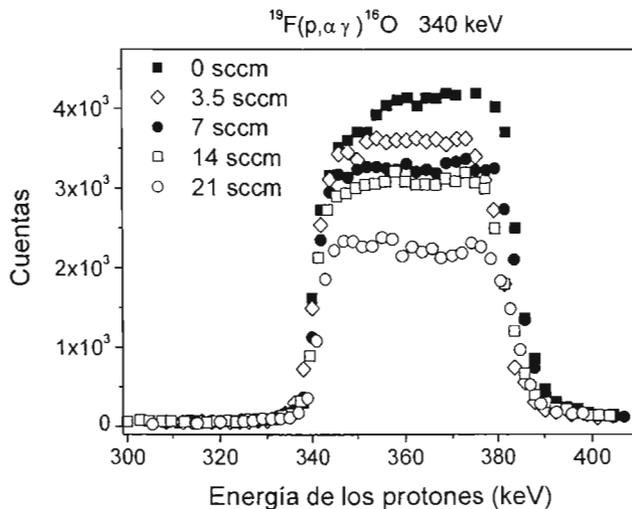


Figura 3.9. Espectros de NRA de las películas depositadas a partir de la mezcla B, con el flujo de hidrógeno como parámetro.

Al igual que en el caso de la mezcla A, los resultados de NRA son perfectamente congruentes con los obtenidos por RBS en relación con la concentración de F en las películas. Los perfiles de concentración de la figura 3.9 muestran además una peculiaridad: todas las curvas muestran un perfil de F aproximadamente uniforme excepto el de la película depositada sin hidrógeno en la cámara, en donde se nota una disminución notable de F en la superficie que va aumentando hasta hacerse constante en algún punto del interior del material. Lo anterior constituye otra evidencia que refuerza nuestra hipótesis del proceso de oxidación post-depósito de las películas debido al alto contenido de F.

Películas de $\text{SiN}_x:\text{F}$ de 400 nm de espesor, fueron sometidas a un ataque químico húmedo en una solución de HF al 5%. Una parte de la película fue cubierta con un polímero, que es resistente al ataque del ácido mientras que la otra parte quedó expuesta. Luego de 30 segundos de inmersión la muestra es retirada de la solución y enjuagada en agua

desionizada. Al retirar el polímero se observa una diferencia de colores que claramente diferencia la zona atacada de la intacta. Posteriormente se realizan medidas de elipsometría y perfilometría para determinar las tasas de ataque, cuyo gráfico en función del flujo de hidrógeno se muestra en la figura 3.10¹³.

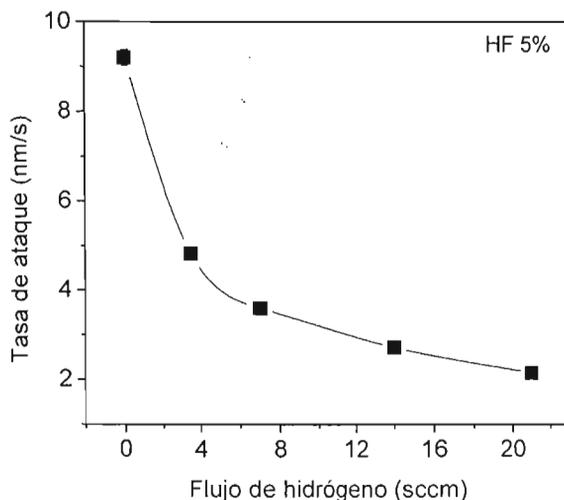


Figura 3.10 Tasa de ataque de las películas de SiNF en solución acuosa de HF al 5 % en función del flujo de hidrógeno.

De manera general las tasas de ataque húmedo en soluciones que contienen F, son mayores en las películas de nitruros fluorados que en las películas que no contienen a este elemento [7]. Este comportamiento puede estar motivado en parte por el hecho de que el F que se encuentra incorporado en cantidades apreciables en las películas, hace que las mismas sean más solubles en ácidos que contengan flúor, en comparación con las películas que no lo contienen, además el óxido de silicio posee una tasa de ataque aún mayor que la del nitruro de silicio, de manera que el comportamiento observado en la figura 3.10 es consecuente con los resultados obtenidos de la caracterización estructural de las películas, en el sentido de

¹³ Las barras de error son menores que las dimensiones de los puntos graficados, por lo que el contorno de los símbolos puede usarse en primera aproximación como cotas de error. De aquí en adelante se tendrá en cuenta este criterio en los gráficos que no muestran de manera explícita las barras de error.

que aquellas que poseen más F y O en su estructura se atacan más rápidamente que las que poseen una concentración menor.

III.4 Propiedades eléctricas y estabilidad química.

Las características J vs. E de algunas de las estructuras MIS con las películas como dieléctricos de compuerta se muestran en la figura 3.11.

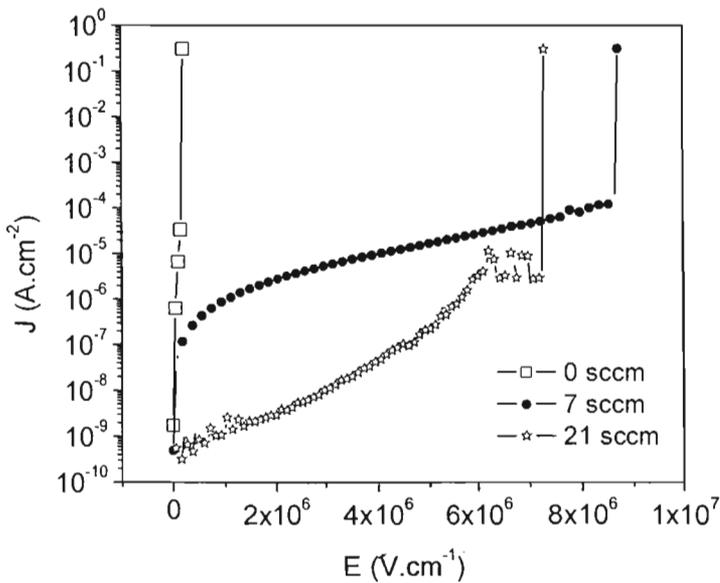


Figura 3.11. Característica J vs. E con el flujo de hidrógeno como parámetro.

Si se observan los resultados relativos al contenido de hidrógeno de las figuras 2.5 y 3.4 así como las curvas J vs. E de la figuras 2.6 y 3.11 correspondientes a las películas depositadas partiendo de las mezclas A y B respectivamente, se puede observar que aquellas con menor contenido de F y mayor contenido de H en forma de enlaces N-H son las que tienen una menor densidad de corriente de fuga.

Una explicación bien fundamentada de este comportamiento que se repite independientemente de las mezclas empleadas, requiere la realización de una serie de experimentos muy específicos (como por ejemplo I-V con temperatura, DLTS, etc.) que por causas diversas no fueron realizados durante el desarrollo de este trabajo. Sin embargo, con las evidencias experimentales encontradas hasta ahora se podría adelantar una hipótesis que explique, al menos en principio, el por qué de estos resultados.

Nuestra hipótesis consiste en suponer que el F como impureza dentro de la red amorfa del $\text{SiN}_x\text{:F}$ introduce estados localizados aceptores. El tratamiento más común del mecanismo de conducción de Poole – Frenkel supone que al aumentar la concentración de impurezasceptoras (F en nuestro caso), el nivel de Fermi en el material comienza a cambiar produciendo un efecto de reducción en la barrera de potencial de P-F, que causa un aumento en la densidad de corriente para el mismo valor del campo. Cuando la concentración de impurezas aumenta todavía más, el nivel de Fermi desciende hasta el nivel de la trampa, lo cual hace desaparecer la barrera de potencial de P-F y se tiene una casi-banda de conducción con una determinada concentración de portadores libres que incrementan aún más los niveles de conductividad, lo cual explicaría el comportamiento de las curvas de J vs. E para películas depositadas con bajos flujos de hidrógeno. Aunque no ha sido explícitamente considerado en esta hipótesis, la presencia y evolución de los enlaces Si-Si en función del flujo de H en la cámara, también puede jugar un rol importante en las propiedades eléctricas de las películas.

Las películas depositadas a partir de la mezcla B fueron sometidas a un control de la estabilidad química similar al realizado con las muestras depositadas a partir de la mezcla A, no observándose ningún cambio en los parámetros analizados, ni siquiera en las películas crecidas con contenido de hidrógeno igual a cero. Este hecho refuerza nuestra hipótesis de que la hidrólisis espontánea que ocurre en las películas al ser expuestas al ambiente se detiene en un punto, donde el material alcanza una estabilidad tal que, aún expuesto a un ambiente con humedad relativa del 100% (agua), no cambia sus propiedades.

Por esta razón concluimos que al igual que en el caso de la mezcla A, todas las películas depositadas con la mezcla B son estables al ser expuestas a la humedad de la atmósfera, una vez que ocurrió su primera transformación.

III.5 Morfología.

La superficie de las muestras depositadas con 400 nm de espesor fue analizada por AFM, las imágenes 3D de un par de muestras se aprecian en la figura 3.12¹⁴.

De manera general, la morfología superficial de las películas crecidas a diferentes flujos de hidrógeno es muy parecida, al punto que en los extremos de variación del flujo, para los que se muestran las imágenes de la figura 3.12, la rugosidad superficial rms varía entre 0.7 Å para 21 sccm de hidrógeno y 1 Å para 0 sccm de este mismo elemento. Estas rugosidades, al igual que en el caso de la mezcla A, en términos absolutos son del orden de las obtenidas para películas de óxido de silicio crecidas térmicamente sobre sustratos de silicio [7] y un orden de magnitud por debajo de las reportadas en la literatura para películas de nitruros de silicio depositadas por plasma y sputtering [9, 10].

¹⁴ Estas medidas se hicieron con ayuda de un microscopio *AFM Autoprobe CP, Park Scientific Instruments*, disponible en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM.

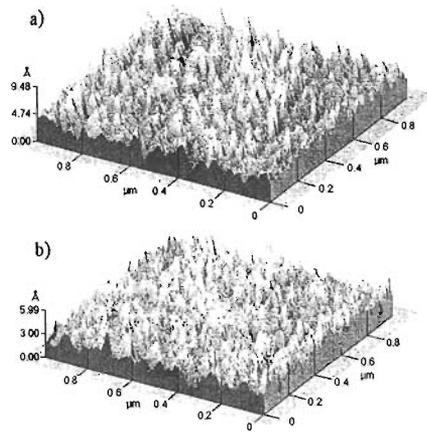


Figura 3.12. Imágenes 3D de AFM para muestras crecidas con diferentes flujos de hidrógeno: a) $F[H] = 0 \text{ sccm}$. b) $F[H] = 21 \text{ sccm}$.

El empleo de SiF_4 como precursor en los depósitos por plasma tiene al parecer algunas ventajas sobre muchos otros en relación con la morfología de la superficie de las películas que se depositan, pues por un lado las tasas de depósito son lo suficientemente lentas como para dar tiempo a que ocurra un cierto acomodo superficial de las especies que van agrupándose y creciendo, y por otro lado el ataque presente al mismo tiempo que el depósito debe ayudar en el control del estado de la superficie.

RESUMEN DE RESULTADOS

1. Es posible obtener depósitos de películas de nitruros de silicio fluorados a partir de SiF_4 y N_2 sin introducir hidrógeno a la cámara.
2. No es posible, hasta los límites de nuestros resultados experimentales, la obtención de películas de nitruros de silicio por plasma totalmente libres de hidrógeno, pues aún en el caso de que no se introduzca este elemento a la cámara, los espectros de FTIR revelan su presencia en las películas, debido muy probablemente a un fenómeno de hidrolización y oxidación espontánea post-depósito.
3. La introducción de hidrógeno en la cámara tiene el efecto de reducir la tasa de depósito, aumentar el índice de refracción, correr la posición del pico correspondiente al modo de estiramiento de los enlaces Si-N en los espectros de FTIR, disminuir la tasa de ataque en solución ácida de HF al 5% y eliminar los enlaces Si-H.
4. El F y el H mantienen su comportamiento mutuamente excluyente en las películas similar al que fue observado en el capítulo anterior.
5. El comportamiento eléctrico de los capacitores MIS construidos mejora notablemente con el aumento del flujo de H en la cámara.
6. Los valores de rugosidades superficiales de las películas varía muy poco con el flujo de H, y en general está muy por debajo de valores reportados en la literatura para nitruros de silicio depositados partiendo de SiH_4 .
7. Las películas depositadas son estables químicamente en el mismo sentido que aquellas depositadas partiendo de la mezcla A.

REFERENCIAS

1. S. Fujita and A. Sasaki, J. Electrochem. Soc., **135**, 2566 (1988).
2. S. Fujita, H. Toyoshima, T. Ohishi and A. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, **23**, L268 (1984).
3. R. E. Livengood, M. A. Petrich, D. W. Hess and J. A. Reimer, J. Appl. Phys., **63** (8), 2651 (1988).
4. M. A. Lieberman and R. A. Gottsho, "Design of High- Density Plasma Sources for Materials Processing", Academic Press (1994).
5. B. H. Jun, J. S. Lee and D. W. Kim, J. Mater. Res., **14**, 995 (1999).
6. D. V. Tsu, G. Lukovsky and M. J. Mantini, Phys. Rev. B, **33** (10), 7069 (1986).
7. C. P. Chang, D. L. Flam, D. E. Ibbotson and J. A. Mucha, J. Appl. Phys., **62**, 1406 (1987).
8. M. Kimura, J. Mitsuhashi and H. Koyama, J. Appl. Phys., **77**, 1569 (1995).
9. Y. B. Park and S. W. Rhee, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **12**, 515 (2001).
10. W. Xu, B. Li, T. Fujimoto and I. Kojima, Surf. Coat. Technol., **135**, pp. 274 (2001).

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

DEPENDENCIA DE LAS PROPIEDADES CON LA TEMPERATURA DE DEPOSITO.

El gasto térmico de un proceso se define como el producto de la temperatura a que se somete al material o dispositivo, multiplicado por el tiempo que dura este proceso. En la fabricación de circuitos integrados, donde cada vez se manejan dimensiones menores, el gasto térmico es una variable clave, pues tanto la temperatura como el tiempo influyen en la difusión de las impurezas, que al pasar de una región en donde están localizadas, a otra, pueden causar la falla del dispositivo. La temperatura es la más importante de las dos variables, debido a la dependencia exponencial que exhibe el coeficiente de difusión de las impurezas con respecto a ésta. De ahí la importancia del esfuerzo que se hace por disminuir las temperaturas de los procesos, en particular las de depósito de los materiales dieléctricos, pues estos son depositados y removidos varias veces durante el proceso de fabricación de los circuitos integrados.

En los dispositivos de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) es un requisito que los procesos se realicen a temperaturas menores que 400° C para evitar la pérdida de hidrógeno (efusión), que deteriora las propiedades del silicio amorfo.

Además de lo anterior existe una serie de aplicaciones en donde estos materiales se depositan sobre sustratos poliméricos que conservan sus propiedades solo si la temperatura no sobrepasa los 250° C. Esto motiva a los investigadores a trabajar descendiendo las temperaturas de depósito de tal manera que los materiales conserven alguna propiedad que se necesite.

Por estas razones se decidió analizar la dependencia de las propiedades de las películas de SiNF con la temperatura de depósito en el intervalo de bajas temperaturas entre 150° C y 300° C.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos hasta ahora, se fijaron las condiciones de depósito como se muestra en la tabla IV.1, dejando a la temperatura del sustrato como única variable.

PARAMETRO	UNIDAD DE MEDIDA	VALOR
Tasa de flujo de Ar	sccm	37.0
Tasa de flujo de SiF ₄	sccm	1.5
Tasa de flujo de NH ₃	sccm	7.0
Presión	mTorr	10
Potencia	Watts	550
Temperatura	°C	150, 200, 250, 300

Tabla IV.1. Listado del valor de los distintos parámetros de depósito para el estudio con temperatura.

Dentro de este experimento también se incluyó un estudio de las propiedades de la interfaz silicio-nitruro de silicio.

Cuando la superficie del silicio se encuentra expuesta al ambiente, la misma se encuentra recubierta de una fina película de óxido de silicio no estequiométrico de aproximadamente unos 30 Å que crece a partir de la oxidación espontánea del propio sustrato y que se conoce con el nombre de *óxido nativo*. Aunque esta película se remueve muy rápidamente con un ataque en una solución diluida de HF ó solución p, en cuestión de unos pocos minutos de exposición a la atmósfera queda nuevamente restablecida.

A los efectos de caracterizaciones estructurales la presencia de esta película de óxido constituye un detalle sin mucha importancia cuando el espesor de la película crecida encima supera por mucho al del óxido nativo (como es el caso que nos ocupa). De otra magnitud es el problema cuando se intenta caracterizar eléctricamente a los nitruros construyendo con ellos dispositivos MIS, (cuyas propiedades eléctricas son muy sensibles al estado de la interfaz dieléctrico-semiconductor) ya que los óxidos nativos de silicio poseen un pobre desempeño eléctrico, pues al crecer a temperatura ambiente poseen una gran cantidad de defectos que llenan de estados localizados su interfaz con el silicio.

La solución de este problema pasa por un tratamiento de reconstrucción de la superficie del silicio en la cámara, antes de realizar el depósito. Estos tratamientos consisten en hacer plasmas de H ó NH₃ a potencias bajas por períodos cortos de tiempo casi siempre monitoreando “in-situ” el estado de la superficie del silicio con herramientas tan disímiles como RHEED ó FTIR [1,2].

Debido a que nuestro sistema no cuenta con tales herramientas, se decidió realizar un único tratamiento superficial previo al depósito consistente en un plasma de NH₃ a una potencia de 130 Watts y 56 mTorr de presión en la cámara por espacio de 2.5 minutos a temperatura ambiente. Este tratamiento se aplicó por igual a los dispositivos MIS y a las muestras destinadas a la caracterización estructural a lo largo de todo este capítulo a menos que se especifique lo contrario.

IV.1. La tasa de depósito y el índice de refracción.

El comportamiento de la tasa de depósito y el índice de refracción de las películas con la temperatura del sustrato se muestra en la siguiente figura.

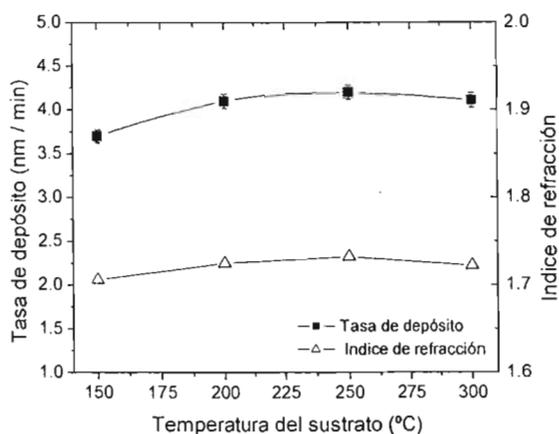


Figura 4.1 Dependencia de la tasa de depósito y el índice de refracción de las películas con la temperatura del sustrato.

De la figura 4.1 se aprecia que tanto la tasa de depósito como el índice de refracción de las películas son casi independientes de la temperatura de depósito en el intervalo estudiado.

La función principal de la temperatura en los depósitos PECVD, (en donde el plasma suministra la energía para que ocurran las reacciones químicas), es proveer movilidad superficial para el acomodo de las especies que van creciendo, primero sobre la superficie del sustrato y más tarde sobre la superficie de la película que va depositándose. En este tipo de plasmas que contienen F, el ataque al que se someten las películas en la medida en que se depositan puede de alguna manera suplir el papel de la temperatura en el control del estado de la superficie y por esta razón la variación de la temperatura de depósito en 150° C produce solo cambios marginales en las tasas de depósito.

En valor absoluto, las tasas de depósito mostradas en la figura 4.1 son en general pequeñas para una serie de aplicaciones. Por ejemplo, en el caso de las fibras ópticas planas que emplean combinaciones de nitruro-óxido de silicio, se necesitan espesores de la película de nitruro del orden de 4 μm . A una tasa de depósito de 4 nm/min, se necesitarían más de 16 horas de depósito. Por otra parte, si lo que se requiere depositar es un dieléctrico de compuerta con un espesor de 2 nm, se ocuparían tan solo 30 segundos. Estos ejemplos representan casos extremos en donde no es viable utilizar tasas de depósito como las mostradas en la figura 4.1. Sin embargo, ambos casos pueden ser resueltos, ya sea aumentando proporcionalmente los flujos de los gases (lo cual aumentaría los requerimientos del sistema de bombeo) ó diluyendo la mezcla con el aumento de la tasa de flujo de Ar. Como estas modificaciones no afectarían la relación entre las concentraciones de los gases precursores, la naturaleza de la mezcla ó alguna de las otras variables del sistema como la presión, potencia, etc., es de esperar que en estos casos aún siga siendo válida la dependencia de la tasa de depósito con la temperatura del sustrato mostrada en la figura 4.1.

El índice de refracción por su parte, presenta un comportamiento más o menos similar al de la tasa de depósito. Relativa al máximo valor del índice de refracción registrado, la variación de este parámetro con la temperatura no sobrepasa el 2%. Parm y colaboradores encontraron un comportamiento similar en función de la temperatura de depósito en

nitruros de silicio hidrogenados crecidos a partir de $\text{SiH}_4 / \text{N}_2$ en un sistema de IC-RPECVD a 20 mTorr [3].

IV.2. Configuración de enlaces y composición.

Las medidas de FTIR realizadas en muestras de $\text{SiN}_x\text{:H}$ de aproximadamente 400 nm de espesor, arrojaron espectros muy similares entre sí, como se muestra en la figura 4.2:

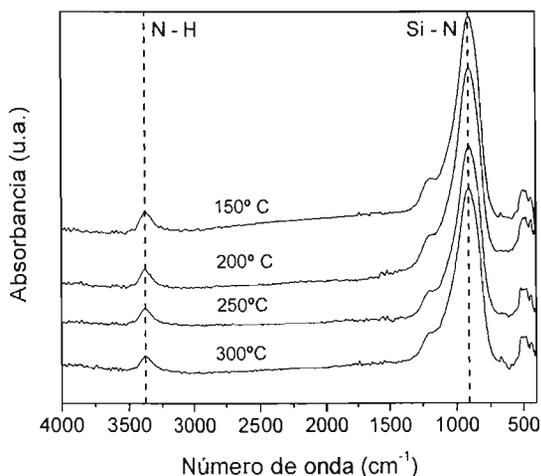


Figura 4.2. Espectro típico de FTIR de las películas depositadas a diferentes temperaturas.

Los espectros de FTIR correspondientes a las películas depositadas a diferentes temperaturas muestran los mismos picos que se han visto a lo largo de los dos capítulos anteriores, confirmándose una vez más la ausencia de enlaces Si-H en todo el rango de temperaturas de depósito explorado. En este caso se observan dos particularidades, la primera es que el pico fundamental de la estructura se encuentra centrado alrededor de 904 cm^{-1} . La segunda es que el pico relativo al modo de estiramiento de los enlaces N-H (3380 cm^{-1}) tiende a disminuir en la medida en que aumenta la temperatura del sustrato.

Del comportamiento del pico de N-H se puede obtener información sobre el contenido de hidrógeno de manera similar a como se ha hecho en los capítulos II y III. Un gráfico de la dependencia de la concentración de enlaces N-H en función de la temperatura del sustrato se muestra en la figura 4.3.

Los cálculos realizados confirman la tendencia observada a simple vista en los espectros de la figura 4.2: La concentración de enlaces N-H (y por ende la concentración de H) disminuye monótonamente en la medida en que la temperatura del sustrato durante el depósito, aumenta desde 150° C hasta 300° C.

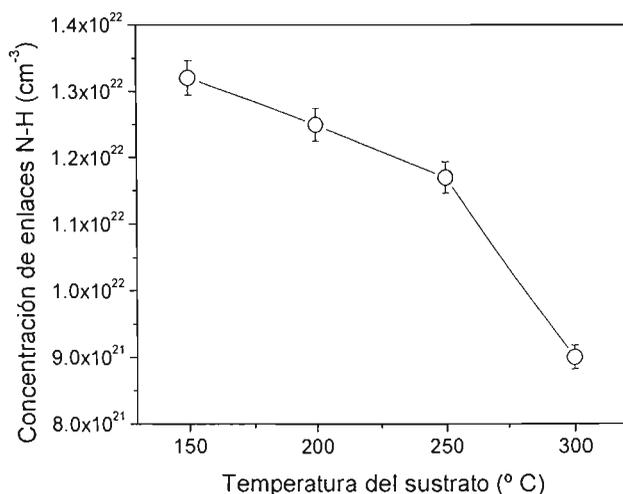


Figura 4.3. Gráfico de la concentración de enlaces N-H en las películas en función de la temperatura del sustrato, calculado partiendo de los espectros de la figura 4.3.

Este comportamiento tal vez se deba a que el tiempo de residencia de las especies condensadas que contienen H disminuya drásticamente sobre la superficie de la película en crecimiento en la medida en que aumenta la temperatura del sustrato.

Una serie completa de las muestras crecidas durante estos experimentos fue sometida a estudios de XPS, obteniéndose espectros como los que se muestran en la figura 4.4, donde se identifican los principales picos observados.

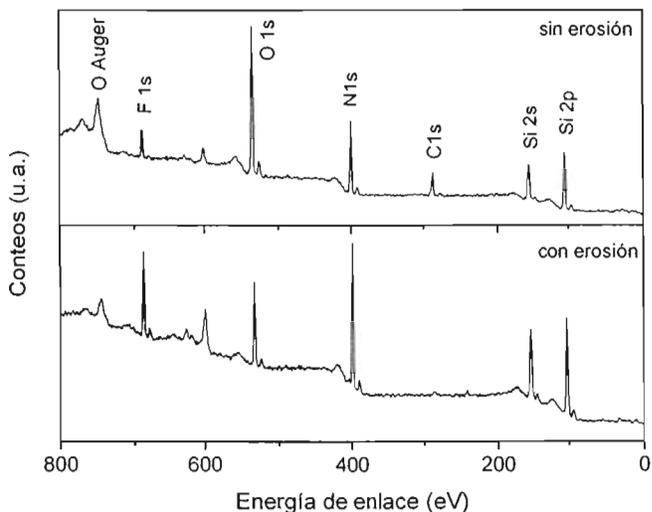


Figura 4.4. Los espectros de XPS de la muestra crecida a 200° C, con y sin erosión ilustran el comportamiento típico del resto de las películas.

Los espectros medidos sin erosionar previamente la superficie muestran una pequeña contaminación con C que es típica para todas las muestras en general, producto del contacto con la atmósfera. Además, se observa un claro predominio del pico correspondiente al O 1s, lo cual es indicativo de que la superficie de las muestras está parcialmente oxidada. Al erosionar la película con iones de Ar, se observa que el pico correspondiente al C desaparece, se reduce apreciablemente el pico correspondiente al oxígeno y se incrementan las intensidades correspondientes al N, Si y F.

Es posible en principio, partiendo de los espectros de XPS, poder cuantificar la composición elemental de los materiales [5], salvo el error que pueda generar la insensibilidad de esta técnica a elementos ligeros como el H y He. En la práctica esta tarea se complica debido a que al bombardear la película (usualmente con iones de Ar) para

remover contaminantes (y en ciertos casos también oxígeno) de la superficie, los diferentes elementos que forman el material son sacados del mismo a tasas diferentes (erosión selectiva) afectando de esta manera la composición del material que queda. El criterio utilizado en nuestro caso para realizar la cuantificación de la composición relativa de los elementos Si, N, O y F dentro de la película se describe con algún detalle en el apéndice IV.

Los resultados obtenidos en la caracterización de la composición elemental de las películas depositadas en este estudio por XPS, se muestran en la figura 4.6.

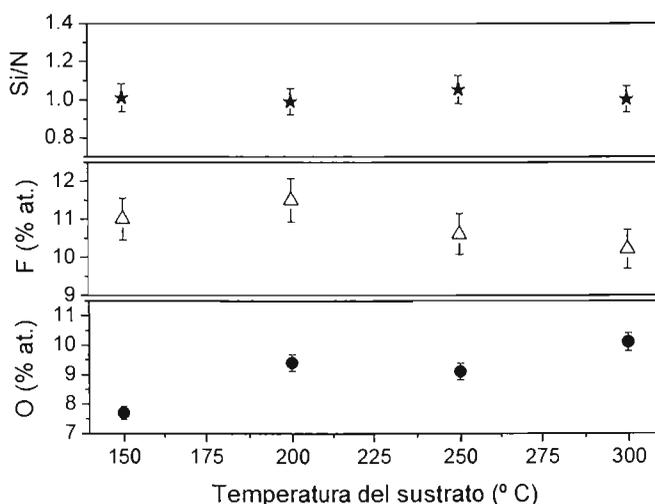


Figura 4.6. Concentraciones atómicas y razón Si / N en función de la temperatura de depósito, calculadas partiendo de los espectros de XPS.

En general, las variaciones que se muestran en la figura anterior son pequeñas en el intervalo de temperaturas del sustrato exploradas a lo largo de este estudio. La razón Si / Ni se mantiene aproximadamente constante alrededor de 1. Además, se aprecia una tendencia a disminuir en la concentración de F en el intervalo de concentraciones entre 10 y 12 % atómico mientras que la concentración relativa de oxígeno tiende a incrementarse desde 7 hasta 10 % atómico cuando la temperatura de depósito aumenta en el intervalo [150° C, 300° C].

Como se puede constatar de las figuras 4.4 y 4.6, las concentraciones de H y F no tienen el comportamiento opuesto entre sí que se observa en el caso de variación en las mezclas de gases vistas en los dos capítulos anteriores (fig. 2.5, 3.4 y 3.8). En este caso ambos elementos manifiestan tendencias similares: Las concentraciones de H y F tienden a disminuir con el aumento de la temperatura del sustrato, poniendo de manifiesto que la temperatura del sustrato modifica la composición de las películas de diferente manera a como lo hace la variación en la mezcla de gases.

En valores absolutos, el contenido de F en las películas es menor que en todos los casos del capítulo 2, siendo consistente con el desplazamiento en la posición del pico fundamental de la estructura en FTIR hacia menores números de onda y disminuye en la medida en que aumenta la temperatura del sustrato.

Es probable que el tiempo de residencia del F condensado en la superficie mientras se deposita la película, se vea afectado de la misma manera en que se ha especulado que se afecta el correspondiente al H cuando aumenta la temperatura del sustrato en el rango estudiado.

Teniendo en cuenta la excelente reproducibilidad que ha demostrado el sistema de depósito a lo largo de todo el trabajo desarrollado y que será motivo de discusión más adelante en este capítulo, no podemos sino suponer que este comportamiento se produce como consecuencia de la modificación superficial introducida por el pre-tratamiento con plasma de NH_3 en la superficie del sustrato de Si previo al depósito de las películas.

IV.3 Propiedades eléctricas.

Las curvas típicas de densidad de corriente en función del campo eléctrico (para los distintos dispositivos construidos con el tratamiento superficial antes mencionado), se muestran en la figura 4.7 con la temperatura de depósito como parámetro.

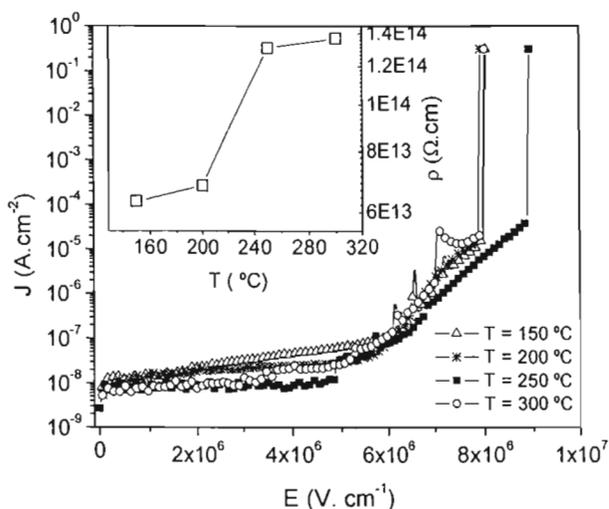


Figura 4.7 Curvas de J vs. E tomadas a 0.5 V.s^{-1} en capacitores MIS con dieléctricos depositados a diferentes temperaturas. En el inserto aparece graficado el comportamiento de la resistividad con la temperatura de depósito¹⁵.

La resistividad, definida a través de la relación (2.6), y cuyo gráfico en función de la temperatura de depósito se muestra en el inserto de la figura 4.7, acusa un ligero incremento a partir de 250°C , insuficiente para apreciar una diferencia importante en el comportamiento de las curvas J vs. E que muestran una relativa insensibilidad con respecto a la temperatura de depósito en todo el rango investigado.

Como de las curvas J vs. E no puede extraerse un criterio evidente que permita dilucidar qué temperatura es mejor desde el punto de vista eléctrico, dado que las características de las mismas permanecen muy cerca unas de otras hasta campos muy altos, se realizaron medidas simultáneas de Capacitancia vs. Voltaje (C-V) que proveen información no solo del dieléctrico, sino también de la interfaz dieléctrico-semiconductor.

¹⁵ Las barras de error en el gráfico de la resistividad son menores que las dimensiones de los símbolos.

Los datos recolectados en las medidas de C-V para las diferentes temperaturas de depósito aparecen graficados en la figura 4.8.

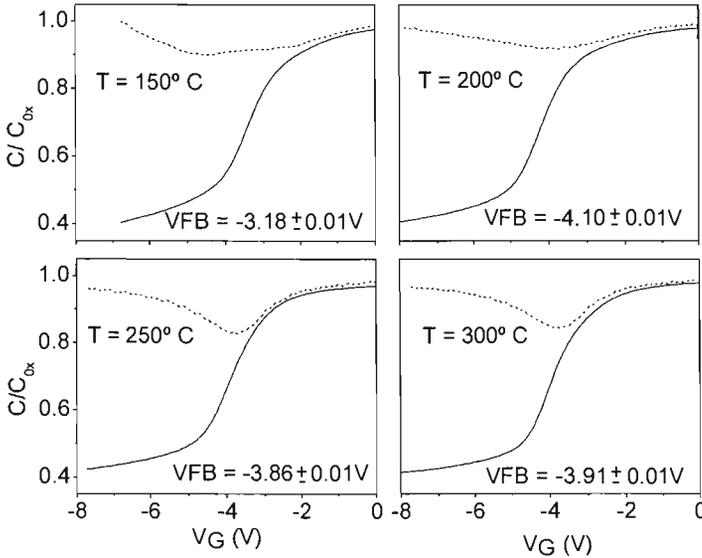


Figura 4.8. Curvas simultáneas de C-V normalizadas para capacitores MIS construidos con dieléctricos depositados a diferentes temperaturas sobre sustratos de silicio tipo n. Donde: VFB es el voltaje de banda plana, C_{ox} es la capacitancia máxima en acumulación. La línea continua representa a la capacitancia de alta frecuencia y la discontinua a la cuasiestática.

Hasta donde hemos podido investigar, no existen reportes previos en la literatura especializada de medidas simultáneas de C-V para películas de nitruros de silicio fluorados, lo cual hace imposible cualquier comparación en este sentido.

El voltaje de banda plana (VFB) se define como aquel voltaje que hay que poner en la compuerta para que las bandas del semiconductor queden planas en su interfaz con el dieléctrico.

Si se toma el inverso del cuadrado de la curva de alta frecuencia y se deriva dos veces con respecto al voltaje ($\frac{\partial^2}{\partial^2 V} \left[\frac{1}{C(V)^2} \right]$) la posición en el eje de los voltajes del máximo que aparecerá en la curva resultante corresponde al voltaje de banda plana¹⁶ [6].

En la figura 4.8 se observa que existe un desplazamiento de todas las curvas hacia voltajes negativos, este desplazamiento se cuantifica a través del VFB (que debe de ser igual a 0 Volts para un capacitor MIS ideal) y en este caso indica la presencia de una cierta densidad de carga fija positiva en el dieléctrico.

Existen varias maneras de calcular la densidad de estados de interfaz partiendo de medidas de C-V [7]. En este caso, hemos elegido el método que hace uso tanto de la curva de alta frecuencia, como de la cuasiestática, evitando así la comparación con curvas teóricas ideales.

Puede demostrarse, siguiendo el desarrollo de las ecuaciones para la capacitancia en los casos cuasiestático y de alta frecuencia que la capacitancia asociada a las cargas presentes en la interfaz dieléctrico-semiconductor (C_{it}) se puede expresar como:

$$C_{it} = \left(\frac{1}{C_{LF}} - \frac{1}{C_{OX}} \right)^{-1} - \left(\frac{1}{C_{HF}} - \frac{1}{C_{OX}} \right)^{-1} \quad (4.1)$$

Donde: C_{LF} es la capacitancia cuasiestática ó de baja frecuencia, C_{HF} es la capacitancia de alta frecuencia y C_{OX} es la máxima capacitancia en acumulación.

Esta capacitancia se relaciona de manera simple con la densidad de estados de interfaz (D_{it}):

$$D_{it} = \frac{10^{-12} C_{it}}{Aq} = \frac{10^{-12}}{Aq} \left(\frac{C_{LF}}{1 - \frac{C_{LF}}{C_{OX}}} - \frac{C_{HF}}{1 - \frac{C_{HF}}{C_{OX}}} \right) \quad (4.2)$$

¹⁶ El error absoluto para el cálculo del VFB a partir de las curvas de C-V es de ± 0.1 V.

Donde q representa a la carga del electrón y A es el área de la compuerta.

Una mirada rápida a la ecuación (4.2) indica la principal ventaja de este método: todos los parámetros presentes en la ecuación pueden extraerse del experimento.

La densidad de estados suele presentarse en función de la energía (E_T) contando como valor cero el centro de la brecha prohibida (gap). Para lograr esto hay que tener en cuenta que:

$$E_T = \psi_S - \phi_B \quad (4.3)$$

Donde ψ_S representa el doblamiento de las bandas y ϕ_B es el potencial del bulbo que puede ser calculado a partir de:

$$\phi_B = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_D}{n_i}\right) \quad (4.4)$$

Donde: N_D es la concentración de donadores en el material semiconductor y n_i es la concentración intrínseca de portadores del mismo.

El doblamiento de las bandas se relaciona con el voltaje aplicado en la compuerta (V_G) a través de la siguiente ecuación:

$$\psi_S - \psi_0 = \sum_{V_G} \left(1 - \frac{C_Q}{C_{OX}}\right) (2V_{STEP}) \quad (4.5)$$

Donde: C_Q es la capacitancia de baja frecuencia y V_{STEP} es el paso de voltaje en la medición.

El valor de ψ_S . ψ_0 evaluado en el voltaje de banda plana se toma como referencia del cero para eliminar la indeterminación y de esta manera se tienen todos los elementos para obtener las curvas de D_{it} vs. E_T .

Se observa de la figura 4.8 que las curvas cuasiestáticas comienzan a definirse mejor a partir de 250° C, indicativo de un cambio en la magnitud de la densidad de estados de interfaz cuyo comportamiento se puede observar con detalle en la siguiente figura.

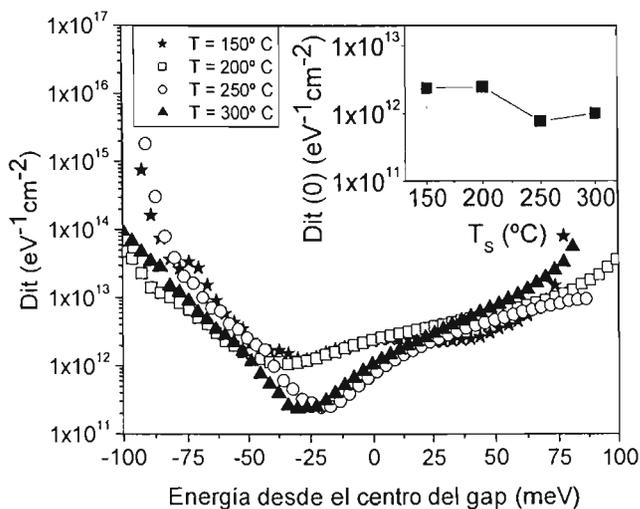


Figura 4.9. Gráfico de la densidad de estados de interfaz (D_{it}) en función de la energía medida desde el centro de la brecha prohibida, calculadas a partir de las curvas de C-V. En el inserto se presenta el comportamiento de la densidad de estados en el centro del gap en función de la temperatura de depósito.

La figura 4.9 muestra valores de moderados a altos en la densidad de estados para los dieléctricos depositados en función de la temperatura, los cuales son consistentes con reportes aparecidos previamente en la literatura para nitruros de silicio depositados por PECVD a bajas temperaturas [8, 9].

El comportamiento de la densidad de estados en el centro del gap se muestra en el inserto de la figura 4.9 en función de la temperatura de depósito, donde se observa una disminución en valor absoluto cuando la temperatura sobrepasa los 250° C.

Por otra parte, los valores de VFB que aparecen en la figura 4.8 están bastantes desplazados con respecto a cero, lo cual afectaría de manera sensible la fiabilidad de dispositivos como

transistores MOSFET contruidos bajo estas condiciones. Si esto no puede cambiarse, las aplicaciones de las películas estudiadas a lo largo de este capítulo en la tecnología CMOS estarían muy limitadas.

Con esta idea, se decidió cambiar el tiempo de pre-tratamiento superficial en plasma de NH_3 (entre 60 y 300 segundos) y ver su influencia en las propiedades eléctricas de los capacitores MIS contruidos únicamente con esta diferencia, para lo cual se fijó la temperatura de depósito en $T = 250^\circ \text{C}$.

El primer resultado de estas pruebas consistió en notar que tanto el índice de refracción, como la tasa de depósito permanecieron sin cambios en función del tiempo de pre-tratamiento superficial.

Las curvas de J vs. E obtenidas en estos experimentos se muestran en la figura 4.10, en donde se observa un comportamiento similar de todas, independientemente del tiempo de pre-tratamiento superficial.

Estas curvas corroboran por un lado que, siendo el efecto Poole-Frenkel un mecanismo inherente al estado del volumen del dieléctrico, el comportamiento de la densidad de corriente con el campo aplicado no dependerá del estado de la interfaz dieléctrico-semiconductor (al menos mientras la densidad de estados de interfaz se mantenga por debajo de ciertos límites). Por otro lado, tratándose de 4 grupos diferentes de capacitores depositados bajo las mismas condiciones de presión, flujo de gases, potencia y temperatura del sustrato en momentos diferentes, estos gráficos son una muestra de la repetitividad en los procesos de preparación, no solamente de las películas dieléctricas, sino de todo el dispositivo semiconductor.

•

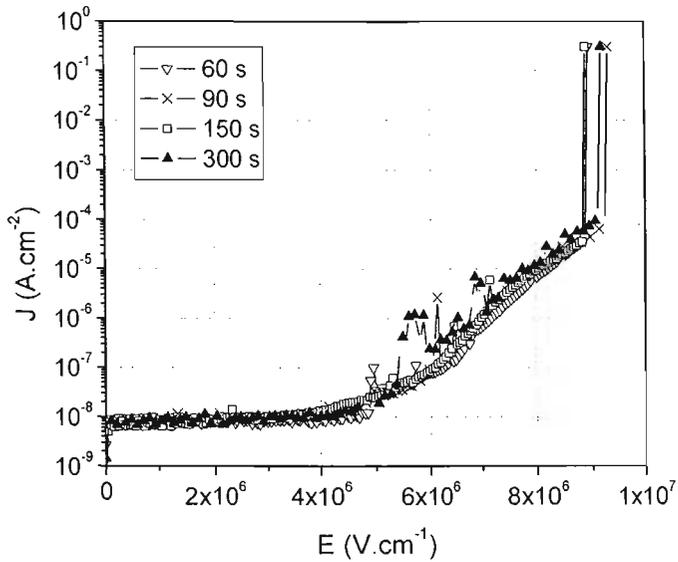


Figura 4.10. Conjunto de curvas J vs. E para estructuras MIS depositadas a $250^{\circ}C$ con diferentes tiempos de pre-tratamiento superficial en plasma de NH_3 .

El VFB determinado a partir de las curvas de alta frecuencia aparece graficado en función del tiempo de pre-tratamiento superficial en la figura 4.11.

En esta figura se nota que existe una variación importante en el VFB en función del tiempo de pre-tratamiento superficial con plasma de NH_3 de tal manera que puede encontrarse una condición tal que el voltaje de banda plana esté muy cercano a 0 Volts.

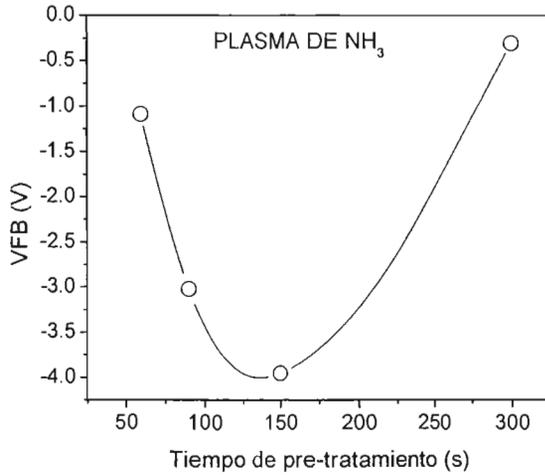


Figura 4.11. Dependencia del voltaje de banda plana (VFB) del tiempo de pre-tratamiento de la superficie del silicio en plasma de NH₃.

El experimento que se realizó en este caso constituye más un procedimiento ingenieril encaminado a resolver un problema práctico que un estudio fundamental sistemático, debido por un lado a la ausencia de herramientas de análisis superficial in-situ que puedan fundamentar una explicación de lo que ocurre y por otra parte, a la necesidad de realizar más experimentos encaminados a encontrar la dependencia con la potencia, presión, temperatura, etc., que permitan tener un panorama más amplio de este fenómeno. A pesar de lo anterior, el comportamiento mostrado en la figura 4.11 sugiere que una buena parte de las cargas presentes en el dieléctrico, responsables del corrimiento en el VFB, están situadas muy cerca de la interfaz de tal modo que la manera en que esta se forma (y sobre lo cual debe de haber una influencia importante del pre-tratamiento superficial realizado) influye decisivamente sobre la densidad de cargas que se crean.

RESUMEN DE RESULTADOS

1. La temperatura de depósito afecta solo ligeramente tanto a la tasa de depósito como al índice de refracción de las películas que se depositan.
2. La realización de un pre-tratamiento superficial “in-situ” con plasma de NH_3 afecta la composición de las películas que se crecen, indicando la importancia de la química de la superficie en el crecimiento de las películas.
3. La superficie de las películas depositadas (independientemente de la temperatura de depósito) se encuentra cubierta de una delgada película de óxido de silicio, con un bajo contenido de F, N y C.
4. Las curvas de J vs. E son poco sensibles a la temperatura de depósito, en cambio las curvas simultáneas de C-V acusan una mejora visible cuando la temperatura de depósito sube por encima de 250°C .
5. El cambio en el tiempo de pre-tratamiento superficial deja invariable a las curvas de J vs. E, al índice de refracción y a la tasa de depósito, pero afecta sensiblemente a los valores del voltaje de banda plana.
6. Los niveles de reproducibilidad y fiabilidad de los procesos PECVD desarrollados quedaron claramente demostrados no sólo al nivel de las películas depositadas, sino comparando el comportamiento eléctrico de los dispositivos construidos.
7. Todos los experimentos desarrollados apuntan a que las mejores películas de nitruros de silicio fluorados, desde el punto de vista de posibles aplicaciones como material de compuerta, bajo las condiciones fijadas se obtendrían a 250°C realizando un pre-tratamiento superficial “in-situ” con plasma de NH_3 por espacio de 300 segundos.

REFERENCIAS

1. G. Lukovsky, S. S. Kim and J. T. Fitch, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **8**, 822 (1990).
2. M. Shinohara y colaboradores, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **21**, 25 (2003).
3. I. O. Parm y colaboradores, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **74**, 97 (2002).
4. G. Beshkov, S. Lei, V. Lazarova, N. Nedev and S.S. Georgiev, *Vacuum*, **69**, 301 (2003).
5. C. D. Wagner y colaboradores, *Surface and Interface Analysis*, **3** (5), 211 (1981).
6. D. K. Schroder, "Semiconductor material and device characterization", 2nd Ed. Cap.6, John Wiley & Sons (1998).
7. E. H. Nicollian and J. R. Brews, "MOS (Metal Oxide Semiconductor) physics and technology", John Wiley & Sons (1982).
8. D. K. Basa, M. Bose and D. N. Bose, *J. Appl. Phys.*, **87** (9), 4324 (2000).
9. Y. Park and S. Rhee, *J. Mat. Sci: Mat. in Electronics*, **12**, 515 (2001).

OTROS RESULTADOS

Una serie de resultados, preliminares solo en el sentido de que no constituyen un trabajo concluido (como en el caso de los capítulos anteriores), se presentan en este capítulo considerando que podrán ser de utilidad para la continuación este tema de investigación.

Entre las variables más comunes que hay que considerar en cualquier estudio detallado de películas delgadas depositadas por PECVD (independientemente de la variante de que se trate), además de las ya vistas en capítulos anteriores, se encuentran la potencia de RF entregada al plasma y la presión en la cámara. En nuestro caso particular hemos estado limitados con relación a la primera de las variables, pues por una parte la fuente de RF de que disponemos sólo puede generar una potencia máxima operativa de 650 Watts (a 50 Ohms y 13.56 MHz) y por otro lado, en la medida en que la potencia se acerque a los 1000 Watts aumentarán los requerimientos de enfriamiento del sistema, encareciendo aún más la realización de los experimentos, por esta razón hemos desarrollado todo nuestro trabajo a una potencia fija de 550 Watts, dejando como perspectiva para el trabajo futuro un estudio detallado de las propiedades de las películas con esta variable de depósito.

V.1 Dependencia de algunas propiedades con la presión.

La presión de la cámara, en cambio, puede variarse en un rango amplio gracias al sistema de bombeo con que está equipado el sistema de IC-RPECVD. En este capítulo presentaremos, entre otras, una serie de resultados de medidas realizadas en películas de nitruros de silicio depositadas a diferentes presiones, manteniendo el resto de los parámetros fijos, como lo muestra la tabla V.1.

PARAMETRO	UNIDAD DE MEDIDA	VALOR
Temperatura del sustrato	°C	250
Presión	mTorr	1,10,100
Potencia de RF	Watts	550
Tasa de flujo de Ar	sccm	37
Tasa de flujo de NH ₃	sccm	7
Tasa de flujo de SiF ₄	sccm	1.5

Tabla V.1 Valores de los parámetros empleados para el experimento.

Si bien es cierto que se han tomado solamente tres valores distintos para la presión, estos valores están separados entre sí por un orden de magnitud y pueden brindar al menos una idea del comportamiento de las películas en un rango bastante amplio de variación de este parámetro.

En todos los casos se depositaron películas de alrededor de 90 nm de espesor para realizar tanto las caracterizaciones estructurales como eléctricas, esto debido a que los valores pequeños de las tasas de depósito para presiones altas dificulta el depósito de películas más gruesas.

V.1.1. El índice de refracción y la tasa de depósito.

La dependencia en el comportamiento del índice de refracción y la tasa de depósito con la presión en la cámara se muestran en la figura 5.1, en donde se alcanza a apreciar que el valor de n pasa por un máximo alrededor de 10 mTorr, mientras que la tasa de depósito disminuye de manera monótona a medida que la presión se incrementa desde 1 hasta 100 mTorr.

Explicar el comportamiento observado en el índice de refracción en función de las diferentes variables no siempre es una tarea simple, pues esta magnitud depende de una serie de factores, como pueden ser el contenido de F en la película, densidad, configuración de enlaces, etc.

En este caso, como a lo largo de todo el desarrollo del trabajo de tesis, la variación del índice de refracción en términos absolutos es pequeña aunque perfectamente apreciable.

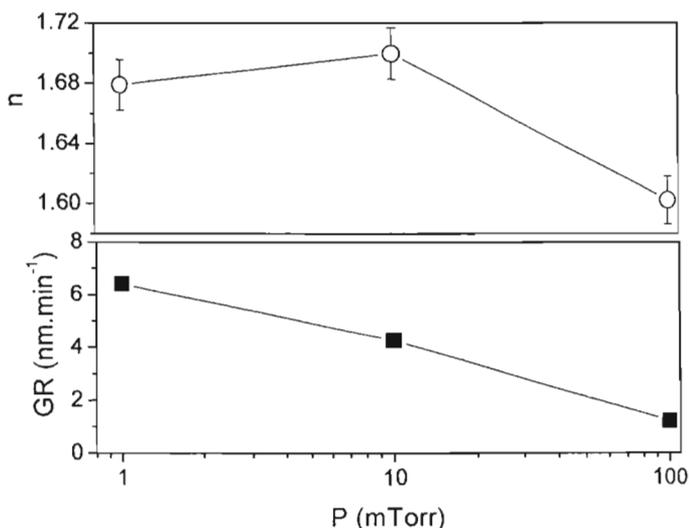


Figura 5.1. Comportamiento del índice de refracción (n) y la tasa de depósito (GR) en función de la presión en la cámara¹⁷.

No está suficientemente claro aún el por qué de este comportamiento, pero como la presión influye directamente sobre el camino libre de los iones, y este a su vez en la energía de los mismos, es probable que pueda existir un compromiso entre la densidad del plasma, la energía de los iones que inciden en el sustrato y la cinética de las distintas especies químicamente activas a nivel de la superficie que crece para que se produzca la variación observada en el índice de refracción con P .

La tasa de depósito disminuye con el aumento de la presión en la cámara, probablemente debido a que la densidad del plasma disminuye con el aumento de la presión [1], por lo cual habrá menos especies disponibles para la conducción de la reacción química que da lugar a la formación de la película, y esto genera la disminución en la tasa de depósito.

¹⁷ Las barras de error para la tasa de depósito se encuentran veladas por el tamaño de los símbolos en la figura 5.1.

V.1.2. Configuración de enlaces.

El comportamiento de los espectros de FTIR de las películas con la presión en la cámara como parámetro se muestra en la figura 5.2.

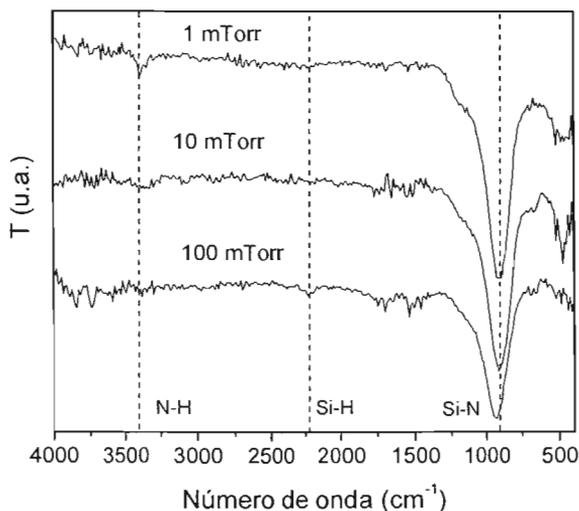


Figura 5.2. Espectros de FTIR de las películas de nitruros de silicio con la presión como parámetro.

Estos espectros se observan un poco más ruidosos que todos los tomados con anterioridad pues corresponden a películas con menor espesor, no obstante en el gráfico anterior pueden verse algunas tendencias. La primera de ellas radica en que la concentración de enlaces de N-H (3390 cm^{-1}) tiende a aumentar en la medida en que disminuye la presión. Por otro lado, los enlaces Si-H (2214 cm^{-1}) que alcanzan a observarse en la película depositada a mayor presión desaparecen para presiones menores. Además de lo anterior, ocurre un desplazamiento de la banda de absorción fundamental de la estructura hacia menores números de onda en la medida en que la presión en la cámara disminuye desde 100 mTorr hasta 10 mTorr (ver figura 5.3).

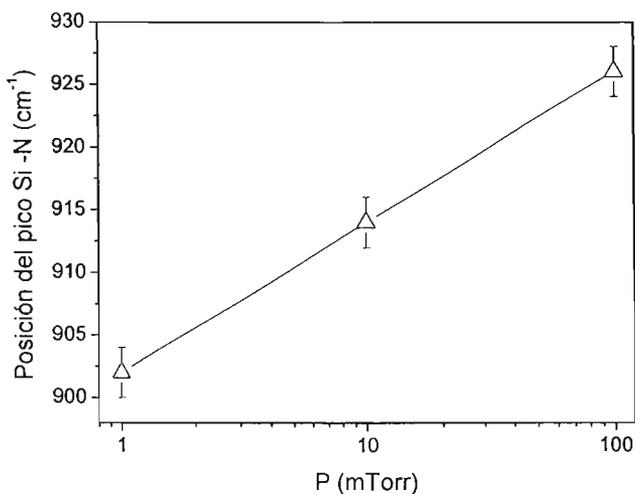


Figura 5.3. Desplazamiento observado del pico de estiramiento correspondiente a los enlaces Si-N en función de la presión en la cámara.

La figura anterior muestra que la presión en la cámara, vista como variable de depósito, es capaz de cambiar la posición de la banda de absorción correspondiente al modo de estiramiento de los enlaces Si-N en aproximadamente 20 cm^{-1} . Como ha sido visto con anterioridad en el capítulo III, este desplazamiento puede obedecer a distintos factores cuya contribución no puede ser resuelta completamente con base a la caracterización estructural realizada en este trabajo de tesis. Sin embargo, por lo discutido en el epígrafe ANTECEDENTES C de la Introducción, y en el apéndice III de este documento, es razonable pensar que la suma de las concentraciones de F y O puede tener una influencia importante en el corrimiento de esta banda de absorción.

V.1.3. Propiedades eléctricas.

Las características de J vs. E fueron medidas en capacitores MIS con dieléctricos de compuerta depositados a diferentes presiones. Los resultados han sido graficados en la figura 5.4.

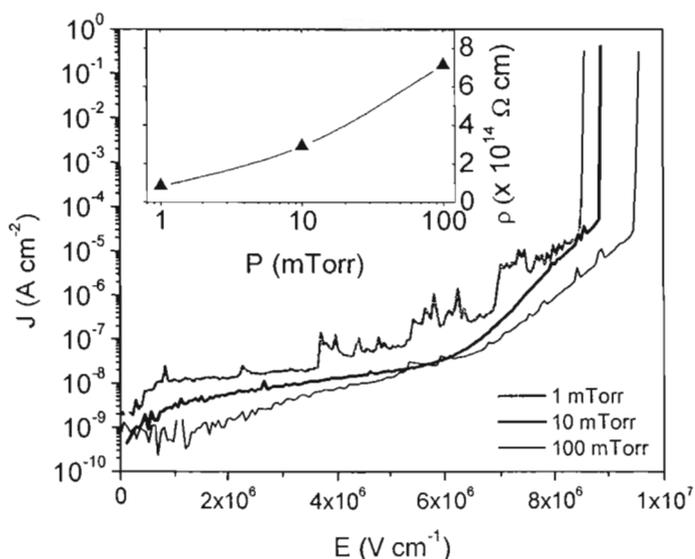


Figura 5.4. Curvas de J vs. E con la presión como parámetro. En el inserto de la figura se muestra el comportamiento de la resistividad en función de la presión.

La tendencia general observada en la figura anterior es de una ligera disminución en la densidad de corriente de fuga así como un aumento en el campo de ruptura en la medida en que aumenta la presión en la cámara.

Este comportamiento, para valores bajos del campo eléctrico se ilustra a través de la resistividad (inserto de la figura 5.4), definida a través de la ecuación (2.6). Debido a que no existen medidas de composición para estas muestras cualquier posible explicación de este comportamiento con base a ello es especulativo, sin embargo, existen algunas bases que pudieran soportar una “especulación razonable” de este comportamiento. Por ejemplo, y puede estar directamente relacionado con el hecho de que el aumento en el contenido de F con la presión que se presume de lo observado en la figura 5.3, conduce a un aumento en la barrera de potencial para la conducción en el dieléctrico, como ha sido observado recientemente en nitruros depositados a partir de mezclas que contienen SiH_4 y SiF_4 [2].

Mediciones de histéresis en la curva de Capacitancia vs. Voltaje a alta frecuencia (1 MHz) fueron realizadas en los mismos capacitores MIS utilizados en las medidas de J vs. E, variando el voltaje desde acumulación a vaciamiento y luego regresando de vaciamiento a acumulación en una misma medida. Los resultados obtenidos son los que se observan en la figura 5.5.

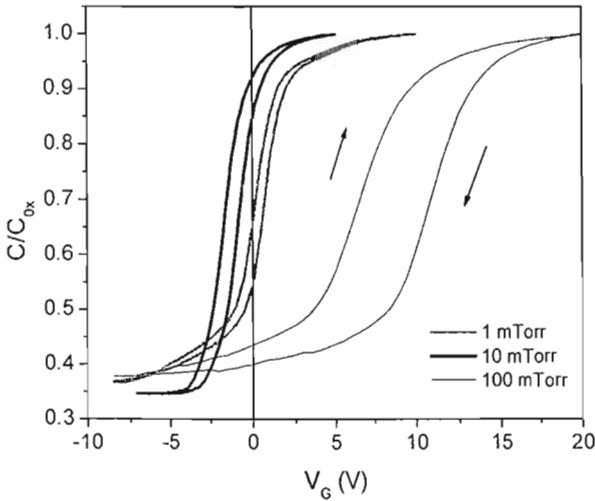


Figura 5.5. Medidas de C-V a alta frecuencia en capacitores fabricados con dieléctricos de compuerta depositados a distintas presiones. Las flechas representan el sentido del recorrido en los tres casos.

En la figura anterior hay algunos hechos que saltan a la vista, en primer lugar se observa que las curvas correspondientes a presiones menores se mantienen en la cercanía de 0 Volts, indicativo de valores pequeños del VFB, por otro lado para 100 mTorr la curva aparece desplazada hacia voltajes más positivos (indicativo de la presencia de cargas negativas en el dieléctrico), además la histéresis que para bajas presiones es de pequeña a moderada, se incrementa notablemente para 100 mTorr.

Un aumento de la presión en la cámara desde 1 mTorr hasta 100 mTorr produce una reducción importante en el camino libre medio de los electrones en el plasma, esto provoca que los mismos puedan adquirir menos energía cinética entre choques dando lugar a que de

manera general pueda descomponerse una fracción menor de los gases reactivos, lo cual afecta en particular a aquellas especies que tienen energía de ionización más altas (como es el caso por ejemplo del SiF). Este fenómeno tiene un impacto directo sobre la tasa de depósito y al parecer (por el corrimiento de la banda de absorción fundamental de la estructura en FTIR, y la disminución en el H) también sobre la composición de las películas, de manera que al aumentar la presión tiende a aumentar el contenido de F en las películas hasta valores que deterioran considerablemente el estado de la interfaz dieléctrico-semiconductor.

Para cuantificar la histéresis de las curvas C-V, se tomó el valor absoluto de la diferencia en el eje de las abscisas de cada curva en los dos puntos correspondientes al valor medio de C/C_{ox} . Estos valores en conjunto con los de los campos de ruptura dieléctrica, tomados a partir de los datos de la figura 5.4 se han graficado en la figura 5.6 en función de la presión en la cámara.

La tendencia observada tanto para la histéresis como para el campo de ruptura es a aumentar en la medida en que aumenta la presión. Desde el punto de vista de las propiedades eléctricas de los dispositivos, estos comportamientos son opuestos debido a que el valor de presión que da el máximo campo de ruptura, hace al mismo tiempo máxima a la histéresis (y en los dispositivos MOS se pretende que los campos de ruptura sean máximos y la histéresis en las curvas C-V, mínima).

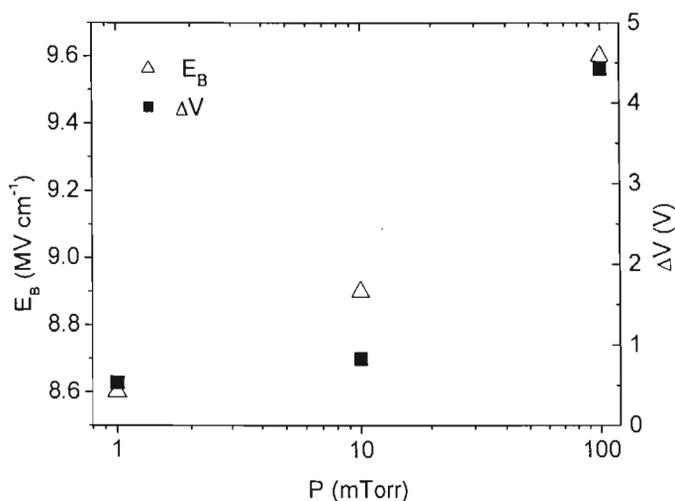
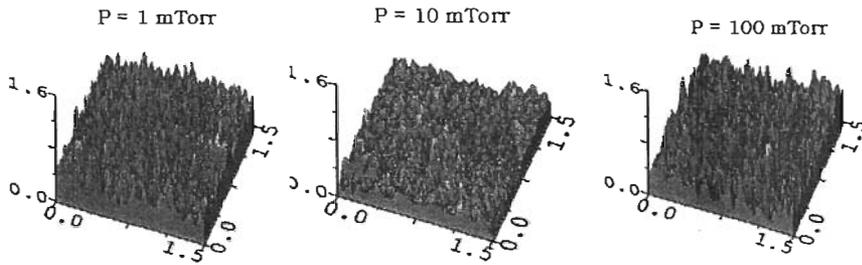


Figura 5.6 Comportamiento del campo de ruptura dieléctrica (E_B) y la histéresis en la curva de C-V (ΔV) en función de la presión en la cámara.

Según lo que se ha visto más arriba, el comportamiento observado en la figura 5.6 puede obedecer al hecho de que el aumento en la concentración de F hace crecer al mismo tiempo la altura de la barrera para la conducción en el dieléctrico y la densidad de estados de interfaz. Teniendo en cuenta esta tendencia, tal vez un buen criterio sea el de escoger la presión intermedia de 10 mTorr para fabricar dieléctricos de compuerta con estos materiales.

V.1.4 Morfología

Imágenes de AFM para películas de nitruros de silicio de 90 nm de espesor, depositadas a distintas presiones se muestran en la figura 5.7.



Escala: $1.5 \mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m} \times 1.6 \text{nm}$

Figura 5.7. Imágenes de AFM de películas crecidas a distintas presiones.

A simple vista no se observan cambios apreciables en la morfología de la superficie en todo el intervalo de presiones estudiado. En los tres casos, la rugosidad rms es de aproximadamente 1 \AA .

La evidencia experimental mostrada hasta ahora en lo relativo a la morfología de la superficie revela que no se registran cambios apreciables en la rugosidad rms de las películas (que permanece alrededor de 1 \AA) al variar distintos parámetros del depósito como son: la mezcla de gases, temperatura del sustrato y presión en la cámara. Una posible explicación de este comportamiento es que la rugosidad superficial está dominada por la naturaleza misma de las mezclas que contienen SiF_4 (que simultáneamente deposita y remueve material de la superficie), más que por algún parámetro de depósito en particular. Una ventaja inmediata de este comportamiento es que al realizar la optimización de algún parámetro de depósito para obtener películas para una aplicación específica, se tendrá la certeza de que la película obtenida poseerá una superficie lisa, esto es, con valores muy bajos de la rugosidad superficial rms.

V.2 Resistencia a la oxidación.

A lo largo de los dos primeros capítulos de esta tesis se realizaron estudios de la estabilidad química de las películas de nitruros de silicio fluorados exponiéndolas a la humedad del ambiente por un período de tiempo largo e incluso realizando pruebas de

estabilidad química aceleradas por inmersión en agua desionizada durante varios cientos de horas. Debido a los resultados favorables de esos exámenes y a que una de las potenciales aplicaciones de los nitruros es como máscara en los procesos de fabricación de diversos dispositivos semiconductores, se decidió probar la capacidad de algunas de estas películas en cuanto a su resistencia a la oxidación.

Para llevar a cabo este experimento se depositaron 9 películas de aproximadamente 300 Å de espesor, correspondientes a la condición $R = 0.2$ del capítulo II y se sometieron a diferentes procesos de oxidación en un horno de oxidación térmica en presencia de oxígeno seco. En la figura 5.7 se muestra información relativa a la variación sufrida en el índice de refracción y el espesor de las películas después de haber sido sometidas a estos procesos, teniendo en cuenta que el signo negativo para Δd significa que la muestra se contrajo y para Δn que el índice disminuyó luego de la prueba de oxidación.

La respuesta habitual de una película depositada a temperaturas bajas por PECVD cuando es sometida a un tratamiento térmico de alta temperatura, es densificarse por medio de la contracción en el espesor, lo cual sería también la respuesta a esperar de nuestras películas si el tratamiento fuera en presencia de un gas inerte (He, Ar, etc.).

Como en este caso estamos en presencia de oxígeno las consideraciones cambian. El oxígeno, dependiendo de cual sea su coeficiente de difusión en el material, penetrará más o menos rápidamente en la película de nitruro, sustituyendo al F y N en la zona en donde proceda. A medida que transcurre el tiempo, la sustitución irá avanzando hacia dentro del material hasta que eventualmente casi todo el nitruro se transforme en óxido.

Luego de un cierto tiempo (que depende del valor del coeficiente de difusión y del espesor de la película), el oxígeno traspasará la interfaz dieléctrico-semiconductor comenzando a oxidar al silicio que está debajo.

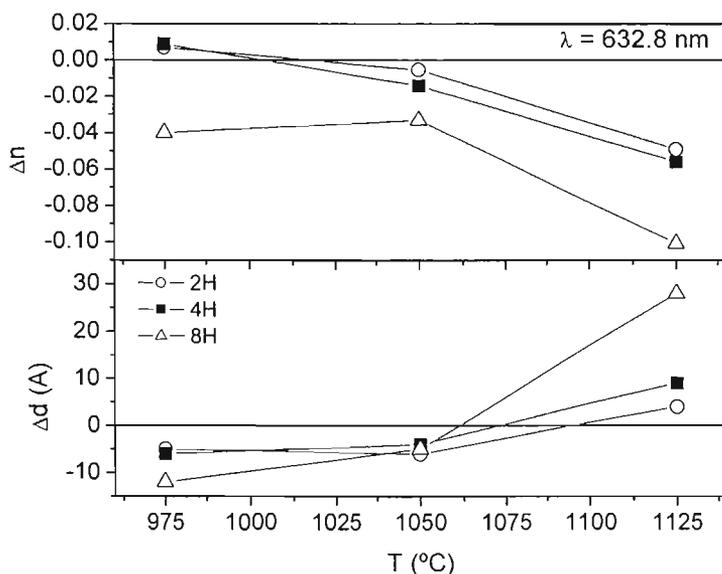


Figura 5.7. Gráfica de la variación en el índice de refracción y el espesor de las películas de nitruro de silicio (expresadas a través de Δn y Δd respectivamente) en función de la temperatura de oxidación con el tiempo que duró el proceso como parámetro. ($\Delta n = n_{desp} - n_{antes}$, $\Delta d = d_{desp} - d_{antes}$).

Del gráfico de la figura anterior puede apreciarse que la tendencia generalizada para Δn es a disminuir con el aumento del tiempo y la temperatura de oxidación, mientras que Δd muestra la tendencia opuesta. Para valores de temperatura y tiempo “bajos” el índice aumenta luego del proceso de oxidación. Si tenemos en cuenta que cualquier cantidad de óxido que haya podido formarse debería contribuir a disminuir el índice de refracción de las películas, entonces debemos suponer que este aumento en el índice proviene básicamente del aumento en la densidad que causa la reducción del espesor y que el coeficiente de difusión a esta temperatura es lo suficientemente bajo como para que al menos en 4 horas las películas no se hayan oxidado significativamente. Ya para 8 horas de oxidación se alcanza a apreciar una disminución en el índice que revela la formación de suficiente cantidad de óxido en el material aunque el valor negativo en Δd indica que la oxidación no ha llegado al sustrato. Este comportamiento se hace más marcado en la medida en que

aumenta la temperatura y el tiempo de oxidación hasta que finalmente después de 8 horas a 1125° C se observa un incremento en el espesor final ($\Delta d > 0$) acompañado de una reducción apreciable en el índice de refracción. Una lectura simplista de estos resultados sin el apoyo de otros criterios pudieran llevar a la conclusión de que la causa de este comportamiento obedece posiblemente a la oxidación del silicio debajo de la película, pues de esta manera disminuye el índice y aumenta el espesor. Pero esta no es la única circunstancia en la cual puede ocurrir tal comportamiento.

Un posible escenario que explicaría en otros términos el mismo hecho experimental es el siguiente: Cuando una porción considerable del nitruro original se consume para dar lugar a la formación del óxido de silicio térmico, es de esperar una reducción apreciable en el índice de refracción, por otro lado, como la densidad del óxido (2.2 g.cm^{-3}) es menor que la de los nitruros que estamos considerando (ver figura 2.5), al consumirse un cierto volumen del nitruro (que además es rico en silicio), dará lugar a la formación de un volumen mayor de óxido y como las dimensiones no pueden aumentar en el plano, lo harán en el espesor.

Aunque basadas en datos de elipsometría y el conocimiento de la dependencia de los procesos de difusión con la temperatura y el tiempo, las consideraciones que se han hecho hasta este punto son más bien hipótesis de lo que puede estar ocurriendo. Una manera de “visualizar” este proceso y resolver la disyuntiva planteada, consiste en realizar mediciones de composición en profundidad, para lo cual hemos utilizado el equipamiento de XPS, que con ayuda del cañón de iones de Ar puede realizar un desgaste fino del material y tomar un perfil de XPS en profundidad de manera automática, siguiendo el comportamiento de los picos O1s, N1s, F1s y Si2p.

Un par de perfiles cualitativos obtenidos en este estudio se muestran en la figura 5.8 en donde puede apreciarse claramente que la concentración de oxígeno (que de alguna manera es proporcional a la señal que se muestra) disminuye más o menos abruptamente desde la superficie al interior de la película para $T = 975^\circ \text{ C}$ y $t = 8$ horas, lo cual es típico en procesos difusivos cuando el coeficiente de difusión y/o el tiempo de oxidación son pequeños. El hecho de que la concentración de oxígeno nunca decaiga hasta cero dentro de

la película es una muestra más que corrobora nuestra apreciación de que los nitruros depositados por PECVD poseen una pequeña cantidad de este elemento en su estructura.

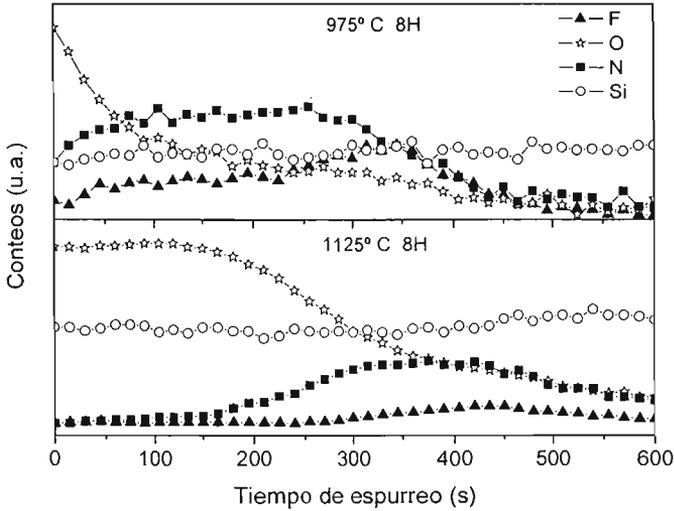


Figura 5.8. Perfiles de composición en profundidad (XPS), tomados después de concluidos los procesos de oxidación térmica.

Cuando el coeficiente de difusión y/o el tiempo de oxidación son grandes, es posible obtener un perfil como el que se muestra para el oxígeno a 1125° C y t = 8 horas, donde se observa una transformación completa de la película de nitruro en óxido hasta cierto punto en el interior del material a partir del cual comienza a decrecer la señal de oxígeno (mucho más lentamente que en el primer caso), y comienzan a subir levemente las señales correspondientes al N y el F, un perfil similar ha sido reportado por Xu y colaboradores en experimentos de resistencia a la humedad en nitruros de silicio depositados por PECVD a partir de mezclas del tipo $\text{SiH}_4 / \text{NH}_3 / \text{N}_2$ [3].

La señal de oxígeno decae *e* veces para un tiempo de erosión de 135 segundos en el caso de la oxidación a $T = 975^\circ \text{C}$. Este tiempo “característico” que está estrechamente ligado a la profundidad del material medida desde la superficie, aumenta hasta 375 segundos cuando $T = 1125^\circ \text{C}$. Si consideramos que la interfaz dieléctrico-semiconductor comienza en cada

caso donde se encuentra el máximo valor de la señal de F y comienzan a decaer tanto esta señal como la del N, podemos considerar que en ambos casos (en el primero mucho más que en el segundo), el oxígeno decae antes de llegar a la interfaz y por lo tanto no llega a oxidar al sustrato.

V.3. Ataque en seco.

En los niveles actuales del desarrollo de la tecnología microelectrónica, (donde en múltiples ocasiones se necesitan reproducir de la superficie hacia abajo patrones que tienen detalles menores a 1 μm), es muy importante depositar una película dieléctrica con buenas propiedades, así como también poder removerla selectivamente en condiciones tales que este ataque pueda ser rigurosamente controlado.

Una de las muchas maneras de lograr un control sobre un proceso en donde una película dieléctrica está siendo atacada (ó depositada) por plasma, es monitorear “in-situ” el comportamiento de algún parámetro del sistema capa-sustrato en función del tiempo [4.5]. Entre todos los sistemas concebidos para llevar a cabo la tarea probablemente el menos complejo y costoso sea uno que mida la reflectancia a incidencia normal y longitud de onda fija.

En nuestro caso, equipamos el sistema de IC-RPECVD con una ventana en la parte superior del tubo de cuarzo de tal manera que pudiera introducirse un haz de luz láser ($\lambda = 632.8$ nm), que incidiendo normalmente a la superficie de la muestra, se reflejara y saliera por la misma ventana (ver figura 5.9). Esta luz reflejada, que porta información del estado del sistema que estamos monitoreando, se introduce en un detector que la convierte en una señal de corriente, esta señal es a su vez leída por un electrómetro conectado a una PC vía GPIB. De esta manera el estado del sistema capa-sustrato (ó múltiples capas-sustrato) es monitoreado por un software escrito con este propósito y graficado en el monitor de la PC a una velocidad máxima de 3 muestreos por segundo que es suficientemente rápida como para describir el fenómeno que estamos considerando con gran precisión en un intervalo amplio de espesores.

LASER de He-Ne

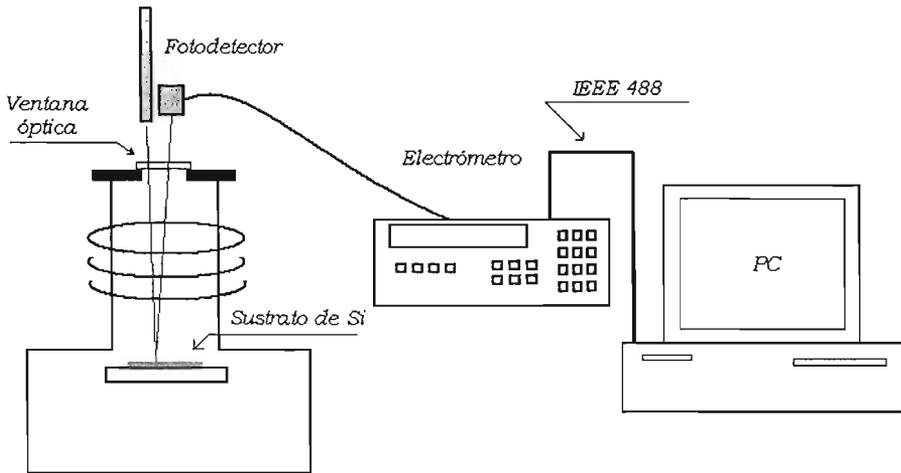


Figura 5.9. Esquema del montaje experimental para medir in-situ la reflectancia a incidencia normal en función del tiempo.

En la figura 5.10 se muestra un espectro típico de los recolectados con ayuda del sistema descrito más arriba para una muestra de nitruro de silicio fluorado con un espesor medido por elipsometría de 91.6 nm. El gráfico presentado de fotocorriente en el detector en función del tiempo está tal y como lo da el sistema. Calibrando el mismo y conociendo la característica de respuesta espectral del fotodetector puede en principio traducirse esta información a un gráfico de la reflectancia (R) en función del tiempo, aunque para los propósitos del ataque lo realmente importante es la forma de la curva.

Cuando la película es atacada con el plasma comienza a disminuir su espesor y por lo tanto varía la diferencia de camino óptico entre el haz que se refleja en la superficie del dieléctrico y el que emerge del mismo después de reflejarse en la frontera con el Si. Debido al efecto de interferencia que puede ser constructiva ó destructiva en función de la diferencia de camino óptico, la reflectancia del sistema película-sustrato sufre una variación en la medida en que progresa el ataque. Si la película fuera lo suficientemente gruesa, se observarían máximos y mínimos en el valor de la reflectancia (fotocorriente) en función del tiempo hasta que la película acabe por consumirse y el plasma continúe atacando al sustrato. En este caso, como el Si es fuertemente absorbente en el espectro visible, para los

efectos ópticos es infinito y la única luz que llegará al fotodetector es la que se refleja en la superficie del mismo, por ende la reflectancia será constante en el tiempo y a partir de ese momento la fotocorriente tenderá a saturar en un valor constante.

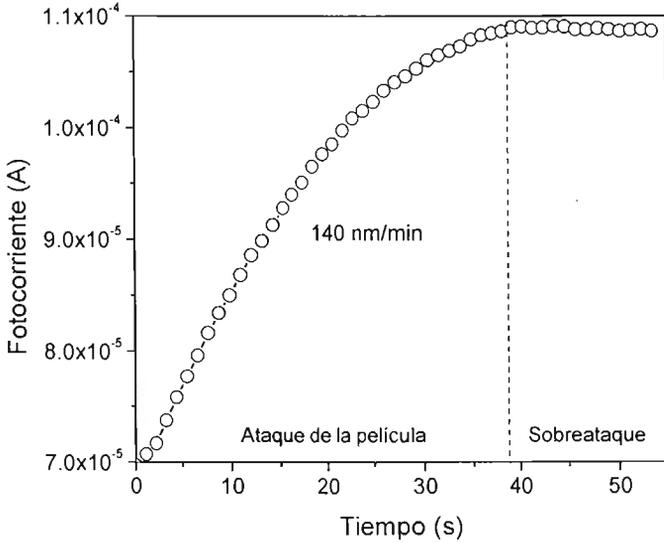


Figura 5.10. Gráfica típica de la fotocorriente en el detector en función del tiempo durante un proceso de ataque de una película de nitruro de silicio fluorado de 91.6 nm de espesor, en donde puede determinarse con mucha precisión la tasa de ataque, aún cuando la resolución elegida fue de 1 muestreo por segundo.

La figura 5.10 está dividida en dos zonas, la primera está caracterizada por la variación de la fotocorriente en el tiempo y con su ayuda puede determinarse la tasa de ataque, la segunda zona es la parte donde satura la corriente que como se discutió más arriba constituye el tiempo en que el plasma habiendo removido completamente a la película dieléctrica, continúa atacando al sustrato.

El método descrito en este epígrafe provee una gran precisión en la determinación de la tasa de ataque, para demostrarlo veamos el ejemplo concreto de la figura anterior. Supongamos que tenemos un error relativo en la determinación del espesor por elipsometría del 1%.

Habiendo tomado las medidas con un intervalo de 1 segundo, esto representa un error relativo de aproximadamente 2 % teniendo en cuenta el intervalo de medición. Propagando cotas de error:

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta t}{t} = 1\% + 2\% = 3\% \quad (5.1)$$

Donde $\frac{\Delta v}{v}$ representa el error relativo de la tasa de ataque, $\frac{\Delta d}{d}$ es el error relativo en la determinación del espesor y $\frac{\Delta t}{t}$ es el correspondiente a la medición del tiempo.

Aunque el 3% de error constituye una cifra muy buena para el error de una técnica experimental, en este caso representa una cota superior de error, pues la resolución en el tiempo puede aumentarse todavía 3 veces, y el error de la medición de elipsometría también puede mejorarse.

Este sistema ha comenzado a utilizarse en el laboratorio para la determinación de tasas de ataque empleando una mezcla gaseosa de ultra alta pureza consistente en 80 % en volumen de CF_4 y 20% de N_2O (Matheson) que sirve para ataque por plasma de compuestos de silicio, limpieza en seco de cámaras de depósito, etc.

En los procesos de ataque en seco, no solamente es importante tener un buen control de las tasas de ataque, sino también poder controlar la direccionalidad y selectividad del mismo [6]. Para reproducir fielmente un patrón de la superficie hacia abajo, por ejemplo, es imprescindible que el ataque tenga un alto grado de anisotropía. Con el fin de evaluar, al menos de manera “gruesa”, el comportamiento de este parámetro en nuestro sistema, se introdujeron en la cámara cuartos de oblea que contenían capacitores MIS fabricados previamente. Con un flujo constante de 15 sccm de la mezcla de 80% CF_4 + 20% N_2O se realizaron ataques a temperatura ambiente y 500 Watts de potencia. Como el electrodo de Al que está en la parte superior de la estructura no es sensible de ser atacado en plasma con este tipo de mezcla, sirve como máscara de modo que la película dieléctrica que está debajo no sufrirá ataque. Bajo estas condiciones se probaron 2 presiones diferentes (200 mTorr y 2

mTorr) y posteriormente se realizaron medidas de perfilometría cuyos resultados se muestran en la siguiente figura.

Previamente a los ataques habían sido medidos con precisión tanto la altura del contacto de Al (perfilometría), como el espesor de la película dieléctrica (elipsometría), de tal manera que fue posible identificar las diferentes zonas del dispositivo, tal y como lo muestran las líneas horizontales.

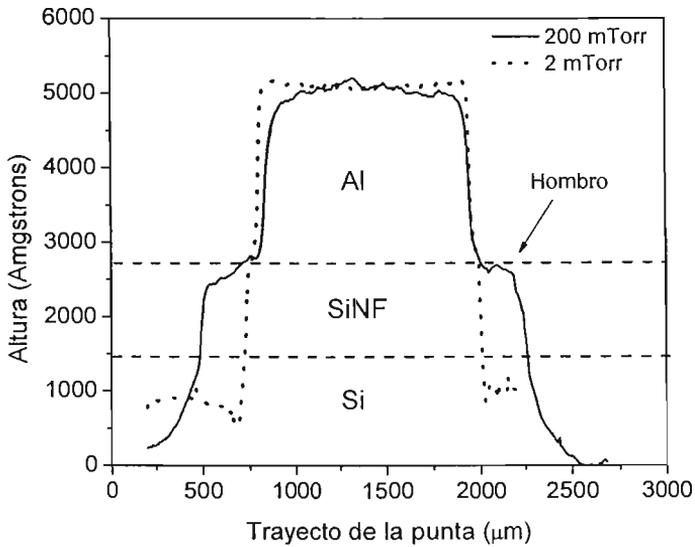


Figura 5.11. Gráfico de medidas realizadas con el ayuda del perfilómetro a muestras de capacitores MIS atacados en plasma con diferentes presiones en la cámara.

Resalta de la figura 5.11 la aparición de un hombro en el perfil del ataque cuando la presión es de 200 mTorr, indicando que el contacto de Al ejerce una especie de *sombreado* cuyo ancho debe de ser proporcional a la altura del contacto. En cambio cuando la presión se reduce hasta 2 mTorr, la geometría del contacto puede ser transmitida ó copiada desde la superficie hacia abajo con mucha mayor fidelidad. Es probable que este aumento en la direccionalidad del ataque se deba al efecto del aumento del camino libre medio de las especies atacantes cuando la presión se reduce en la cámara en dos órdenes de magnitud.

Teniendo en cuenta el resultado anterior, el siguiente experimento consistió en ver el comportamiento de la tasa de ataque en dependencia de tres mezclas diferentes, manteniendo constante el resto de las variables del sistema, como lo muestra la tabla V.3.

Las 3 mezclas a explorar fueron:

- MEZCLA 1: $\text{CF}_4 + \text{N}_2\text{O}$ (15 sccm).
- MEZCLA 2: $\text{CF}_4 + \text{N}_2\text{O} / \text{O}_2$ (15 sccm / 10 sccm).
- MEZCLA 3: $\text{CF}_4 + \text{N}_2\text{O} / \text{N}_2$ (15 sccm / 10 sccm).

PARAMETRO	UNIDAD DE MEDIDA	VALOR
Temperatura del sustrato	°C	ambiente
Presión	mTorr	2
Potencia de RF	Watts	500
Tasa de flujo de $\text{CF}_4 + \text{N}_2\text{O}$	sccm	15

Tabla V.2. Conjunto de parámetros que se mantuvieron constantes durante los experimentos.

Estas mezclas fueron probadas en el ataque de películas de nitruros correspondientes a la razón $R = 0.2$ del capítulo II con un espesor aproximado de unos 90 nm y los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla donde fue posible hacer la comparación con un óxido térmico (de aproximadamente 120 nm de espesor como promedio) crecido a 1100° C en oxígeno seco:

MEZCLA	TASA DE ATAQUE (nm/min)	
	NITRURO	OXIDO TERMICO
1	119	68
2	62	16
3	93	53

Tabla V.3. Resultados de las tasas de ataques medidas para las diferentes mezclas.

Después de cada ataque las películas fueron medidas por elipsometría comprobándose la existencia únicamente de un óxido nativo en la superficie del silicio.

De los resultados de la tabla anterior puede verse que el ataque de los nitruros fluorados ocurre a una tasa mayor que el de un óxido térmico crecido a temperaturas altas. Por otro lado, la tasa de ataque muestra cierta sensibilidad con la composición de la mezcla, en general la mezcla 1 posee la mayor tasa de ataque, probablemente porque la presión parcial de especies como el SiF_2 que han sido identificadas como las resultantes del ataque [7], es mayor en ese caso que en los otros dos. Sin embargo la dilución es la misma en las mezclas 2 y 3 y aún así la tasa es diferente, tanto para el nitruro como para el óxido. Esto implica que el oxígeno y el nitrógeno desempeñan distintos roles en el ataque de los compuestos aislantes de silicio.

La selectividad en el ataque del nitruro con respecto al óxido térmico que se caracteriza por la razón entre las respectivas tasas de ataque es pobre, apenas de 1.8 para la mezcla 1. Este valor se mantiene incluso cuando se introduce N en la cámara y aunque aumenta al doble con la introducción de oxígeno (hasta 3.9), todavía esto constituye un valor bajo de selectividad.

La mejora en este importante parámetro de ataque en seco necesita de estudios más amplios y precisos, y tal vez pase por la introducción de una polarización de RF en el sustrato, con la que no cuenta el sistema en la actualidad.

RESUMEN DE RESULTADOS

1. El aumento de la presión en la cámara durante el depósito tiene el efecto de disminuir la tasa de depósito de los nitruros de silicio fluorados.
2. El desempeño eléctrico de los capacitores MIS mejora en la medida en que la presión a que fue depositado el dieléctrico de compuerta disminuye desde 100 hasta 1 mTorr.
3. La rugosidad rms de la superficie permanece constante con la variación de la presión en todo el intervalo estudiado.
4. Películas de nitruros con 30 nm de espesor pueden ser usados para enmascarar procesos de oxidación térmica a temperaturas tan altas como 1125° C por espacios de tiempo de al menos 8 horas.
5. Las tasas de ataque de los nitruros en plasma pueden determinarse utilizando un arreglo sencillo, con errores menores al 3% en un rango amplio de condiciones y dependen fuertemente de la composición de la mezcla que se utilice.

REFERENCIAS

1. M. Schiller and W. Kulisch, *Surf. Coat. Technol.*, **98**, 1590 (1998).
2. Y. B. Park and S. W. Rhee, *J. Non-Cryst. Solids*, **343**, 33 (2004)
3. H. Lin, L. Xu y colaboradores, *Thin Solid Films*, **333**, 71 (1998).
4. W. G. Breiland and K. P. Killeen, *J. Appl. Phys.*, **78**, 6726 (1995).
5. C. Fu, K. A. Bertness and C. M. Wang, *J. Crystal Growth*, **251**, 118 (2003).
6. R. J. Schutz in "VLSI Technology", 2nd Ed., Editor S. M. Sze, McGraw-Hill (1988).
7. K. L. Williams, C. I. Butoi and E. R. Fisher, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **21**, 1688 (2003).

CONCLUSIONES GENERALES

A lo largo de los 4 últimos capítulos de este trabajo se han venido presentando y discutiendo una serie de resultados experimentales que han permitido caracterizar al sistema de depósito de IC-RPECVD con que se cuenta, en la obtención de nitruros de silicio fluorados que son estables químicamente.

Durante los estudios realizados, se han encontrado condiciones de depósito adecuadas para la obtención (a temperaturas bajas) de nitruros de silicio con algunas características relevantes como son:

- Bajas corrientes de fuga y campos de ruptura dieléctrica elevados, suficientes para considerar su aplicación en dieléctricos de compuertas de dispositivos MIS.
- Libres de enlaces Si-H y en general con bajo contenido de H, que constituyen características necesarias en aplicaciones ópticas.
- Valores bajos de la rugosidad superficial, (comparables con las de los óxidos de silicio térmicos) que es de gran importancia en un buen número de aplicaciones.
- Alta resistencia a la oxidación térmica hasta 1125° C, lo cual puede potenciar su utilización como máscara para procesos en microelectrónica.

Estos estudios han sido separados cuidadosamente para resaltar y discutir con cierta profundidad determinadas propiedades que pueden hacer de los nitruros de silicio fluorados un material potencialmente atractivo en aplicaciones futuras.

En el esfuerzo por brindar una guía útil que facilite un trabajo futuro encaminado a objetivos más ambiciosos y particulares, durante este trabajo de tesis se han desarrollado una serie de herramientas de caracterización que permitirán hacer depósitos y ataques más precisos, profundizar en el estudio fundamental de las especies presentes en el plasma y su rol en las propiedades de las películas y

caracterizar eléctricamente de manera casi inmediata los dispositivos que se fabriquen, además se han establecido criterios para la calibración de las medidas de XPS con el equipo disponible en el IIM UNAM, que permite la cuantificación de la composición química de compuestos de silicio, facilitando de esta manera el avance hacia una mejor comprensión de este y otros materiales relacionados.

APORTES DE LA TESIS

Los aportes de este trabajo se pueden dividir en dos grupos: Aportes al conocimiento científico y aportes materiales.

Aportes al conocimiento científico:

Como resultado de los trabajos desarrollados para esta tesis de doctorado y hasta la fecha de elaboración de este manuscrito, un artículo ha sido publicado en la revista de circulación internacional **Journal of Vacuum Science and Technology A**, y otro más ha sido aceptado para su publicación en la misma revista. Además, un trabajo fue presentado en el congreso nacional Materials Meeting 2003.

Aportes materiales:

Ha sido desarrollado un software para la automatización de medidas de I-V en dispositivos MIS que representa un ahorro estimado de unos 1000.00 USD a precios del mercado internacional si hubiera tenido que ser adquirido.

Ha sido montado y automatizado con equipos existentes en el laboratorio un sistema para el análisis de la emisión óptica del plasma (OES) en el rango entre 200 nm – 700 nm que en su versión moderna tiene un costo estimado de 2000.00 USD.

Un sistema automatizado para el monitoreo “in-situ” de la reflectancia a incidencia normal ha sido desarrollado para su utilización en el sistema de IC-RPECVD, cuyo costo no ha sido cotizado.

La utilidad de todas estas herramientas desarrolladas rebasa los intereses particulares de este trabajo de tesis, por lo que se encuentran desde su puesta a punto al servicio de la institución.

APENDICE I

Las limpiezas estándar para obleas de silicio que serán utilizadas en la fabricación de dispositivos semiconductores deben realizarse con reactivos químicos de la más alta pureza, (grado VLSI), empleando en los pasos requeridos agua desionizada con resistividad cercana a los 16 M Ω cm, para garantizar que las obleas limpias queden libres de impurezas no deseadas.

Otros detalles experimentales deben seguirse con particular atención, como es utilizar recipientes limpios únicos para cada reactivo químico, (incluida el agua) que no se utilicen en otras actividades, utilizar guantes de látex, batas limpias, cubre-boca y demás aditamentos que eviten cualquier tipo de interacción entre el cuerpo humano y el objeto de limpieza, etc.

Metodología a seguir en una limpieza estándar RCA de obleas de silicio:

- Inmersión en tricloetileno a temperaturas menores que 70° C por 10 minutos.
- Inmersión en acetona a temperatura ambiente, ultrasonido por 5 minutos.
- Inmersión en 2-propanol a temperatura ambiente, ultrasonido por 5 minutos.
- Enjuague en agua desionizada abundante a temperatura ambiente.
- Ataque en solución de HF al 5% en volumen a temperatura ambiente por 1 minuto.
- Enjuague en agua desionizada abundante a temperatura ambiente.
- Inmersión en solución RCA₁* por 10 minutos a 75° C.
- Enjuague en agua desionizada abundante a temperatura ambiente.
- Ataque en solución de HF al 5% en volumen a temperatura ambiente por 0.3 minutos.
- Inmersión en solución RCA₂** por 10 minutos a 75° C.
- Enjuague en agua desionizada abundante a temperatura ambiente.

* Solución en volumen de 5 H₂O:1H₂O₂:1NH₄OH

** Solución en volumen de 6 H₂O:1H₂O₂:1HCl

APENDICE II

Para estimar, al menos de manera aproximada, la densidad de electrones (n) que existe en el plasma para las condiciones de depósito que hemos empleado a lo largo del trabajo de tesis, utilizaremos las consideraciones hechas por Lieberman y Gottscho ^{ref.1}.

Consideraremos un sistema cilíndrico con las dimensiones del tubo de cuarzo de nuestra cámara de depósito: $R = 0.05$ m (radio del tubo) y $L = 0.2$ m (largo) en donde se produce una descarga de Ar a 10 mTorr. Las pérdidas de potencia en el sistema se estiman del 10% (la potencia absorbida por el plasma es de 500 Watts).

La densidad del plasma puede obtenerse de la relación ^{ref1}:

$$n = \frac{P_{abs}}{e u_B A_{eff} \epsilon_L} \quad (AII.1)$$

Donde: e es la carga del electrón, P_{abs} es la potencia absorbida por el plasma, u_B es la velocidad de Bohm (pérdida de iones), ϵ_L cuantifica la energía perdida por cada ión que se pierde en el sistema y A_{eff} es el área efectiva del plasma, definida por:

$$A_{eff} = 2\pi R(Rh_L + Lh_R) \quad (AII.2)$$

Los parámetros adimensionales h_L y h_R relacionan las densidades de electrones en los extremos longitudinal y radial del plasma respectivamente con la densidad en el centro del mismo y vienen dados por:

$$\begin{aligned} h_L &\approx 0.86 \left(3 + \frac{L}{2\lambda}\right)^{-1/2} \\ h_R &\approx 0.80 \left(4 + \frac{R}{\lambda}\right)^{-1/2} \end{aligned} \quad (AII.3)$$

^{ref.1} M. A. Lieberman and R. A. Gottscho, "Design of High- Density Plasma Sources for Materials Processing", Academic Press (1994).

Donde λ es la longitud de recorrido libre medio de los iones en el plasma que puede ser determinada con ayuda de la relación:

$$\lambda = \frac{1}{N\sigma} \quad (\text{AII.4})$$

Siendo σ la sección transversal iónica de transferencia de momentum que es aproximadamente constante ($\sigma \approx 10^{-18} \text{ m}^2$) para el intervalo de interés de las energías de los iones y N la densidad de especies neutras en el plasma, que para Ar a $T = 298 \text{ K}$ y $p = 10 \text{ mTorr}$ es de $3.24 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$.^{ref. 2} Con estos valores se tiene que $\lambda \approx 0.003 \text{ m}$, $h_L = 0.14$, $h_R = 0.18$ y $A_{eff} = 0.014 \text{ m}^2$.

Sea que los pares electrón-ión son generados a partir de colisiones de electrones con especies neutras en el plasma y se pierden debido al flujo hacia las paredes del sistema. Igualando el flujo total de ionización en el volumen del plasma con el de las pérdidas de las partículas en las superficies (estado estacionario):

$$K_{iz} N n \pi R^2 L = n u_B (2\pi R^2 h_L + 2\pi R L h_R) \quad (\text{AII.5})$$

Donde K_{iz} es una constante que tiene en cuenta la ionización producto de las colisiones electrón- especie neutra.

Para Ar, el valor de las constantes de colisión elástica, excitación e ionización se muestran en la figura AII.1

^{ref 2} A. Roth, "Vacuum Technology" 2nd Ed. North-Holland Publishing Co. (1982).

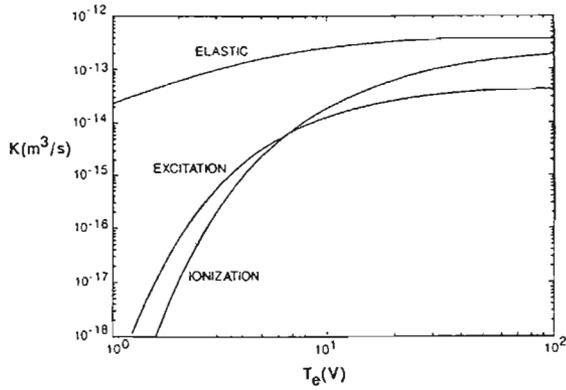


Figura AII.1 Constantes de ionización, excitación y dispersión elástica para el Ar como función de la temperatura de los electrones.

Resolviendo (AII.5) se obtiene:

$$\frac{K_{iz}}{u_B} = \frac{1}{N d_{eff}} \quad (\text{AII.6})$$

Donde:
$$d_{eff} = \frac{1}{2} \frac{R L}{R h_L + L h_R} \quad (\text{AII.7})$$

Sustituyendo los valores se tiene que $d_{eff} = 0.12 \text{ m}$.

El miembro izquierdo en (AII.6) es una función de la temperatura de los electrones (T_e). Teniendo los valores de N y d_{eff} se puede resolver la ecuación (AII.6) para T_e . Un gráfico (tomado de la ref.1) que muestra explícitamente la dependencia de la temperatura de los electrones con el parámetro $N d_{eff}$ se muestra en la figura AII.2.

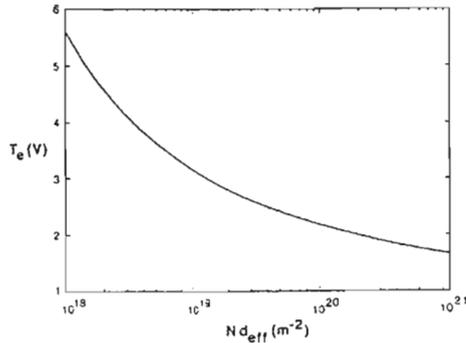


Figura AII.2. Temperatura de los electrones como función del producto de la densidad de neutrales de Ar (N) y la dimensión efectiva del plasma (d_{eff}) para una fuente de baja presión y alta densidad.

Teniendo en cuenta que para el caso que nos ocupa el producto $N d_{eff} = 3.85 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$, el gráfico anterior muestra que la temperatura de los electrones en el sistema es de aproximadamente 2.4 V.

En primera aproximación puede considerarse que la energía de colisión ϵ_c que se consume al crearse un par electrón-ión en el sistema es únicamente función de la temperatura de los electrones. La dependencia de esta energía con T_e para el Ar se muestra en la figura AII.3, de donde puede extraerse el valor de $\epsilon_c = 63$ para las condiciones de operación del plasma que estamos considerando.

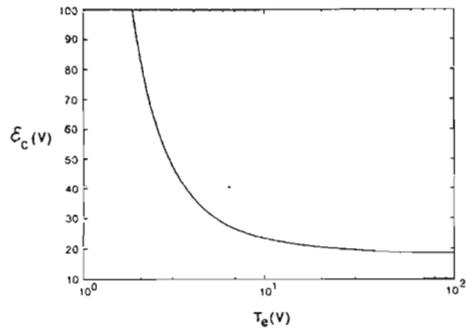


Figura AII.3. Energía de colisión (ϵ_c) perdida por cada par electrón-ión creado en Ar.

La energía perdida por cada electrón que se pierde viene dada por: $\epsilon_e = 2 T_e$.

Adicionalmente, la energía cinética media que se pierde, ϵ_i , por cada ión que desaparece del sistema viene dada por $\epsilon_i \approx 5.2 T_e$ ^{ref. 1}. Tomando en cuenta estas tres contribuciones se tiene que:

$$\epsilon_L = \epsilon_c + 2 T_e + 5.2 T_e = \epsilon_c + 7.2 T_e \quad (\text{AII.8})$$

De modo que en este caso $\epsilon_L = 80.28 \text{ V}$.

De la figura AII.1 puede extraerse el valor de la constante de ionización ($K_{iz} = 5.5 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) y de la relación (AII.6) puede obtenerse entonces el valor de la velocidad de Bohm ($u_B = 2.1 \times 10^3 \text{ m.s}^{-1}$).

Con toda la información disponible puede entonces estimarse la densidad del plasma a través de la relación (AII.1), obteniéndose $n \approx 1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-3} = 1.3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

Al introducir especies moleculares en el plasma se ha comprobado que la densidad del mismo disminuye ^{ref. 3}, además el mismo efecto se produce por el ensanchamiento de la cámara debajo del tubo de cuarzo, por lo que estimamos que en nuestras condiciones de operación la densidad del plasma debe ser del orden de 10^{11} cm^{-3} , que son valores típicos para plasmas inductivos y teniendo en cuenta la definición que se menciona en la introducción, nuestro sistema clasifica como un plasma de alta densidad.

^{ref. 3} Y. Pu y colaboradores, Pure Appl. Chem., 74, 459 (2002).

APENDICE III

Si bien es cierto que no puede dejar de considerarse la influencia de los esfuerzos residuales al analizar el corrimiento en la posición de las bandas de absorción en el infrarrojo, hay evidencia experimental que demuestra que en el caso de los nitruros de silicio fluorados depositados por PECVD a partir de mezclas de $\text{SiH}_2\text{F}_2 / \text{NH}_3$, los esfuerzos residuales se mantienen constantes independientemente de la razón de los gases^{ref4}.

En el caso de los experimentos desarrollados en este trabajo de tesis, no se realizaron medidas de esfuerzos que puedan corroborar que para depósitos por IC-RPECVD utilizando mezclas de SiF_4 se repita el mismo comportamiento. Sin embargo, analizando los resultados de las medidas de FTIR, concretamente el desplazamiento de la banda de absorción correspondiente al modo de estiramiento de los enlaces Si-N (figura 3.5) y el comportamiento de las concentraciones de F y O calculadas a partir de medidas de RBS (figura 3.8), se puede construir un gráfico como el de la figura AIII.1

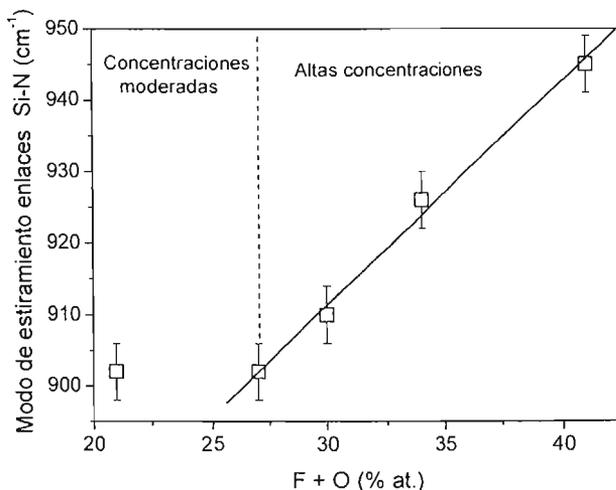


Figura AIII.1. Comportamiento de la posición del pico Si-N (FTIR) en función de la concentración atómica de F + O (RBS).

^{ref4} N. Watanabe y colaboradores, Jp. J. Appl. Phys., 30, L619 (1991).

De lo discutido en la Introducción de la tesis referente a la influencia de las distintas configuraciones de su entorno cercano en el desplazamiento de las vibraciones infrarrojas de los enlaces Si-N, se desprende que tanto el oxígeno como el flúor son elementos capaces, por su electronegatividad, de provocar un corrimiento en la banda de estiramiento de los enlaces Si-N.

El gráfico de la figura AIII.1 muestra que solamente a partir de una concentración mínima de F + O (aproximadamente 27 % at.) comienza a evidenciarse el corrimiento de la banda de enlaces Si-N. A partir de ese valor, la dependencia entre el corrimiento de la banda y la suma de las concentraciones de oxígeno y flúor es lineal. Por esta razón hemos dividido el gráfico en dos zonas, una de “*concentraciones moderadas*” en donde no ocurre corrimiento de la banda de enlaces Si-N y otra de “*altas concentraciones*” en donde la dependencia es lineal. El comportamiento a bajas concentraciones es razonable si se tiene en cuenta que la absorción infrarroja, tal y como se mide experimentalmente, es un promedio de la absorción de los enlaces en el volumen del material que atraviesa el haz infrarrojo, de tal manera que se necesita un contenido mínimo en la concentración de enlaces “modificados” por la presencia de F y O que contribuyan al incremento en la constante de fuerza promedio de los enlaces, suficiente como para desplazar apreciablemente la absorción en un experimento de transmisión de FTIR con resolución de 4 cm^{-1} .

La dependencia lineal entre la posición de la banda de absorción infrarroja y la suma de las concentraciones de F y O para valores de concentración relativa mayores que 27 % atómico no constituye una demostración inobjetable de que es la composición de la película y no los esfuerzos residuales quien domina el corrimiento en el infrarrojo de la banda correspondiente al modo de estiramiento de los enlaces Si-N, a menos que se realicen medidas de esfuerzos ó un cálculo teórico 3D de las constantes de fuerza. No obstante a esto, el gráfico mostrado en la figura AIII.1 constituye una evidencia de que la suposición en cuestión no carece de fundamento.

APENDICE IV

Comúnmente los espectros de XPS son utilizados de forma cualitativa y semi-cuantitativa, fundamentalmente con el fin de estudiar configuraciones de enlaces químicos, diferenciar entre contribuciones de un elemento en distintos estados de oxidación, etc., pero también es posible utilizar los espectros de XPS para hacer una cuantificación de la composición elemental de un material.

Partiendo de un espectro de XPS, la concentración relativa de un cierto elemento x puede ser determinada a partir de la relación:

$$C_x = \frac{\frac{I_x}{FSR_x}}{\sum_{\alpha} \frac{I_{\alpha}}{FSR_{\alpha}}} \quad (\text{AIV.1})$$

Donde: C_x es la concentración en % atómico del elemento x , $I_{x,\alpha}$ es la integral del pico correspondiente a la transición elegida para cada uno de los elementos x, \dots, α , mientras que $FSR_{x,\alpha}$ es el factor de sensibilidad relativa de los elementos x, \dots, α .

El valor del factor de sensibilidad relativa (FSR) hace la diferencia entre dos cuantificaciones, de ahí la importancia de fijar un criterio y utilizarlo consistentemente. Los valores de FSR más ampliamente utilizados son los tabulados por Scofield^{ref1} relativos al pico Cls y Wagner^{ref2} relativo al Fls. Debido a que con los factores antes mencionados hemos obtenido valores de concentraciones relativas muy alejados de mediciones realizadas por otras técnicas como RBS y RNA, en este trabajo hemos decidido desarrollar un FSR propio, que sea de particular utilidad al caracterizar compuestos de silicio con el equipo de XPS de que se dispone actualmente en el Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM.

^{ref1} J. H. Scofield, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 8, 129 (1976).

^{ref2} C. D. Wagner y colaboradores, Surface and Interface Analysis, 3, 211 (1981).

Para llevar a cabo la tarea de desarrollar valores de FSR de distintos elementos (relativos en este caso al pico de XPS Si2p) hemos elegido una serie de materiales (estándares) de composición conocida:

- Cuarzo (SiO_2) partiendo de placas proporcionadas por Chemglass Inc.
- Nitruro de silicio (Si_3N_4) en forma de polvo, (Aldrich, 99.9% de pureza) con el cual se fabricaron pastillas a temperatura ambiente, introduciendo el polvo en un dado metálico y sometiéndolo a una carga por medio de una prensa mecánica.
- Hexafluorosilicato de Sodio (Na_2SiF_6) en polvo, (Aldrich) y de igual manera que en el caso anterior se fabricaron pastillas a temperatura ambiente para su análisis.

El procedimiento que se siguió consistió en medir primeramente el espectro del SiO_2 , y fijando el FSR del Si2p en 1.00 se determinó el valor del FSR del oxígeno que da la composición del estándar. A continuación se midió el Si_3N_4 y de igual manera se determinó el valor de FSR para el N. Finalmente se midió el Na_2SiF_6 , en este caso hay dos elementos que pueden variar independientemente, el Na y el F, por lo que se sigue el criterio de ajustar los FSR respectivos para que den una relación $\text{F/Si} = 6$ y $\text{F/Na} = 3$. De esta manera se fijan ambos parámetros. Para comprobar que estos valores son correctos (y únicos), se erosiona el material con iones de Ar por espacio de 20 minutos, esto provoca un espurreo selectivo del mismo en forma probablemente de SiF_4 , quedando un material con composición de NaF, cuya estequiometría se obtiene perfectamente con los valores de FSR calculados previamente. Con este procedimiento los valores de FSR obtenidos son los que se muestran en la tabla AIV.I

ELEMENTO (ORBITAL)	FSR
Si (2p)	1.00
O (1s)	2.81
N (1s)	1.36
F (1s)	3.80
Na (1s)	6.32

Tabla AIV.I. Valores de FSR relativos al Si determinados con ayuda de curvas experimentales de XPS.

Con los valores de FSR mostrados en la tabla anterior, se realizó una cuantificación de la composición de las películas depositadas para el estudio del capítulo III y se comparó con los datos obtenidos por RBS y RNA (flúor) que se reportaron en la figura 3.8. Una gráfica que ilustra ambos resultados se muestra en la figura AIV.1.

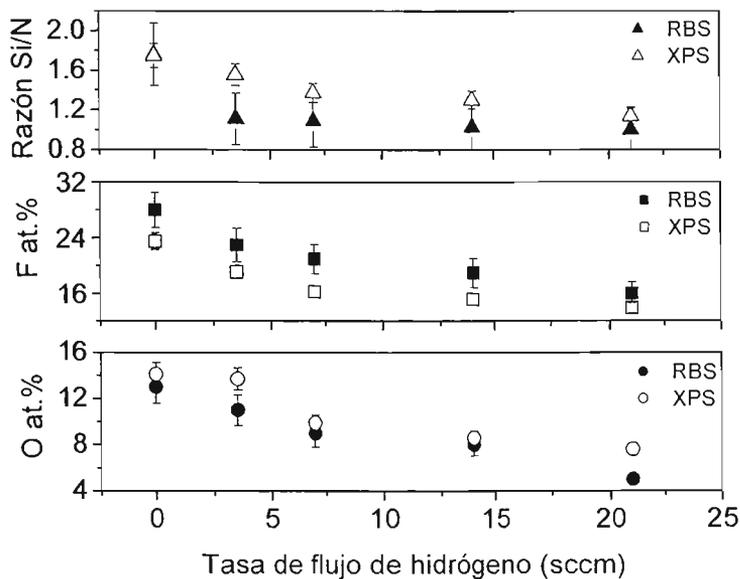


Figura AIV.1. Composición de las películas de nitruros de silicio fluorados calculadas por RBS y XPS.

Después de observar los resultados graficados en la figura AIV.1, vemos que la cuantificación hecha por XPS con ayuda de los materiales estándar seleccionados, reproduce satisfactoriamente los resultados de composición medidos con ayuda de otras técnicas, razón por la cual los factores de FSR reportados en la tabla AIV.1 serán utilizados a partir de este trabajo en nuestro laboratorio, para realizar reportes de composición química de compuestos de silicio partiendo de la información recabada de espectros de XPS.

Composition, structural, and electrical properties of fluorinated silicon–nitride thin films grown by remote plasma-enhanced chemical–vapor deposition from SiF₄/NH₃ mixtures

J. Fandiño and A. Ortiz

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, México Distrito Federal, México

L. Rodríguez-Fernández

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, México Distrito Federal, México

J. C. Alonso^{a1}

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, México Distrito Federal, México

(Received 14 August 2003; accepted 17 February 2004; published 27 April 2004)

Fluorinated silicon–nitride films (SiN_x:F) have been prepared at 350 °C by remote plasma-enhanced chemical–vapor deposition using mixtures of SiF₄/NH₃ in different proportions. The structure, relative composition, and fluorine content of the films were evaluated by Fourier-transform infrared spectroscopy, Rutherford backscattering, ellipsometry, and resonant nuclear-reaction analysis. The electrical properties of the films were also assessed from the current–voltage characteristics of Al–SiN_x:F–Si metal–insulating–semiconductor structures. It was found that the SiF₄/NH₃ ratio produces little influence on the refractive index and density of the films, but this ratio has important effects on the fluorine content, deposition rate, and electrical properties. In general, these SiN_x:F films are free of Si–H bonds, chemically stable, and show breakdown fields above 8 MV/cm. © 2004 American Vacuum Society [DOI: 10.1116/1.1699335]

I. INTRODUCTION

Although silicon nitride in the form of thin film has been prepared and studied for many years,¹ its remarkable physical properties make this insulator a promising material for present and future technological applications, including solar cells,^{2,3} radiative cooling,⁴ resonant structures and some other micromechanical applications,^{5–7} thin film transistors, etc.^{8,9}

Also, the advent of submicron electronic-device fabrication has brought unprecedented interest in silicon nitride as a gate dielectric material^{10,11} and intermetallic dielectric.¹² Most of these applications require the preparation of silicon–nitride thin films at low temperatures to avoid interdiffusion between adjacent layers of devices. Silicon–nitride films have been obtained at low temperatures (<350 °C) by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) in several versions such as capacitively coupled PECVD,^{13,14} electron cyclotron resonance-PECVD,^{15,16} inductively coupled remote plasma enhanced chemical vapor deposition (RPECVD), etc.^{17–20}

However, in spite of the intrinsic differences between the PECVD versions mentioned above, the generalized use of SiH₄ as the silicon source is a common factor that produces silicon nitrides with a substantial amount of hydrogen (20–40 at. %) in the form of Si–H and N–H bonds.^{16–20} This hydrogen lowers the chemical and thermal stability, and degrades the electrical properties of the films, causing severe

reliability problems when they are used in electronic devices.

In order to avoid the incorporation of hydrogen in these films, different approaches have been used, including He dilution and thermal annealing in a nitrogen ambient,²¹ rapid thermal annealing,²² plasma pretreatments,²³ and optimization of gas-source mixtures.²⁴ Nevertheless, the intrinsic chemistry of the SiH₄ plasma process will make further hydrogen content optimization very difficult because processing temperatures will be forced to go down by technological requirements.

Another method to overcome this problem is the addition of fluorine precursors that act as hydrogen generating agents. For example, mixtures of NF₃/N₂/SiH₄ and NF₃/NH₃/N₂/SiH₄ have been used for depositing fluorinated silicon–nitride films at 300 °C by direct and remote PECVD.^{25–27} In these cases, the films that result have fluorine atoms incorporated from 6 to 26 at. % in their Si₃N₄ network, and for this reason they are called fluorinated silicon–nitride films. However, even at high fluorine concentrations, some Si–H bonds remain in these films, and they contain unexpectedly high oxygen concentrations.^{25,28}

Another approach that has been used for reducing the incorporation of hydrogen is to change the SiH₄ gas by other silicon gaseous source, with less or none hydrogen content, such as HMDS,²⁸ TDMAS,²⁹ and SiF₄.^{30–33} In particular, the use of silicon–fluorine precursors such as SiF₄, SiF₂, or Si₂F₆ in combination with N₂ and H₂, proposed two decades ago by Fujita to obtain PECVD fluorinated silicon nitride films at 350 °C,^{30–33} was demonstrated to have some advantages, such as the complete elimination of Si–H bonds from

^{a1}Electronic mail: alonso@servidor.unam.mx

Role of hydrogen on the deposition and properties of fluorinated silicon-nitride films prepared by inductively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition using $\text{SiF}_4/\text{N}_2/\text{H}_2$ mixtures

J. Fandiño and G. Santana

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Cerecoteo 04510, México D.F., México

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

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Cerecoteo 04510, México D.F., México

A. Ortiz and J. C. Alonzo

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Cerecoteo 04510, México D.F., México

(Received 26 August 2004; accepted 6 December 2004)

Fluorinated silicon-nitride films have been prepared at low temperature (250 °C) by remote plasma enhanced chemical vapor deposition using mixtures of SiF_4 , N_2 , Ar, and various H_2 flow rates. The deposited films were characterized by means of single wavelength ellipsometry, infrared transmission, resonant nuclear reactions, Rutherford backscattering analysis, and current-voltage measurements. It was found that films deposited without hydrogen grow with the highest deposition rate, however, they result with the highest fluorine content (~ 27 at. %) and excess of silicon (Si/N ratio ≈ 1.75). These films also have the lowest refractive index and the highest etch rate, and exhibit very poor dielectric properties. As a consequence of the high fluorine content, these films hydrolyze rapidly upon exposure to the ambient moisture, forming Si-H and N-H bonds, however, they do not oxidize completely. The addition of hydrogen to the deposition process reduces the deposition rate but improves systematically the stability and insulating properties of the films by reducing the amount of both silicon and fluorine incorporated during growth. All the fluorinated silicon-nitride films deposited at hydrogen flow rates higher than 3.5 sccm resulted free of Si-H bonds. In spite of the fact that films obtained at the highest hydrogen flow rate used in this work are still silicon rich (Si/N ratio ≈ 1.0) and contain a considerable amount of fluorine (~ 16 at. %), they are chemically stable and show acceptable dielectric properties. © 2005 American Vacuum Society. [DOI: 10.1116/1.1854693]

1. INTRODUCTION

Amorphous silicon-nitride thin films have a large spectrum of applications in the fabrication of microelectronic and optoelectronic devices, such as gate dielectric layers in MIS and thin-film transistors, diffusion barriers in multilayer devices, final passivation films in semiconductor devices, protective and antireflecting coatings in solar cells, etc. The increasing technological advancements and the scaling down of the sizes of modern microelectronic devices have imposed the necessity of lowering the deposition temperatures of these films.^{1,2} For applications in hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) devices, this requirement is also fundamental to avoid the effusion of hydrogen from the a-Si:H films, which degrades their electrical properties.³⁻⁵ Silicon nitride films deposited by conventional direct plasma-enhanced chemical-vapor deposition (PECVD) using SiH_4 as the silicon precursor gas and NH_3 or N_2 as nitrogen source gas meet quite well the requirement of low-temperature processing.⁶⁻¹² However, the dielectric integrity and stability of these films is usually affected by the incorporation of Si-H bonds.

Some approaches proposed to reduce the Si-H content in plasma deposited silicon nitride films make use of SiH_4 and modified plasma techniques such as remote-PECVD (RPECVD),^{1,3,13-15} electron cyclotron resonance PECVD (ECR-PECVD),¹⁶⁻¹⁸ inductively coupled plasma CVD (ICP-CVD),¹⁹ Other strategies, proposed since more than one and a half decades ago, have been based on the use of conventional or modified PECVD processes in combination with alternative silicon (SiF_4 , SiF_2 , Si_2F_6 , SiH_2F_2 , SiH_2Cl_2)²⁰⁻²⁷ or nitrogen sources (NF_3).^{28,31} These approaches give rise to fluorinated or chlorinated silicon nitrides, in which the concentration of Si-H bonds can be drastically reduced, or even eliminated by increasing the amount of the halogenated source introduced in the process mixture. Due to the higher bond energy of the Si-F (131.9 kcal/mol) and Si-Cl (109 kcal/mol) bonds, compared with that of the Si-H (71.5 kcal/mol) bonds,³² halogenated silicon nitride films have in general better thermal, chemical, and electrical stability than hydrogenated silicon nitride films. However, it has been generally found that films with a large halogen content have a very open structure, hydrolyze and oxidize rapidly, and can even be converted