Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada

PREPARACION A BAJAS TEMPERATURAS DE SiO_2 MEDIANTE PROCESOS DE PLASMA, USANDO COMO MATERIALES FUENTE $SiCl_4$ Y O_2

TESIS

DOCTORADO EN CIENCIAS

ARMANDO ORTIZ REBOLLO

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, DICIEMBRE DE 1991.

RESUMEN de la Tesis de Armando Ortiz Rebollo presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS en FISICA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California, México. Diciembre 1991.

PREPARACION A BAJAS TEMPERATURAS DE SiO_2 MEDIANTE PROCESOS DE PLASMA, USANDO COMO MATERIALES FUENTE

Resumen aprobado por:

Se han preparado películas de dióxido de silicio mediante las técnicas de depósito químico en fase de vapor asistido por plasma y asistido por plasma remoto (PECVD y RPECVD, respectivamente). En ambos casos se usaron como materiales fuente $SiCl_4$ y O_2. En el caso de RPECVD se usaron como gases diluyentes Ar para el O_2 e hidrógeno para el $SiCl_4$. Mientras que en las muestras preparadas por PECVD no se usó ningún gas diluyente. La calidad estructural de las películas depositadas se analizó mediante mediciones de espectroscopía en el infrarrojo, elipsometría, espectroscopía electrónica Auger y tasa de ataque químico. La integridad eléctrica de las muestras se analizó mediante mediciones de corriente voltaje y capacitancia-voltaje, al preparar estructuras MOS. Se demuestra que, mediante PECVD es posible obtener óxidos de buena calidad a temperaturas de subestrato de 200 $^{\circ}C$, siempre que se usen tasas de flujos de gases bajas, que resulten en tasas de depósito bajas. Oxidos de buena calidad se obtienen a temperaturas de subestrato en el intervalo de 100 a 200 $^{\circ}C$ mediante RPECVD, también con tasas de depósito bajas. Las características estructurales y eléctricas de los óxidos preparados son comparables a aquellas reportadas en cuyas preparaciones se usan altas tasas de flujos de gases diluyentes y/o temperaturas de subestrato mayores. Los óxidos preparados en el presente caso tienen las propiedades estructurales y eléctricas que hacen adecuada su aplicación en la tecnología de estructuras electrónicas en película delgada basadas en a- Si:H.

CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y DE
EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA.

DIVISION DE FISICA APLICADA
DEPARTAMENTO DE FISICA DE MATERIALES

PREPARACION A BAJAS TEMPERATURAS DE SiO_2 MEDIANTE PROCESOS DE PLASMA, USANDO COMO MATERIALES FUENTE $SiCl_4$ Y O_2.

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de DOCTOR EN CIENCIAS presenta:

ARMANDO ORTIZ REBOLLO

Ensenada, Baja California, Diciembre de 1991.

DEDICATORIA

A mi esposa Ana Bertha y

a mis hijos Julio, Brenda y Tania

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Ciro Falcony Guajardo por su dirección en este trabajo.

A los miembros del comité de tesis por sus comentarios y correcciones.

Al Dr. Ariel Valladares Clemente, Director del Instituto de Investigaciones en Materiales, por su decidido apoyo.

A todos mis compañeros de trabajo.

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1.	Respuesta en el infrarrojo calculada para el SiO_2. Densidad local de estados vibracionales de átomos de silicio. Densidad local de estados vibracionales de átomos de oxígeno. Las letras R, B y S indican los modos de balanceo, doblamiento y estiramiento, respectivamente.	13
2.	Proceso de absorción de energía radiante.	13
3.	Componentes básicas del interferómetro de Michelson. Se muestra el interferograma de una fuente policromática con la coincidencia con la base de tiempo en el inicio del barrido.	17
4.	Reflexiones múltiples en una estructura de capas.	22
5.	Detalles de la reflexión de luz polarizada. (a) En la propagación de ondas planas el vector $\mathbb{E}$ es perpendicular a la dirección de propagación, pero con cualquier orientación en el plano. (b) y (c) Para los análisis, la luz polarizada se considera en terminos de las proyecciones p, en el plano de incidencia, y s perpendicular a p.	22
6.	Partes componentes de un elipsómetro. Se observan los diferentes estados de polarización de la luz.	24
7.	Distribución en energía de electrones secundarios. Se pueden observar tres regiones bien definidas.	37
8.	Descripción esquemática del proceso Auger en un átomo aislado, con los niveles de energía K, L_1 y L_2. (a) Atomo neutro de número atómico Z. (b) Ionización de la capa interior. (c) Transición hacia la capa interior. (d) Situación después de la redistribución del campo Coulombiano. (e) Eyección del electrón Auger con energía $K(Z)-L_1(Z) \quad -L_{23}(Z+\Delta Z)$. (f) Estado final doblemente ionizado.	37
9.	Diagrama de niveles de energía del silicio. Se muestra un proceso Auger $L_{23}VV$.	39

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

10. Espectro Auger de una superficie de silicio. (a) Espectro EN(E). (b) Espectro d[EN(E)]/dE. (c) Espectro de (b) amplificado. 42

11. Analizador de espejo cilíndrico, usado en AES. 42

12. Se muestra el principio para obtener perfiles en el borde del cráter. 45

13. Perfiles como función de la profundidad de silico, oxígeno, fósforo y carbón. 45

14. Diagrama de bandas de energía de una estructura MOS con voltaje de polarización cero. 51

15. Diagrama de bandas de energía de una estructura MOS. (a) Con voltaje negativo aplicado a la compuerta metálica. (b) Con voltaje positivo aplicado a la compuerta metálica. 51

16. Densidad de corriente contra campo eléctrico. Para electrodos de Mg y Al polarizados negativamente. Para el electrodo de silicio, con el metal polarizado positivamente. 54

17. Características dinámicas I-V. Se observan las corrientes de desplazamiento, corrientes de inyección prematura y efectos de atrapamiento. 57

18. Efecto de rampas sucesivas de voltaje sobre las características I-V de una estructura MOS. 57

19. Efecto del recocido sobre las características I-V de estructuras MOS. Para muestras preparadas con diferentes tasas de depósito. 59

20. Diagrama de bandas de energía de una estructura MOS ideal, V = 0. 62

21. Diagramas de bandas de energía para estructuras MOS ideales con V = 0. Con semiconductores tipo-n y tipo-p. 65

22. Diagrama de bandas de energía en la superficie de un semiconductor tipo-p. Ψ_s es el potencial superficial. Ψ se mide desde el nivel de Fermi intrínseco E_i. 65

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

23. Características C-V en baja frecuencia de una estructura MOS. Se muestran los diagramas de bandas de energía para las diferentes regiones de la curva C-V. 70

24. Variación en la forma de las características C-V de una estructura MOS como función de la frecuencia. 70

25. Clasificación básica de cargas y estados en una estructura MOS no ideal. 74

26. Curvas te ó ricas C-V. Una con efectos de estiramiento debidos a trampas de interfaz (D_{it}). 74

27. Efecto de la polaridad de la carga en el óxido sobre las características C-V en alta frecuencia. (a) y (b) carga positiva, (c) y (d) carga negativa. 80

28. Diagramas ilustrando el efecto de (a) carga fija en el óxido, (b) carga de interfaz y (c) carga movil, sobre las características C-V de una estructura MOS. 80

29. Cargamiento superficial de un cátodo aislante. 85

30. Formas de las señales del voltaje en el generador (V_a) y en el cátodo (V_b). Descarga en radiofrecuencia. 88

31. Diagrama esquemático de un sistema de preparación por plasma directo. Patrón radial de flujo de gases. Tipo capacitivo. 98

32. Representación cualitatíva de las variaciones de las tasas de flujos de gases y de la concentración de reactantes, como función del radio en un sistema de depósito de simetría radial. Se observa la existencia de una zona de depósito uniforme. 98

33. Diagrama esquemático de un sistema de depósito por plasma remoto. La mezcla de gases Ar-O_2 pasa por la región del plasma. La mezcla de gases $SiCl_4$-H_2 se alimenta a la zona del subestrato. 101

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

34. Frecuencia de la vibración de estiramiento del enlace Si-O-Si como función de la composición, x en SiO_x. 117

35. Espectros de absorción en el infrarrojo de las muestras (a) OS101, preparada con tasas de flujos de gases altas, y (b) OS106, preparada con tasas de flujos de gases bajas. Ambas preparadas por plasma directo. 120

36. Espectro de IR de la muestra OS222 (F_H=0). Preparada por plasma remoto. Se pueden observar picos de absorción en 940 y en 625 cm^{-1}, relacionados con enlaces Si-OH y Si-Cl. 123

37. Espectro de IR para la muestra OS225 (F_H= 21.4 sccm). Aunque la escala en el eje de transmitancia es ligeramente menor, las señales que se observan relacionadas con enlaces Si-Cl son relativamente menores. Sin embargo, no se observan señales relacionadas con enlaces Si-OH. 124

38. Diagrama esquemático del elipsómetro utilizado en las mediciones del índice de refracción y del espesor de las películas preparadas. 131

39. Espectros AES, sólo se presenta la porción Si LVV mostrando los efectos de daño causados por: (i) un haz de iones de Ar cuya energía varía desde 1.5 (a) hasta 4 keV (d). (a) Representa la superficie original. (ii) un haz de electrones de análisis con una dosis integrada de 4 X 10^{17} (a) y de 6 X 10^{19} (b) electrones /cm^2. 140

40. Espectros AES de las mueatras preparadas por plasma directo, con tasas de flujos de gases altas (a) y con tasas de flujos de gases bajas (b). 142

41. Espectros AES obtenidos en la muestra OS204 (T_s= 150 °C). (a) en la superficie y (b) después de remover una cierta cantidad de material. Se puede observar que en el espectro tomado en el interior de la muestra se tiene una señal en 89 eV que se puede relacionar con enlaces Si-Si en una matriz de SiO_2. 144

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

42. Diagrama esquemático del dispositivo usado para las mediciones de las características corriente-voltaje. 149

43. Características I-V de la estructura MOS cuyo SiO_2 se preparó por plasma directo, usando tasas de flujos de gases bajas. 151

44. Características I-V. Estructuras con óxidos (a) OS201 (T_s= 25 °C), (b) OS202 (T_s= 50 °C), (c) OS203 (T_s= 100 °C), (d) OS204 (T_s= 150 °C) y (e) OS205 (T_s= 200 °C). 155

45. Diagrama del dispositivo utilizado en las mediciones de las características capacitancia-voltaje. 157

46. Características C-V de la estructura MOS preparada con el óxido OS106, depositado por plasma directo. Se puede observar un ligero corrimiento de la curva, paralelo al eje de voltaje, hacia voltajes negativos, lo que se asocia con carga positiva en el óxido. 158

47. Curvas C-V. Muestras preparadas con los óxidos OS201 de T_s=25 °C (a), OS202 de T_s=50 °C (b), OS203 de T_s= 100 °C (c), OS204 de T_s= 150 °C (d) y OS205 de T_s= 200 °C (e). Las estructuras de temperaturas de subestrato menores muestran histerésis asociada con estados de interfaz. 161

48. Variación de la tasa de depósito como función de la temperatura de subestrato. Muestras preparadas por plasma remoto. 170

49. Tasa de depósito como función de la tasa de flujo de $SiCl_4$. 170

50. Efecto de la variación de la tasa de flujo de H_2 sobre la tasa de depósito. 172

51. Variación de R_d con la tasa de flujo de O_2. 172

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

52. Dependencia de la tasa de depósito con la densidad de potencia del plasma. 174

53. Tasa de ataque químico en solución "P" como función de la temperatura de subestrato. 174

54. Efecto de la densidad de potencia del plasma sobre R_a. 176

55. Variación de R_a con la tasa de flujo de tetracloruro de silicio. 176

56. Variación de tasa de ataque químico con la variación de la tasa de flujo de hidrógeno. 178

57. Dependencia de la tasa de ataque químico con la variación de la tasa de flujo de oxígeno. 178

58. Capacitancia de banda plana, normalizada, contra espesor del óxido. Con el envenenamiento del silicio como parámetro. 189

LISTA DE TABLAS.

Tabla		Página
I.	Tasa de ataque de SiO_2 preparado por PECVD a 31 200 °C. Usando SiH_4 y O_2.	31
II.	Procesos básicos de conducción en aislantes.	48
III.	Colisiones inelasticas que se llevan a cabo en un plasma.	92
IV.	Parámetros de depósito de películas de SiO_2 por plasma directo.	110
V.	Parámetros de depósito de películas de SiO_2 por plasma remoto.	112
VI.	Bandas de absorción en IR de óxidos depositados por plasma.	118
VII	Localización del pico de la banda de estiramiento (SM).	125
VIII.	Resultados de la caracterización estructural de las muestras preparadas por plasma directo.	130
IX.	Tasa de depósito (R_d), índice de refracción (n) y tasa de ataque (R_a). Obtenidas en películas de SiO_2 preparadas por plasma remoto.	132
X.	Campo de rompimiento dieléctrico (E_r), área seccional de captura (σ_{co}) y número máximo de trampas (N_{oo}). Calculados de las características I-V de las estructuras MOS.	184
XI.	Densidad de carga fija en el óxido en estructuras MOS. Calculada de las características C-V.	191
XII.	Condiciones de depósito y características eléctricas de películas de SiO_2 preparadas por plasma directo y por plasma remoto.	194

CONTENIDO.

		Página
I.	INTRODUCCION.	1
II.	METODOS DE CARACTERIZACION Y PREPARACION.	7
	II.1. ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO.	7
	II.2. ELIPSOMETRIA.	19
	II.3. TASA DE ATAQUE.	30
	II.4. ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA AUGER.	34
	II.5. CARACTERISTICAS CORRIENTE-VOLTAJE.	46
	II.6. CARACTERISTICAS CAPACITANCIA-VOLTAJE.	61
	II.7. DESCARGA LUMINISCENTE (PLASMA).	82
	II.8 SISTEMAS DE DEPOSITO.	96
	II.9. PREPARACION DE MUESTRAS.	107
III.	RESULTADOS.	115
	III.1. EVALUACION ESTRUCTURAL.	115
	III.2. MEDICIONES CORRIENTE-VOLTAJE.	146
	III.3. MEDICIONES CAPACITANCIA-VOLTAJE.	156
IV.	DISCUSION.	164
	IV.1. PROPIEDADES ESTRUCTURALES.	164
	IV.2. PROPIEDADES ELECTRICAS.	181
V.	CONCLUSIONES.	195
LITERATURA CITADA.		200

PREPARACION A BAJAS TEMPERATURAS DE SiO_2 MEDIANTE PROCESOS DE PLASMA, USANDO COMO MATERIALES FUENTE $SiCl_4$ Y O_2.

I. INTRODUCCION.

Debido a sus excelentes propiedades de aislamiento eléctrico, el óxido de silicio tiene diversas aplicaciones en la industria microelectrónica. Estas se pueden dividir en: a) aplicaciones como dieléctrico primario de compuerta en estructuras electrónicas y b) como capa de pasivación secundaria, como aislamiento entre capas metalicas y como mascarilla en procesos fotolitográficos en circuitos integrados.

El óxido de silicio producido por la oxidación térmica de silicio en una atmosfera oxidante presenta las mejores propiedades estructurales y eléctricas, asi como también produce las mejores interfaces con silicio monocristalino. Las temperaturas involucradas en el proceso son del orden de 1000 a 1200 °C. Las propiedades estructurales que se consideran representativas de la calidad del óxido son: la composición química con Si/O = 0.5 (óxido estequiométrico), compacidad con un valor de la densidad de 2.3 g/cm^3, índice de refracción (n) de 1.46, que corresponde al cuarzo fundido, y tasas de ataque químico (Ra) en solución "p" (cuya composición se verá más adelante) del orden de 2

Å/seg (Doering, 1981). Mientras que las caracteristicas de aislamiento eléctrico proporcionan resultados del campo eléctrico de ruptura del orden o mayor a 10^7 volt/cm. La interfaz producida con silicio monocristalino presenta densidades de estados de interfaz en la vecindad de $10^{10}/cm^2eV$.

Una forma de preparar películas de SiO_2 con calidades estructural y eléctrica semejantes a las del óxido de silicio preparado por oxidación, es la de depósito de vapores químicos (CVD por sus siglas en ingles). En este caso, los materiales fuente más comunmente usados son silano (SiH_4) y óxido nitroso (N_2O) (Dong et al, 1978). El depósito de la película de SiO_2 se lleva a cabo a temperaturas del orden de 700 °C. Aunque para obtener un material con buenas propiedades se necesita un recocido de densificación a temperaturas alrededor de 1000 °C.

Es claro que, en los dos procesos enunciados anteriormente las altas temperaturas involucradas son la fuente de energía que promueve las reacciones. Sin embargo, las magnitudes de estas temperaturas representan la principal desventaja para su aplicación en circuitos integrados de alta densidad, ya que pueden provocar interdifusión entre las componentes de la estructura electrónica. Así como también, introducir esfuerzos mecánicos en la misma. Ambos efectos alteran las caracteristicas de funcionamiento del circuito integrado. Por otro lado, debido a esas altas temperaturas,

dichos procesos de preparación del óxido de silicio no permiten su aplicación en la tecnología de estructuras electrónicas en película delgada basadas en silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H). El hidrógeno incorporado en el silicio amorfo es el responsable de que este material presente caracteristicas de semiconductor adecuadas para su aplicación en la preparación de estructuras electrónicas (Ross y Jaklik, 1984; Knights y Lucovsky, 1980). Cuando el a-Si:H se calienta a temperaturas mayores que 300 C, se presenta el fenómeno de deshidrogenación, es decir se pierde hidrógeno desde el silicio amorfo, lo que afecta negativamente sus propiedades electrónicas.

Por otro lado, se sabe que una de las fuentes principales de inestabilidad de las propiedades eléctricas del SiO_2, lo constituye la contaminación con iones alcalinos que son móviles en el óxido (Snow et al, 1965). En general, esta contaminación se debe a iones de sodio, los cuales son capaces de moverse a través del óxido de silicio bajo la acción de un campo eléctrico aplicado. El origen de esta contaminación puede ser diverso, por ejemplo: el uso de reactivos que no sean de alta pureza en la etapa de limpieza de las obleas de silicio, contaminación de las cámaras de preparación del óxido, etc. Para nulificar éste tipo de contaminación, en los procesos antes enunciados es común introducir vapores de ácido clorhídrico (HCl) durante la preparación del óxido (Kriegler et al, 1972). Como resultado

se tiene la incorporación de átomos de cloro en el óxido de silicio. La acción del cloro incorporado es la de neutralizar la carga eléctrica de los iones alcalinos y a la vez, pasivar su capacidad de movimiento.

Dados los efectos nocivos producidos por las altas temperaturas de procesamiento en la aplicacion del SiO_2 en estructuras electrónicas. Las técnicas de preparación que permiten el depósito de películas de óxido de silicio a temperaturas relativamente bajas han recibido una mayor atención. Dentro de estas técnicas las que han proporcionado SiO_2 con propiedades estructurales y eléctricas aceptables son: depósito de vapores químicos asistido por plasma (PECVD) y la de depósito de vapores químicos asistido por plasma remoto (RPECVD), de reciente desarrollo (Smolinsky y Welding, 1985; Richard et al, 1985). Los materiales fuente comunmente usados en estos procesos son los gases silano (SiH_4) y óxido nitroso (N_2O). En ambos casos la descarga eléctrica es la fuente de energía para promover la reacción química que permite la formación del SiO_2. La descarga se sostiene mediante la aplicación de un campo eléctrico alterno en radio frecuencia. Las temperaturas de subestrato (Ts) utilizadas en ambos casos son relativamente bajas, i.e. Ts = 400 °C para plasma directo y Ts = 300 °C para plasma remoto (en lo resta de este trabajo se llamará plasma directo al proceso PECVD y plasma remoto al proceso RPECVD). Cuando sólo se utilizan SiH_4 y N_2O para la preparacion del SiO_2, la película

resultante muestra la incorporación de hidrógeno, proveniente de la descomposición del silano. El hidrógeno incorporado introduce amarres atómicos del tipo Si-H y O-H, los cuales se consideran como impurezas químicas nocivas debido a que producen defectos electrónicos que atrapan carga en el SiO_2. Para reducir la cantidad de hidrógeno incorporado, al menos por debajo de los límites de detección de las técnicas comunmente usadas para ello, así como para obtener óxidos con propiedades estructurales aceptables a esas temperaturas de subestrato relativamente bajas, Tsu et al (1988) han observado la necesidad de diluir los gases fuente en argón y/o helio.

El tema desarrollado en esta tesis es la preparación de películas de óxido de silicio con propiedades estructurales y eléctricas aceptables para su aplicación al menos a la tecnología de estructuras electrónicas en película delgada basadas en a-Si:H. Las técnicas de preparación usadas son las de plasma directo y plasma remoto, usando como materiales fuente tetracloruro de silicio ($SiCl_4$) y oxígeno (O_2) a temperaturas de subestrato menores o iguales que 200 °C. Las películas preparadas son caracterizadas estructuralmente y químicamente, mediante mediciones de espectroscopía en el infrarrojo, índice de refracción y tasa de ataque químico. Estas técnicas de caracterización son rutinarias y relativamente sencillas de realizar. Sin embargo, son indicativas de las calidades estructural y

química del óxido de silicio producido. Para aquellos casos en los que la caracterización anterior indique un óxido de buena calidad, se realiza una caracterización mediante espectroscopía electrónica Auger (AES), que permite definir la composición como función de la profundidad y el estado de oxidación del silicio cerca de la interfaz silicio/óxido de silicio. Cabe aclarar que los primeros tres tipos de medición son considerados como indicadores promedio del volumen del material. Mientras que la técnica de AES permite una caracterización en puntos bien definidos a través del volumen de la película.

Mediante la preparación de estructuras metal - óxido - semiconductor (MOS), se evalúa la integridad eléctrica del óxido de silicio preparado al realizar mediciones de corriente-voltaje, que indican el mecanismo que controla el paso de la corriente eléctrica a través del óxido. También se determina el campo eléctrico de ruptura. Este tipo de medidas es indicativa de la calidad eléctrica del volumen de la película de óxido, principalmente. Así mismo, dentro de la evaluación de la integridad eléctrica del SiO_2, se realizan mediciones de capacitancia-voltaje, que además de caracterizar ciertas propiedades eléctricas volumétricas, determinan la calidad eléctrica de la interfaz silicio/óxido de silicio, lo que es fundamental conocer para la aplicación del material preparado en estructuras electrónicas.

II. METODOS DE CARACTERIZACION Y PREPARACION.

La evaluación de la calidad del material depositado se efectúa al determinar sus propiedades estructurales y sus propiedades eléctricas, comparándolas con aquéllas que presenta el óxido obtenido por oxidación térmica de Si. Para la caracterización estructural se hace uso de las técnicas: II.1. Espectroscopía en el Infrarrojo, II.2. Elipsometría, II.3. Tasa de Ataque Químico y II.4. Espectroscopía Electrónica Auger (AES). Mientras que para las propiedades eléctricas se analizan las características II.5 Corriente-Voltaje (I-V) y II.6. Capacitancia-Voltaje (C-V) de una estructura metal-aislante-semiconductor (MOS).

En la sección II.7. se describe la generación y sustentación de un plasma. Así como los procesos que ocurren en él, además de aquellos parámetros que afectan la calidad de la película depositada.

II.1. ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO.

La espectroscopía basada en las transiciones entre niveles vibracionales de moléculas, constituye una herramienta poderosa para la identificación y estimación cuantitatíva de estas especies. Existen dos técnicas experimentales de espectroscopía vibracional, una basada en

la observación directa de la absorción de la energía radiante en el infrarrojo y la otra basada en la observación indirecta de las transiciones vibracionales usando un fenómeno de dispersión llamado efecto Raman. El presente trabajo se limita a la primera técnica.

Mediante las mediciones de espectroscopía en el infrarrojo se determinan las energías de resonancia de los enlaces atómicos silicio-oxígeno (Si-O). Así como, de aquellos enlaces en los que se involucre alguna impureza incorporada en el material bajo análisis. Por la propia característica de operación de esta técnica de análisis, en la que un haz de luz de área seccional macroscópica se hace pasar a través de la película, se considera que los resultados que de ella se obtienen son un promedio de toda la cantidad de material que fue expuesto al paso de la luz. En esta sección se exponen brevemente los principios de operación de la técnica, así como el funcionamiento del espectrofotómetro usado.

Dentro de los mecanismos de absorción de energía en una molécula se deben considerar los estados cuantizados debidos a: (a) rotación de la molécula, (b) vibración de los átomos constituyentes de la molécula uno respecto del otro, y (c) transiciones electrónicas intramoleculares. Las tres componentes pueden distinguirse debido a la gran diferencia en energías en su ocurrencia. Así, las separaciones entre los niveles vibracionales es mayor que las correspondientes a los

niveles rotacionales, pero menor que las correspondientes a los niveles electrónicos. En general, las transiciones vibracionales son acompañadas por cambios en el estado rotacional. De tal manera que, en el espectro de una transición vibracional en lugar de observarse una sola línea, se tiene un número de líneas muy juntas que representan transiciones rotacionales superpuestas sobre las transiciones vibracionales. Los átomos constituyentes de una molécula realizan vibraciones periódicas alrededor de sus posiciones de equilibrio, con amplitudes que son usualmente pequeñas comparadas con la separación internuclear. La energía vibracional de la molécula puede cambiar en forma cuantizada, al interaccionar ésta con radiación electromagnética. Este tipo de interacción se puede describir, por ejemplo para una molécula diatómica, en la que los átomos que la forman son diferentes, con la vibración a lo largo de la línea que une los centros atómicos donde la distribución de carga en los enlaces cambia. Esto provoca que el centro de carga eléctrica oscile, dando como resultado que la molécula se comporte como un dipolo eléctrico oscilante. Tal dipolo puede interactuar con el campo eléctrico de la radiación electromagnética absorbiendo energía desde el campo e incrementando la energía vibracional de la molécula. Un cambio neto en el momento dipolar de la molécula es esencial para la observación de un espectro vibracional.

En el caso particular de vibraciones del enlace Si-O

los resultados de mediciones de reflectancia en los materiales de cuarzo cristalino y de cuarzo "fundido" son esencialmente iguales. Por lo cual, a pesar de que las densidades de ambos materiales son diferentes, la absorción óptica por molécula de SiO_2 o por amarre Si-O es la misma en ambos casos. Esto indica la existencia en estos materiales de una unidad común a ambos, lo que determina sus transiciones ópticas. El análisis del arreglo atómico en estos materiales determina que la unidad común tiene las dimensiones de un tetraedro $Si-(O_4)$ (Philipp, 1972). Estas unidades sonlas que determinan las propiedades ópticas del volumen del SiO_2. Galeener y Lucovsky (1976) han demostrado, mediante espectros Raman la existencia de tres pares de vibraciones: transversales y longitudinales ópticas, con las frecuencias de vibración de los modos transversales localizadas en 450, 800 y 1070 cm^{-1}. Por lo cual, los resultados de la espectroscopía en el infrarrojo proporcionan la información más directa acerca de los amarres entre los átomos constituyentes del material. Existen tres bandas características de absorción en el infrarrojo para el SiO_2 ocurriendo en las frecuencias arriba mencionadas. Las que corresponden a las vibraciones de los átomos de oxígeno doblemente coordinados, llamadas: estiramiento, doblamiento y balanceo, respectivamente. En la Figura 1. se muestran estos movimientos (Pai et al, 1986). Por otro lado, se ha demostrado que la frecuencia de la banda de estiramiento

depende linealmente con la composición de la aleación SiO_x, con x<2, desde 940 cm-1 para silicio amorfo con bajo contenido de oxígeno, hasta 1070 cm-1 para SiO_2 estequiométrico. Aquellos casos en los que x<2 se les conoce como subóxidos. Es claro entonces que la determinación de la frecuencia de la vibración de estiramiento proporciona una forma rápida y conveniente para conocer el grado de aproximación del material preparado a la composición estequiométrica.

También, es bien sabido que la espectroscopía en el infrarrojo es una de las técnicas principales de análisis para la determinación de concentraciones de las diferentes componentes en una substancia química. Por lo que su uso, además de permitir evaluar la composición del óxido depositado, también permite determinar la posible incorporación de impurezas en el óxido. Dentro de los límites de detección de la técnica, que en general son del orden del 5%. Así por ejemplo, se han podido determinar las posiciones de las bandas de absorción debidas a enlaces Si-H, Si-OH, O-H y SiClx (x = 1, 2, 3 y 4 para la posible incorporación de cloruros de silicio al usar como material fuente tetracloruro de silicio).

Aunque se puede hacer una análisis cuantitatívo de los espectros de transmitancia en el infrarrojo mediante la aplicación de la "Ley de Beer" (Conley, 1979). Por lo antes expuesto, en el presente caso sólo se hace uso de manera

cualitativa de la espectroscopía en el IR para conocer la desviación en la composición del óxido depositado con respecto de la del óxido de silicio estequiométrico. Sin embargo, es interesante analizar el origen de la ley de Beer la cual se puede expresar como: "El decremento en energía radiante de un haz de radiación monocromática es proporcional a la intensidad de el haz y al número de absorbedores en su trayectoria". Matemáticamente esta ley se puede derivar como sigue: Con referencia a la Figura 2., considere un haz de radiación monocromática de intensidad I_o que incide sobre una celda de absorción con longitud de trayectoria óptica b, la cual contiene una solución con una concentración c de moléculas absorbedoras. Después de la absorción sobre una distancia x de la celda, la intensidad del haz ha disminuido al valor I. El decremento en la intensidad en la capa adyacente dx es proporcional a la intensidad I y al número de moléculas absorbedoras cdx en la capa, es decir:

$$-dI = kIc\,dx, \qquad (1)$$

donde k es una constante de proporcionalidad. Con la condición de que $I = I_o$ en $x = 0$, la solución a la ecuación (1) es:

$$I = I_o \exp(-kcx). \qquad (2)$$

Cuando se atraviesa la celda completamente la intensidad se

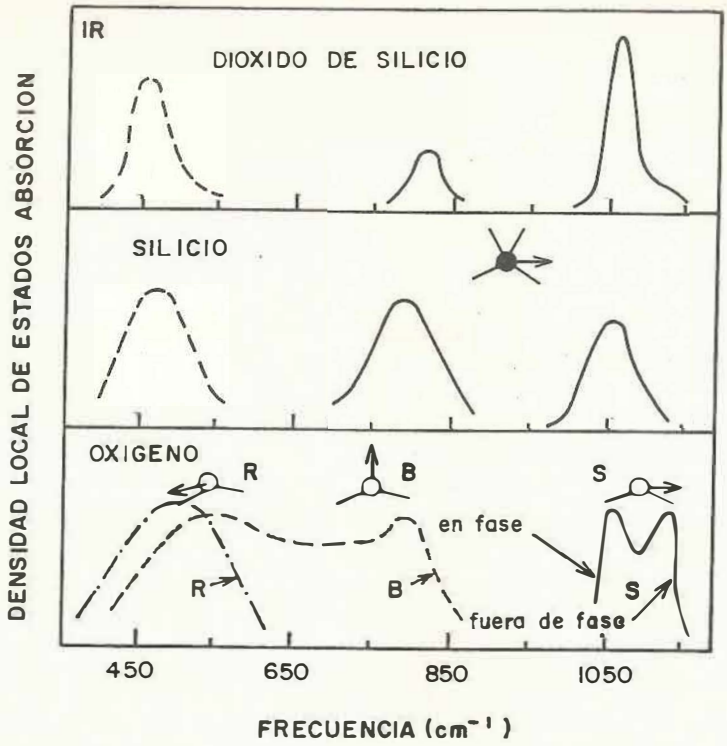


Figura 1. Respuesta en el infrarrojo calculada para el SiO_2. Densidad local de los estados vibracionales de átomos de Silicio. Densidad local de estados vibracionales de átomos de oxígeno. Las letras R, B y S indican los modos de balancéo, doblamiento y estiramiento, respectivamente.

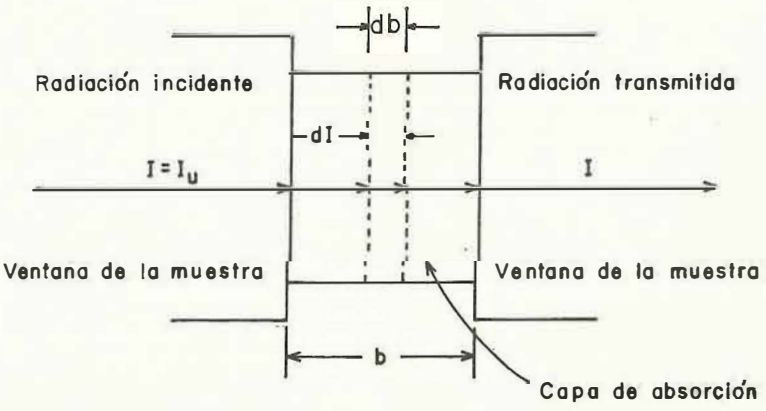


Figura 2. Proceso de absorción de energía radiante.

reduce a I_t y la transmitancia de la solución está dada por:

$$T = \frac{I_t}{I_o} = \exp(-kcb) = 10^{-0.43kbc} = 10^{-abc}, \qquad (3)$$

donde la constante de proporcionalidad a se llama absortividad e indica la magnitud de la banda de absorción. Para análisis cuantitativos esta expresión (3) es inconveniente dada la funcionalidad de T con b y c. Por lo cual, se define la Absorbancia A, como:

$$A = -\log T = abc. \qquad (4)$$

Mediante las expresiones (3) y (4) se estima el intervalo de concentraciones que se pueden determinar por este método. Por lo cual, el límite de detección no depende sólo de la concentración de absorbedores, sino también del espesor de la muestra bajo análisis así como del nivel de ruido inherente al instrumento empleado. Si mayor sensitividad se necesita, se pueden desarrollar muestreos repetitivos, con la consiguiente mejora del cociente señal/ruido.

Para el caso en el que en una muestra se tengan varias componentes absorbedoras, el análisis cuantitativo se puede realizar al considerar que las absorbancias son aditivas. Si la muestra tiene dos componentes absorbedoras X e Y. Se pueden escribir las siguientes ecuaciones que describen la absorbancia de la muestra medida en dos

longitudes de onda λ_1 y λ_2:

$$A(\lambda_1) = a_{X,\lambda_1} bc_X + a_{Y,\lambda_1} bc_Y \quad , \tag{5}$$

$$A(\lambda_2) = a_{X,\lambda_2} bc_X + a_{Y,\lambda_2} bc_Y \quad , \tag{6}$$

donde los subíndices indican las componentes y las longitudes de onda de la medida. Generalmente, diferentes componentes absorben en diferentes longitudes de onda, por lo que es posible determinar las concentraciones de las diferentes componentes en una muestra.

Las técnicas espectroscópicas convencionales involucran procesos en los que sólo una fracción de la radiación total es medida a un tiempo dado. Esto es una severa limitante puesto que para mejorar la resolución al reducir la banda de paso del monocromador, se causa una reducción en la intensidad de la señal que se mide, resultando en un decremento del cociente señal/ruido. Lo que a su vez, limita la sensitividad de la medida. Además de que éste es un proceso secuencial en el que el tiempo consumido puede ser largo. Por lo que, en espectroscopía de absorción en el infrarrojo se usa un haz que consiste de un conjunto de frecuencias lo suficientemente amplio para que cubra el espectro deseado, ocurriendo la absorción y toda la información obtenida en un experimento de barrido convencional está presente. Dado que para propósitos espectroscópicos la presentación de los resultados debe estar

en la forma de frecuencia-amplitud, en lugar de tiempo-amplitud, la conversión se puede realizar mediante transformadas de Fourier, las cuales pueden ser desarrolladas con la ayuda de una computadora. El procedimiento de transformada de Fourier permite la resolución matemática de un conjunto de frecuencias moduladas, siempre que se tenga una forma de medir los valores instantáneos de la intensidad de luz como función del tiempo a frecuencias ópticas. Esto se consigue con el uso de un interferómetro para modular el haz y transladar la información a un intervalo de frecuencias lo suficientemente bajas, para permitir la conversión directa a señales eléctricas proporcionales.

El interferómetro usado en la espectroscopía por transformada de Fourier es el de Michelson cuyo arreglo básico se muestra en la Figura 3.a. Si se considera radiación monocromática (Mann et al, 1974), en este interferómetro la radiación incidente es dividida en dos haces. El haz A sigue una camino óptico de magnitud fija. Mientras que el haz B recorre un camino óptico que puede ser variable, por movimiento del espejo M2, antes de recombinarse con el haz A. Cuando ambos haces se recombinan se produce un patrón de interferencia. La posición del detector permite que la imagen central del patrón de interferencia incida sobre de él. Si los haces están en fase al momento de recombinarse se tendrá interferencia constructiva con una intensidad máxima llegando al detector. Si los haces están fuera de fase por 180 ° la

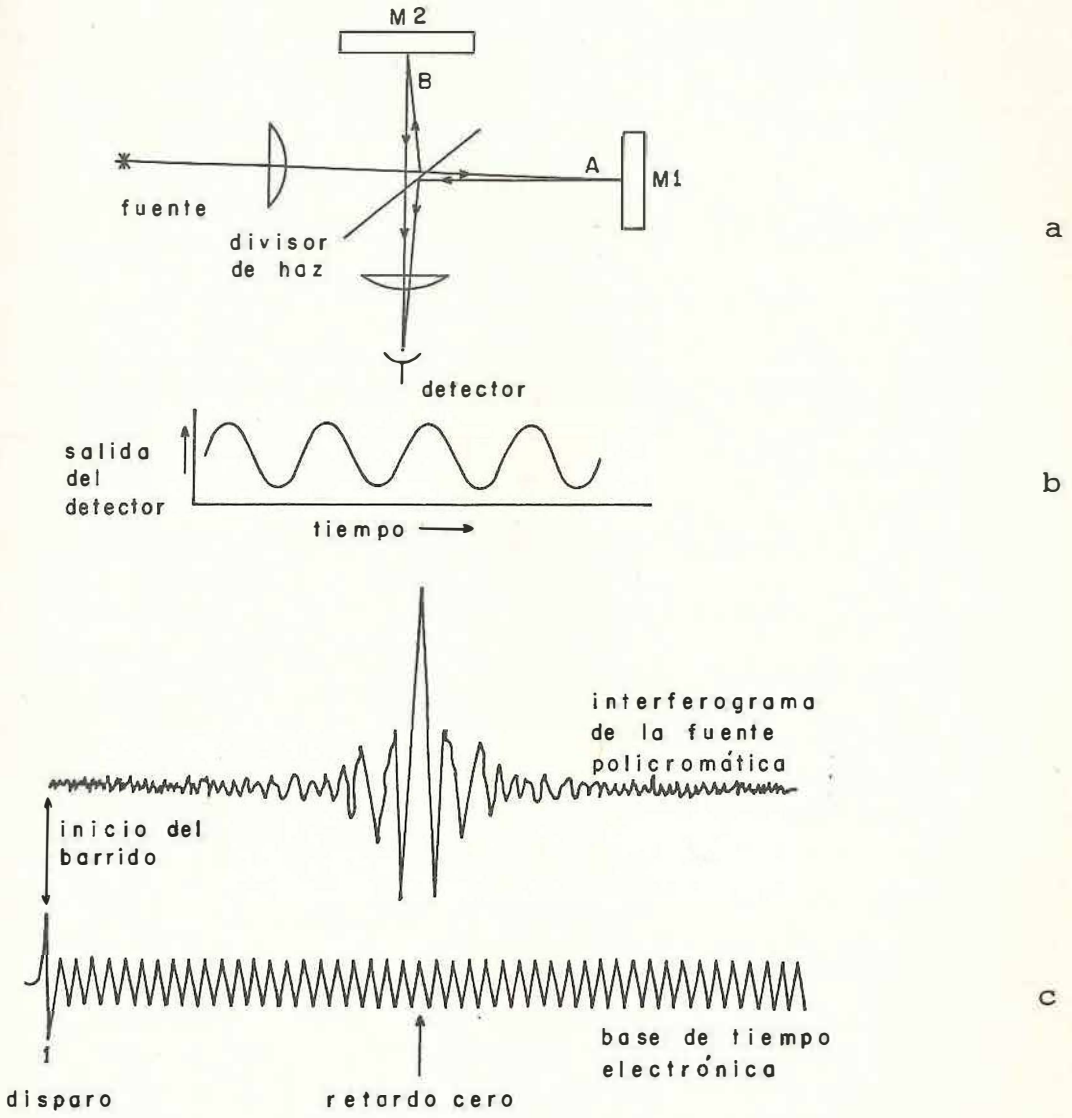


Figura 3. Componentes básicas del interferómetro de Michelson. Se muestra el interferograma de una fuente policromática en coincidencia con la base de tiempo en el inicio del barrido.

interferencia será destructiva y se tendrá una intensidad mínima en el detector, lo que es equivalente a que la diferencia en caminos ópticos recorridos por ambos haces sea $\lambda/2$. Si el movimiento de M2 es uniforme y periódico, la señal de la salida del detector como función del tiempo es como se muestra en la Figura 3.b. La frecuencia de la señal del detector se determina por la velocidad traslacional de M2 y la longitud de onda de la radiación monocromática, como:

$$f = v/(\lambda/2) = 2vk \ . \qquad (7)$$

Si la radiación incidente es policromática, pareciera que el interferómetro tiene el efecto de transformar cada componente de frecuencia, tal que una onda de frecuencia única a la salida del detector se produce para cada componente. La salida total del detector como función del tiempo, lo que es el interferograma, es la suma de las ondas para cada frecuencia componente y tiene la forma que se muestra en la Figura 3.c. El pico central ocurre cuando M1 y M2 son equidistantes respecto del divisor de haz. El interferograma es la transformada de Fourier del espectro convencional, por lo que toda la información puede ser extraída al aplicar la adecuada transformada de Fourier inversa.

II.2. ELIPSOMETRIA.

En general, en el proceso de caracterización de películas delgadas se requiere la determinación del espesor de las mismas. Además, en algunos tipos de películas la determinación de su índice de refracción también es importante. Tal es el caso del presente trabajo de tesis, en el que se investiga la preparación y la subsecuente caracterización de películas delgadas de SiO_2. Dentro de las propiedades estructurales de las películas de óxido preparadas, el valor del índice de refracción es influenciado por la densidad y la estequiometría del material (Adams, 1983). A mayores densidades mayores índices de refracción, aunque no hay que olvidar que también mayores índices de refracción pueden indicar deficiencias de oxígeno, con la asociación de desviaciones en la estequiometría del material. La elipsometría es un técnica conveniente para obtener mediciones precisas del espesor y del índice de refracción de la película bajo análisis. La técnica de elipsometría se basa en la medida de los cambios en el estado de polarización de luz cuando ésta sufre reflexión desde una superficie. Así, una película delgada transparente recubriendo a la superficie reflejante causa cambios adicionales, a partir de los cuales el espesor y el índice de refracción de la película se pueden determinar. Dado que el

haz de luz utilizado tiene una cierta área seccional, además de que una fracción del mismo atraviesa al menos dos veces la película en trayectorias diferentes, el índice de refracción calculado es un valor promedio para todo el monto de material por el que pasó el haz de luz. Por lo cual, variaciones locales en la estequiometría y en el espesor de la película, en dimensiones espaciales menores que el volumen barrido por el haz, no son distinguibles. Al igual que la técnica de espectroscopía en el infrarrojo, la elipsometría también es una técnica que proporciona resultados de un promedio.

La elipsometría es aplicable en la medición de espesores de películas delgadas de un dieléctrico recubriendo un subestrato altamente absorbente, con el espesor de la película menor a una longitud de onda. Los principios generales de esta técnica se conocen desde principios del siglo. Sin embargo, el advenimiento de las computadoras de alta velocidad ha permitido el uso sistemático de esta técnica. El principio general de la técnica se puede analizar como sigue:

Después de que la luz ha sido reflejada por una superficie, normalmente se tiene como resultado una amplitud reducida y un corrimiento en la fase. Si se tienen múltiples superficies reflejantes, como se muestra en la Figura 4., los diferentes haces reflejados interaccionan unos con otros. Dependiendo de sus amplitudes relativas, diferencias en trayectorias entre las superficies, y sus corrimientos de

fase, se tendrá una intensidad máxima o mínima como función de la longitud de onda y/o de la posición espacial. El efecto de la reflexión se puede describir al considerar la reflexión de dos componentes mutuamente perpendiculares del campo eléctrico (E_p,E_s), paralela y perpendicular al plano de incidencia, como se muestra en la figura 5.. Estas dos componentes experimentan diferentes magnitudes de corrimientos de fase debido a la reflexión y tienen diferentes coeficientes de reflexión. Por lo cual, los coeficientes de reflexión ρ_p y ρ_s son definidos por los cocientes:

$$\rho_m = R_m/E_m \qquad \text{con } m = p,s. \tag{7}$$

Dado que

$$E_m(t) = E_m \exp\,[i(\tau + \alpha_m)], \tag{8}$$

donde $\tau = \omega\ (t-z/v)$ y considerando que $R_m(t)$ tiene la misma forma, con amplitudes R_m y fases β_m, entonces la diferencia de fase dada por $\beta_m - \alpha_m$, y los coeficientes de reflexión no son medibles directamente. Tomando el cociente ρ_p/ρ_s se tiene que $\alpha = \alpha_p - \alpha_s$ y $\beta = \beta_p - \beta_s$ son las diferencias de fase de las componentes p y s, antes y después de la reflexión. Las amplitudes y las fases pueden ser representadas gráficamente. Las funciones R_p/R_s y β se pueden calcular de los parámetros

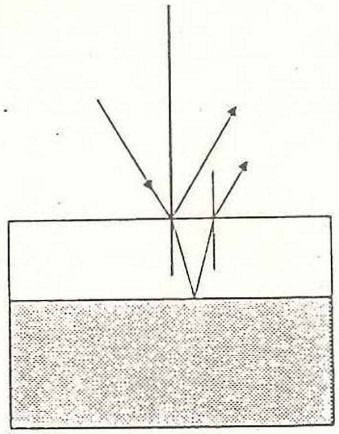


Figura 4. Reflexiones múltiples en una estructura de capas.

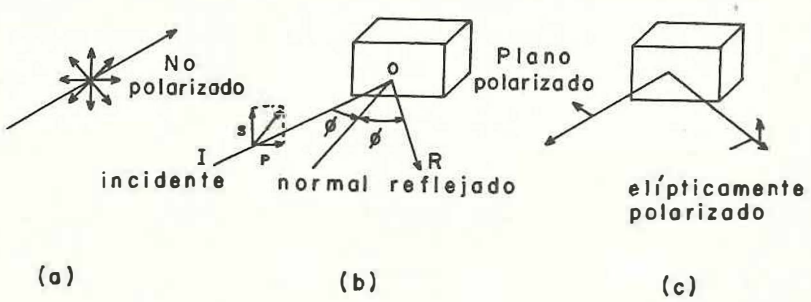


Figura 5. Detalles de la reflexión de luz polarizada. (a) En la propagación de ondas planas el vector $\mathbb{E}$ es perpendicular a la dirección de propagación , pero con culaquier orientación en el plano. (b) y (c) Para los análisis, la luz polarizada se considera en términos de las proyecciones p, en el plano de incidencia, y s perpendicular a p.

de la luz reflejada, al igual que para la luz incidente. Definiendo

$$\tan \Psi = (R_p/R_s) \; / \; (E_p/E_s), \tag{9}$$

$$\Delta = \beta - \alpha, \tag{10}$$

$$\rho = \rho_p/\rho_s, \tag{11}$$

se tiene la expresión

$$\rho = \tan \Psi * \exp i\Delta. \tag{12}$$

Por lo que, la elipsometría involucra mediciones de tan Ψ que es el cambio en el cociente de amplitudes , y Δ, que es el cambio en la diferencia de fase, ambas por la reflexión. Las cantidades Ψ y Δ son funciones de las constantes ópticas de la superficie del subestrato, la longitud de onda de la luz usada, el ángulo de incidencia, las constantes ópticas del medio ambiente, y del espesor y las constantes ópticas de la película recubriendo el subestrato.

En la Figura 6. se muestra un diagrama esquemático de las componentes de un elipsómetro, que es el instrumento que permite las mediciones de Ψ y Δ. El principio de operación de este instrumento se basa en la generación de radiación

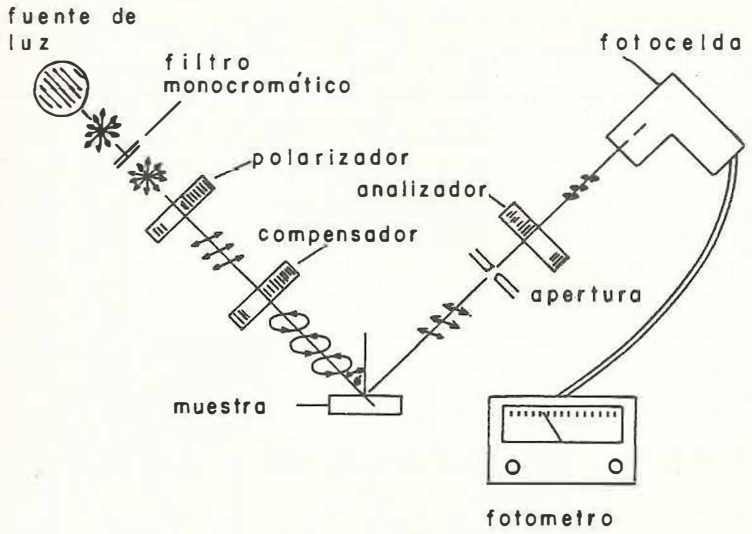


Figura 6. Partes componentes de un elipsómetro. Se observan los diferentes estados de polarización de la luz.

polarizada incidente y el análisis del estado de polarización de la radiación reflejada. Esto se consigue con polarizadores y retardadores. En un elipsómetro típico un haz colimado de luz monocromática no polarizada se hace pasar a través del polarizador y el compensador hacia la superficie de la muestra. El haz llega a un ángulo de incidencia establecido por el operador, siendo reflejado a través del analizador hacia un fotodetector. El polarizador que está montado sobre un tambor giratorio, convierte el haz no polarizado en un haz de luz linealmente polarizada. El compensador convierte la luz linealmente polarizada en luz elípticamente polarizada. En general, el compensador está orientado a 45° respecto del plano de incidencia. Dado que el compensador es una placa bi-refringente, de un cuarto de onda, el haz incidente polarizado linealmente se descompone en dos componentes una linealmente polarizada paralela al eje rápido y la otra linealmente polarizada paralela al eje lento. Tomando las componentes p y s de la salida elípticamente polarizada del compensador E_p y E_s con una diferencia de fase α y el compensador puesto a 45°, entonces

$$\tan \alpha = \text{sen } \delta * \tan (2P - 90), \quad \text{y} \tag{13}$$

$$\cos 2E = - \cos \delta * \cos 2P, \tag{14}$$

donde $\tan E = E_p/E_s$, P es el ángulo del polarizador y δ es el

corrimiento de fase. Por lo que, el ángulo de fase α sólo depende del ángulo de orientación del eje de transmisión del polarizador, P. Por otro lado, el analizador es también un polarizador usado para determinar el plano de polarización de la luz reflejada polarizada linealmente. El cambio en el estado de polarización debido a la reflexión se determina al girar el analizador hasta que la intensidad de luz llegando al fotodetector sea mínima, lo cual se indica mediante un medidor. En general, este mínimo no corresponde a extinción real, la cual se consigue sólo si la luz reflejada es linealmente polarizada. Dado que en alguna orientación del polarizador la luz reflejada es linealmente polarizada, entonces, la extinción real se consigue con el analizador. Esta orientación se obtiene al ajustar alternadamente el polarizador y el analizador hasta que se obtiene un nulo en el medidor, que corresponde a extinción real. Para que la luz reflejada sea linealmente polarizada y extinguible por el analizador, β debe tener un valor de 0 o 180°. Por lo que, P debe estar en un ángulo P_1 para el cual $\alpha = -\Delta$, o en un ángulo P_2 para el cual $\alpha = \Delta + 180°$. Sustituyendo en la ecuación (13) se tiene que

$$\tan \Delta = \operatorname{sen} \delta * \tan (90 - 2P_1), \quad \text{y} \qquad (15)$$

$$\tan \Delta = \operatorname{sen} \delta * \tan (270 - 2P_2). \qquad (16)$$

En extinción el ángulo de orientación del eje de transmisión del analizador es $A = R + 90$, donde R es el ángulo de la luz polarizada linealmente respecto del plano de incidencia, y $\tan R = R_s/R_p$. Dado que $\tan \Psi = (R_p/R_s) / (E_p/E_s)$ se tiene que

$$\tan^2 \Psi = \tan (-A_1) \tan (A_2), \qquad (17)$$

donde A_1 y A_2 son las posiciones del analizador para extinción correspondientes a las posiciones P_1 y P_2 respectivamente. En general, los elipsómetros tienen un compensador que proporciona un corrimiento de fase $\delta = 90°$, para la longitud de onda de operación. En ese caso las expresiones que relacionan a Δ y Ψ con las posiciones del analizador y del polarizador para la condición de extinción quedan como

$$\Delta = 90 - 2P_1 = 270 - 2P_2, \qquad (18)$$

$$\Psi = -A_1 = A_2. \qquad (19)$$

Las expresiones para los coeficientes de reflexión de superficies recubiertas por películas considerando los efectos de reflexiones múltiples en las interfaces medio-película (0,1) y película-subestrato (1,2) son del tipo

$$\rho = (\Gamma_{01m} + \Gamma_{12m} \exp D) / (1 + \Gamma_{01m}\Gamma_{12m} \exp D), \quad (20)$$

donde Γ_{01m}, con m = p, s, son los coeficientes de reflexión de Fresnel para la interfaz medio-película, y

$$D = -4 \pi i(t/\lambda) N_1 \cos \Phi_1, \quad (21)$$

donde t es el espesor de la película, $N_1 = \eta_1 - i\kappa_1$ es el índice de refracción complejo, Φ_1 es el ángulo de refracción de la luz en la película y λ es la longitud de onda de la luz en el vacío. El cociente de los coeficientes de reflexión puede calcularse con la ecuación (20)., usando $\rho = \tan \Psi e^{i\Delta}$. Si las constantes η y κ de la superficie del subestrato se conocen, el espesor y el índice de refracción de la película se pueden calcular a partir de las medidas de Δ y Ψ.

El ángulo de incidencia debe escogerse para obtener una sensitividad máxima en la medida del espesor de la película. La sensitividad se puede definir como el cambio en las lecturas de P, o en las lecturas de A, con el espesor de la película t. Es decir, dP/dt y dA/dt. Dado que no hay una regla general para esta selección, ésta dependerá del sistema particular subestrato-película-ambiente. En el caso de que el sistema sea silicio-dióxido de silicio-aire, en general, el ángulo de incidencia establecido es de 70° (Kutko, 1978). Para las mediciones el ángulo de reflexión es igual al ángulo de incidencia, en esta situación los respectivos ejes

ópticos intersectan la línea vertical central en el mismo punto. Normalmente en las mediciones elipsométricas se toman dos lecturas del polarizador P_1 y $P_2 = P_1 + 90^\circ$, y dos lecturas del analizador A_1 y $A_2 = 180^\circ - A_1$, en las que se obtienen nulos en el medidor. Con estos valores de las posiciones del polarizador y del analizador se calculan los valores de Ψ y Δ, mediante las expresiones

$$\Psi = \frac{180 - (A_2 - A_1)}{2} \qquad (22)$$

$$\Delta = 360 - (P_1 + P_2). \qquad (23)$$

Con los valores calculados de Δ y Ψ , se determinan el índice de refracción y el espesor de la película mediante programas de computadora, por métodos gráficos o a partir de datos tabulados. Cabe aclarar que las expresiones (22) y (23) son equivalentes a las expresiones (18) y (19), respectivamente. Un conjunto (períodos) de valores del espesor puede tenerse para un conjunto de valores de Δ y Ψ, dados por $t_{real} = m\, t_o + t_m$, donde t_m es el espesor medido, m es el período y t_o es el espesor del período (Runyan, 1975). Por ejemplo, si la fuente de luz es un laser de He-Ne y se tiene un ángulo de incidencia de 70°, una película de SiO2 con índice de refracción de 1.46, tiene un período de 2833 Å.

II.3. TASA DE ATAQUE.

Dentro de la caracterización estructural de las películas de SiO_2, una técnica cuyos resultados se ha demostrado que son indicativos de la calidad estructural del óxido, es la de someter a las muestras a un ataque químico en una solución que sea selectiva sobre el óxido determinándose en este caso la tasa de ataque. Esta calificación de la estructura se refiere a la estequiometría del óxido, impurezas incorporadas en el mismo, y a su densidad (Pliskin y Lehman, 1965). En general, la tasa de ataque químico R_a se determina al medir el espesor de la película de óxido antes y después del ataque, dividiendo esta diferencia de espesores entre el tiempo de duración del ataque químico. La determinación del espesor de la película se puede realizar mediante mediciones de elipsometría como se ha descrito en la sección anterior. Existen varios agentes químicos que se han utilizado para llevar a cabo dicho ataque, estos se muestran en la Tabla I. (Adams, 1981). En dicha tabla se muestran las tasas de ataque que se han determinado para óxidos de silicio preparados por oxidación térmica de silicio y mediante el depósito de películas por PECVD. Dentro de estas soluciones de ataque la solución "P" (su composición se muestra en la Tabla I) ha demostrado una naturaleza selectiva sobre el SiO_2. Además de que los valores de tasas de ataque que

Tabla I.

Tasas de Ataque de SiO_2 Preparado por PECVD a 200 °C. Usando SiH_4 y N_2O.

Solución de Ataque	Tasa de Ataque (Å/min) SiO_2 por Plasma	Tasa de Ataque (Å/min) SiO_2 Térmico.
100:1 (H_2O:HF al 49%)	315	25
"P" (3:2:60 HF al 49%, HNO_3 al 70%, H_2O)	1635	130
Solución P diluída (3:2:170)	125	10
BHF (10:1 NH_4F al 40%, HF al 49%)	7010	580

provoca son de magnitud intermedia, lo que facilita la determinación de Ra, ya que si el material presenta tasas de ataque extremadamente altas, entonces usando una solución cuyo ataque sobre el óxido sea más drástico podría no permitir la determinación de Ra. Por otro lado, una solución cuyo poder de ataque sea lento podría , al menos en películas delgadas con espesores del orden de 300 Å, acarrear grandes incertidumbres en la determinación de Ra, debido a la baja sensitividad en la técnica comúnmente usada para las mediciones del espesor que es la de elipsometría. Como se ha mencionado, la calidad estructural del óxido se puede analizar considerando diferentes propiedades. Una de estas propiedades es la estequiometría del compuesto. Así, para SiO_2 la tasa de ataque con solución P del óxido preparado térmicamente es de 2 Å/seg. Mientras que para SiO la tasa de ataque con la misma solución es prácticamente nula. Además, la incorporación de impurezas en el óxido en general resulta en tasas de ataque bastante mayores (100 Å/seg). Por otro lado, dado que se sabe que el óxido preparado térmicamente presenta la mayor densidad, materiales de menor densidad presentan también tasas de ataque mayores que las del óxido térmico. Es decir, tasas de ataque mayores que 14 Å/seg. En estos casos si las mediciones del espesor se realizan mediante elipsometría, también es posible determinar el índice de refracción del material antes y después del ataque. En general, un material menos denso proporciona valores de Ra

mayores, sin grandes cambios en el índice de refracción. Pero cuando el material es poroso, el índice de refracción presenta cambios drásticos en sus valores. Aunque cabe recordar que bajas tasas de ataque también son indicativas de sub-óxidos. Es decir, de materiales deficientes en oxígeno o ricos en silicio. Por lo cual, el índice de refracción también se determina antes y después del ataque.

La reacción química que se tiene durante el ataque químico en la solución "P" es:

$$4HF + HNO_3 + H_2O + SiO_2 \Rightarrow SiF_4 + 2H_2O \qquad (24)$$

donde el ácido nítrico tiene la finalidad de acidular (ionizar) al HF para que el ataque de éste sobre el SiO_2 sea más fuerte.

Dado que, en general, la superficie total de la película depositada es atacada, se considera que esta técnica de caracterización proporciona resultados de un promedio, como las dos técnicas descritas anteriormente. La sensitividad de esta técnica está determinada por la sensitividad en las mediciones en el espesor y en el índice de refracción mediante elipsomestría.

II.4. ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA AUGER

En las secciones anteriores se han descrito aquellas técnicas de caracterización estructural cuyos resultados se consideran como promedios. En esta sección se describe una técnica de caracterización cuyos resultados se consideran que son representativos de una pequeña zona, que corresponde al área de incidencia del haz de electrones usado para el análisis. Así también, se considera que la Espectroscopía Electrónica Auger (AES, por sus siglas en inglés), posee una alta resolución respecto de la profundidad. Para el análisis de recubrimientos gruesos, la remoción de capas delgadas de material se consigue mediante la erosión de la superficie con un haz de iones. Esto permite investigar la composición del recubrimiento como una función de la profundidad por debajo de la superficie original. AES analiza los niveles de energía electrónicos de "iones" que sufren auto-ionización al analizar el espectro completo de la energía de electrones secundarios. Estos electrones secundarios se crean por el bombardeo de una superficie mediante un haz de electrones y son analizados al obtener la distribución de energía N(E). AES es capaz de identificar unívocamente cada elemento, y es esencialmente una técnica superficial dado que los datos, en general, son debidos a cinco capas atómicas, dependiendo del material y de la energía ionizante. Con esta técnica se han

detectado cantidades mínimas de contaminantes superficiales hasta del orden de 10^{12} átomos/cm^2, lo que equivale a concentraciones volumétricas del orden de $10^{18}/cm^3$. Los espectros N(E) contienen también información sobre los enlaces químicos dado que las señales de un mismo elemento en condiciones de enlace químico diferente son distinguibles.

Una distribución de energía típica de electrones secundarios N(E) muestra tres características : (a) un pico agudo en la energía de los electrones incidentes E_i, que representa a aquellos electrones dispersados elásticamente, (b) un pico extremadamente grande con un semiancho del orden de 10 eV cerca de E = 0 y (c) la región entre (a) y (b) con relativamente pocos electrones. Esto se muestra en la Figura 7. Bajo condiciones de alta sensitividad algunos picos se pueden apreciar en la curva N(E), sugiriendo la existencia de algunas energías preferenciales. Estos picos se dividen en dos categorías. El primer grupo tiene una energía primaria E_o, tal que si E_o se incrementa en ΔE_o, todos los picos de este grupo se mueven por ΔE_o. A estos picos se les llama "picos de pérdida", y son debidos a electrones primarios que han perdido cantidades discretas de energía. La energía de referencia del segundo grupo de picos es la energía de Fermi, de tal manera que algunos electrones son eyectados con energías bien definidas, independientemente de la energía primaria, no muestran corrimientos cuando la energía primaria se cambia.

La Figura 8. muestra esquemáticamente el proceso Auger para un átomo aislado. El primer paso es la ionización de un nivel interior de energía debido a un electrón primario, por ejemplo el nivel K. El átomo se relaja llenando el hueco en el nivel K, mediante la transición de un electrón desde un nivel de menor energía de amarre, en este caso el nivel L_1, dejando la energía ($K - L_1$) disponible para cualquier otro electrón en el mismo o en otro nivel, o bien para ser emitida como un fotón. Un segundo electrón se origina en L_{23}, su energía cinética es entonces ($K - L_1 - L_{23}$), aproximadamente. Si esta energía es suficiente el electrón es eyectado hacia el vacío. Los cálculos de la energía observada externamente del electrón eyectado deben de tomar en consideración la redistribución del campo coulombiano después de la ionización, lo que causa un corrimiento en los niveles atómicos de energía. La energía E_{WXY} de una transición Auger en un átomo de número atómico Z, donde W es el nivel inicialmente ionizado, X e Y son los niveles tomando parte en el proceso Auger subsecuente, está dada aproximadamente por

$$E_{WXY}(Z) = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z+\Delta) - \phi_A \qquad (26)$$

es decir, la energía del tercer nivel involucrado se toma como aquélla del siguiente elemento en la tabla periódica, con $\Delta = 1$, y ϕ_A es la función de trabajo efectiva del

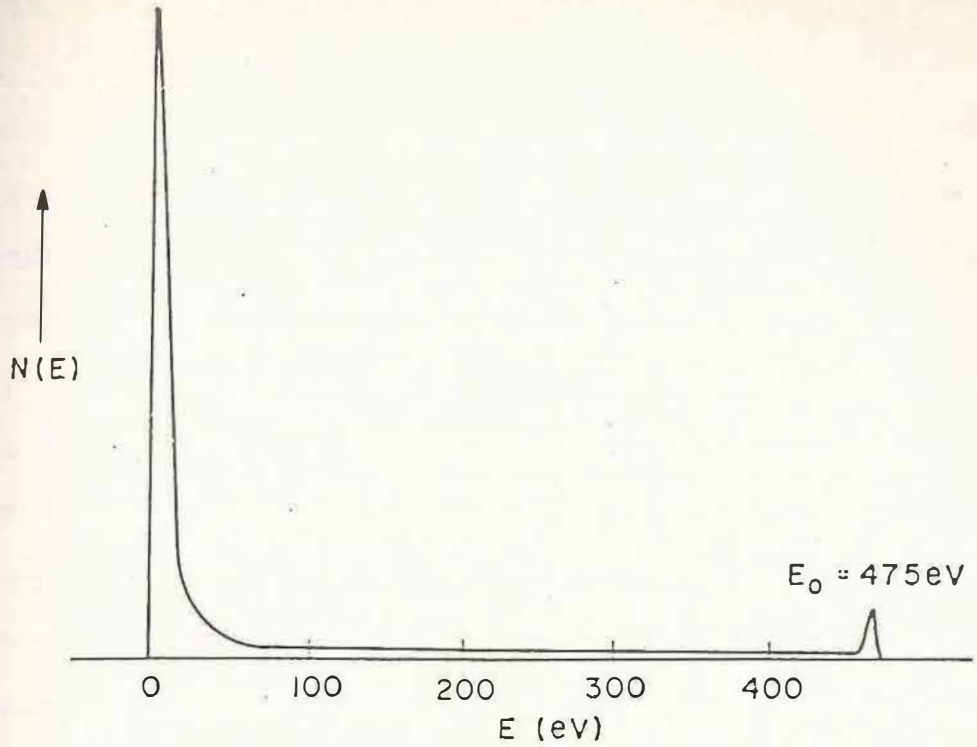


Figura 7. Distribución en energía de electrones secundarios. Se pueden observar tres regiones bien definidas.

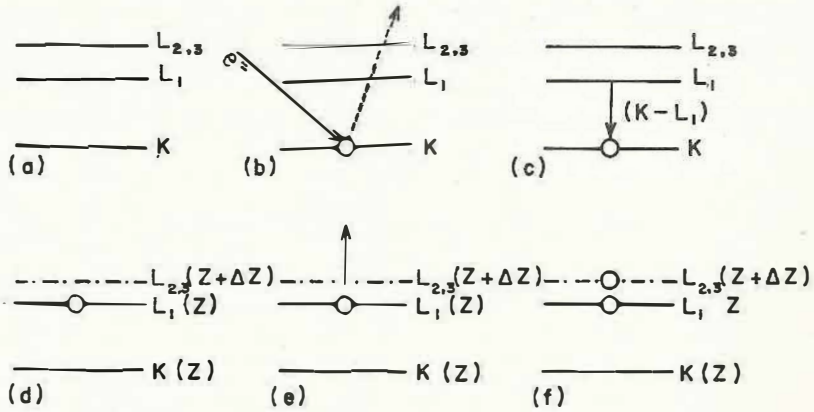


Figura 8. Descripción esquemática del proceso Auger en un átomo aislado, con los niveles de energía K, L_1, y L_2. (a) Atomo neutro de número atómico Z. (b) Ionización de la capa interior. (c) Transición hacia la capa interior. (d) Situación después de la distribución del campo Coulombiano. (e) Eyección del electrón Auger con energía $K(Z)-L_1(Z)-L_{23}(Z+\Delta Z)$. (f) Estado final doblemente ionizado.

analizador. Para energías primarias típicas, la probabilidad de emisión de un fotón es pequeña, de tal manera que casi todas la ionizaciones provocan electrones Auger. La transición Auger ejemplificada en la Figura 8. se etiqueta convencionalmente como KL_1L_{23}. Para cualquier elemento, excepto el H y el He, es posible hacer el cálculo de todas las energías de transiciones Auger que podrían ocurrir para una cierta energía primaria. En la práctica sólo una pequeña fracción de las transiciones posibles tiene suficiente probabilidad para que sean observables.

En un sólido los niveles atómicos discretos se ensanchan para formar bandas, en particular los niveles exteriores se combinan para formar la banda de valencia. En este caso, procesos Auger también son posibles, pero las transiciones entre niveles son reemplazadas por transiciones entre bandas. Las transiciones Auger se etiquetan como KVV, KL_1V, etc. donde V indica la banda de valencia. Se observan espectros Auger en los que las posiciones de los picos son similares a aquellos debidos a un átomo aislado. Aunque el involucramiento de la banda de valencia causa que algunos picos sean más anchos y produce corrimientos en la posición en energía debido a efectos químicos. Así, para la transición $L_{23}V_1V_1$ en la Figura 9. la ecuación (26) queda como:

$$E_1 = E_{L_{23}} - 2E_{V_1} \qquad (27)$$

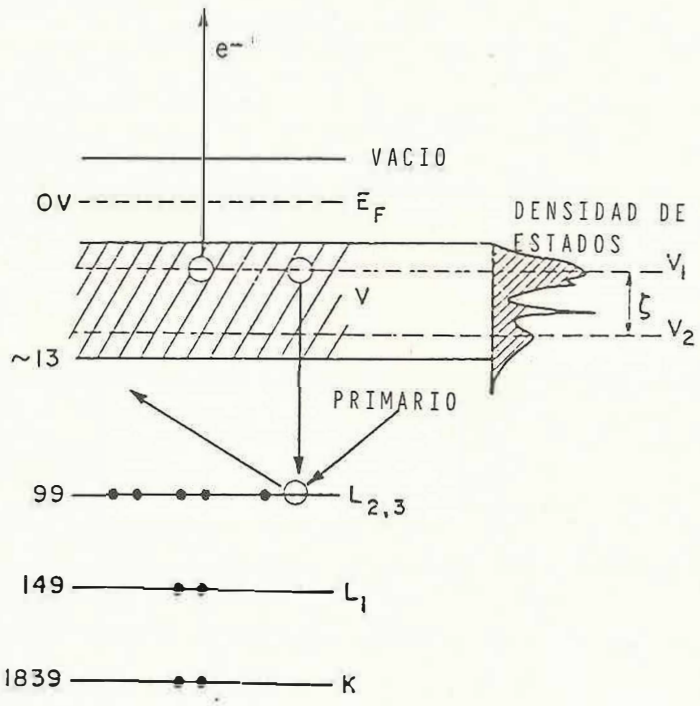


Figura 9. Diagrama de niveles de energía del silicio. Se muestra un proceso Auger $L_{23}VV$.

se ignora por simplicidad a Δ y ϕ_A. Similarmente

$$E_2 = E_{L_{23}} - 2E_{V_2} = E_1 - 2\zeta \qquad (28)$$

para la transición $L_{23}V_2V_2$ dentro de la misma banda. Por lo que, con una anchura de banda ζ, la anchura del espectro Auger será el doble, es decir 2ζ. Debido a este efecto, es posible distinguir adsorbatos y contaminantes superficiales, puesto que estos proporcionan una señal más aguda.

En una curva de distribución de energía N(E), las características Auger a menudo son pequeñas o aparecen meramente como inflexiones sobre un fondo. Tales características no son adecuadas para un método analítico. Sin embargo, su resolución visual se puede mejorar mediante su diferenciación respecto a la energía, y producir una distribución derivada dN/dE como se muestra en la Figura 10. Por convención, la posición del pico sobre la escala de energía en dN/dE se toma como aquélla del mínimo de mayor energía. Aunque esta posición no corresponde exactamente a la posición del pico real en N(E) sino a un punto de inflexión. La diferenciación se realiza electrónicamente.

Dentro de la instrumentación usada en esta técnica el analizador es una parte fundamental ya que determina en gran parte la sensitividad de la técnica. Existen varios tipos de analizadores, sin embargo, el que presenta mejores características del cociente señal/ruido es el analizador de

espejo cilíndrico (CMA). Este tipo de analizador consiste básicamente de dos cilindros coaxiales con aperturas de entrada y salida anulares que cortan al cilindro interior. Si el cilindro interior y la muestra son eléctricamente aterrizados, y un voltaje de deflexión de -V se aplica al cilindro exterior, entonces los electrones con energía cinética E emitidos en el punto S (Véase Figura 11.) sobre el eje del cilindro son re-enfocados en el punto F de acuerdo a la relación

$$E/Ve = 1.31 \ln (r_1/r_2) \qquad (29)$$

donde r_1 y r_2 son los radios de los cilindros interior y exterior, respectivamente, siempre que el ángulo de emisión sea 42° 18'. En un analizador por deflexión, como el que se describe, sólo aquellos electrones en una banda angosta de energías, determinada por la resolución, son transmitidos. Dado que el CMA tiene una transmisión relativamente alta su sensitividad total es alta. Un CMA con un radio interior del orden de 3 cm, una apertura ángular de 6° (es decir 42° 18') y una apertura óptima de salida tiene una resolución teórica de 0.04 %. En la práctica debido a diferentes efectos, la resolución obtenida es del orden del 0.1 %.

Mediante esta técnica es posible hacer análisis cualitativos y cuantitativos. Dado que las transiciones Auger características KLL, LMM y MNN ocurren para todos los

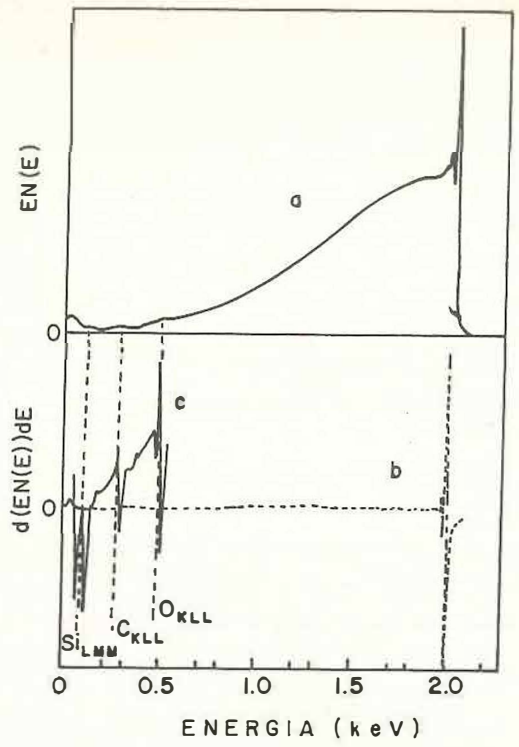


Figura 10. Espectro Auger de una superficie de Silicio. (a) Espectro EN(E). (b) Espectro d[EN(E)]/dE. (c) Espectro de (b) amplificado.

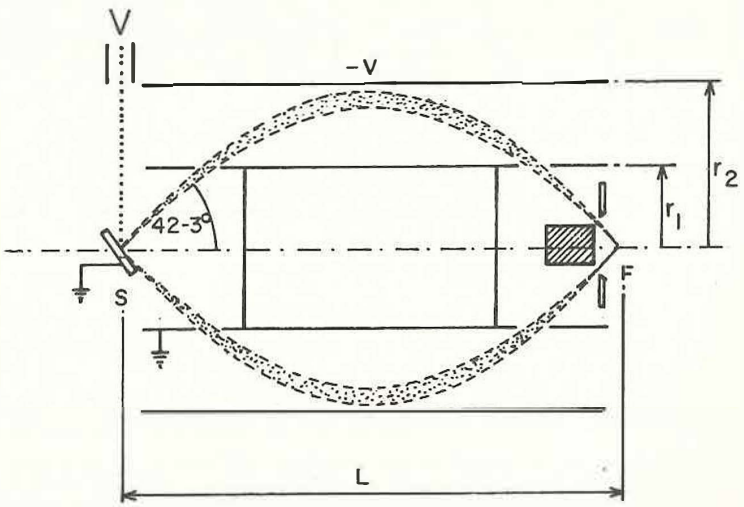


Figura 11. Analizador de espejo cilíndrico, usado en AES.

elementos (excepto hidrógeno y helio) en el intervalo de 0 a 2000 eV, los análisis cualitativos se reducen a la comparación de las señales Auger más notables, con aquéllas ya tabuladas. Además el espectro Auger es comparado con espectros "patrón" de los elementos seleccionados por la comparación de las señales Auger. Las comparaciones anteriores se deben repetir hasta que no exista algún rasgo residual sin explicación en los espectros. Es claro que el análisis cuantitativo no es sencillo, sin embargo existe bibliografía especializada en la que se describe el procedimiento para poder realizarlo (Ferguson, 1989). Para el presente trabajo se considera de mayor interés el análisis cualitativo, así como la obtención de perfiles de concentración como función de la profundidad. De manera simplificada para obtener estos perfiles de concentración, se hace un cráter mediante la erosión del material con un haz de iones, en general se usa argón, como se muestra en la Figura 12. Después se hace un barrido con el haz de electrones de análisis sobre la ladera del cráter. Los perfiles de concentración como función de la profundidad que se obtienen son como el que se muestra en la Figura 13., en el que se grafican la altura de los picos Auger contra la profundidad del material removido. Esta última es posible calcularla si se conoce la tasa de remoción del material, dadas las condiciones que se establezcan para el haz de iones de erosión.

El examen de espectros Auger de muestras aislantes presenta dificultades, ya que ocurren efectos de carga en la superficie debido al haz incidente de electrones. Esta carga altera la energía observada de las señales Auger. En casos extremos, la acumulación de carga sobre la superficie puede ser de tal magnitud que puede deflectar al haz incidente de electrones. Cuando la superficie se descarga, el potencial superficial fluctúa rápidamente dando lugar a espectros Auger variantes y que no son reproducibles. Dependiendo de la magnitud del efecto de carga, se pueden intentar varias alternativas como serían: cambiar el voltaje del haz incidente de electrones, recubrir la muestra con una película delgada de material conductor, siempre que éste no interfiera con la muestra bajo investigación.

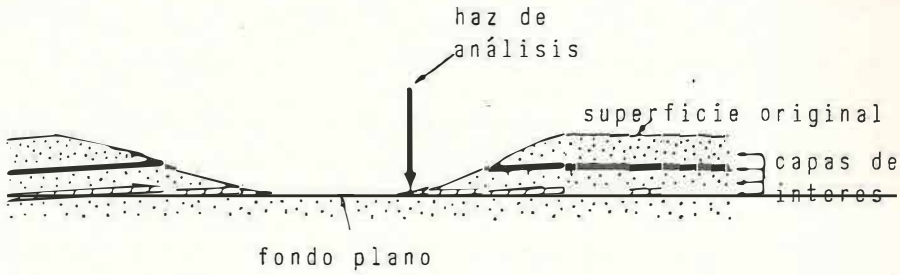


Figura 12. Se muestra el principio para obtener perfiles en el borde del cráter.

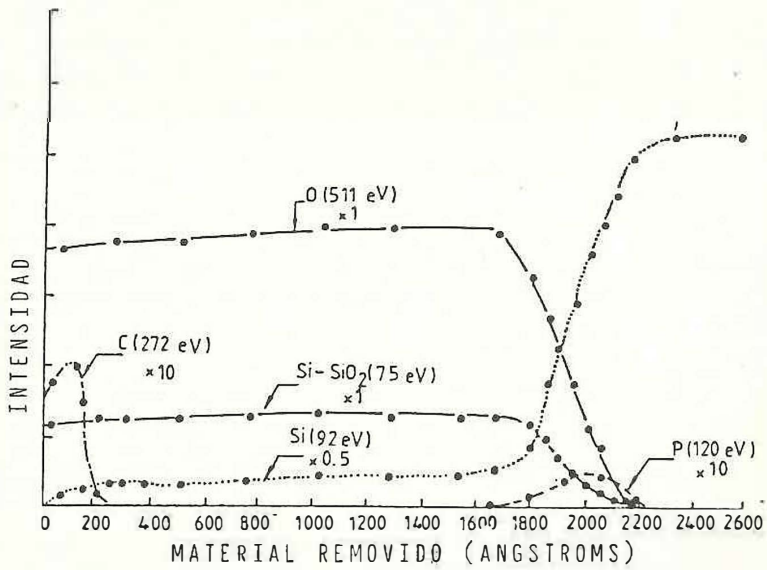


Figura 13. Perfiles como función de la profundidad de silicio, oxígeno, fósforo y carbón.

II.5. CARACTERISTICAS CORRIENTE VS. VOLTAJE.

Dentro de la determinación de la integridad eléctrica de las películas del óxido depositado, se llevan a cabo mediciones de corriente-voltaje (I - V). Para realizar estas mediciones se emplea normalmente una estructura metal-óxido-semiconductor (MOS) dado que esta estructura también es adecuada para el estudio de la interfaz SiO_2-Si. Si sólo se desean estudiar las características I-V debidas al óxido también sería posible hacerlo mediante estructuras metal-óxido-metal (MOM).

En una estructura MOS ideal se asume que la conductanciade la película de aislante es cero. Sin embargo, aislantes reales muestran transporte de portadores a campos eléctricos aplicados del orden de 10^6 Volt/cm o menores. El campo eléctrico en el aislante, bajo condiciones de polarización, se puede estimar de la expresión

$$E_i = E_s [\varepsilon_s / \varepsilon_i] \qquad (30)$$

donde E_i y E_s son los campos eléctricos en el aislante y el semiconductor, respectivamente. Siendo ε_s y ε_i las correspondientes permitividades. Dado que para el silicio el campo de rompimiento de avalancha es del orden de 5×10^5 V/cm, entonces en el sistema Si-SiO_2 el campo en el aislante

es tres veces mayor, dado que $\varepsilon_{Si} / \varepsilon_{SiO2} = 12/3.9$. En campos de estas magnitudes el transporte de huecos y electrones en el SiO_2 es despreciable.

Los procesos básicos de conducción en aislantes se muestran en la Tabla II. En el proceso de emisión Schottky el transporte de portadores se debe a la emisión termoiónica de electrones a través de la interfaz metal-aislante o de la interfaz aislante-semiconductor (O'Dwyer, 1966). La emisión Frenkel-Poole se debe a la excitación térmica, asistida por el campo eléctrico, de electrones atrapados hacia la banda de conducción (Simmons, 1967). La corriente limitada por carga espacial se debe a los portadores inyectados hacia el aislante donde no se tiene ninguna compensación de carga. Por otro lado, en situaciones de bajos campos y altas temperaturas, la corriente es portada mediante el mecanismo de saltos de electrones térmicamente excitados desde un estado aislado al siguiente. Este mecanismo proporciona un carácter óhmico que depende exponencialmente con la temperatura. Mientras que, la conducción iónica sigue un comportamiento difusivo. Generalmente, la conductividad iónica en d.c. decrece conforme aumenta el tiempo en el que el campo eléctrico es aplicado, dado que los iones no pueden ser inyectados ni extraídos hacia y desde el aislante (Lezlinger y Snow, 1969). Finalmente, el proceso de emisión por campo o de tunelaje se debe a la ionización por el campo de electrones atrapados hacia la banda de conducción o

Tabla II.

Procesos de Conducción Básicos en Aislantes

Proceso	Expresión*
Emisión Schottky	$J=A^{*}T^{2}\exp[-q(\Phi_B-\sqrt{qE/4\pi\varepsilon_i})/kT]$
Emisión Frenkel-Poole	$J\ E\exp[-q(\Phi_B-\sqrt{qE/\pi\varepsilon_i})/kT]$
Tunelaje	$J\ E^{2}\exp[-4\sqrt{2m^{*}}(q\Phi_B)^{3/2}/3q\hbar E]$
Limitado por Carga Espacial	$J=8\varepsilon_i\mu V^{2}/9d^{3}$
Ohmico	$J\ E\exp(-\Delta E_{ae}/kT)$
Conducción Iónica	$J\ (E/T)\exp(-\Delta E_{ai}/kT)$

A^{*} es la constante de Richardson, Φ_B es la altura de la barrera, E es el campo eléctrico, ε_i permitividad del aislante, m^{*} es la masa efectiva, d es el espesor del aislante, ΔE_{ae} energía de activación para electrones, y ΔE_{ai} energía de activación de iones.

también puede ser debida al tunelaje de electrones desde el metal hacia la banda de conducción del aislante. Para un aislante dado, cada proceso de conducción puede dominar en ciertos rangos de voltaje y temperatura. Además, estos procesos no son enteramente independientes. Así, en el caso de efectos por cargas espaciales grandes, las características de tunelaje son similares a las características debidas a emisión del tipo Schottky. Sin embargo, a temperatura ambiente y en campos eléctricos aplicados del orden de 10^6 a 10^7 V/cm una estructura MOS del tipo Al-SiO_2-Si muestra características de corriente-voltaje, cuyo mecanismo de conducción es limitado por los electrodos, debido al ancho de banda prohibida del aislante extremadamente grande, y consecuentemente a las altas barreras de energía con los electrodos . Además, de que los mecanismos de conducción limitados por el volumen no son importantes, dada la baja densidad de trampas en la banda de energías prohibidas y a la movilidad electrónica relativamente grande en la banda de conducción (Williams, 1965; Goodman, 1967), en un óxido de silicio de excelente calidad. Por lo antes enunciado se considera de fundamental interés analizar el proceso de conducción por tunelaje que se lleva a cabo en una estructura MOS donde el aislante sea óxido de silicio.

En la Figura 14. se muestra el diagrama de bandas de energía de la estructura metal-dióxido de silicio-silicio. Φ_s denota la barrera de energía desde los bordes de la banda de

conducción del silicio hasta la banda de conducción del óxido. La barrera para huecos entre los bordes de la banda de valencia del silicio hasta la banda de valencia del óxido es Φ_{Sh}. La barrera de energía Φ_M desde el nivel de Fermi del metal hasta la banda de conducción del óxido, depende del metal.

Las Figuras 15.a. y 15.b. muestran los diagramas de bandas de energía de la estructura MOS, en la obscuridad, cuando sobre el electrodo metálico se aplican polarizaciones negativa y positiva, respectivamente. La corriente de electrones hacia el óxido a través de las barreras triangulares se deben a tunelaje del tipo Fowler-Nordheim (F-N), la cual domina a temperatura ambiente. En el caso de la polaridad positiva, para voltajes aplicados grandes, la superficie del silicio sufre inversión, comportándose como tipo-n degenerada. Por lo que el silicio puede considerarse, al menos cualitativamente como un metal. La caída de voltaje en el silicio es siempre menor que el equivalente a su ancho de banda prohibida. En esta situación, para voltajes aplicados grandes, el campo eléctrico en el óxido es aproximadamente igual al voltaje aplicado dividido por el espesor del mismo.

La teoría de la emisión F-N ha sido desarrollada en diferentes grados de exactitud por Weinberg (1982) y Av-Ron et al (1981). En el caso simple de emisión hacia el vacío a través de una barrera triangular y a $T = 0\ ^{\circ}K$, la densidad de

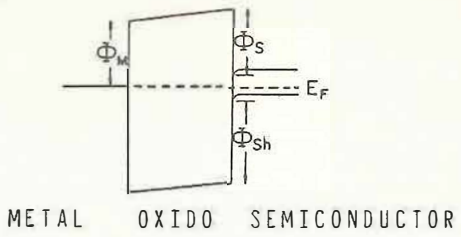


Figura 14. Diagrama de bandas de energía de una estructura MOS con voltaje de polarización cero.

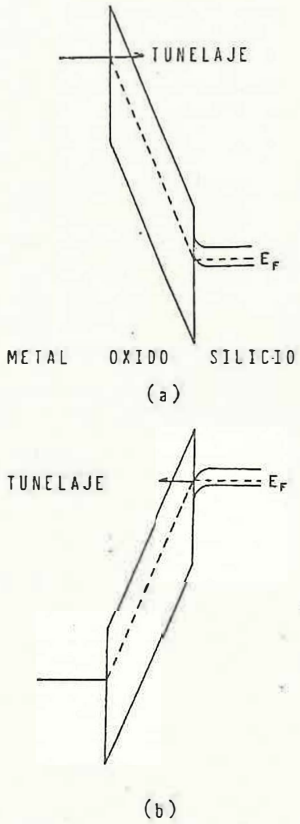


Figura 15. Diagrama de bandas de energía de una estructura MOS. (a) Con voltaje negativo aplicado a la compuerta metálica. (b) Con voltaje positivo aplicado en la compuerta metálica.

corriente se puede expresar como:

$$J = (q^3E^2/8\pi h\Phi) \exp [-4(2m)^{1/2}\Phi^{3/2}/3\hbar qE] \qquad (31)$$

donde h es la constante de Planck, q la carga electrónica, E es el campo eléctrico, Φ es la altura de la barrera y m es la masa del electrón libre. Si se toman en consideracion algunas correcciones como el efecto que sobre la altura de la barrera tiene la fuerza imagen. También de que el número de electrones que inciden sobre la barrera con cierta energía depende de la temperatura. Si la emisión es hacia un dieléctrico en lugar del vacío, la masa del electrón libre se debe reemplazar por la masa efectiva (m^*) del electrón en la banda prohibida del dieléctrico. Como m^* depende de esa energía, se debe tomar un promedio adecuado sobre la parte de la banda prohibida que fue atravesada realmente (Lezlinger y Snow, 1969). En este caso la ecuación para la densidad de corriente, queda como:

$$J = (q^3E^2m/8\pi h\Phi m^*) [1/t^2(y)] [\pi ckT/\text{sen}(\pi ckT)] X$$

$$\exp \{-[4(2m^*)^{1/2}\phi^{3/2}/3\hbar qE]v(y)\} \qquad (32)$$

donde

$$c = 2(2m^{*}\Phi)^{1/2}t(y)/\hbar qE \qquad (33)$$

$$y = (1/\Phi)\ (q^{3}E/4\pi\varepsilon_{r}\varepsilon_{o})^{1/2} \qquad (34)$$

donde ε_r es la constante dieléctrica relativa y ε_o es la permitividad dieléctrica del espacio libre. En la expresión anterior t(y) y v(y) son factores de corrección en la ecuación F-N debidos al efecto de la fuerza imagen. Dada la forma de la ecuación (32), una gráfica de J vs. E, usando una escala logarítmica en el eje de la densidad de corriente resulta como la que se muestra en la Figura 16.

Ya que en general, las mediciones de las características corriente-voltaje se realizan punto a punto o bien usando una rampa de voltaje en la polarización, es interesante analizar cada una de ellas. Cuando las mediciones se toman punto a punto al momento de aplicar el voltaje de polarización por pasos, se establece una corriente capacitiva transitoria después de cada paso. Para tomar la medición se debe esperar a que ese transitorio de corriente decaiga a un valor despreciable, en esa situación la corriente se deberá puramente al voltaje aplicado en estado estacionario. Mientras que cuando se usa una rampa de voltaje, en lo que se conoce como análisis dinámico, se tiene la existencia de una corriente, aún a voltajes bajos ($E \leq 5$ MV/cm), cuya magnitud es mayor que aquélla obtenida en las mediciones punto a punto. Esta corriente es de tipo capacitivo y se le conoce

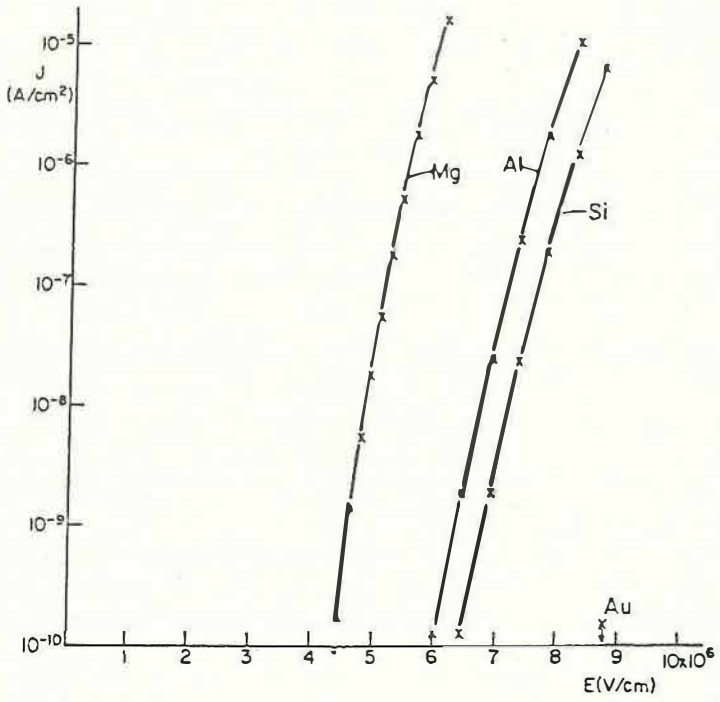


Figura 16. Densidad de corriente contra campo eléctrico. Para electrodos de Mg y Al polarizados negativamente. Para el electrodo de silicio, con el metal polarizado positivamente.

como corriente de desplazamiento. Dicha corriente de desplazamiento se puede expresar como:

$$I_d = C\ (dV/dt) \qquad (35)$$

donde C es la capacitancia de la estructura y (dV/dt) es la pendiente de la rampa. En la Figura 17 se muestra la región donde la corriente de desplazamienmto domina las características I vs. V. Es claro que la magnitud de I_d dependerá de la pendiente de la rampa de voltaje y de la calidad electrónica del óxido. Siendo el óxido un aislante eléctrico, permite el establecimiento de una capacitancia en la estructura, por efectos de carga eléctrica en las interfaces del óxido con el metal y el semiconductor. Si el óxido se desvía en su comportamiento de aislante eléctrico, se puede tener la existencia de corrientes eléctricas, siendo éstas debidas a las causas de dicha desviación, como pueden ser desviaciones de la estequiometría ideal del compuesto, la existencia de trampas en el óxido y contaminación iónica.

En la Figura 17 se muestra también una región en la que aún a campos aplicados muy bajos se tiene la existencia de una corriente llamada de inyección prematura. El origen de esta corriente podría ser una desviación de la estequiometría del compuesto, al tener óxidos ricos en silicio, con este exceso de silicio distribuído en todo su volumen. Otra posible causa de la corriente de inyección prematura puede

ser que las interfaces de la estructura sean no planares dando lugar a regiones con campos eléctricos grandes, lo que causaría un incremento en la inyección. La no planaridad de las interfaces podría estar determinada por asperezas y/o fluctuaciones microscópicas en el espesor del óxido. En este caso, si se realizan ciclajes en las mediciones I-V, en los ciclos posteriores a la primera rampa se observa una notable mejoría en las características, al reducir la inyección prematura y acercarse a las características de un óxido de buena calidad. Dado que la corriente inyectada en regiones con campos locales altos da origen a una carga espacial atrapada permanentemente, esta carga apantalla y "sella" el punto de inyección minimizando la inyección prematura en las rampas sucesivas (Batey y Tierney, 1986). Este efecto se observa claramente en la Figura 18.

La Figura 17. muestra también una característica corriente-voltaje para una estructura en la que se tiene puramente efectos de atrapamiento sin la existencia de corrientes de inyeccción prematura. En ésta, la inyección de corriente ocurre en campos eléctricos del orden de E = 5 - 6 MV/cm, como se esperaría para tunelaje F-N a través de la barrera correspondiente a la discontinuidad en la banda de conducción en la interfaz Si-SiO_2 (Batey y Tierney, 1986). Sin embargo, se tiene claramente la existencia de un "escalón" en las características I-V. La existencia de este escalón se puede analizar al considerar que, como la

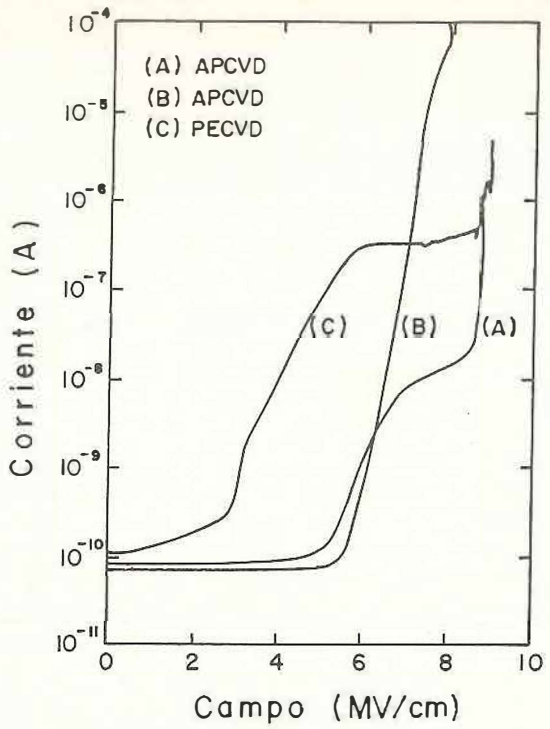


Figura 17. Caracteristicas dinámicas I-V. Se observan las corrientes de desplazamiento, corrientes de inyección prematura y efectos de atrapamiento

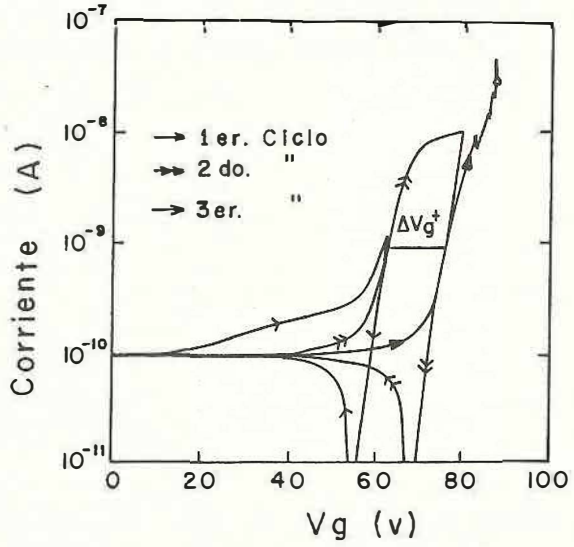


Figura 18. Efecto de rampas sucesivas de voltaje sobre las caracteristicas I-V de una estructura MOS

corriente fluye a través del óxido, algunos electrones son capturados en trampas profundas en el volumen del mismo, creando una carga espacial. En corrientes suficientemente altas, esta carga puede ser de tal magnitud que afecte significativamente al campo eléctrico en la interfaz inyectora oponiéndose al voltaje de la rampa, apareciendo el "escalón de atrapamiento" en la gráfica. Si todas las trampas se llenan, o si se establece un equilibrio dinámico entre el atrapamiento y el desatrapamiento por campos altos, la curva puede seguir una característica F-N después del escalón hasta llegar al rompimiento. Las trampas profundas responsables del escalón son trampas localizadas en el volumen del óxido. Este tipo de trampas son aniquiladas por recocidos en temperaturas altas, como se muestra en la Figura 19 (DiMaria et al, 1980). En general, el origen de este tipo de trampas se asocia con impurezas relacionadas con agua, las cuales pueden ser incorporadas durante el depósito de las películas de óxido y/o debidas a fenómenos de difusión posteriores al depósito, cuando el material no es lo suficientemente denso (Feigl et al, 1981).

Un parámetro importante dentro de la caracterización eléctrica del óxido es la determinación del campo de rompimiento dieléctrico (destructivo). El cual en general, se obtiene de las características I - V, en las que como el voltaje de la rampa se incrementa la corriente también se incrementa. Eventualmente se llega a un valor del campo

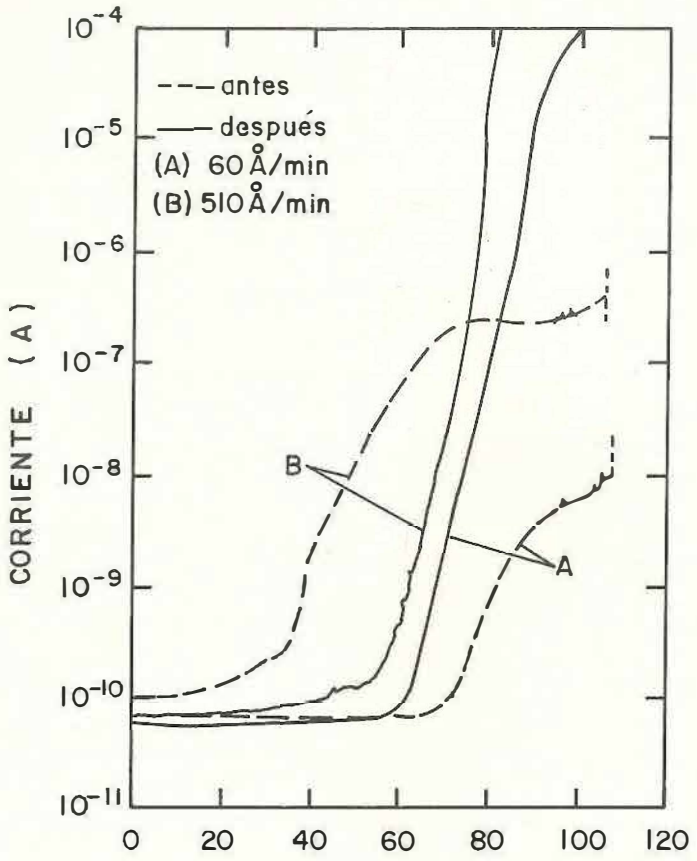


Figura 19. Efecto del recocido sobre las características I-V de estructuras MOS. Para muestras preparadas con diferentes tasas de depósito.

eléctrico en el que el rompimiento destructivo ocurre. Al valor del voltaje máximo dividido entre el espesor del óxido se le define como el campo de rompimiento dieléctrico. El valor de este parámetro puede ser afectado por la existencia de atrapamiento de carga en el óxido, ya que la carga atrapada en el óxido provoca un corrimiento de las características I - V hacia mayores campos aplicados.

Existen varios mecanismos básicos mediante los cuales ocurre el rompimiento destructivo de una estructura electrónica. Dichos mecanismos son el de inestabilidad térmica (Sze, 1967), el debido a tunelaje (McKelvey, 1966) y debido a la multiplicación por avalancha (Goetzberger y Nicollian, 1967). Sin embargo, en la práctica el mecanismo de rompimiento puede ser influenciado por defectos o impurezas del subestrato.

II.6. CARACTERISTICAS CAPACITANCIA-VOLTAJE.

En la sección anterior se mencionó que la estructura MOS es adecuada para el estudio de la integridad eléctrica de la película del aislante. También se mencionó que mediante el uso de esta estructura se pueden estudiar las propiedades eléctricas de la interfaz aislante-semiconductor. Esto último es importante en el presente caso ya que la estabilidad de estructuras de semiconductor está íntimamente relacionada con las condiciones de esta interfaz. Además de considerar que este sistema (MOS) está directamente relacionado con la mayoría de las estructuras planares y circuitos integrados. Así, mediante el análisis de las características capacitancia - voltaje (C-V), además de estudiar la calidad eléctrica del óxido en si mismo, se estudia la interfaz entre el aislante y el semiconductor.

En la Figura 20. se muestra el diagrama de bandas de energía de una estructura MOS ideal para V = 0, donde d es el espesor de la película de aislante. Se puede observar que existen barreras de energía altas en las interfaces metal-óxido y óxido-semiconductor. Estas barreras de energía evitan el flujo libre de portadores del metal al silicio o viceversa. Así, para una estructura MOS ideal la aplicación de una polarización no resulta en un flujo de corriente, sino

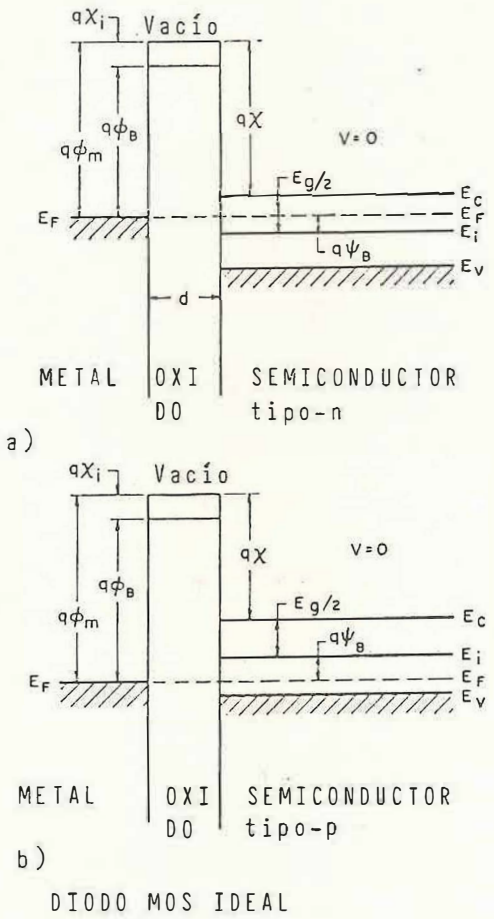


Figura 20. Diagrama de bandas de energía de una estructura MOS ideal. V = 0.

que se establece un campo eléctrico en el óxido debido a las cargas superficiales que se forman en la interface del óxido con el metal y con el silicio. La carga superficial en el metal se puede ignorar en el presente análisis. Esta carga superficial es sumamente localizada en la interfaz, debido a que la densidad de portadores de carga es grande. Consecuentemente su contribución capacitiva no es detectable, al estar en serie con el óxido y la capa de carga superficial del silicio. Además, en una estructura MOS ideal se considera que la diferencia en energía entre la función de trabajo del metal ϕ_m y la función de trabajo del semiconductor es cero.

Cuando una estructura MOS se polariza positivamente o negativamente, básicamente se pueden tener tres casos, los cuales se ilustran en la Figura 21. En el caso del semiconductor tipo-n cuando un voltaje positivo (V>0) se aplica a la compuerta, el borde de la banda de conducción se deflecta hacia abajo y se acerca al nivel de Fermi(E_F). Dado que para una estructura ideal no hay flujo de corriente el nivel de Fermi se mantiene constante en el semiconductor. Como la densidad de portadores depende exponencialmente con la diferencia en energías (E_C - E_F), esta deflexión de la banda causa una acumulación de portadores mayoritarios (electrones en el caso de un subestrato tipo-n) cerca de la superficie del semiconductor. A esta situación se le llama de acumulación. Cuando se aplica un voltaje negativo (V<0), las bandas se deflectan hacia arriba y la zona cercana a la

superficie del semiconductor se vacía de portadores mayoritarios. A esta situación se le llama de vaciamiento (o agotamiento). Cuando se aplica un voltaje más negativo, las bandas se deflectan hacia arriba aún más, tal que el nivel de Fermi intrínseco (E_i) en la superficie cruza sobre E_F. En este caso el número de huecos (portadores minoritarios) en la superficie es mayor que el número de electrones. Con lo que se invierte el tipo de conductividad eléctrica en la superficie. A esta situación se le llama de inversión. En este análisis, la situación mostrada en la Figura 20., donde no hay deflexión de las bandas, corresponde al caso de banda plana.

En la Figura 22. se muestra el diagrama de bandas en la superficie del semiconductor tipo-p, donde se muestra la variación del potencial (Ψ) con la posición. En este diagrama se pueden definir los casos arriba discutidos en términos del potencial superficial (Ψ_s), que son:

$\Psi_s < 0$ Acumulación.

$\Psi_s = 0$ Condición de banda plana.

$\Psi_B > \Psi_s > 0$ Vaciamiento.

$\Psi_s = \Psi_B$ Condición en la que $n_s = p_s$.

$\Psi_s > \Psi_B$ Inversión.

Para derivar las características capacitancia-voltaje de la estructura MOS ideal, se requiere conocer la forma explícita de la carga superficial total en el semiconductor. Esto se logra al resolver la ecuación de

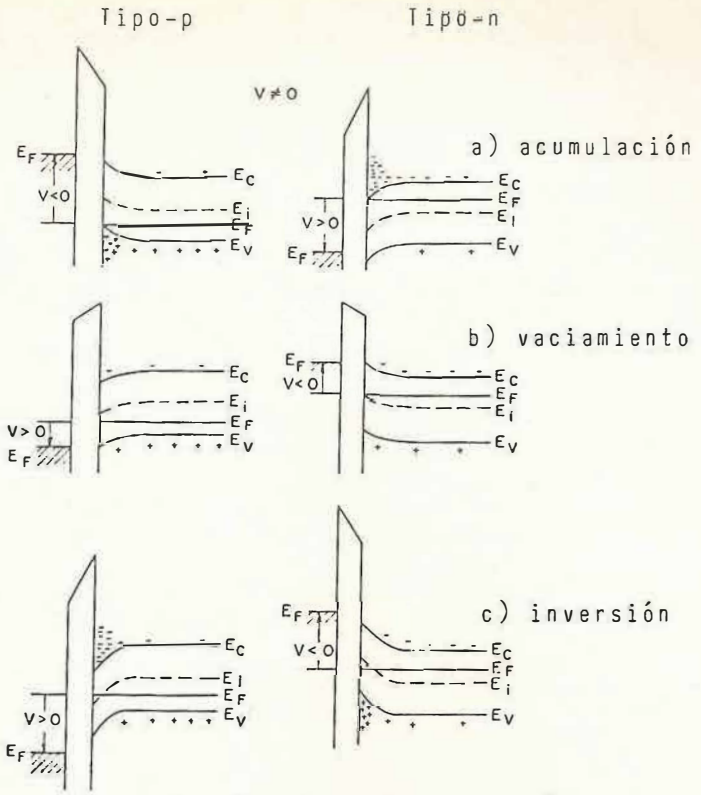


Figura 21. Diagramas de bandas de energía para estructuras MOS ideales con V = 0. Con semiconductores tipo-n y tipo-p.

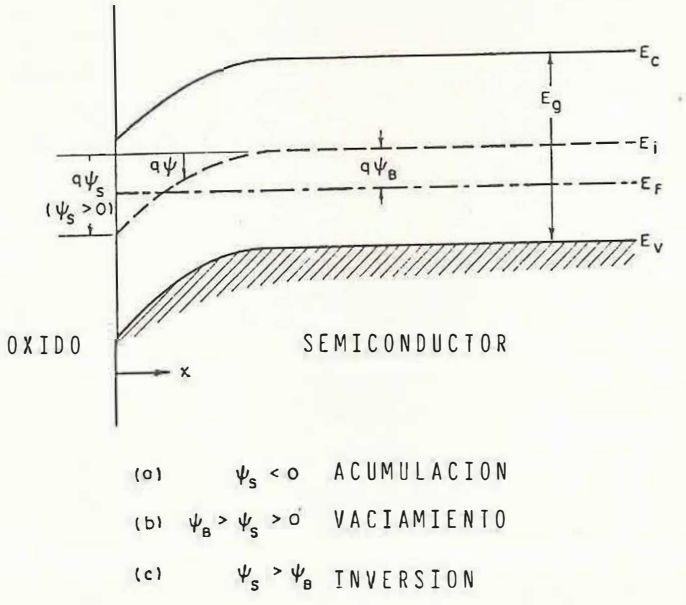


Figura 22. Diagrama de bandas de energía en la superficie de un semiconductor tipo-p. Ψ_s es el potencial superficial. Ψ se mide desde el nivel de Fermi intrínseco E_i.

Poisson en una dimensión, que está dada por:

$$(\partial^2\Psi/\partial x^2) = - \rho(x)/\varepsilon_s \qquad (36)$$

donde ε_s es la permitividad del semiconductor y $\rho(x)$ es la densidad total de carga espacial. De la primera integración de la ecuación (36) se obtiene el campo eléctrico superficial, donde $\Psi = \Psi_s$, quedando:

$$E_s = \pm [2kT/qL_D] \; F [\beta\Psi_s, n_{po}/p_{po}] \qquad (37)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, n_{po} y p_{po} son las concentraciones de electrones y huecos en el volumen del semiconductor, respectivamente. L_D es la longitud de Debye extrínseca para huecos y $\beta = q/kT$. De la ley de Gauss, la carga espacial por unidad de area requerida para producir dicho campo se expresa como:

$$Q_s = \varepsilon_s E_s = \mp [2\varepsilon_s kT/qL_D] \; F[\beta\Psi_s, n_{po}/p_{po}] \qquad (38)$$

donde

$$F[\beta\Psi_s, n_{po}/p_{po}] = \{[e^{-\beta\Psi} + \beta\Psi - 1] + (n_{po}/p_{po})[e^{\beta\Psi} - \beta\Psi - 1]\}^{1/2}$$

Por lo que la capacitancia diferencial de la región de carga espacial del semiconductor es:

$$C_s = \partial Q_s / \partial \Psi_s \qquad (39)$$

En condición de banda plana, $\Psi_s = 0$, C_s se expresa como:

$$C_{sFB} = \sqrt{2}\ \varepsilon_s / L_D \qquad (40)$$

Para la neutralidad de carga en el sistema se debe cumplir que:

$$Q_M = Q_n + qN_A W = Q_s \qquad (41)$$

donde Q_M es la carga por unidad de área en el metal, Q_n es la carga por unidad de área en la región de inversión, $qN_A W$ son los aceptores ionizados por unidad de área en la capa de carga espacial de ancho W, y Q_s es la carga total por unidad de área en el semiconductor. En la ausencia de diferencias en las funciones de trabajo, el voltaje aplicado se divide entre el aislante y el semiconductor, es decir:

$$V = V_i + \Psi_s \qquad (42)$$

donde V_i es el voltaje en el aislante, que se expresa como:

$$V_i = (Q_s d / \varepsilon_i) = Q_s / C_i \qquad (43)$$

Por lo que la capacitancia total de la estructura, es una combinación en serie de la capacitancia del aislante y la capacitancia de la carga espacial del semiconductor:

$$C = C_i C_s / (C_i + C_s) \qquad (44)$$

Para un espesor dado del aislante d, el valor de C_i es una constante y corresponde a la capacitancia máxima de la estructura.

La curva de capacitancia vs. voltaje de una estructura MOS ideal se muestra en la Figura 23.a., para un semiconductor tipo-p. En las Figuras 23.b, c, d y e se muestran los diagramas de bandas de energía de la estructura correspondientes a las diferentes regiones de la curva C-V. En la región de voltaje negativo, en acumulación, el potencial negativo en la compuerta atrae a los huecos hacia la superficie del silicio, excediendo a la densidad de portadores en el volumen. Esta densidad de huecos contribuye a una capacitancia diferencial grande, tal que $C_s >> C_{ox}$, por lo que $C = C_{ox}$. En este caso $C_{ox} = C_i$ haciéndose el cambio de nomenclatura para la capacitancia del aislante. A medida que el voltaje se hace menos negativo, la densidad de huecos en la superficie decrece, haciendo a C_s pequeña. El resultado es que C se hace menor que C_{ox}. Cuando el voltaje en la compuerta se hace cero se llega a la condición de banda plana. Cuando el voltaje de compuerta se hace positivo, los

huecos son repelidos desde la superficie del silicio, dejando una capa vacía de portadores mayoritarios pero con aceptores ionizados. A este intervalo de valores del voltaje se le conoce como región de vaciamiento. A medida que el voltaje de compuerta se hace más positivo, la capa vacía se hace más ancha decreciendo la densidad de huecos en la superficie. Mientras que la densidad de electrones en la superficie se incrementa, manteniendo el producto $n_s p_s$ constante, es decir $n_s p_s = n_i^2$. Cuando el nivel de Fermi E_F cruza al nivel de Fermi intrínseco E_i las densidades de huecos y electrones en la superficie son iguales a n_i. A este punto se le llama el punto de comienzo de inversión. Como el voltaje de compuerta se hace aún más positivo, la densidad de electrones excede a la densidad de huecos en la superficie, formándose una capa de inversión de electrones. Cuando $\Psi_s \geq 2\Psi_B$ y la densidad de electrones en la capa de inversión excede a la densidad de aceptores en el volumen ($n_s \geq N_A$), la capacitancia diferencial de la capa de inversión llega a ser comparable a, y aún excede a C_{ox}. Por lo cual, C se aproxima a C_{ox} asintóticamente.

Dado que la estructura MOS está en equilibrio térmico para todos los valores del voltaje de compuerta por debajo del campo de rompimiento del óxido, entonces a frecuencias bajas la estructura también estará en equilibrio térmico bajo condiciones de pequeñas señales ac, debido a que los portadores minoritarios pueden responder a variaciones en el

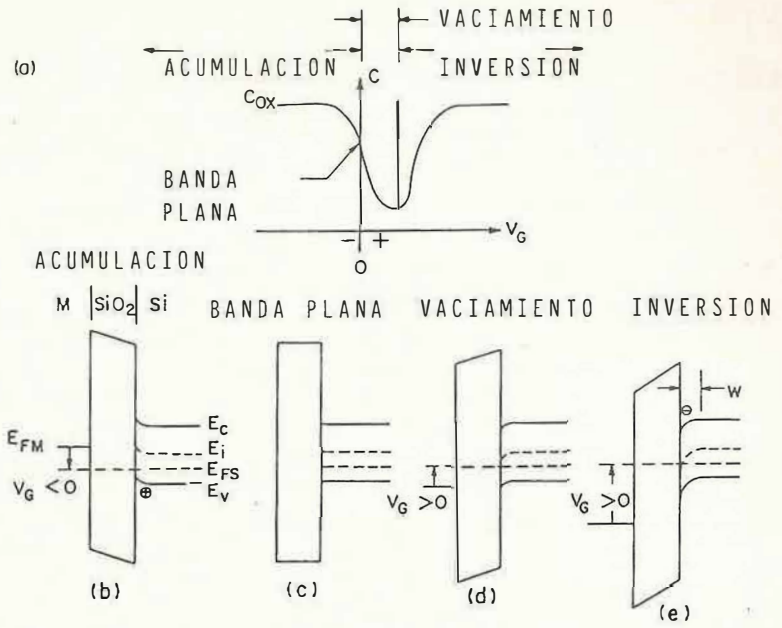


Figura 23. Características C-V en baja fecuencia de una estructura MOS. Se muestran los diagrámas de bandas de energía para las diferentes regiones de la curva C-V.

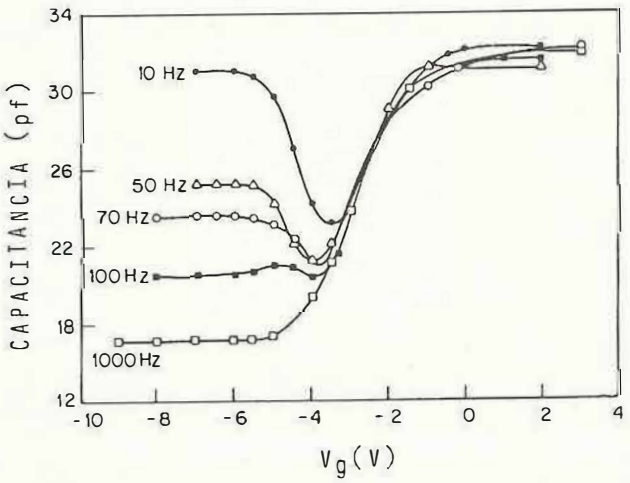


Figura 24.Variación en la forma de las características C-V de una estructura MOS como función de la frecuencia.

campo ac. A este tipo de curva se le llama característica capacitancia-voltaje a frecuencia baja o cuasi estática. La capacitancia estática se define como $C_{st} = Q_T/V_g$, donde Q_T es la densidad de carga total en la estructura y V_g es el voltaje aplicado. La capacitancia diferencial, que es la que se mide realmente, se define como $C = dQ_T/dV_g$. Dado que la carga en la estructura puede variar no linealmente con el voltaje, estas dos capacitancias son diferentes. Para la medición de la capacitancia diferencial como función del voltaje de compuerta en estado estacionario, una componente ac de voltaje de magnitud pequeña se superpone sobre el voltaje de compuerta. Siempre que esté dentro del intervalo de señal pequeña, que es el intervalo de amplitud de la señal que produce una respuesta lineal de corriente ac a un voltaje ac. En este caso la ecuación (44) sigue siendo válida. Las características C-V también se pueden obtener a frecuencias altas. La forma de la curva resultante es semejante a la curva cuasi estática hasta el punto de comienzo de inversión. La desviación que se produce respecto de la curva de baja frecuencia se muestra en la Figura 24., como función de la frecuencia. La región de inversión está gobernada, en general, por la respuesta de los portadortes minoritarios a un voltaje aplicado ac. Los portadores minoritarios siguen un voltaje aplicado de compuerta ac, siempre que su período $(1/\omega)$ sea mucho mayor que el tiempo de respuesta de los portadores minoritarios (τ_r). En el caso de silicio, a

frecuencias del orden de 1KHz, la capacitancia en inversión se satura en un valor mínimo y no regresa al valor C_{ox} como sucede a bajas frecuencias. A esta curva se le llama curva C-V en alta frecuencia.

En la práctica, en estructuras MOS existen cargas y estados que de una u otra manera afectan las características de la estructura ideal. Estos estados y cargas se clasifican, como se muestra en la Figura 25., en:

i) Estados de superficie o estados de interfaz. Son aquellos niveles de energía dentro de la banda de energías prohibidas del semiconductor Si. Estos estados no siguen la señal ac. Pero su ocupación depende de la polarización dc. También pueden existir estados de interfaz que sigan a la señal ac y su efecto depende de su distribución espacial y su distribución en energía, tanto como de su tiempo de respuesta (Zaininger y Heiman, 1970). ii) Cargas fijas en el óxido. Son aquéllas que están localizadas cerca o en la interfaz con el semiconductor y son independientes del voltaje de compuerta. iii) Carga iónica móvil, causada comúnmente por la presencia de átomos metálicos alcalinos ionizados, tales como sodio y potasio. Esta carga se localiza en la interfaz metal-óxido, por donde normalmente se introduce, o en la interfaz óxido-silicio, hacia donde se mueve por el campo aplicado. iv) Cargas atrapadas en el óxido. Son las que usualmente se localizan en cualquiera de las dos interfaces de la estructura y pueden crearse, por ejemplo, por la incidencia

de rayos X.

Por otro lado, si no existen cargas y estados que afecten las características C-V de la estructura. Pero, si se tiene una diferencia en funciones de trabajo entre el metal y el Si, diferente de cero. Esto provoca un corrimiento paralelo al eje de voltaje de la curva C-V, sin distorsionarla, por una cantidad equivalente a la diferencia de funciones de trabajo. Si ésta es mayor que cero, el corrimiento es hacia voltajes de compuerta positivos. Si es menor que cero, el corrimiento es hacia voltajes de compuerta negativos.

Dado que experimentalmente sólo se desarrollarán mediciones de la capacitancia en frecuencias altas, por limitaciones de equipo. Sólo se analízan los efectos que tienen sobre la curva de C-V a altas frecuencias, cada una de las desviaciones de la idealidad.

El efecto de los estados de interfaz es el de estirar la curva C-V, como se muestra en la Figura 26. El análisis de este efecto se puede realizar si se considera que las trampas de interfaz pueden cambiar su estado de carga, dependiendo si están llenas o vacías. Trampas de interfaz del tipo aceptor son negativas cuando están llenas y neutras cuando están vacías. Mientras que las trampas de tipo donador son neutras cuando están llenas y positivas cuando están vacías. La variación de la ocupación de las trampas de interfaz con el voltaje de compuerta ocasiona el estiramiento

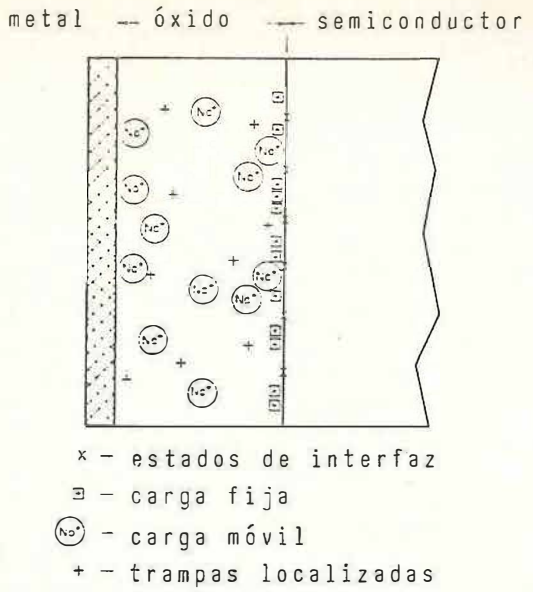


Figura 25. Clasificación básica de cargas y estados en una estructura MOS no ideal.

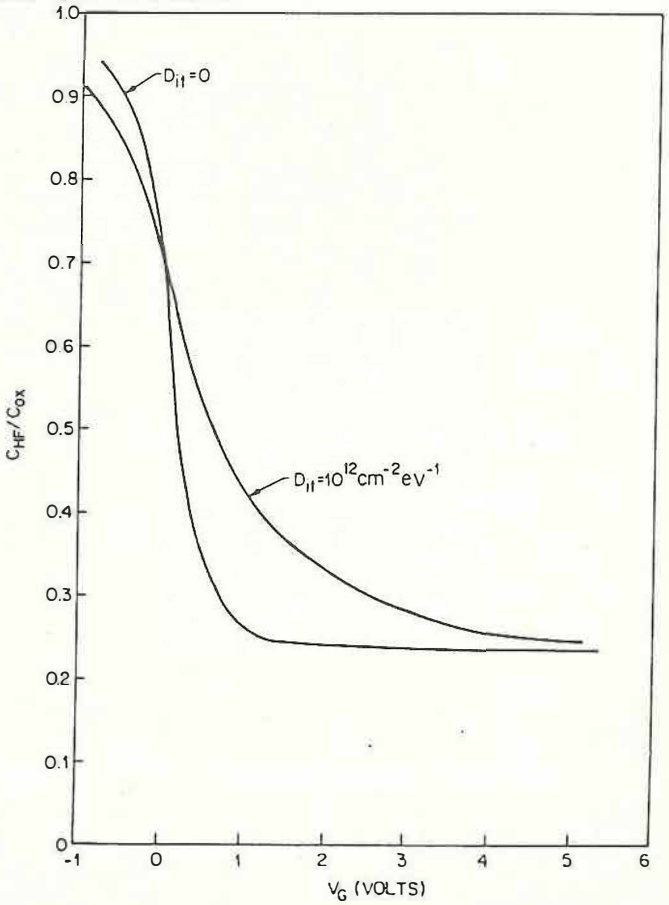


Figura 26. Curvas teóricas C-V. Una con efectos de estiramiento debidos a trampas de interfaz (D_{it}).

de la curva. Si se compara el cambio en la deflexión de las bandas en dos estructuras MOS, una con trampas de interfaz y la otra sin trampas de interfaz, cuando la carga en la compuerta cambia por un monto δQ_G. Permitiendo que ambas estructuras lleguen al equilibrio después de que ha ocurrido este cambio en la carga de la compuerta. En la estructura sin trampas de interfaz, la neutralidad de carga total, requiere que el cambio en la carga de compuerta sea balanceado por un cambio en la carga superficial del semiconductor δQ_s. Es decir, $\delta Q_G + \delta Q_s = 0$. Por lo cual, la deflexión de las bandas cambia para establecer este balance.

En la estructura MOS con trampas de interfaz, un cambio en la densidad de carga en las trampas de interfaz δQ_{it} ocurre también con cualquier cambio en la deflexión de las bandas. Por lo que, el balance de carga en la estructura se satisface si $\delta Q_G + \delta Q_{it} + \delta Q_s = 0$. Debido a las trampas de interfaz, se incluye el cambio adicional en la densidad de carga δQ_{it}, por lo que δQ_s es menor. Así, el cambio en la deflexión de las bandas es menor en la estructura con trampas de interfaz, en comparación con la que no tiene trampas de interfaz. Consecuentemente, para pasar a la estructura desde acumulación a inversión se requiere un mayor intervalo de variación en la carga de compuerta para el caso con trampas de interfaz. Dado que la carga de compuerta y el voltaje de compuerta están relacionados [$dQ_G = C\delta V_G$], un mayor barrido del voltaje de compuerta es requerido. Aunque las trampas de

interfaz no sigan la variación en el voltaje ac en frecuencias altas, si siguen los cambios lentos en el voltaje de compuerta cuando la estructura se lleva de acumulación a inversión. Debido a que las trampas de interfaz no responden al voltaje ac de compuerta, no contribuyen a la curva de capacitancia en frecuencias altas. Sin embargo, como las trampas de interfaz siguen los cambios en el voltaje de compuerta, causan que la curva C-V en frecuencia alta se estire en la dirección paralela al eje de voltaje, tal como se muetra en la Figura 26., donde la curva debida a la estructura con trampas de interfaz se ha transladado para que cruce la curva ideal en el voltaje de compuerta igual a cero. Se puede observar de la Figura 26. que el estiramiento no produce un corrimiento paralelo de la curva C-V, sino que las trampas de interfaz producen una distorsión en su forma. Un caso extremo que se puede presentar sería aquél cuando la distribución de niveles de energía debidos a las trampas de interfaz tiene una estructura pronunciada, reflejándose en una distorsión pronunciada de la curva. Así, si la densidad de trampas de interfaz se incrementa abruptamente en alguna posición sobre la banda prohibida del silicio, la capacitancia cambiará mucho más lentamente con el voltaje de compuerta, dando como resultado una distorsión de "aplanamiento" de la curva. Dado que $C_{it} = 0$, en frecuencias altas la capacitancia de la estructura está dada por:

$$C_{HF} = C_s C_{ox} / (C_s + C_{ox}) \qquad (45)$$

Como se puede observar de la clasificación, arriba enunciada, de las cargas que pueden existir en una estructura MOS. Las cargas clasificadas en ii), iii) y iv) son cargas existentes en el óxido. En general, el efecto de estas cargas sobre la curva C-V en frecuencia alta, es producir un corrimiento de la curva C-V paralelo al eje de voltaje. Una medida de la densidad de carga en el óxido se puede inferir del corrimiento en voltaje que sufre la curva C-V. Si se considera la existencia de una densidad volumétrica $n_o(x)$ de carga en el óxido. Esta carga induce una carga imagen en la superficie del silicio, por lo que, la capacitancia en algún voltaje de compuerta dado es diferente de aquél que se tendría si $n_o(x) = 0$. El voltaje de compuerta requerido para compensar la carga imagen producida en la superficie del silicio por la carga en el óxido y producir la condición de banda plana ($\Psi_s = 0$) se obtiene por la integración de la ecuación de Poisson en el óxido, que es:

$$(d^2\Psi/dx^2) = -[qn_o(x)/\varepsilon_{ox}] \qquad (46)$$

donde x se mide desde la interfaz metal-óxido, $n_o(x)$ es la densidad volumétrica de carga positiva en el óxido y Ψ es la deflexión de las bandas en el óxido. De la integración de la ecuación (46) se obtiene la relación entre el voltaje de

banda plana V_{FB}, la carga en el óxido Q_o y la capacitancia de la capa de óxido por unidad de área, dada por:

$$V_{FB} - W_{ms} = -(dQ_o/\varepsilon_{ox}) = - Q_o/ C_{ox} \qquad (47)$$

donde W_{ms} es la diferencia en funciones trabajo entre el metal y el semiconductor, y d es el espesor de la capa de óxido. De esta ecuación se observa que la curva C-V es desplazada sobre el eje de voltaje con respecto a la ideal por un monto $V_{FB}-W_{ms}$. La capacitancia en cada valor de polarización es desplazada en la misma magnitud, tal que, la forma de la curva C-V no se altera, siendo paralela a la ideal. De la dirección y de la magnitud del corrimiento de la curva se determina la polaridad de la carga en el óxido, así como su magnitud. En la Figura 27. se muestran los corrimientos de la curva C-V para los diferentes casos del tipo de conductividad del semiconductor (p o n), y de la polaridad de la carga (positiva o negativa).

El corrimiento de la curva C-V causado por Q_o se puede explicar como sigue: Considerando un semiconductor tipo-n Para un voltaje de compuerta dado y $Q_o = 0$, la anchura de la capa de vaciamiento es tal, que la carga negativa sobre la compuerta se balancéa por la carga positiva debida a carga de los iones de envenenamiento en la capa de vaciamiento. Si Q_o positiva se introduce en la interfaz óxido-silicio, este balance de carga se cumple, introduciéndose también carga

imagen en la compuerta y en el silicio. Para la compuerta, esta carga imagen incrementa la carga negativa en ella. Mientras que en el silicio, electrones adicionales se suman en el borde de la capa de vaciamiento y la anchura de esta capa se reduce. Así, la capacitancia para cuando se tiene un semiconductor tipo-n es mayor que para la estructura ideal con Q_o. La capacitancia es mayor para todos los voltajes de compuerta, excepto en acumulación donde la capacitancia se iguala a C_{ox}, y en inversión donde la capacitancia adquiere el mismo valor de saturación en alta frecuencia.

La distinción entre los tres tipos de carga en el óxido se puede analizar al realizar medidas de "envejecimiento por temperatura-polarización". En la Figura 28. se muestran las curvas resultantes. En esa figura la curva C-V inicial se marca como (i). Así, en la Figura 28.a. después de haber sometido a la estructura a un calentamiento hasta 180 °C por un tiempo, con un voltaje de compuerta positivo aplicado, que produzca un campo de algunos megavolts por centímetro a través del óxido, y después de enfriar a temperatura ambiente, se obtiene la curva marcada como (f+). Repitiendo el mismo procedimiento pero con voltaje negativo aplicado a la compuerta se obtiene la curva (f-). En estas dos curvas [(f+) y (f-)], no se produce algún corrimiento de la curva C-V. Por lo que se puede concluir que la carga en el óxido es inmóvil. Si ahora se considera que se tiene carga atrapada en el óxido del tipo que se aniquila a bajas

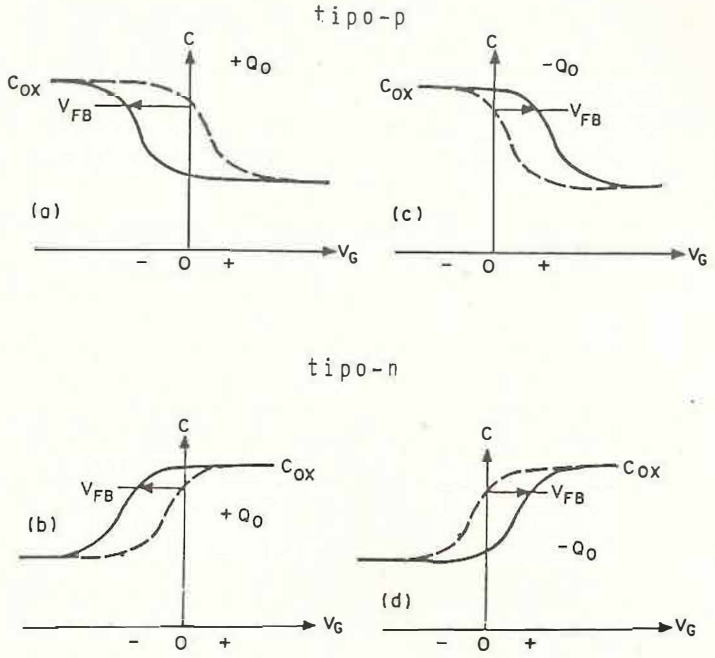


Figura 27. Efecto de la polaridad de la carga en el óxido sobre las características C-V en alta frecuencia. (a) y (b) carga positiva, (c) y (d) carga negativa.

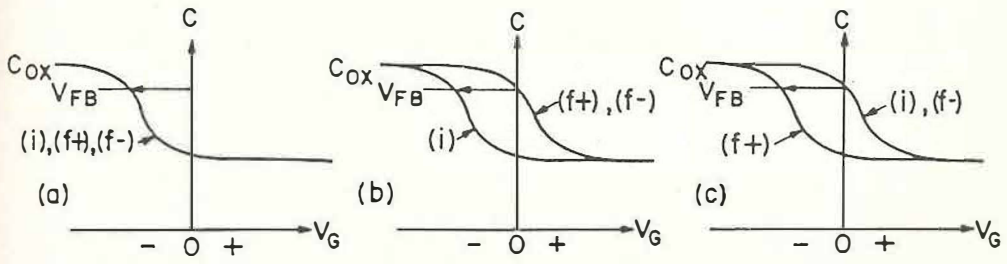


Figura 28. Diagramas ilustrando el efecto de (a) carga fija en el óxido , (b) carga de interfaz y (c) carga móvil sobre las características C-V de una estructura MOS.

temperaturas. Entonces, repitiendo el mismo procedimiento que en el caso anterior, la diferencia de las curvas (f+) y (f-) respecto de la inicial (i), en la Figura 28.b, muestran que la carga atrapada en el óxido se redujo. Dado que la polaridad del voltaje de compuerta no tiene efecto, se trata de centros de carga atrapada en el óxido que son inmóviles. La figura 28.c. muestra las curvas resultantes para un óxido contaminado con iones móviles positivos. En este caso, asumiendo que los iones estaban concentrados en la interfaz metal-óxido. Debido a que la mayoría de la carga ionica tiene una imagen en la compuerta, en lugar que en el silicio, la curva inicial tiene un V_{FB} bajo. Durante el envejecimiento con voltaje de compuerta positivo, los iones son desplazados hacia la interfaz óxido-silicio, tal que la carga iónica tiene una imagen sobre el silicio, produciendo el corrimiento mostrado por la curva (f+). El envejecimiento con voltaje de compuerta negativo arrastra a los iones hacia la interfaz metal-óxido obteniéndose la curva f(-).

II.7. DESCARGA LUMINISCENTE. (PLASMA)

En el presente trabajo de tesis se hace uso de plasmas (plasmas que tienen las características de descargas eléctricas luminiscentes) para la preparación de películas delgadas del aislante eléctrico dióxido de silicio. Por lo cual, se considera necesario tener una visión general acerca de su generación y sustentación. Así como de los procesos que ocurren en él, además de aquellos parámetros que afectan la calidad de la película depositada.

Un plasma consiste esencialmente de un número igual de iones positivos y electrones inmersos en un "mar" de átomos y/o moléculas neutros, tal que es eléctricamente neutro en su totalidad. Además de que el potencial eléctrico debe tener igual valor en cualquier punto dentro del mismo, con el requisito de que el conjunto de partículas muestre un comportamiento colectivo. El plasma se obtiene en un ambiente gaseoso. En la práctica, una fuente externa de energía se requiere para sostener el plasma. Esta fuente de energía es un campo eléctrico que actúa directamente sólo sobre las partículas cargadas.

Si se entiende por plasma a una descarga eléctrica luminiscente, ésta puede ser sostenida por la aplicación de un campo eléctrico, directo o alterno, a dos electrodos que están rodeados por un ambiente gaseoso. La generación de la descarga se origina en la ionización de algún átomo o molécula del gas provocada por la incidencia de una partícula

de alta energía. Debido a la aplicación del campo eléctrico entre los electrodos se tiene como resultado la sustentación del plasma. Por la acción del campo eléctrico aplicado los iones y electrones ganan energía cinética, pero dada la diferencia en sus masas, la energía cinética ganada por un electrón es mucho mayor que la energía ganada por un ion. Se pueden distinguir dos casos: i) Plasma generado por descarga en corriente directa (dc) y ii) Plasma generado por una descarga en corriente alterna (ac). Cuando el campo eléctrico aplicado es directo, en la parte cercana al cátodo se observa una región de luminosidad débil, conocida como zona obscura, que tiene una frontera con una región de luminosidad brillante, llamada descarga negativa, que es la región que cumple los requisitos de plasma. Por lo que no se tiene alguna caída del potencial aplicado en esta zona. La caída de potencial se tiene en la zona obscura. La descarga en corriente directa (dc) es sostenida por los electrones que son acelerados desde el cátodo y que entran en la zona de la descarga colisionando con los átomos del gas, ionizándolos. El requerimiento para una descarga auto-sostenida, en este caso, es que los electrones primarios produzcan un número suficiente de iones para liberar por impacto más electrones desde el cátodo. En general, el proceso en dc se opera en presiones del gas relativamente altas (15-75 mTorr). Por otro lado, el ánodo que se encuentra en un potencial cero se puede localizar dentro de la región libre de campo de la descarga

negativa. Por la diferencia en movilidad entre los iones y los electrones, la región de descarga negativa tendrá un potencial ligeramente positivo con respecto al ánodo. Este pequeño campo eléctrico es llamado "el escudo de iones" y sirve para mantener el equilibrio de carga al reducir el arrastre de electrones hacia el ánodo.

Cuando un electrón colisiona con un átomo del gas, la colisión puede ser elástica o inelástica. En el último caso se tiene como resultado un ion y otro electrón. Ambos electrones son acelerados por el campo, sufriendo más colisiones. Es este mecanísmo de multiplicación del número de electrones el que causa la descarga negativa y es responsable de la sustentación de la descarga, requiriéndose también la aplicación de un alto voltaje. Para obtener una descarga en argón a 10 mTorr. el alto voltaje aplicado es típicamente del orden de 2 kV.

La descarga se extingue cuando la distancia entre el cátodo y el borde de la zona obscura excede la distancia entre electrodos. Es claro que, en un proceso de descarga en dc los electrodos deben ser metálicos, es decir conductores eléctricos, por lo que no es aplicable en sistemas donde uno de los electrodos sea un dieléctrico. En la Figura 29. se muestra un circuito equivalente para el caso donde un electrodo es un dieléctrico. En tal situación, tanto la descarga como el dieléctrico pueden considerarse como capacitores, dado que $C = Q/V$, e inicialmente ambos

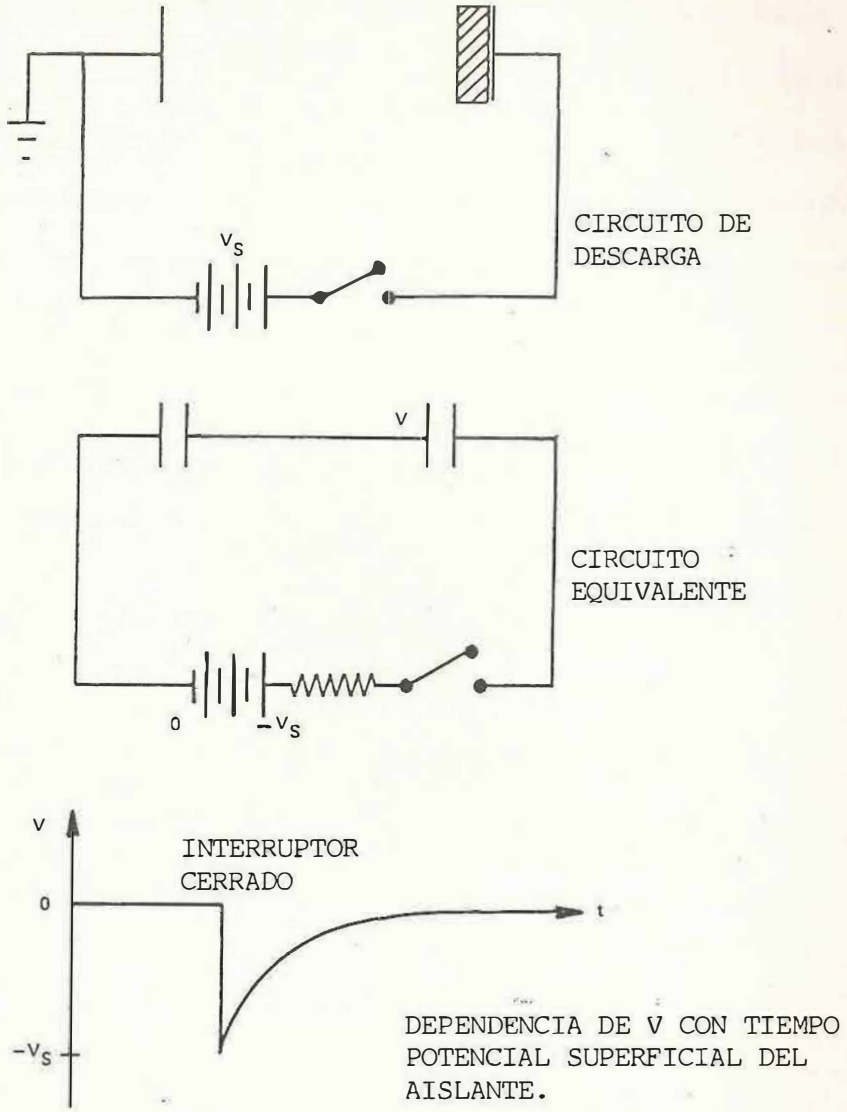


Figura 29. Cargamiento superficial de un cátodo aislante

capacitores están descargados con cero volts a través de ellos. Dado que Q = f(V) y además como debe pasar un cierto tiempo para cambiar los niveles de carga; entonces el voltaje a través de un capacitor no puede cambiar instantáneamente, lo que significa que ambas caras del aislante caerán simultáneamente a $-V_s$ cuando se cierra el interruptor. La descarga se inicia y el cátodo polarizado negativamente comienza a ser bombardeado por iones positivos, cargándose positivamente y el potencial V de la superficie expuesta a la descarga se elevará hacia cero. La descarga se extiguirá tan rápido como el voltaje superficial del aislante caiga por abajo del valor de sustentación de la descarga.

En el caso de plasmas generados por el uso de descargas luminiscentes en radio frecuencia, el uso de dieléctricos en un electrodo es permitido. Supóngase que se aplica un voltaje ac de baja frecuencia entre los electrodos, este caso se puede visualizar como el cambio de la descarga de un electrodo al otro, es decir, teniendo polarizaciones opuestas alternadamente, con la zona obscura enfrente del electrodo correspondiente, produciéndose así descargas de corta duración. Sin embargo, a frecuencias del orden de 50 kHz. una descarga casi continua se puede producir, aún a bajas presiones, con la presión mínima decreciendo a medida que aumenta la frecuencia. En la descarga dc, la presión mínima se determina debido a la necesidad de ionización suficiente por electrones acelerados a través de la zona

obscura. Dado que a altas frecuencias se tiene una zona obscura y un voltaje a través de élla para acelerar electrones, el decrecimiento en la presión mínima indica que debe existir un mecanismo adicional para la ionización. Si no hay gas, el electrón no gana energía. Sin embargo, si a un tiempo dado t_1 el electrón sufre una colisión elástica con un átomo del gas, en la que invierte su dirección, el electrón será nuevamente acelerado por el campo y habrá ganado energía en un ciclo. Este mecanismo permite a los electrones, dentro del volumen entre los electrodos, ganar suficiente energía para ionizar el gas y mantener la descarga.

Debido a que en dc los electrones tienen una mayor movilidad que los iones, el número de electrones que pueden llegar a un electrodo en un medio ciclo, cuando tiene polarización positiva, es mucho mayor que el número de iones que llegan a ese electrodo en el otro medio ciclo. Se tiene como resultado una carga negativa sobre cada electrodo, lo cual no ocurre en un circuito de radio frecuencia. Lo que sucede es que el electrodo adquiere un potencial respecto a la descarga, tal que iguales números de cargas positivas y negativas llegan al electrodo en un ciclo completo de r.f.. Esto requiere que el electrodo sea positivo con respecto a la descarga durante un corto tiempo de cada ciclo, como se muestra en la Figura 30. La onda de r.f. tiene un corrimiento tal que se desarrolla un voltaje dc neto, Vdc, sobre el electrodo. La magnitud de Vdc es casi igual a Vm, la amplitud

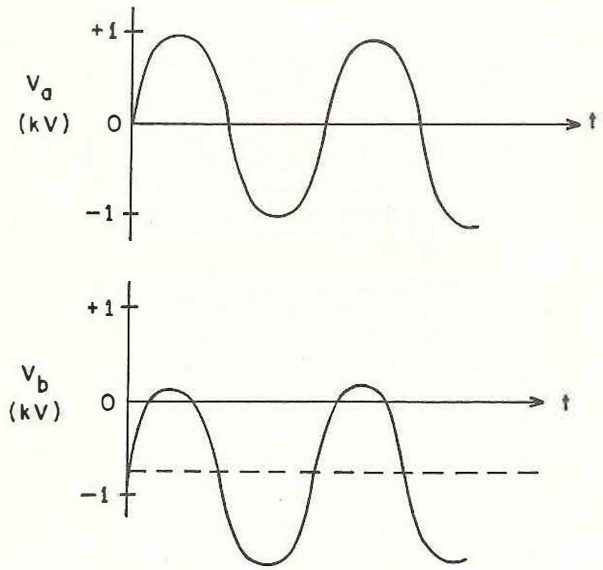


Figura 30. Formas de las señales del voltaje en el generador (V_a) y en el catodo (V_b). Descarga en rediofrecuencia.

del voltaje de r.f. (a este voltaje Vdc se le conoce como voltaje dc). El electrodo adquiere una autopolarización siendo positivo por una fracción pequeña del ciclo, tal que el bombardeo del electrodo por iones es casi continuo, balanceando la carga incidente sobre el electrodo durante un ciclo.

En el caso de un plasma generado por descarga en rf, es práctica común usar una caja de acoplamiento entre el generador de r.f. y la descarga luminiscente. La finalidad de este acoplamiento es incrementar la potencia disipada en la descarga, y para proteger al generador. Su uso se basa en la condición de máxima transferencia de potencia, que requiere impedancias iguales de salida y entrada entre dos dispositivos dentro de un circuito electrónico. Es decir, si la fuente de potencia a.c. tiene una impedancia de salida de a + jb ohms, entonces se requiere que la impedancia de la carga sea igual a a - jb para máxima transferencia de potencia. La impedancia conjugada se requiere para que la carga total (de salida y de la descarga) sea puramente resistiva. Para evitar flujos de corrientes, en r.f., grandes en el circuito, se diseñan los generadores para que presenten una impedancia puramente resistiva de un valor de 50 ohms. Una descarga en r.f. normalmente presenta una impedancia numéricamente grande que es parcialmente capacitiva, la cual se puede ajustar sin comprometer el proceso de descarga. Por lo cual, se simula una carga igual a la impedancia de salida

del generador, al combinar la carga de la descarga, con una carga variable de la caja de acoplamiento. Muchos procesos de descarga luminiscente en r.f. operan a 13.56 MHz., que es la fracuencia permitida por las autoridades internacionales, en la que se pueden radiar una cierta energía sin interferir con las comunicaciones.

Por otro lado, en todas las descargas luminiscentes, los electrones generados por la ionización parcial de las moléculas del gas, son los responsables de la transferencia de energía eléctrica hacia el gas. Como se ha enunciado anteriormente, las colisiones que pueden sufrir estos electrones con las moléculas pueden ser elásticas e inelásticas. En el primer caso se intercambia energía cinética solamente. Mientras que en el segundo caso no hay tal restricción y las energías internas también cambian. Dentro de las colisiones básicas que ocurren entre las partículas en un plasma, se tienen aquellas que son por impacto de electrones y aquellas colisiones inelásticas entre partículas pesadas. En la Tabla III. se resumen ambos tipos de colisiones inelásticas.

Las tasas de estos procesos pueden variar considerablemente dependiendo de las condiciones ambientales tales como: temperatura, densidad de electrones, densidades de neutros, la presencia de gases portadores, etc. Se ha observado que la presencia de esos gases portadores pueden cambiar no sólo las tasas de colisión sino también los modos

de las mismas (Boenig, 1988). Dentro de las colisiones mostradas en la Tabla III., cuatro de ellas son inevitables en una descarga luminiscente y son: ionización, recombinación, excitación y relajación. Mediante estos fenómenos de colisión se generan las partículas adecuadas en el plasma que permiten sus diferentes aplicaciones, tales como: ataque, depósito, etc. En este trabajo la aplicación del plasma será en el depósito de películas de óxido de silicio, por lo cual, se describen brevemente los mecanismos de depósito. Así como, los procesos superficiales que ocurren en el subestrato.

Fundamentalmente el mecanismo de depósito radica en el hecho de que una partícula proveniente del plasma arribe a la superficie del subestrato y no regrese a la fase gaseosa. Es decir, cuando la partícula se adsorbe en la superficie, se deposita y pasa a ser parte de la película en crecimiento. Las partículas que llegan a la superficie pueden ser iones, radicales libres, moléculas excitadas o especies neutras. Estos adsorbatos pueden reaccionar con las moléculas o los átomos de la superficie del subestrato, que por estar expuesta a la descarga luminiscente puede estar en alguna forma de estado activado. Las especies adsorbidas también reaccionan una con otra en el proceso de formación de la película. Así, en el proceso de depósito de películas mediante plasmas, se deben distinguir tres procesos, a saber: a) Formación de iones radicales libres, especies excitadas,

Tabla III.

Colisiones Inelasticas que se Llevan a Cabo en un Plasma

Relajación	$A + e \equiv\equiv\equiv A^{*} + e$	Excitación
Recombinación	$A + e \equiv\equiv\equiv A^{+} + 2e$	Ionización
Fotoemisión	$A + h\nu \equiv\equiv\equiv A^{*}$	Foto-excitación
Recombinación	$A + h\nu \equiv\equiv\equiv A^{+} + e$	Foto-ionización
Foto-desenlace	$A + e \equiv\equiv\equiv A^{-} + h\nu$	Enlace Radiativo
Recombinación	$A^{*} + B \equiv\equiv\equiv A + B + e$	Ionización Penning
Intercambio de Carga	$A + B^{+} \equiv\equiv\equiv A^{+} + B$	Intercambio de Carga
Disociación Penning	$2A + M \equiv\equiv\equiv A_2 + M^{*}$	Recombinación Atómica

neutros en la fase gaseosa, mediante el plasma, b) Interacción de las especies incidentes con las moléculas y átomos superficiales y c) Formación de la película sobre la superficie del subestrato.

En el proceso de plasma directo se tiene otro factor que afecta al proceso de formación de la película, que es debido a que los nuevos adsorbatos y las especies reaccionadas son sujetos a interacciones con partículas energéticas del plasma, incluyendo los fotones altamente energéticos. Este es un proceso continuo que puede dar lugar a cambios adicionales en las reacciones que sufren las partículas de reciente adsorción durante el crecimiento de la película. Durante el crecimiento, el coeficiente de depósito (número de partículas depositadas/ número de partículas incidentes) se relaciona con la naturaleza y condiciones de las partículas incidentes (masa, reactividad, carga, etc) y la temperatura superficial. Por otro lado, el número de partículas reactivas y partículas excitadas que inciden en la superficie, es determinada principalmente por la densidad de corriente del plasma, la cual varía con la presión. Claramente, la cantidad y el tipo de especies excitadas también varía. Generalmente, estas especies se asocian con la promoción de la adsorción. Los estados de energía de las partículas adsorbidas difieren de aquellas que se encuentran en la fase gaseosa debido a su interacción con las moléculas superficiales. Considerando, de manera simplificada, que el

gas tiene una alta estabilidad, las partículas neutras impactando a la superficie tienen un estado energético uniforme y son semejantes en su química. Ellas serán adsorbidas y adheridas en la superficie con un cierto tiempo de residencia. Subsecuentemente, las partículas serán desorbidas por la acción de los átomos superficiales del subestrato. Las dos cantidades: calor de adsorción y calor de vaporización, representan las fuerzas entre las partículas del gas y el subestrato por un lado, y aquéllas entre las partículas del gas por el otro. Dependiendo del valor de ambas magnitudes se tiene como resultado el crecimiento de una película sobre el subestrato. Con la adsorción de las moléculas a la superficie y su incorporación a la matriz de la película, se podría esperar una reducción en el número de especies en la fase gaseosa, es decir, un decremento en la presión. Sin embargo, en los procesos reales se tiene la alimentación de gases a la cámara de reacción, así como la existencia de válvulas para controlar la presión en la cámara durante el depósito, dado que existe un bombeo continuo mediante un sistema de vacío. En estas condiciones es posible establecer una situación de estado estacionario en el número de partículas en el gas dentro de la cámara de reacción.

Dentro de los parámetros que afectan de manera directa a las condiciones del plasma , y por lo tanto, a la película que se deposita se pueden mencionar: Temperatura del subestrato (T_s), Tasas de flujos de gases (F_g), Presión

durante el depósito (P_d) y Potencia disipada en el plasma (W). Las tasas de flujos de gases dependen de la rapidez de bombeo (S) y de la presión de trabajo (P_d), es decir $F_g = P_d$ X S, donde S mide el volumen de gas pasando por segundo a través de un puerto de bombeo y F_g proporciona el número de moléculas en ese volúmen. En general, la magnitud de F_g se puede controlar mediante reguladores electrónicos de flujo de masa.

II.8. SISTEMAS DE DEPOSITO.

En la sección anterior se analizaron las condiciones de existencia de un plasma, así como algunas de las posibles reacciones que ocurren en él. También se analizó el mecanismo de crecimiento de una película. En esta sección se describirán los sistemas de depósito por plasma, utilizados en la preparación de las películas de óxido de silicio. Dicha preparación se realizó mediante dos sistemas: Uno de plasma directo y uno de plasma remoto.

En la Figura 31. se muestra un diagrama esquemático del sistema de plasma directo utilizado. Para el depósito de SiO_2, el subestrato se coloca dentro de la región de existencia del plasma. En este caso, los gases alimentados a la cámara de reacción son los gases fuente utilizados: $SiCl_4$ y O_2. Ambos gases son descompuestos químicamente por el plasma. La reacción química que da lugar a la formación de la película se puede expresar como:

$$SiCl_4 + O_2 + H_2O \text{--------} > SiO_2 + HCl_4 \qquad (48)$$

donde el H_2O viene del medio ambiente debido a fugas en el sistema de depósito.

Es claro de esta reacción que como resultado de ella se tiene la formación de una película sólida, más gases

residuales relacionados con cloro, que son extraídos de la cámara de depósito mediante un sistema de vacío. Sterling y Swan (1965) han observado una reacción semejante para el depósito de dióxido de silicio cuando se utilizan como materiales fuente SiH_4 y N_2O, como resultado de esta reacción se tiene el depósito de la película y gases de desecho relacionados con hidrógeno. En el presente caso, dentro del plasma, además de la alimentación del $SiCl_4$ se pueden generar radicales de cloruro de silicio como son : $SiCl_3$, $SiCl_2$ y SiCl. Sin embargo, no se puede decir, por el momento, cual de estas especies es el precursor para el depósito de la película de óxido. Por otro lado, es claro que se tienen también radicales de oxígeno, como pueden ser oxígeno atómico y moléculas de oxígeno excitadas. Atendiendo a las energías involucradas en los enlaces Si-Cl y Si-O, y considerando, de manera simplista, que el enlace que se favorece es el que tiene la energía más negativa, como ha sido observado por Fujita y Sasaki (1988) en la preparación de nitruro de silicio (Si_3N_4), a partir de los gases fuente SiF_4 y N_2O. En donde el enlace Si-N tiene una energía más negativa que el enlace Si-F. Entonces, dado que la energía del enlace Si-Cl es de 4.72 eV y la energía del enlace Si-O es de 8.38 eV, es claro que se favorece la formación del compuesto SiO_2. Kulish et al (1989) han usado como material fuente para la preparación de películas de SiO_2 mediante plasma directo el tetraethilortosilicato (TEOS).

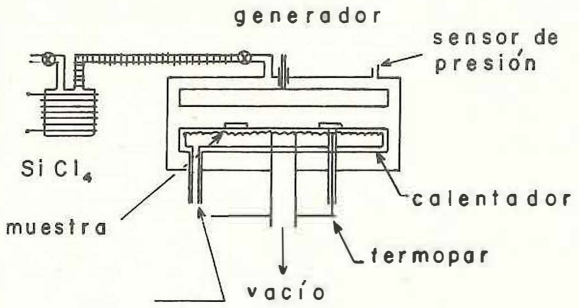


Figura 31. Diagrama esquemático de un sistema de preparación por plasma directo. Patrón radial de flujo de gases. Tipo capacitivo.

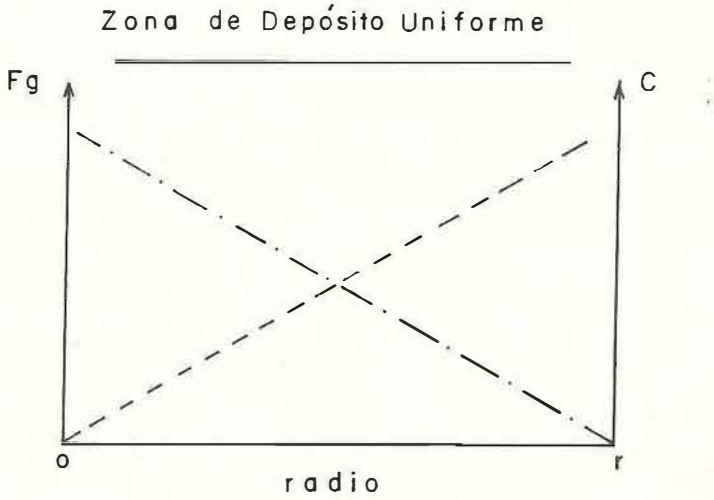


Figura 32. Representación cualitatíva de las variaciones de las tasas de flujos de gases y de la concentración de reactantes, como función del radio en un sistema de depósito de simetría radial. Se observa la existencia de una zona de depósito uniforme.

El sistema de plasma directo utilizado en el presente trabajo, es un sistema comercial de la marca Technics modelo Planar Etch II. Este sistema fue diseñado primordialmente para procesos de ataque químico asistidos por plasma. Como se puede observar del diagrama esquemático, este es un sistema en el cual el flujo de gas es radial del exterior hacia el centro de los electrodos. La característica más importante de sistemas con flujo de gas radial se puede analizar con referencia a la Figura 32. En la que se muestran las gráficas cualitativas de la variación de la densidad de flujo de gases reactantes y la concentración de las especies reactivas en el gas como función del radio de los electrodos. Los gases reactantes entran a la zona de plasma desde la circunferencia de los electrodos. La concentración de las especies reactivas decrece desde la circunferencia hacia el centro, ya que en su tránsito por la zona de plasma éstas reaccionan formando la película. Mientras que la densidad de flujo de gases se incrementa hacia el centro de los electrodos, debido a que el área lateral del cilindro que define la zona de plasma se reduce. Como resultado de este hecho se tiene la existencia de una zona dentro del plasma en la que el depósito es uniforme y las películas presentan, en general, iguales características (Hollohan y Rosler, 1978). Dado que la aplicación primera del sistema Planar Etch II, es en ataque químico la presión previa a los depósitos que se puede establecer en la cámara de reacción es relativamente

alta (10^{-2} Torr). Esta presión se consigue mediante una bomba de vacío Balzers DUO016. El calentamiento de los subestratos se realizó de manera indirecta, mediante una resistencia eléctrica que calienta al electrodo de acero inoxidable. La temperatura del subestrato es controlada mediante un controlador de temperatura con una incertidumbre en la medida de ± 1 °C. Se utilizó oxígeno como gas de arrastre para el vapor de $SiCl_4$. La presión se midió con un sensor Pirani. Este sistema cuenta con una fuente de potencia para el plasma en ac a 30 kHz, que como ya se analizó en la sección II.7. genera una descarga casi continua, lo que es adecuado para el depósito de películas dieléctricas (Chapman, 1980).

En la Figura 33. se muestra el diagrama esquemático del sistema de plasma remoto utilizado. Este sistema fue construido en los laboratorios del IIM-UNAM. En este tipo de sistema el depósito de la película se lleva a cabo en una región fuera de la zona de plasma. Evitando la interacción de partículas energéticas del plasma con la película en crecimiento (Lucovsky et al, 1986). En general, en este sistema sólo se descompone mediante el plasma uno de los gases reactantes, en el caso presente, se descompone el oxígeno. Mientras que el otro gas reactante es alimentado en la región del subestrato. Recientemente Lucovsky et al (1990) han reportado que la preparación de películas de SiO_2 en un plasma remoto donde no se descompone ninguno de los gases reactantes. En ese caso, argón y/o helio es excitado mediante

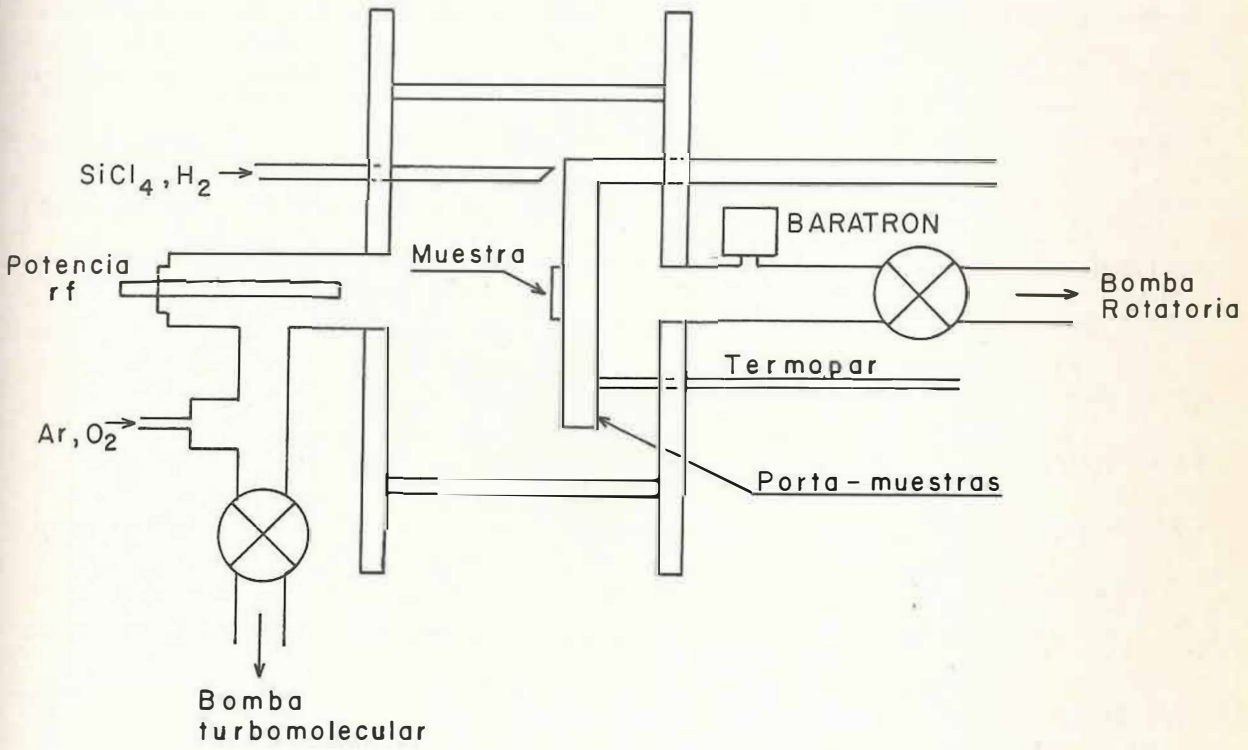


Figura 33. Diagrama esquemático de un sistema de depósito por plasma remoto. La mezcla de gases $Ar-O_2$ pasa por la región del plasma. La mezcla de gases $SiCl_4-H_2$ se alimenta a la zona del subestrato.

el plasma. El proceso de depósito de películas mediante plasma remoto ha sido explicado por Lucovsky et al (1986) como sigue: (i) la excitación por el plasma de un subconjunto de los gases de proceso; (ii) la extracción de las especies activas fuera de la región de excitación del plasma y su inyección dentro de la cámara de depósito; (iii) mezcla de las especies activas extraídas con el subconjunto restante de gases de procesamiento en la región fuera del plasma, y (iv) el depósito de una película delgada sobre un subestrato caliente, fuera de la región de excitación del plasma. Con la representación del subconjunto de gases del proceso que son excitados por el plasma encerrados en llaves con asterisco, $\{W,X\}^*$ y del subconjunto de gases que son alimentados a la región del subestrato en paréntesis cuadrados, [Y,Z]. La reacción que se lleva acabo para el depósito de la película de SiO_2 se puede representar como:

$$\{Ar,O_2\}^* + [H_2,SiCl_4] \Rightarrow SiO_2 + Ar, HCl, H_2O, Cl, \quad (49)$$

Dado que los gases argón y oxígeno son excitados en el plasma, se producen tanto iones, como metaestables de ambos elementos (Un metaestable es un átomo o molécula, excitado que tiene un tiempo de vida relativamente largo en ese nivel de excitación). Sin embargo, Tsu et al (1989) han demostrado que los átomos excitados de oxígeno tienen un tiempo de vida demasiado corto como para que lleguen con su

exceso de energía a la región del subestrato, además de que metaestables atómicos de oxígeno no se generan en el plasma y que la especie activa de oxígeno más probable es un metaestable molecular O'_2. Por otro lado, el argón tiene un estado metaestable ($MII3p_{1/2}$), con una energía en exceso del orden de 15.5 eV (CRC Press, 1986-1987). Dado su tiempo de vida, este metaestable llega a la región del subestrato donde colisiona con las moléculas de hidrógeno y de tetracloruro de silicio. En estas colisiones los metaestables de Ar ceden su energía en exceso, provocando la radicalización de las moléculas de $SiCl_4$ y el rompimiento de las moléculas H_2. Si se consideran las energías involucradas en los enlaces Si-Cl y Si-O, resulta que los enlaces de mayor energía son los Si-O. Por lo que, este tipo de enlace es favorecido sobre el enlace Si-Cl, llevándose a cabo la reacción de formación del compuesto SiO_2. Además el cloro liberado por la reacción química anterior reacciona con hidrógeno atómico formando cloruro de hidrógeno (HCl), que es gaseoso. Es claro que durante la formación de la película se pueden formar moléculas de agua (H_2O), así como tener productos residuales de la reacción relacionados con cloro. Estas reacciones se pueden representar por las expresiones:

Por la excitación del argón

$$\{Ar\} \Rightarrow Ar', e^*, Ar^+. \qquad (50)$$

donde el Ar' es el metaestable de argón, Ar^+ son iones de argón y e^* son electrones energéticos. En su interacción con los gases del otro subconjunto, las reacciones que se pueden llevar a cabo son :

$$Ar' + SiCl_4 \Rightarrow Ar + SiCl_{4-x} + Cl_x \text{ con } x= 1,2,3,4. \quad (51)$$

$$SiCl_x + O'_2 + 2H \Rightarrow SiO_2 + 2HCl + yCl_2 + H_2O. \quad (52)$$

En este sistema el reflujo de los gases alimentados en la región del subestrato hacia la zona de plasma se minimiza por (i) Una alta rapidez de los gases transitando por la zona de plasma y (ii) la longitud de difusión pequeña para la migración molecular establecida por las altas presiones de operación (300 - 400 mTorr.) (Chapman, 1980). Los subestratos se calientan de manera indirecta. Mediante una resistencia eléctrica se calienta el porta-subestratos de acero inoxidable, la medición de la temperatura de subestrato se realiza mediante un termopar tipo K (cromel-alumel) acoplado a un medidor Keithley modelo 132C TRMS y es controlada mediante un controlador Omega 6100. La fuente de potencia del plasma es un generador en rf (13.56 MHz) Comdel CPS 800. Se usó una caja de acoplamiento entre el generador y la cámara de reacción, Comdel CPM AM. En este caso no se usó gas de arrastre para los vapores de $SiCl_4$, dado que la presión de vapor de este material a temperatura ambiente es

de 260 mbar (Waker Co., 1983), a medida que el vapor es extraído del burbujeador, se lleva a cabo la vaporización del $SiCl_4$,para tratar de mantener el equilibrio. La rapidez de esta vaporización depende de la temperatura, de la presión y del área de vaporización. Considerando las tasas de flujo de vapor de $SiCl_4$ relativamente pequeñas que se usaron y la rapidez de vaporización del compuesto, no se tiene un decremento en la tasa de flujo del vapor, lo que se observó experimentalmente.

Por otro lado, debido a que no se usaron controladores electrónicos de masa, las tasas de flujo de los gases reactantes se determinaron mediante la ecuación:

$$\text{Tasa de flujo} = F = (V_c * \Delta P * 60)/(\Delta t * 760) \qquad (53)$$

donde V_c es el volumen de la cámara de reacción, y se mide en cm^3. Δp es el incremento en la presión de la cámara, y se mide en Torr. Δt es el tiempo transcurrido durante el aumento en la presión, y se mide en segundos [43]. Las unidades de la tasa de flujo son centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm). La tasa de flujo es una medida de la cantidad de moléculas (masa) que pasa por un puerto de entrada por unidad de tiempo. Para controlar las tasas de flujo del argón, del hidrógeno y del tetracloruro de silicio se usaron válvulas milimétricas Nupro SS-4BMG. Mientras que para controlar la tasa de flujo de oxígeno se usó un rotámetro Matheson 602. Se

realizaron determinaciones de estas tasas de flujo en cinco diferentes ocasiones, al relacionar F con las escalas de medida que tienen las válvulas y el rotámetro. Las variaciones que se observaron en los valores de F no fueron mayores al 10 %, en todos los casos y para todos los gases utilizados.

II.9. PREPARACION DE MUESTRAS.

En esta sección se describe el procedimiento experimental que se siguió para depositar las películas de SiO_2, mediante los dos sistemas de preparación. En ambos casos, los subestratos utilizados se limpiaron previamente siguiendo el proceso de limpieza llamado RCA desarrollado por Kern y Puatinen (1970). En este proceso se usan dos soluciones secuencialmente para la remoción de contaminantes superficiales, sean orgánicos o inorgánicos, que pueden quedar después de lavar las obleas con solventes. Se ha observado que la composición exacta de las soluciones no es crítica. La composición de la primera solución que sirve para remover contaminantes orgánicos es típicamente, en partes por volumen, agua deionizada (5), H_2O_2 al 30% (1) y NH_4OH al 27% (1). Cabe aclarar que el hidróxido de amonia también sirve para formar complejos solubles de metales de los grupos I y II, tales como: Cu, Ag, Ni, Co y Cd. La segunda solución consiste de H_2O deionizada (6), H_2O_2 al 30% (1) y HCl al 37% (1), también en partes por volumen. Esta solución sirve para remover metales pesados y para formar complejos solubles con los iones resultantes. Los reactivos usados en las dos soluciones son completamente volátiles. La limpieza en estas soluciones se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 75 a 85 $^{\circ}C$ durante períodos de tiempo entre 10 a 20 minutos.

Seguidamente se enfrían y se lavan en agua corriente deionizada. Como punto final de la limpieza las obleas se secan y se ponen en contenedores cerrados provistos de una atmósfera inerte.

Con los depósitos en el sistema de plasma directo se aprendió el manejo de los vapores de $SiCl_4$, además de que se demostró la factibilidad de preparación de películas de SiO_2. El procedimiento de depósito con el sistema de plasma directo fue el siguiente.

Dado que el radio de los electrodos es de 12.5 cm, los subestratos de silicio monocristalinos se colocaron sobre la circunferencia de radio 6 cm. Quedando así en la región de depósito uniforme. La cámara de reacción se evacuó con una bomba rotatoria Balzers DUO016, hasta una presión previa del orden de 10^{-2} Torr. Debido a que el sistema Planar Etch II no está diseñado para alto vacío no se pudo reducir dicha presión previa. A su vez se calentó tanto la tubería de transporte de los vapores de $SiCl_4$, como el propio tetracloruro de silicio, para los depósitos en los que se usaron altas tasas de flujos de gases. En este caso la temperatura de calentamiento del $SiCl_4$ fue de 90 °C. Como gas portador se usó una tasa de flujo de oxígeno de 50 sccm. Mientras que para aquellas muestras depositadas usando tasas de flujos de gases bajas, la tasa de flujo de oxígeno fue de 3.5 sccm, manteniendo el $SiCl_4$ a temperatura ambiente. Mediante un puerto independiente de entrada a la cámara se

introdujo una tasa de flujo de oxígeno, el control sobre este flujo se realizó con un rotámetro Matheson 602. Esta tasa de flujo de oxígeno fue uno de los parámetros que se variaron en este caso. Los valores utilizados se muestran en la Tabla IV. Para el depósito la presión se elevó en la cámara hasta una presión de 600 Torr. al admitir los gases de reacción. Esta presión se mantuvo constante para las diferentes condiciones de depósito mediante el manejo de una válvula situada entre la cámara y la bomba de vacío. Las películas de óxido de silicio se depositaron sobre subestratos de silicio monocristalino tipo-p con orientación (100) y con resistividad eléctrica de 25 Ω-cm . La temperatura de subestrato se varió en el intervalo de 175 a 225 °C. La tasa total de flujo de oxígeno se varió en el intervalo de 20 a 360 sccm. En la Tabla IV. se muestran las condiciones de depósito utilizadas en este caso. Cabe aclarar que los electrodos del sistema se lavaron después de cada depósito para remover la película de óxido que se forma en ellos durante el depósito.

En la sección previa se describieron las características del sistema de plasma remoto empleado para la preparación de las películas de SiO_2. En este caso, todas las tasa de flujos de gases usadas fueron relativamente pequeñas. Los materiales fuente fueron $SiCl_4$ diluído en hidrógeno. Esta mezcla se alimentó a la cámara de reacción en la zona del subestrato. Mientras que el otro material fuente fue oxígeno

TABLA IV.

Parámetros de depósito de películas de SiO_2 por plasma directo

---

Espacio entre electrodos 1.5 cm.

Presión de depósito 600 mTorr.

Frecuencia de la fuente de potencia del plasma 30 KHz.

Potencia del plasma 160 mW/cm^2.

$^{+}$Temperatura de $SiCl_4$ 90 °C.

$^{*}SiCl_4$ a temperatura ambiente

Muestra	T_s(°C)	F_{OT}(sccm)	F_{SC}(sccm)
OS101	175	50	6.5^{+}
OS102	225	200	6.5^{+}
OS103	225	360	6.5^{+}
OS104	175	360	6.5^{+}
OS105	175	20	1.5*
OS106	200	20	1.5*
OS107	225	20	1.5*

---

diluído en argón que se hizo pasar a través de la región del plasma. En la Tabla V. se muestran las condiciones de depósito utilizadas. Con el objeto de definir las condiciones en las que los depósitos presentan propiedades estructurales aceptables, se variaron los parámetros: densidad de potencia en el plasma (W), tasa de flujo de oxígeno (F_o), tasa de flujo de hidrógeno (F_H), tasa de flujo de argón (F_{Ar}) y la tasa de flujo de tetracloruro de silicio (F_{SC}). Tomando como parámetro fijo la temperatura de subestrato T_s = 50 °C, en todos los casos. Después de esto, dado que uno de los objetivos de este trabajo es el producir películas de SiO_2 a temperaturas bajas, se varió la temperatura de subestrato con el objeto de analizar su efecto sobre las propiedades de las películas. La reproducibilidad de resultados sólo se analizó para los casos en los que se varió T_s. Todos los depósitos se caracterizaron estructuralmente. Mientras que se caracterizaron eléctricamente sólo aquellos depósitos en los que se varió la temperatura de subestrato. En las secciones subsecuentes se hará referencia a estos depósitos de prueba, sólo para demostrar nuevamente la factibilidad para obtener depósitos con calidad aceptable. Los vapores de $SiCl_4$ se obtuvieron de una fuente líquida mantenida a temperatura ambiente. Mediante un sistema de vacío compuesto por una bomba mecánica y una bomba turbomolecular Balzers TSH060, se estableció la presión previa de 10^{-5} Torr. La presión durante el depósito se mantuvo constante en 400 mTorr. con una

TABLA V.

Parámetros de depósito de películas de SiO_2 por plasma remoto

---

Presión de depósito 400 mTorr.

Frecuencia de la fuente de potencia del plasma 13.56 MHz.

Muestra	T_s(°C)	W(watt/cm^2)	F_O(sccm)	F_A(sccm)	F_{SC}(sccm)	F_H(sccm)
OS201	25	0.9	4.9	40.2	1.0	9.0
OS202	50	0.9	4.9	40.2	1.0	9.0
OS203	100	0.9	4.9	40.2	1.0	9.0
OS204	150	0.9	4.9	40.2	1.0	9.0
OS205	200	0.9	4.9	40.2	1.0	9.0
OS206	50	0.3	4.9	40.2	1.0	9.0
OS207	50	0.6	4.9	40.2	1.0	9.0
OS208	50	1.2	4.9	40.2	1.0	9.0
OS209	50	1.5	4.9	40.2	1.0	9.0
OS210	50	0.9	2.2	40.2	1.0	9.0
OS211	50	0.9	3.4	40.2	1.0	9.0
OS212	50	0.9	6.1	40.2	1.0	9.0
OS213	50	0.9	7.7	40.2	1.0	9.0
OS214	50	0.9	4.9	26.9	1.0	9.0
OS215	50	0.9	4.9	33.6	1.0	9.0
OS216	50	0.9	4.9	50.3	1.0	9.0
OS217	50	0.9	47.8	0.0	1.0	9.0
OS218	50	0.9	4.9	40.2	2.0	9.0
OS219	50	0.9	4.9	40.2	1.6	9.0
OS220	50	0.9	4.9	40.2	1.2	9.0
OS221	50	0.9	4.9	40.2	0.8	9.0
OS222	50	0.9	4.9	40.2	1.0	0.0
OS223	50	0.9	4.9	40.2	1.0	2.5
OS224	50	0.9	4.9	40.2	1.0	4.2
OS225	50	0.9	4.9	40.2	1.0	12.4
OS226	50	0.9	54.3	0.0	1.0	0.0

válvula de garganta acoplada a un sensor de presión de tipo capacitívo Baratron Vacuum General CMLB-11S12. Una bomba rotatoria fue usada durante el depósito de las películas. Las películas fueron depositadas sobre subestratos de silicio monocristalino tipo-p con orientación (100), con resistividad eléctrica de 200 Ω-cm, para la caracterización estructural, y de 0.1 Ω-cm para la caracterización eléctrica.

Es claro que en ambos sistemas no se tiene una unidad de bombeo "roots" que permitiría usar tasas de flujos mayores, lo que a su vez resultaría en obtener tasas de depósitos mayores a las que se obtuvieron en este trabajo, como se verá más adelante. Para la preparación de películas, usando SiH_4, con características estructurales y eléctricas de alta calidad mediante los dos procesos, en general se usan tasas de flujo de gases mayores. En sistemas con plasma directo se utiliza una mezcla de gases de N_2O:SiH_4:He en proporciones típicamente del orden de 100:40:2000 resultando en tasas de depósito del orden de 60 Å/min.. Aunque cabe aclarar que la temperatura de subestrato en esos casos es de 350 °C, que como se ha reportado, en general, en sistemas de plasma directo la tasa de depósito se incrementa como se incrementa la temperatura de subestrato. Mediante sistemas de plasma remoto Lucovsky et al (1986) observaron que la tasa de depósito resultante a T_s = 200 °C es de 28 Å/min. usando las siguientes concentraciones de los gases reactantes y diluyentes N_2O al 10% en He y SiH_4 al 10% en He, con tasas de

flujo de 220 sccm y 100 sccm, respectivamente.

III. RESULTADOS.

III.1. EVALUACION ESTRUCTURAL.

En el capítulo anterior se describieron los principios de operación de las técnicas de caracterización estructural y eléctrica utilizadas. En esta sección se describen los procedimientos seguidos para la caracterización estructural de las películas de óxido de silicio. Por otro lado, se describen también los resultados reportados en la literatura para óxidos preparados mediante las técnicas de PECVD y RPECVD.

Identificación de los modos de vibración de los enlaces en el SiO_2. La espectroscopía en el infrarrojo es útil en la evaluación de las películas de óxido de silicio debido a que: (i) La posición y el semi-ancho de la banda de absorción debida al modo vibracional de estiramiento (SM) son fuertemente dependientes del carácter de los enlaces atómicos, de la estequiometría, de la densidad y de la porosidad como ha sido demostrado por Lucovsky y Tsu (1987). (ii) La intensidad de las bandas de absorción debidas a hidrógeno en grupos hidroxílicos y agua adsorbida son indicativas de la porosidad de las películas (Adams, 1983). (iii) impurezas diferentes a los grupos hidroxílicos o agua pueden detectarse mediante sus bandas de absorción características. (iv) El espesor de las películas se puede determinar aproximadamente de las franjas de interferencia en

los espectros. Existen tres bandas de absorción en IR características para el SiO_2 depositado sobre silicio monocristalino, las cuales corresponden a los modos vibracionales de estiramiento, doblamiento y balancéo, de los átomos de oxígeno doblemente coordinados (Pai et al, 1986). La característica dominante en el espectro de IR se asocia a la absorción debida al movimiento de estiramiento de los átomos de oxígeno. Este movimiento se acopla al movimiento del átomo de silicio, y a la vez, sirve para maximizar el acoplamiento entre el campo eléctrico de la radiación infrarroja y el momento dipolar en el sólido. En esta vibración los átomos de silicio y de oxígeno se mueven en direcciones opuestas. Esto significa que todos los átomos de oxígeno alrededor de uno de silicio en el tetraedro básico se mueven en fase y el átomo de silicio se mueve con la fase opuesta. Para que el centro de masa se mantenga en reposo, se debe tener que en el borde de baja frecuencia de la banda, en donde se tiene movimiento del átomo de silicio, los átomos de oxígeno se mueven en fase. Mientras que en el borde de alta frecuencia, donde no hay movimiento del átomo de silicio, los oxígenos se mueven fuera de fase. Esta diferencia en movimiento en los dos bordes de la banda de estiramiento del oxígeno define la actividad relativa en el pico de la banda de estiramiento en 1075 cm^{-1} y un hombro ancho centrado alrededor de 1150 cm^{-1}. Por otro lado, Pai et al (1986) han reportado que el pico en esta banda se desplaza desde 1075

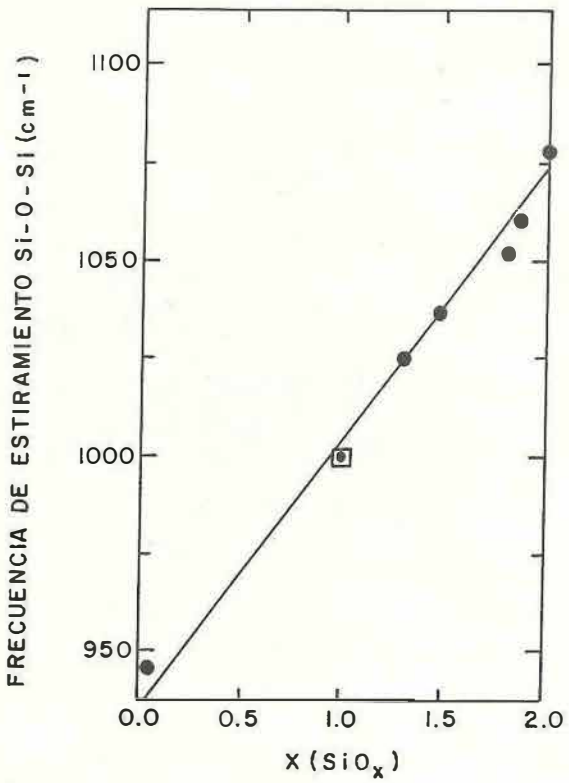


Figura 34. Frecuencia de la vibración de estiramiento del enlace Si-O-Si como función de la composición, X en SiO_x.

Tabla VI.

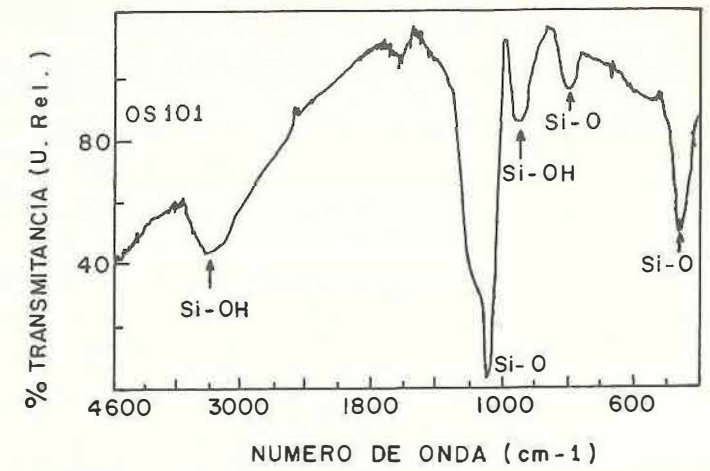
Bandas de absorción en IR en óxidos depositados por plasma

Asignación	Numero de onda $(cm^{-})^{1}$
OH	3620
OH	3380
SiH	2270
SiOH	1150
SiO	1070*
SiOH	940
SiH,SiOH	885
SiO	805*
$SiCl_4$	800
$SiCl_2$	625
SiCl	610
SiO	450*
$SiCl_3$	425

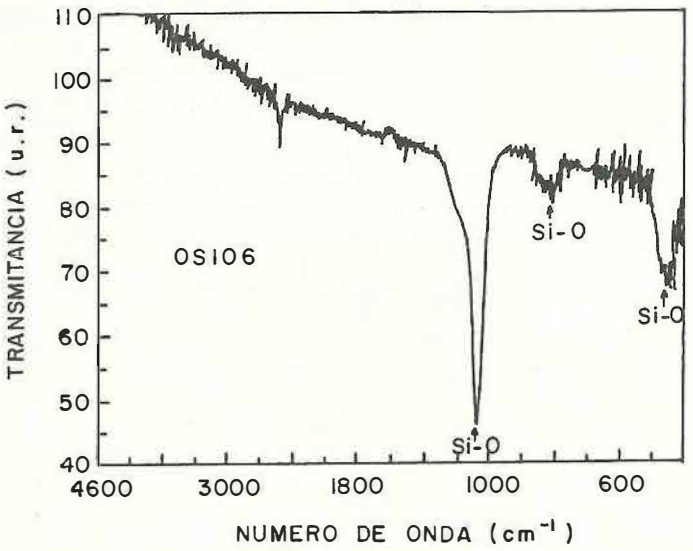
cm^{-1} para SiO_2 estequiométrico hasta 940 cm^{-1} para silicio amorfo envenenado con oxígeno (ver Figura 34) y que el hombro se junta con la banda principal a medida que la concentración de oxígeno decrece. El desplazamiento del pico se explica por el hecho de que a medida que el óxido se aleja de la estequiometría los átomos de silicio en el amarre Si-O-Si, tienen mayor probabilidad de que tengan átomos de silicio como vecinos, lo que desplaza la frecuencia de la vibración de estiramiento. La desaparición del hombro se asocia con efectos inducidos por consideraciones de simetría. Así, el movimiento de átomos de oxígeno en fase y fuera de fase tienen sentido sólo cuando cuatro átomos de oxígeno estan ligados a un átomo de silicio en la composición SiO_2. Por lo cual, desviaciones de la estequiometría hacia el intervalo de composiciones de subóxidos remueven esa distinción, y en promedio se reduce la nitidez de la distinción entre el hombro y el pico principal.

Aunque los valores reportados en la literatura para la localización en frecuencia de las bandas de absorción del enlace Si-O-Si muestran cierta dispersión, en la Tabla VI. se muestra la localización de las bandas de absorción en el IR observadas en óxidos preparados por plasma. Así como las absorciones reportadas para $SiCl_x$ (x=1,2,3,4) (Adams, 1983; Bentley et al, 1968; Bellamy, 1958).

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron con un espectrofotómetro de transformada de Fourier marca Nicolet



(a)



(b)

Figura 35. Espectros de absorción en el infrarrojo de las muestras (a) OS101, preparada con tasas de flujos de gases altas, y (b) OS108, preparada con tasas de flujos de gases bajas. Ambas preparadas por plasma directo.

modelo 5MX. En el intervalo de 400 a 4600 cm^{-1}. El cual puede desarrollar substracciones espectrales. Para la obtención de los espectros, primero se obtuvo un espectro de referencia mediante un subestrato de silicio con las mismas características estructurales y eléctricas, que aquellos utilizados para el depósito de las películas. Después, se obtuvieron los espectros del sistema subestrato-pelicula ($Si-SiO_2$), realizándose la substracción de la referencia. En las Figuras 35.a. y 35.b., se muestran los espectros obtenidos para las muestras OS101 y OS106 preparadas por plasma directo, respectivamente. En el espectro de la Figura 35.a. se observan claramente los picos de absorción relacionados con los modos de vibración del enlace O-Si-O. También son claros los picos situados en 3400 y 945 cm^{-1}. Estas bandas de absorción se asocian con enlaces O-H y Si-OH, respectivamente. También se puede notar que el hombro en el borde de altos números de onda está desplazado uniéndose al pico de absorción del modo de estiramiento del enlace O-Si-O. Mientras que, en el espectro de la Figura 35.b, el pico de la absorción SM está localizado en 1070 cm^{-1}, también se definen los picos de absorción de los modos de doblamiento y balance. Dado que la señal de ruido en el espectro es clara, la definición de bandas de absorción relacionadas con otro tipo de enlaces no es clara. El límite de detección del espectrofotómetro usado es $< 5 \times 10^{19}$ cm^{-3} como lo señala su Manual de Operación (1985).Para las muestras preparadas por

plasma remoto el procedimiento fue similar, aunque en todos los casos se hicieron 50 barridos, debido al espesor, en general, pequeño para estas muestras. Para la graficación, dado que los espesores de algunas películas fue pequeño, hubo necesidad de suavizar los espectros. En las Figuras 36 y 37, se muestran los espectros de las muestras OS222 y OS225. Estas corresponden a los casos extremos en la tasa de flujo de hidrógeno. En estos espectros no se observa variación alguna en las señales en las posiciones correpondientes a la absorción de $SiCl_x$ en 625 y 425 cm^{-1}. En la región de números de onda mayores que aquél correspondiente al SM, no es posible definir señales debidas a la absorción relacionada con enlaces O-H. Sin embargo, se observa una señal en 940 cm^{-1}, que también se relaciona con enlaces O-H. En este caso, esta señal podría correponder a agua absorbida desde el ambiente, durante el intervalo de tiempo que transcurrió entre el depósito y la medición. Theil et al (1990) han reportado que, vapor de agua desde el ambiente puede difundirse en el óxido mediante la reacción:

$$Si\text{-}O\text{-}Si + H_2O \Rightarrow Si\text{-}OH + Si\text{-}OH. \qquad (54)$$

apareciendo entonces su señal en los espectros de transmisión IR. Además cabe aclarar, que esta absorción de agua también afecta la posición de la banda SM, con desplazamientos hacia mayores números de onda. Cabe aclarar que se obtuvieron

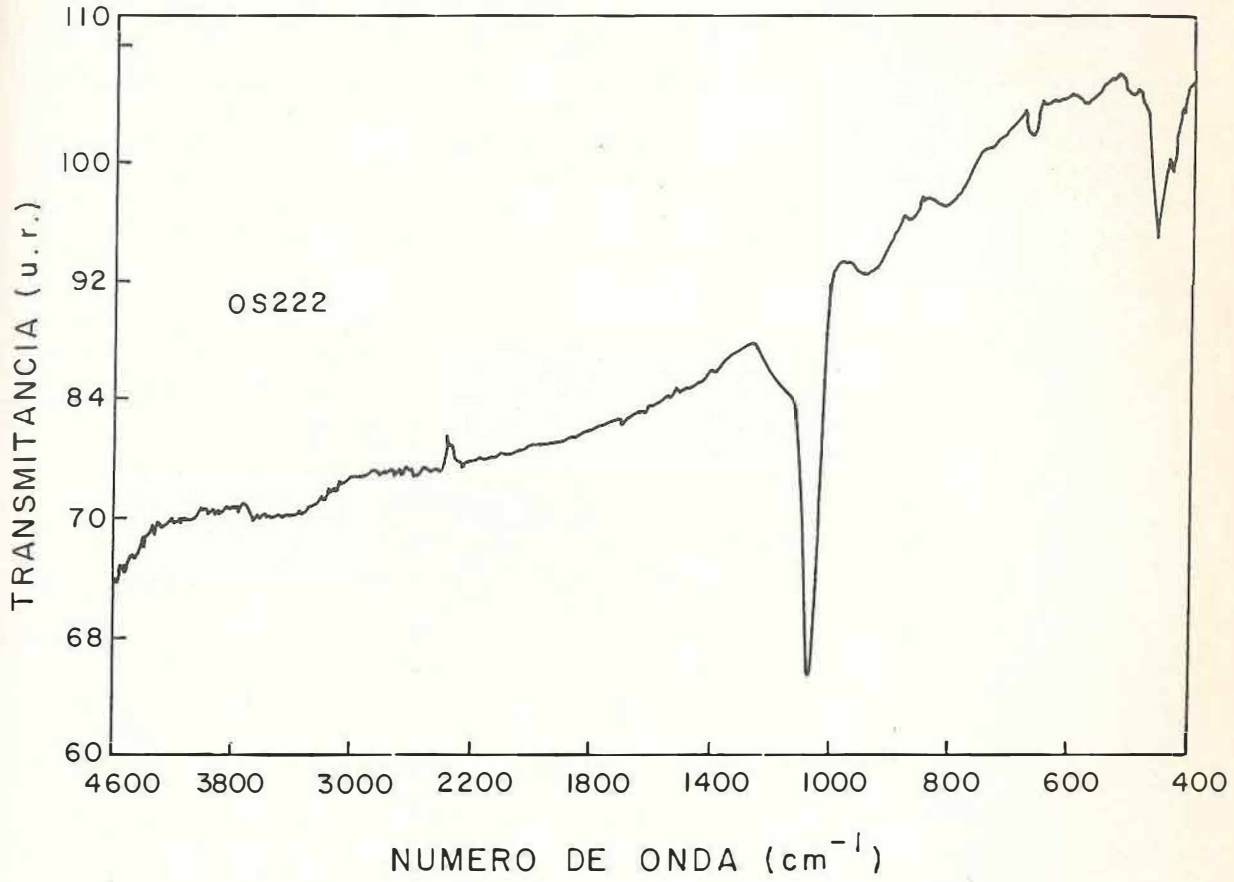


Figura 36. Espectro de IR de la muestra OS222 (F_H=0). Preparada por plasma remoto. Se pueden observar picos de absorción en 940 y en 625 cm^{-1}, relacionados con enlaces Si-OH y Si-Cl.

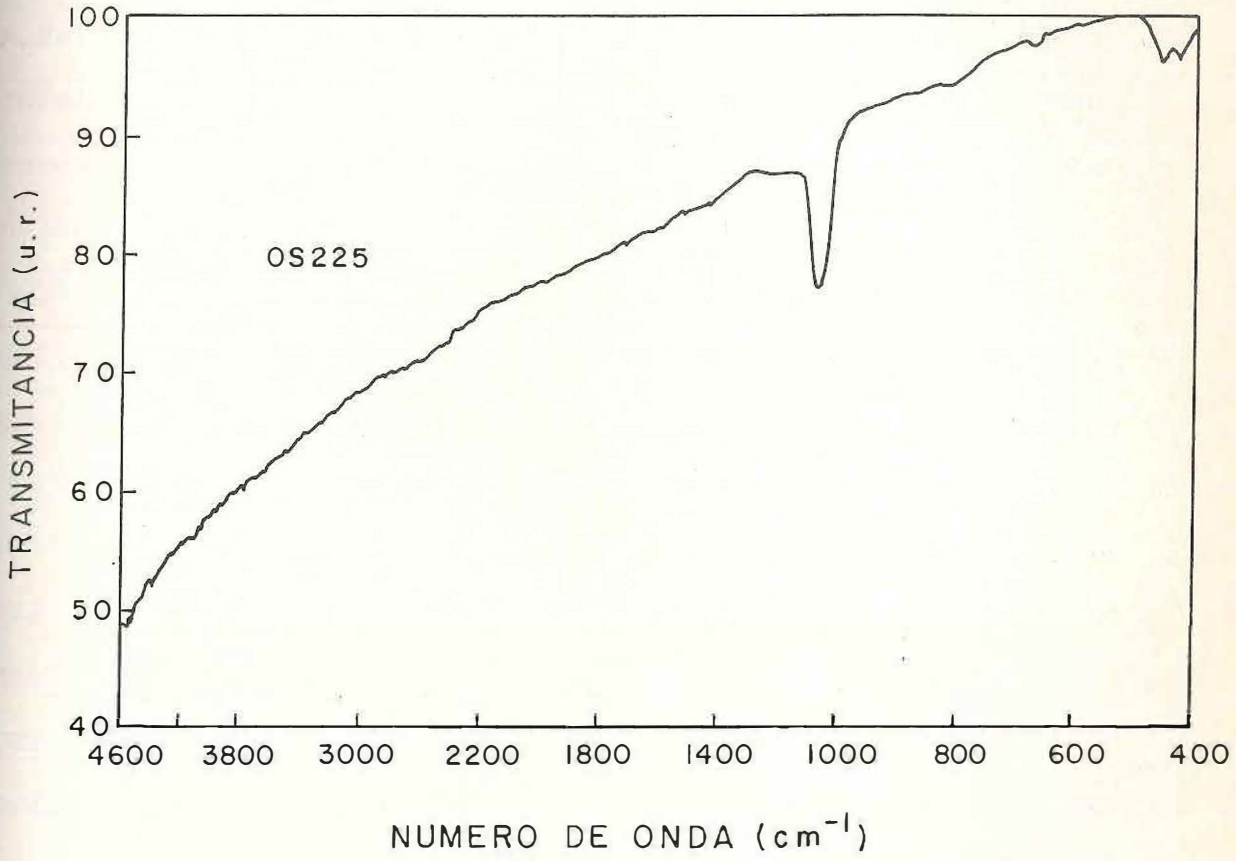


Figura 37. Espectro de IR para la muestra OS225 (F_H= 21.4 sccm). Las señales que se observan relacionadas con enlaces Si-Cl son relativamente menores. Sin embargo, nose observan señales relacionadas con enlaces Si-OH.

Tabla VII.

Localización del pico de la banda de estiramiento (SM)

Muestra	SM(cm^{-1})	Muestra	SM(cm^{-1})
OS201	1076	OS202	1066
OS203	1066	OS204	1066
OS205	1068	OS206	----
OS207	----	OS208	1068
OS209	1068	OS210	1066
OS211	1062	OS212	1066
OS213	1064	OS214	1068
OS215	1066	OS216	1064
OS217	----	OS218	1068
OS219	1064	OS220	1064
OS221	1062	OS222	1070
OS223	1062	OS224	1066
OS225	1066	OS226	1070

espectros para todas los muestras preparadas, sin embargo, la forma general de éstos es la misma. En la Tabla VII. se muestran los valores de frecuencia de la localización del pico de la banda de estiramiento del oxígeno como función de los parámetros de depósito. El espectrofotómetro utilizado tiene una resolución de 4 cm^{-1} que es constante en todo el intervalo de frecuencias. Por lo cual, en la mayoría de los casos de variación de los parámetros de depósito, se podría inferir que la tendencia de la localización de este pico de absorción sería a una constante. Excepto para la variación de la tasa de flujo de argón, en la que se observa una tendencia hacia menores números de onda a medida que se incrementa la tasa de flujo de argón. Esta tendencia podría indicar que a mayores F_A, se tiene una mayor cantidad de metaestables de argón, que radicalizan al $SiCl_4$ en tal forma que el óxido depositado resulta más rico en silicio. Por otro lado,en la muestra OS201 el pico se localiza en 1076 cm^{-1}. En este caso, dicho valor se asocia con un óxido deficiente en silicio, lo que indica que el material es poroso. Mientras que en todos los demás casos, con SM < 1070 cm^{-1}, indica que se tienen óxidos ricos en silicio, dado que el desplazamiento es hacia menores números de onda. Aún para el caso donde se usaron la menor tasa de flujo de $SiCl_4$ y la mayor tasa de flujo de oxígeno.

Tasa de depósito (R_d) e índice de refracción (n). Dentro de la caracterización estructural de las películas

depositadas, una propiedad que se considera representativa de la calidad del material es la magnitud del índice de refracción. Se sabe que, para óxido de silicio estequiométrico n adquiere un valor de 1.46, y que desviaciones de este valor se pueden asociar con desviaciones de la estequiometría en el óxido, así como con su densidad. Si la densidad del material es uniforme, un incremento en el índice de refracción se asocia con un material deficiente en oxígeno, es decir, rico en silicio (Kim et al, 1988). A este tipo de materiales se les llama sub-óxidos y, en general, su índice de refracción es mayor que 1.46. Por otro lado, valores de $n < 1.46$, son indicativos de un material que no es denso, es decir. se puede tener un material cuya composición corresponda a aquélla del óxido estequiométrico. Sin embargo, debido a su baja densidad este material puede presentar porosidad y dado que el resultado del valor de n es un promedio, cuando el haz de luz atraviesa zonas de composición y estequiometría adecuadas con zonas cuyo índice de refracción es menor que 1.46, entonces la medición de n por elipsometría proporciona un valor menor que 1.46. Por otro lado, la determinación de la magnitud de n mediante mediciones elipsométricas también proporciona el valor del espesor de la película bajo análisis. Esto permite determinar la tasa de depósito involucrada durante el crecimiento de la película. A su vez esta tasa de crecimiento, junto con las propiedades estructurales, puede ayudar a comprender el

proceso de crecimiento de la película. Existen reportes en los que se ha intentado hacer una correlación entre los parámetros de depósito y los valores de n y R_d. Sin embargo, en todos estos reportes el material fuente para el silicio ha sido SiH_4. En general, en los depósitos mediante plasma directo y plasma remoto las películas preparadas muestran índices de refracción mayores que 1.46, lo que en general indica un óxido deficiente en oxígeno. Recientemente, se ha logrado la preparación de películas de óxido de silicio por plasma directo, usando como materiales fuente SiF_4 y N_2O (Falcony et al, 1990; Alonso, 1990). En este caso los valores de n son menores que 1.46, indicando un material con cierto grado de porosidad. Cabe aclarar, que en el depósito de diversos materiales por plasma directo se observa una tendencia general en la que la tasa de depósito se incrementa a medida que la temperatura de subestrato crece (Ortiz et al, 1989). Una tendencia general del mismo tipo se ha observado con referencia a la densidad de potencia en el plasma y a la tasa de flujo de SiH_4. Sin embargo, parece haber una constancia de R_d como función de la tasa de flujo del gas oxidante (N_2O). Debido quizá, al relativamente reciente desarrollo de la técnica de plasma remoto no existen reportes donde se analíce la dependencia de R_d como función de la temperatura de subestrato. Kim et al (1988) reportan que la tasa de depósito crece como función del porcentaje de gas oxidante en la mezcla O_2 + He. Dicha tendencia es semejante,

es decir R_d crece como crece el % O_2.

En el presente trabajo, las mediciones del índice de refracción y de la tasa de depósito se llevaron a cabo mediante la técnica de elipsometría. El elipsómetro utilizado fue de la marca Gaertner modelo L117. Este sistema usa luz proveniente de un láser de He-Ne con longitud de onda de 6328 A. El ángulo de incidencia usado fue de 70°, con una área seccional del haz de luz de 3 mm^2. En la Figura 38. se muestra un diagrama esquemático del aparato. En el brazo del polarizador, el cual es de calcita, se tiene un compensador a 45°, de mica, de un cuarto de longitud de onda con espesor adecuado para lograr el retraso deseado en el haz. Mientras que en el brazo del analizador se tiene un filtro de interferencia de banda angosta. El polarizador y el analizador están montados sobre unos tambores giratorios cuya circunferencia está dividida en 360°, con divisiones cada 1°, además tienen un vernier que puede definir hasta 0.1°. El procedimiento de medición se basa en la detección del nulo (extinción) de radiación incidiendo sobre el fotodetector. Este sistema cuenta con un amplificador cuya ganancia se ajusta en cada paso para una determinación más precisa del nulo. En la Tabla VIII. se muestran los resultados de la caracterización estructural para aquellas películas de SiO_2 preparadas por plasma directo.

En la Tabla IX. se muestran los resultados de los valores del índice de refracción y de la tasa de depósito

Tabla VIII.

Resultados de la Caracterización Estructural de las Muestras Preparadas por Plasma Directo.

Muestra	n	R_d(Å/seg)	R_a(Å/seg)	SM(cm^{-1})
OS101	1.5	1.9	----	1068
OS102	2.2	0.73	----	1066
OS103	1.45	1.9	----	1070
OS104	1.3	2.0	----	1066
OS105	1.458	1.7	19.6	1072
OS106	1.468	1.9	8.1	1072
OS107	1.474	1.5	6.3	1068

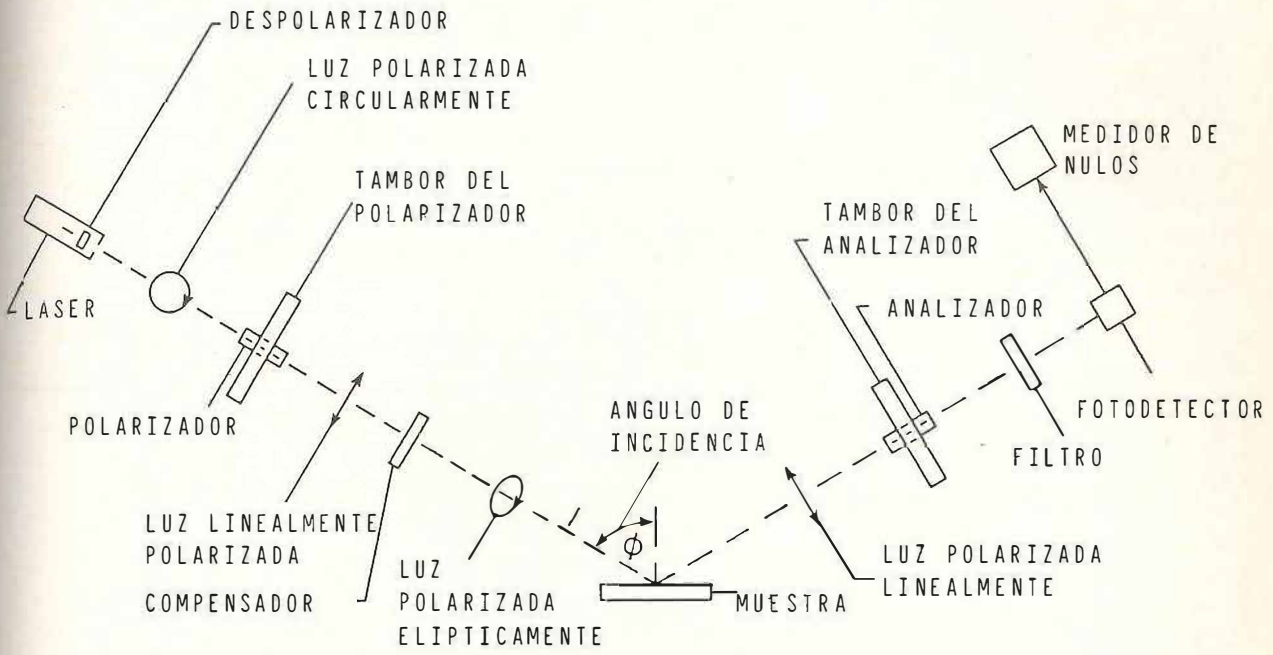


Figura 38. Diagrama esquemático del elipsómetro utilizado en las mediciones del índice de refracción y del espesor de las películas preparadas.

Tabla IX.

Tasa de Depósito (R_d), Indice de Refracción (n) y Tasa de Ataque (R_a) Obtenidas en Películas de SiO_2 Preparadas por Plasma Remoto.

Muestra	R_d (Å/min)	n	R_a (Å/seg)
OS201	7.6 ± 0.05	1.456 ± 0.004	32.5 ± 7.4
OS202	7.5 ± 0.05	1.463 ± 0.004	17.0 ± 1.2
OS203	7.6 ± 0.05	1.470 ± 0.004	13.0 ± 1.1
OS204	7.6 ± 0.05	1.460 ± 0.004	7.0 ± 1.0
OS205	7.4 ± 0.05	1.468 ± 0.004	16.0 ± 1.2
OS206	3.2 ± 0.07	1.475 ± 0.021	----------
OS207	4.1 ± 0.05	1.438 ± 0.013	10.0 ± 1.5
OS208	16.3 ± 0.04	1.467 ± 0.0008	16.7 ± 0.9
OS209	14.6 ± 0.04	1.472 ± 0.001	54.7 ± 2.7
OS210	12.5 ± 0.04	1.476 ± 0.0014	22.5 ± 1.1
OS211	13.5 ± 0.04	1.473 ± 0.0012	20.0 ± 1.0
OS212	8.3 ± 0.05	1.468 ± 0.003	11.3 ± 1.0
OS213	7.1 ± 0.05	1.476 ± 0.004	11.0 ± 1.2
OS214	12.0 ± 0.04	1.473 ± 0.0014	16.7 ± 1.1
OS215	7.9 ± 0.05	1.475 ± 0.004	16.0 ± 1.2
OS216	6.8 ± 0.05	1.462 ± 0.005	----------
*OS217	3.8 ± 0.09	1.475 ± 0.063	----------
OS218	18.9 ± 0.04	1.469 ± 0.001	15.6 ± 0.9
OS219	12.7 ± 0.05	1.462 ± 0.0014	15.3 ± 1.0
OS220	11.3 ± 0.04	1.464 ± 0.0017	18.0 ± 1.1
OS221	11.4 ± 0.04	1.465 ± 0.0017	59.0 ± 2.9
OS222	28.4 ± 0.05	1.453 ± 0.0003	47.7 ± 1.3
OS223	11.9 ± 0.04	1.469 ± 0.0014	21.3 ± 1.1
OS224	9.7 ± 0.05	1.473 ± 0.004	16.3 ± 1.2
OS225	7.1 ± 0.05	1.470 ± 0.004	13.7 ± 1.2
OS226	6.7 ± 0.05	1.470 ± 0.005	47.3 ± 1.9

* Tiempo de Depósito 30 min.

determinados mediante mediciones de elipsometría, en las películas preparadas por plasma remoto. La tasa de depósito, como ya se explicó en el capítulo I, se determina al medir el espesor (t_h) de la película depositada y dividirlo entre el tiempo transcurrido durante el depósito. Las incertidumbres consignadas se obtuvieron de la siguiente manera. Con referencia a los valores de n y R_d de la Tabla IX., es claro que, para el espesor se tiene un amplio intervalo de variación desde 120 a 1700 Å, aproximadamente. Debido a esto, se tomaron cinco muestras con espesores diferentes, es decir,las muestras OS206, OS213, OS210, OS208 y OS222, cubriendo todo el intervalo de variación. Para cada muestra se realizaron 10 mediciones del espesor y del índice de refracción. En cada caso se obtuvo un promedio de t_h y n, así como su desviación estándar correspondiente (σ_t y σ_n). Dado que $R_d = t_h/t_d$, donde t_d es el tiempo de depósito, entonces la incertidumbre en la tasa de depósito se puede obtener de la expresión (Baird, 1962):

$$dR_d = (t_d dt_h - t_h dt_d)/t^2_d. \qquad (55)$$

Considerando que dt_d = 0.08 min. = 5 seg. Dadas las variaciones observadas en σ_t, y en σ_n, con el espesor de las películas, es posible realizar un ajuste por mínimos cuadrados de los valores, después de haber aplicado logaritmos a esos valores. Con esto se obtiene una expresión

funcional entre dR_d y R_d, que permite asignar las incertidumbres en los demás valores de R_d. La expresión resultante es:

$$dt_h = 81.85\ t_h^{-0.59} \qquad (56)$$

La validez de esta expresión se comprobó al medir diez veces el espesor de la muestra OS220, no encontrándose diferencias sustanciales entre la incertidumbre en el espesor calculada con la expresión (56) y la calculada con la desviación estándar de los resultados. Análogamente, para la incertidumbre en el índice de refracción se obtuvo la expresión:

$$dn = 928.71\ t_h^{-2.024} \qquad (57)$$

Tasa de ataque (R_a). Debido a que óxidos preparados mediante diferentes técnicas difieren en su resistencia a diferentes soluciones de ataque, en este caso se usó la solución de ataque llamada "solución P". La sensitividad a esta solución depende sobre la selectividad de ataque. Pliskin y Gnall (1964) observaron que varios tipos de óxidos, y películas de óxidos mezclados presentan tasas de ataque mucho mayores que la obtenida en SiO_2. Así por ejemplo, en SiO_2 sobre el que se ha difundido fósforo para formar una capa mixta de $SiO_2 + P_2O_5$, la tasa de ataque en solución P es

mayor por un factor de 17, aún para muestras re-oxidadas a 970 °C, que la del SiO_2 puro. Lo que le confiere la selectividad en el ataque, pudiendo manifestar la incorporación de impurezas en la película depositada. Por otro lado, la tasa de ataque es sensitiva a cambios en la estequiometría de la película, adquiriendo valores pequeños para películas de subóxidos, con índices de refracción > 1.46. Con el caso extremo de que para el SiO la tasa de ataque es despreciable (Lucovsky et al, 1989). Mientras que en películas con n < 1.46, las tasas de ataque son mayores que la del óxido estequiométrico. Este tipo de películas, en general, son porosas o bien tienen regiones con material poco denso, lo que representa una película con regiones de ataque rápido, dejando regiones con ataque lento conteniendo poros (Pliskin y Lehman, 1965). Cuando una película formada con material de esta calidad se recoce a temperaturas altas (-1000°C), el material se densifica y como normalmente este recocido se lleva a cabo en una atmósfera oxidante, la película adquiere la composición estequiométrica presentando tasas de ataque similares a las que se obtienen en óxidos preparados térmicamente (Adams et al, 1981).

Películas de SiO_2 preparadas por plasma directo usando SiH_4, presentan tasas de ataque diferentes dependiendo de su tasa de depósito. Así, películas con tasas de depósito grandes (520 Å/min), presentan tasas de ataque mayores que 16 Å/seg. Mientras que, películas preparadas con tasas de

crecimiento bajas presentan tasas de ataque del orden de 10 Å/seg (Batey y Tierney, 1986). Todos éstas películas han sido depositadas a $T_s \geq 300$ °C. Se han observado las tendencias generales de que la tasa de ataque en solución P decrece a medida que la temperatura de subestrato crece, y que R_a aumenta para mayores densidades de potencia en el plasma. Por otro lado, Lucovsky et al (1989) reportan tasas de ataque que se han obtenido en otra solución de ataque llamada B-HF(6:1) para películas depositadas por plasma remoto con SiH_4. En el presente trabajo se usó la solución P para la determinación de la tasa de ataque de las películas preparadas. La composición de la solución P determinada por Pliskin y Lehman (1965) es: 15 partes (en volumen) de ácido fluorhídrico al 49%, 10 partes de ácido nítrico al 70% y 300 partes de agua deionizada. La tasa de ataque se determinó al medir el espesor de las películas antes y después del ataque. En general, el tiempo de ataque fue de 5 segundos. Las mediciones del espesor se realizaron con el elipsómetro Gaertner L117, cuyas características técnicas se describieron anteriormente. En la Tabla IX. se muestran los valores obtenidos en las muestras preparadas por plasma remoto para R_a junto con sus incetidumbres. Ver Tabla VIII. para los valores de R_a obtenidos en las películas preparadas por plasma directo. Dado que R_a se expresa como:

$$R_a = (t_{hi} - t_{hf})/t_a \qquad (58)$$

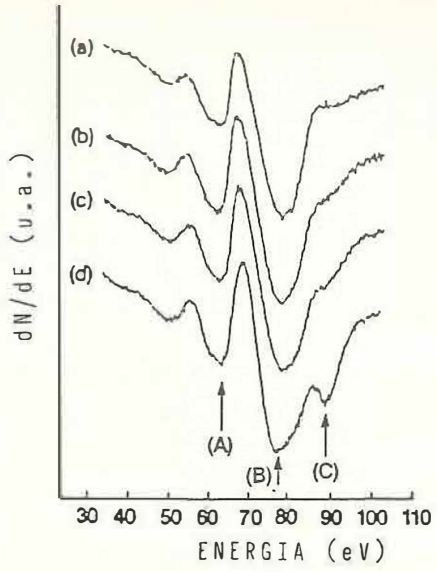
donde t_{hi} y t_{hf} son los espesores de la película antes y después del ataque, respectivamente. Con t_a el tiempo de ataque. Nuevamente calculando la diferencial de R_a y sustituyendo los valores pertinentes se obtiene la incertidumbre dR_a.

Composición del Oxido: Como se ha establecido en el Capítulo II, la espectroscopía electrónica Auger por su propio principio de operación es útil en el análisis de la estructura atómica local de aleaciones binarias. Así, la técnica de AES se ha usado para definir la composición de películas de óxido de silicio depositadas mediante las técnicas de plasma directo y de plasma remoto, en las que se han usado SiH_4 y dilución en He (Wager y Wilmsen, 1979; Chao et al, 1987). Se ha observado que, aún en muestras depositadas a temperaturas de subestrato de 350 °C, sin dilución con helio, se tiene una alta "contaminación química" con grupos de enlaces Si-H, Si-NH. Mientras que la dilución con helio reduce drásticamente la concentración de estos grupos, permitiendo depósitos con estequiometría SiO_2. Además, haciendo uso de la técnica de AES, se han estudiado los rasgos característicos que aparecen en los espectros de AES en términos de la composición de los depósitos. Así, en depósitos de silicio puro el único rasgo que aparece en los espectros es aquél debido a silicio metálico localizado en 92 eV. En tanto que en muestras con la estequiometría SiO_2 las

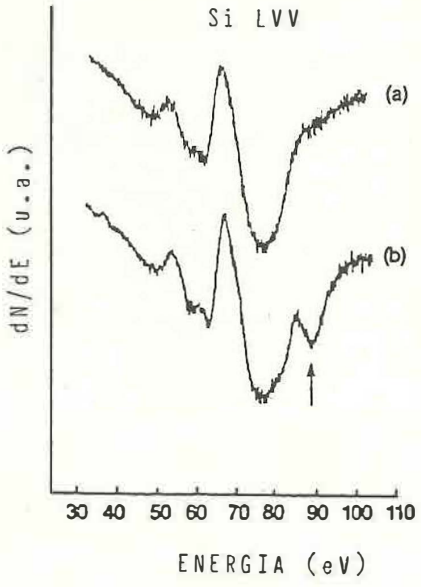
señales que aparecen en los espectros se localizan en 76 y 512 eV. debidos a silicio oxidado y a oxígeno, respectivamente. Sin embargo, Lucovsky et al (1985) reportan que cuando se analiza un depósito con composición química de sub-óxido, además de las señales del silicio oxidado (76 eV) y del oxígeno (512 eV.), se tiene una señal situada en 89 eV. El corrimiento en energía de esta última señal se debe a la diferencia en energía entre el enlace Si-O y el enlace del defecto Si-Si en una matriz de SiO_2. Por otro lado, estos rasgos característicos en los espectros de AES no cambian aunque cambie la composición del sub-óxido. Es decir, en un sub-óxido no se tienen agregados de silicio metálico, que puedan formar un material bifásico. Al menos desde una composición de $SiO_{1.3}$, que es desde donde se han realizado los estudios. La explicación de este efecto se puede hacer en base a la estructura electrónica del SiO_x ($x<2$) rico en silicio, que por lo tanto contiene enlaces Si-Si. La introducción de los enlaces de defecto Si-Si, introduce estados cerca de la parte media de la banda prohibida del óxido estequiomêtrico. El número de estos estados crece como se incrementa la desviación desde la estequiometría. Dado que el límite de detección de AES es típicamente del orden de 0.5 - 1.0 % atómico, es decir, 10^{20} átomos/cm^3. y considerando el incremento en la señal localizada en 89 eV a medida que crece la desviación desde la estequiometría, se favorece la explicación de la señal localizada en 89 eV como debida a

estados de enlaces Si-Si.

Al realizar los análisis de las muestras mediante AES, debe tenerse cuidado en que las energías de los haces de erosión y de excitación sean las adecuadas para no alterar la composición local de la zona bajo análisis (Chao et al, 1986). Se ha demostrado que si la energía del haz de iones de Ar, es del orden de 4 keV, se tiene la aparición de la señal localizada en 89 eV. Por otro lado, en estudios sobre películas de SiO_2, en los que la energía del haz de electrones de excitación se varió entre 1 a 5 keV y en los que la corriente del haz de electrones se varió entre 5 y 100 μA. El daño debido a esta radiación induce el rasgo que aparece alrededor de 89 eV y que progresivamente se recorre hasta 92 eV, a medida que la corriente del haz se incrementa. Así, para electrones de 2 keV el umbral para daño es una dósis integrada de $10^{19}/cm^2$. Este efecto se asocia con la generación de silicio elemental en la muestra. El efecto de las altas energías de los haces de iones Ar^+ y de electrones se observa en las Figuras 39.i. y 39.ii., respectivamente. Los resultados de estos estudios indican que para no provocar daños en las muestras la energía del haz de iones de argón debe ser alrededor de 1.5 keV. Mientras que, para el haz de electrones de excitación un conjunto de condiciones que no introducen daño en la muestra, es: corriente del haz 0.5 μA, energía de 2 keV, y un tiempo de observación de 300 seg., lo que corresponde a una dósis integrada de 3.75×10^{17}



(i)



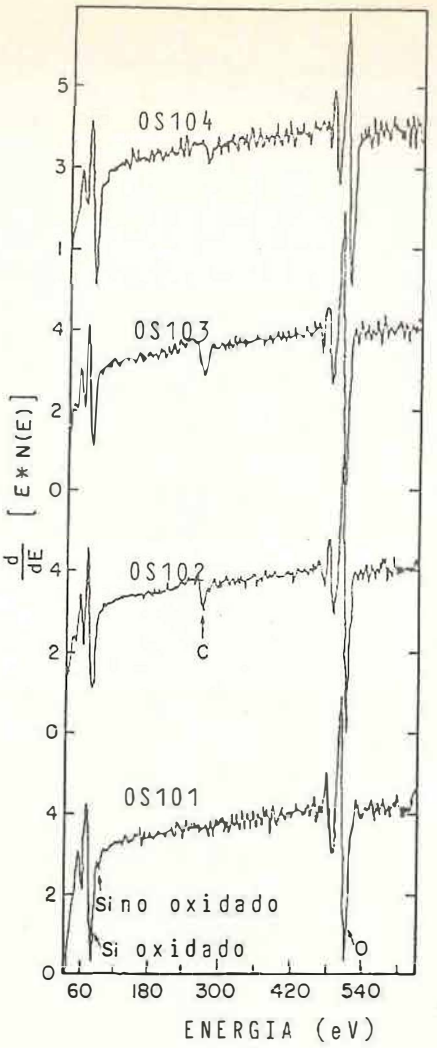
(ii)

Figura 39. Espectros AES, sólo se presenta la porción Si LVV mostrando los efectos de daño causados por: (i) un haz de iones de Ar cuya energía varia desde 1.5 (a) hasta 4 keV (d). (a) Representa la superficie original. (ii) un haz de electrones de análisis con una dosis integrada de 4 X 10^{17} (a) y de 6 X 10^{19} (b) electrones/cm^2.

electrones/cm^2. La técnica de análisis AES, también se ha usado en el estudio del efecto de oxidación subcutánea que se observa en interfaces Si/SiO_2 preparadas por plasma directo y por plasma remoto (Kim et al, 1990). En estudios del proceso de formación del óxido en plasma remoto Fountain et al (1989) han demostrado que las especies activas para el depósito es O_2 metaestable. Mientras que para el proceso subcutáneo se requiere el transporte de especies de oxígeno a través de la película de óxido hasta la interfaz con el semiconductor, donde ocurre la formación del óxido nativo.

Para los análisis mediante espectroscopía electrónica Auger, en el presente trabajo, se usó una microsonda Perkin-Elmer PHI-595 equipada con un analizador de espejo cilíndrico. La presión base para las mediciones fue de 2×10^{-10} Torr. La energía del haz de electrones de excitación fue de 1.5 keV y una corriente de 30 nA. Los electrones Auger fueron colectados con el analizador de espejo cilíndrico con una resolución en energía de 0.5 % y fueron digitalmente registrados en el modo E*N(E). El incremento en energía fue de 0.5 eV y la señal fue promediada para varios barridos. Los espectros E*N(E) se suavizaron secuencialmente y diferenciados con respecto a la energía mediante rutinas de once puntos y tres puntos, respectivamente. Las muestras preparadas por plasma directo fueron erosionadas con un haz de iones de argón, con energía de 1.5 keV entre 1 a 3 minutos, para remover toda posible

(a)



(b)

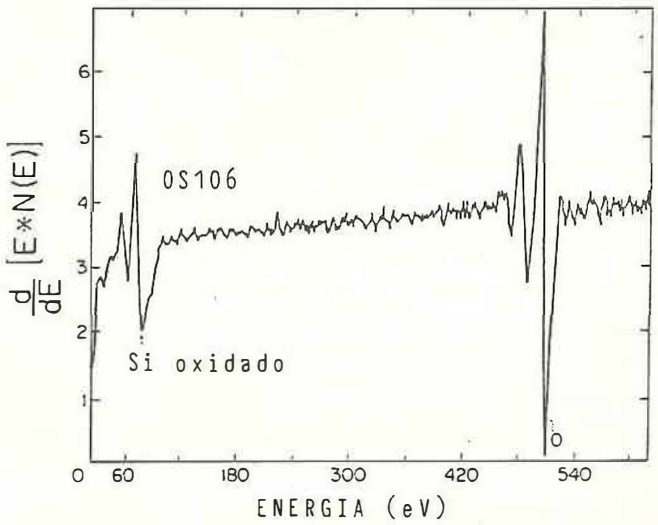


Figura 40. Espectros AES de las muestras preparadas por plasma directo, con tasas de flujos de gases altas (a) y con tasas de flujos de gases bajas (b).

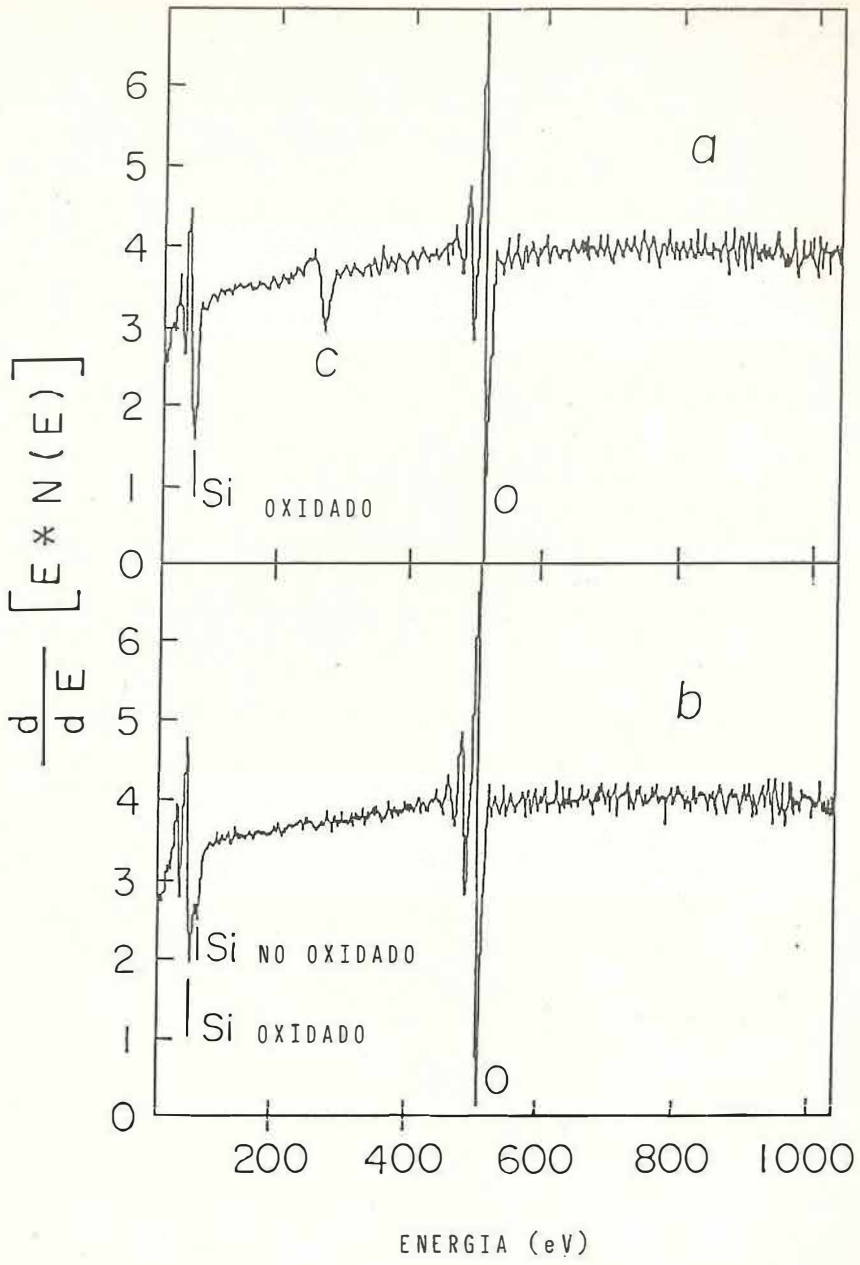


Figura 41. Espectros AES obtenidos en la muestra OS204.(T_s=150 °C). (a) en la superficie y (b) después de remover una cierta cantidad de material. Se puede observar que en el espectro tomado en el interior de la muestra se tiene una señal en 89 eV que se puede relacionar con enlaces Si-Si en una matriz de SiO_2.

contaminación superficial antes de medir los espectros Auger. En las Figuras 40.a. y 40.b. se muestran los espectros Auger obtenidos para las muestras preparadas por plasma directo usando altas tasas de flujos de gases y tasas de flujos de gases bajas, respectivamente. En los espectros de la Figura 40.a. se observan claramente los picos asociados con Si(LMM) oxidado en 76 eV y con O(KLL) localizado en 512 eV. Se observa un pico en 89 eV. Este pico podría asociarse con silicio no oxidado. El pico localizado en 273 eV que se asocia con C(KLL), sólo se presenta en algunos de estos espectros. La presencia de carbono se debe probablemente a contaminación posterior al depósito. En el espectro Auger de la Figura 40.b., correspondiente a la muestra OS106, se observan solamente los picos asociados con silicio oxidado y con oxígeno. En ninguno de estos espectros se puede detectar una señal debida a cloro incorporado en las películas, al menos dentro de los límites de detección (0.1 % de una monocapa).

Mientras que, en las muestras preparadas por plasma remoto que fueron analizadas, primero se obtuvo un espectro Auger sobre la superficie de las muestras. También se obtuvo otro espectro Auger para cada una de esas muestras después de erosionarlas durante tres minutos con una haz de Ar de 2keV. En este caso, las condiciones del haz de electrones de excitación y el procedimiento de medición de los espectros fue similar al descrito para las muestras preparadas por

plasma directo. En la Figura 41. se muestran los espectros Auger de la muestra OS204 en la superficie (a) y después de la erosión (b). En el espectro de la Figura 41.a. se observan los picos asociados con silicio oxidado en 76 eV y con oxígeno en 512 eV. También se observa un pico asociado con carbono, el cual se puede deber a contaminación posterior al depósito. En este espectro no se observa una señal asociada con silicio no-oxidado. Por otro lado, en el espectro de la misma muestra después de haber sido erosionada se observan picos asociados con silicio oxidado y con oxígeno, como en el caso anterior. En este espectro no se observa el pico debido a carbono. Aunque aparece un pico localizado en 89 eV que se asocia con la existencia de enlaces Si-Si en una matriz de SiO_2. Este hecho es indicativo de que en el interior, las películas depositadas tienen un exceso de silicio. Es decir, están formadas por sub-óxidos. Este comportamiento es similar en las muestras preparadas a diferentes temperaturas de subestrato.

III.2. MEDICIONES CORRIENTE-VOLTAJE.

En las secciones II.5. y II.6. del capítulo anterior se describieron los mecanismos que controlan las características eléctricas de una estructura metal-óxido-semiconductor (MOS), las cuales permiten la evaluación de la integridad eléctrica del aislante, así como la calidad de la interfaz aislante-semiconductor. En esta sección se describe la preparación de las estructuras MOS que se utilizaron para la evaluación de los óxidos de silicio preparados por plasma directo y por plasma remoto. Se describen también los procedimientos y los resultados de esa caracterización eléctrica.

Preparación de estructuras MOS. Para la preparación de las estructuras MOS se usaron subestratos de silicio monocristalino tipo-n con orientación (100). La resistividad de los subestratos fue de 0.1 Ω-cm. Se utilizan subestratos con orientación cristalina (100), debido a que para esa orientacion se tiene la menor densidad de enlaces disponibles por unidad de área, en comparación con las orientaciones (110) y (111) (Ligenza, 1961). Lo que en principio debe repercutir en una menor densidad de estados de interfaz. Después de limpiar estos subestratos mediante el proceso RCA, descrito anteriormente, se depositaron los óxidos de silicio mediante los dos métodos, plasma directo y plasma remoto. Finalmente los electrodos metálicos fueron discos de aluminio

de 0.14 cm de diámetro depositados por evaporación térmica al vacío a través de una mascarilla metálica. En el caso de las estructuras MOS preparadas por plasma directo, éstas se sometieron a un recocido, después de la metalización, a 400 °C en nitrogeno durante 20 minutos. Mientras que las estructuras preparadas por plasma remoto no fueron sometidas a ningún recocido. Como contacto óhmico en la parte anterior de los subestratos de silicio se les aplicó una aleación de indio-galio. Durante las mediciones eléctricas estas estructuras se colocaron sobre un pedestal metálico recubierto con oro, que tiene la facilidad de succionar sobre los subetratos para asegurar buen contacto eléctrico. El contacto eléctrico sobre los electrodos de aluminio se realizó mediante un micromanipulador con aguja de tungsteno. Ambos tipos de mediciones se hicieron en la obscuridad y a temperatura ambiente.

Características corriente-voltaje. Dadas las posibles aplicaciones de las películas de óxido preparadas en el presente trabajo, este dieléctrico de compuerta debe satisfacer varios requerimientos. El dieléctrico debe tener muy baja conductividad eléctrica para minimizar los efectos de pérdidas, el nivel de carga no compensada (fija o móvil) debe ser muy baja; el dieléctrico debe ser capaz de soportar campos eléctricos > 2 MV/cm sin romperse o degradarse, y finalmente el dieléctrico debe ser uniforme respecto de su espesor y las otras características antes enunciadas (Osburn,

1975). En general, en condiciones normales de operación una película de SiO_2 de 1000 Å de espesor tiene una conducción en dc por debajo del limite de detección de muchos picoamperímetros, a campos eléctricos menores de 2 MV. Las cargas fijas y móviles se pueden, en general, controlar a niveles del orden de 10^{10} cargas/cm^2. También la densidad de estados en la interfaz Si-SiO_2 se puede mantener baja (< 10^{11} /cm^2eV). Además de que tiene un campo de rompimiento dieléctrico de 10^7 V/cm. Dentro de las desventajas que presenta el SiO_2, se tiene la difusividad del agua en este material aún a temperatura ambiente. Esta agua difundida tiene el efecto de crear centros de atrapamiento de electrones. Respecto a las impurezas, el sodio móvil se considera la impureza más importante en las películas de SiO_2. Debido a su carga, así como a su movilidad el Na es nocivo en la operación de estructuras electrónicas. Por otro lado, cuando un pequeño monto de especies conteniendo cloro se agrega en la atmósfera oxidante durante el crecimiento del SiO_2. El cloro incorporado introduce un centro que actúa como trampa para los iones de sodio neutralizándolos. En los óxidos crecidos con HCl, el cloro incorporado se sitúa en una zona cercana a la interfaz Si-SiO_2. El análisis de las características I-V permite la evaluación de la integridad eléctrica volumétrica de las películas de SiO_2 preparadas mediante ambas técnicas.

El proceso de medición fue dinámico, es decir se

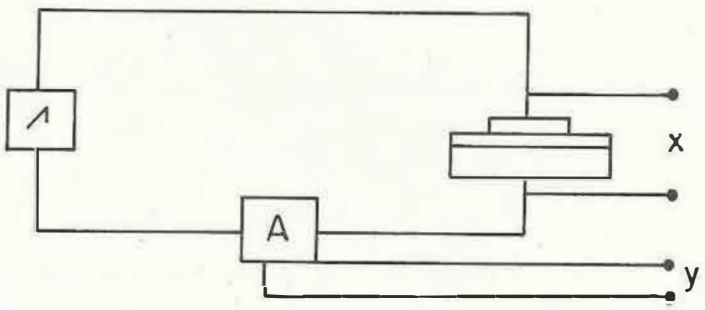


Figura 42. Diagrama esquemático del dispositivo usado para las mediciones de las caracteristicas corriente-voltaje.

empleo un generador de voltaje de rampa como se muestra en la Figura 42. La pendiente de la rampa fue de 0.75 V/seg, para las muestras preparadas por plasma directo y de 1.0 V/seg para las muestras preparadas por plasma remoto. Para evitar pérdidas del campo eléctrico a través de la zona de vaciamiento del silicio, la polaridad de la rampa de voltaje aplicado al electrodo metálico fue positiva debido a que los subestratos, usados en este caso, fueron de conductividad tipo-n. La medición de la corriente eléctrica en el circuito se llevó a cabo con un picoamperímetro logarítmico Keithley 26000. Este aparato proporciona una señal de voltaje de salida proporcional a la corriente, en una escala logaritmica. Mediante una graficadora Hewlett-Packard 7035 B se obtuvo la curva de la corriente como función del voltaje de compuerta (Vg) aplicado.

En las Figuras 43. y 44. se muestran las gráficas de corriente-voltaje de las muestras preparadas por plasma directo y por plasma remoto, respectivamente. De la Figura 43. se puede observar que para voltajes menores de 15 volts, se tiene una corriente de desplazamiento del orden de 10^{-9} amperes; sin embargo, en mediciones estáticas, punto a punto, la corriente medida fue del orden de 10^{-11} A. En voltajes Vg mayores que 15 volts se mide una corriente electrónica a través de la estructura. El rompimiento dieléctrico destructivo ocurre a voltajes mayores que 17 volts. Dado que el espesor del óxido fue de 400 Å, el campo eléctrico de

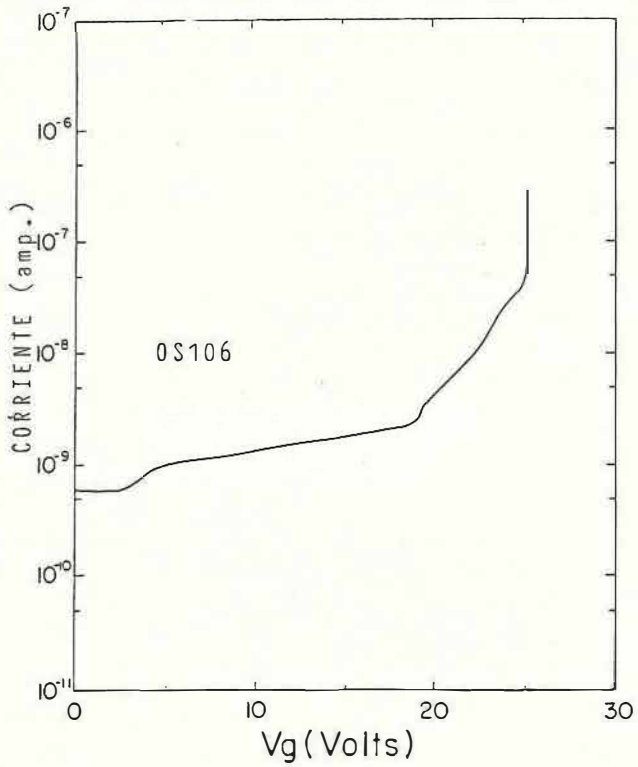


Figura 43. Características I-V de la estructura MOS cuyo SiO_2 se preparó por plasma directo, usando tasas de flujos de gases bajas. T_s = 200 °C.

rompimiento resulta mayor que 4 MV/cm. Esta gráfica (Figura 43.) muestra desviaciones de aquélla esperada para una película que no muestre efectos de atrapamiento en el volumen. Sin embargo, dada la forma de la curva, parecería que la desviación en el intervalo entre 5 y 20 volts correspondería más a un efecto de atrapamiento de carga que a inyección prematura. Por otro lado, en el intervalo entre 20 y 25 V, aunque no se define completamente un escalón debido a atrapamiento, la forma de la desviación se podría asociar con este efecto. Cabe aclarar que no se tomaron mediciones eléctricas para aquellas películas preparadas por plasma directo en las que se usaron altas tasas de flujos de gases.

En general, las curvas de corriente-voltaje que se muestran en las Figuras 44.a, b, c, d y e, que corresponden a las muestras preparadas por plasma remoto a diferentes temperaturas de subestrato, Muestran un escalón debido a atrapamiento de carga en el volumen de la película. El comienzo de este escalón es a voltajes lo suficientemente bajos como para que no se pueda observar si se tienen corrientes de inyección prematura. La corriente de desplazamiento es de alrededor de 10^{-9} A en estas gráficas. En estos casos no se hicieron medidas estáticas punto a punto. Del escalón en la curva de corriente-voltaje, es posible calcular el área seccional de las trampas para atrapamiento de electrones y el número máximo de trampas en las películas.

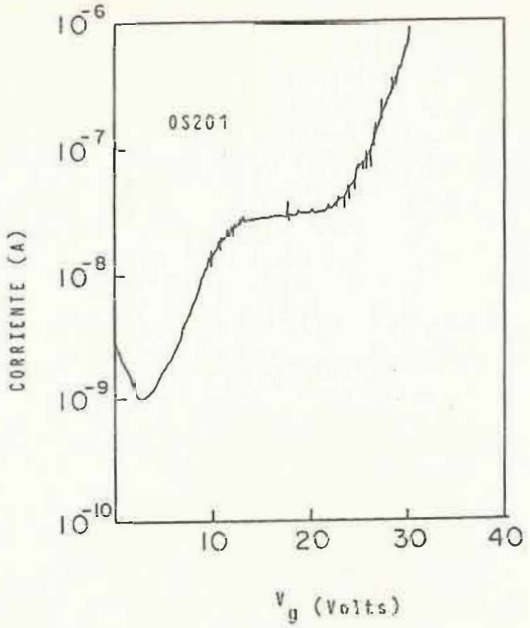


Figura 44.a.

T_s = 25 °C.

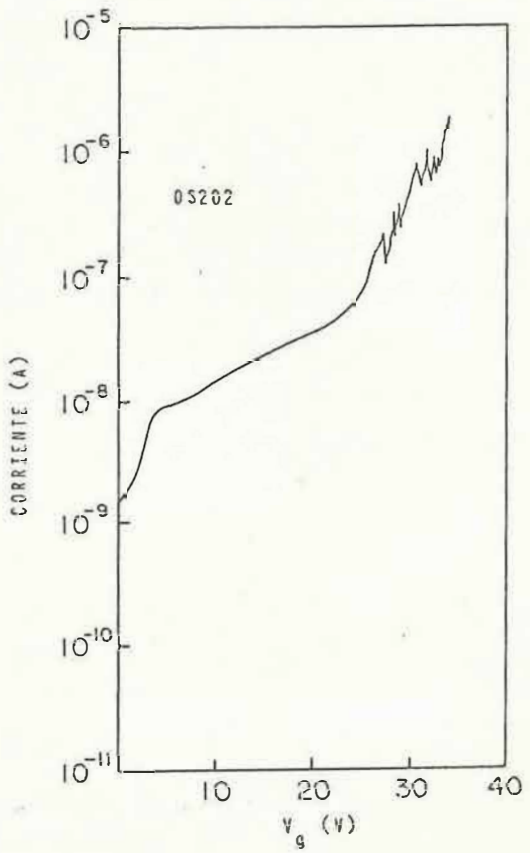


Figura 44.b.

T_s = 50 °C.

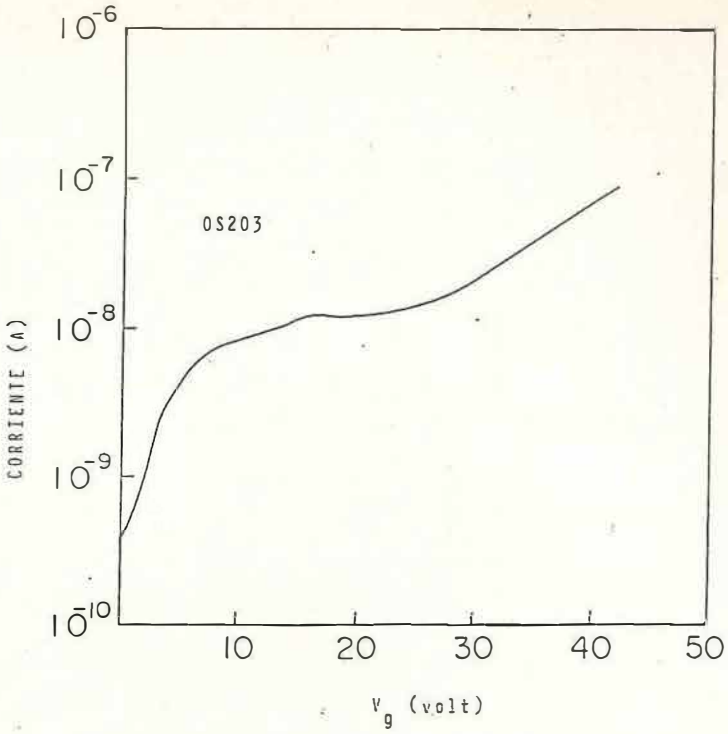


Figura 44.c.

T_s = 100 °C.

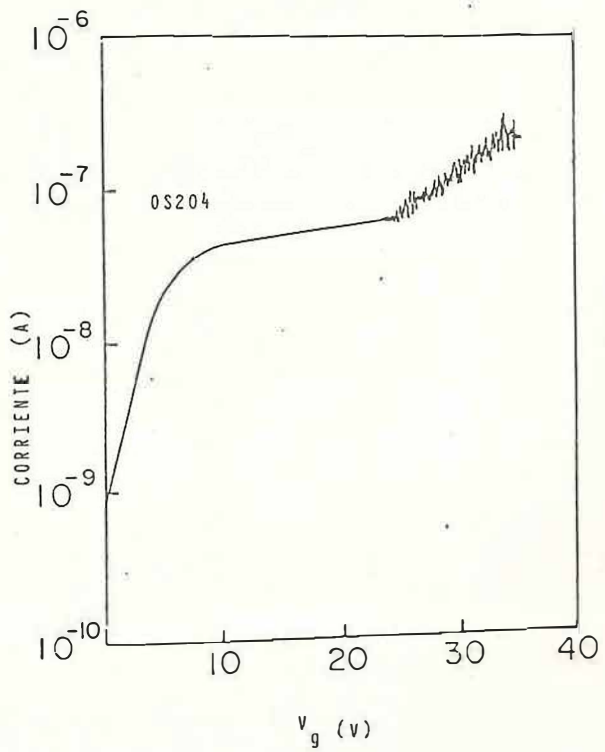


Figura 44.d.

T_s = 150 °C.

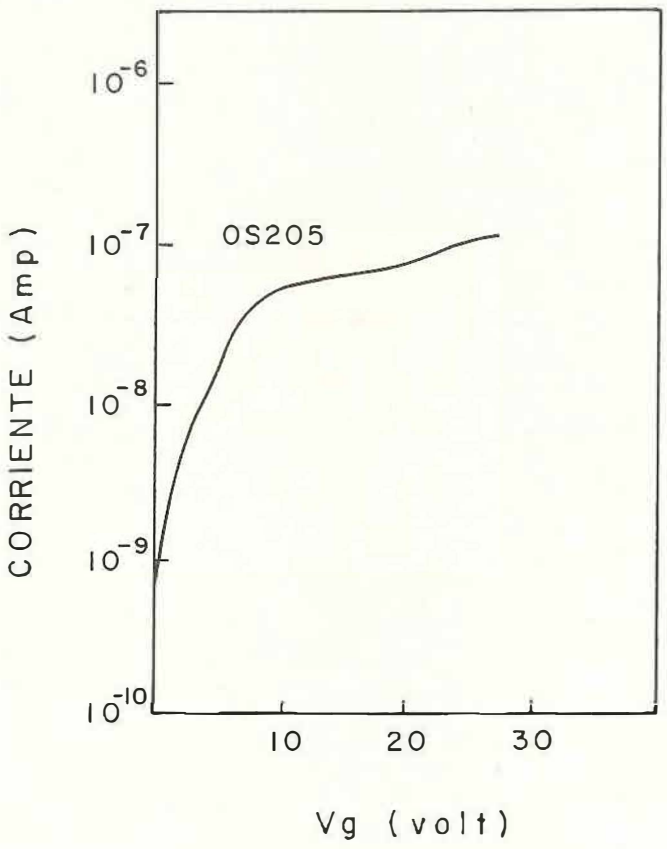


Figura 44.e. Características I-V. Estructuras con óxidos: (a) OS201 (T_s = 25 °C), (b) OS202 (T_s = 50 °C), (c) OS203 (T_s = 100 °C), (d) OS204 (T_s = 150 °C) y (e) OS205 (T_s = 200 °C).

III.3. Mediciones Capacitancia-Voltaje.

Se ha mencionado que mediante el análisis de las características capacitancia-voltaje (C-V) de estructuras MOS, se evalúa la calidad eléctrica de la película de óxido y de la interfaz óxido-semiconductor. El método de medición de las características C-V es no destructivo, preciso y rápido. La caracterización de la perfección de la interfaz se puede realizar convenientemente al medir la capacitancia de la estructura MOS en alta frecuencia como función del voltaje de polarización aplicado. Mediante este método se puede determinar la densidad efectiva de estados de atrapamiento. Las propiedades del óxido y de la interfaz, Q_f y D_{it} son de importancia directa en la manufactura de transistores de efecto de campo (FET) ya que son indicativos de los estados de atrapamiento y de carga fija en la región del canal de la estructura Baker et al, 1988 . Resultando en el corrimiento del voltaje umbral del FET. Además reducen la ganancia al incrementarse el voltaje necesario para obtener la inversión y contribuyen al ruido por atrapamiento-desatrapamiento de los portadores de carga. En general, se pueden obtener valores suficientemente bajos de Q_f y de D_{it}, cuando las estructuras MOS son sometidas a un recocido de 400 °C posterior a la metalización, incrementándose la calidad de las estructuras producidas.

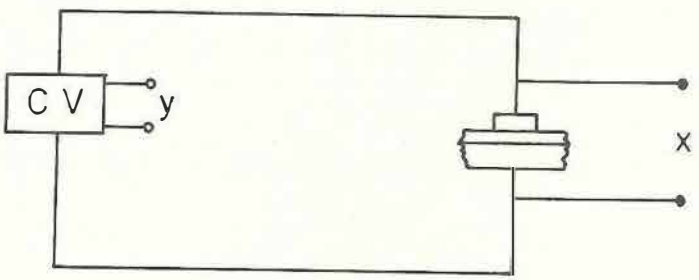


Figura 45. Diagrama del dispositivo utilizado en las mediciones de las caracteristicas capacitancia-voltaje.

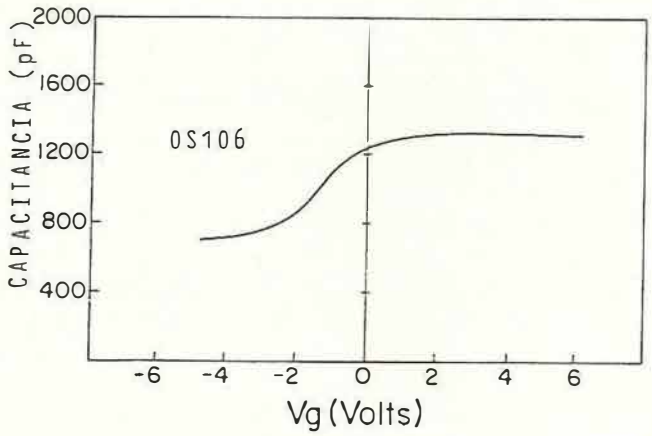
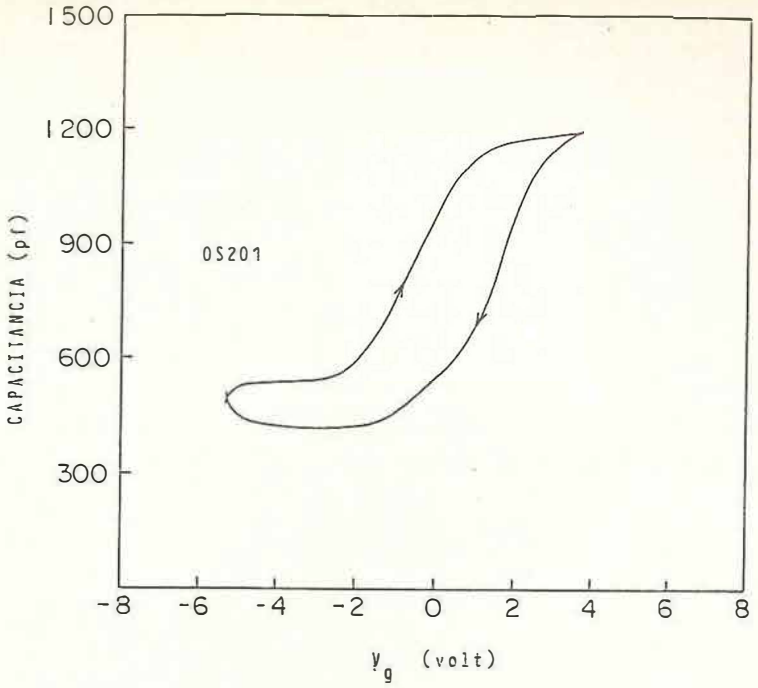
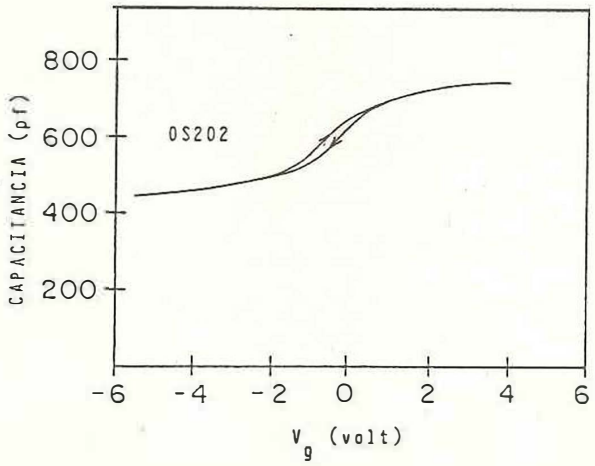


Figura 46. Características C-V de la estructura MOS preparada con el óxido OS106, depositado por plasma directo. T_s = 200 °C. Se puede observar un ligero corrimiento de la curva paralelo al eje de voltaje. Hacia voltajes negativos, lo que se asocia con carga positiva en el óxido.

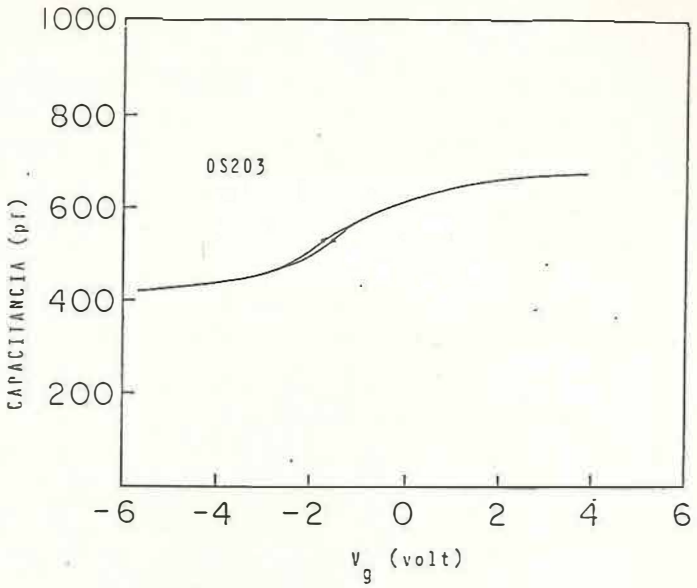


(a)

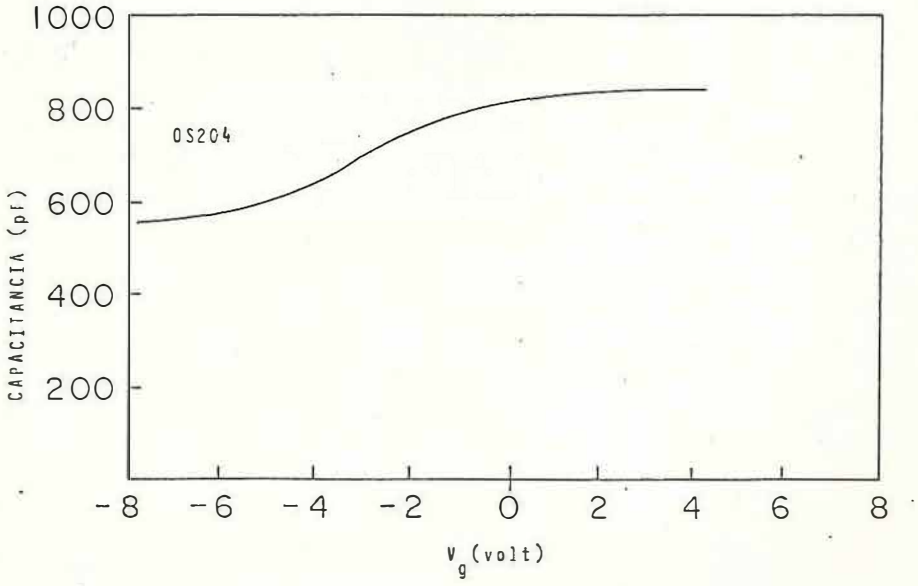


(b)

Figura 47. Curvas C-V. Muestras preparadas temperaturas de subestrato de 25 y 50 °C. Ambas curvas muestran histéresis asociada con estados de interfaz.



(c)



(d)

Figuras 47. Características C-V. T_s = 100 °C (c) y T_s = 150°C (d). La estructura con el óxido OS203 muestra efectos de histéresis asociados con estados de interfaz.

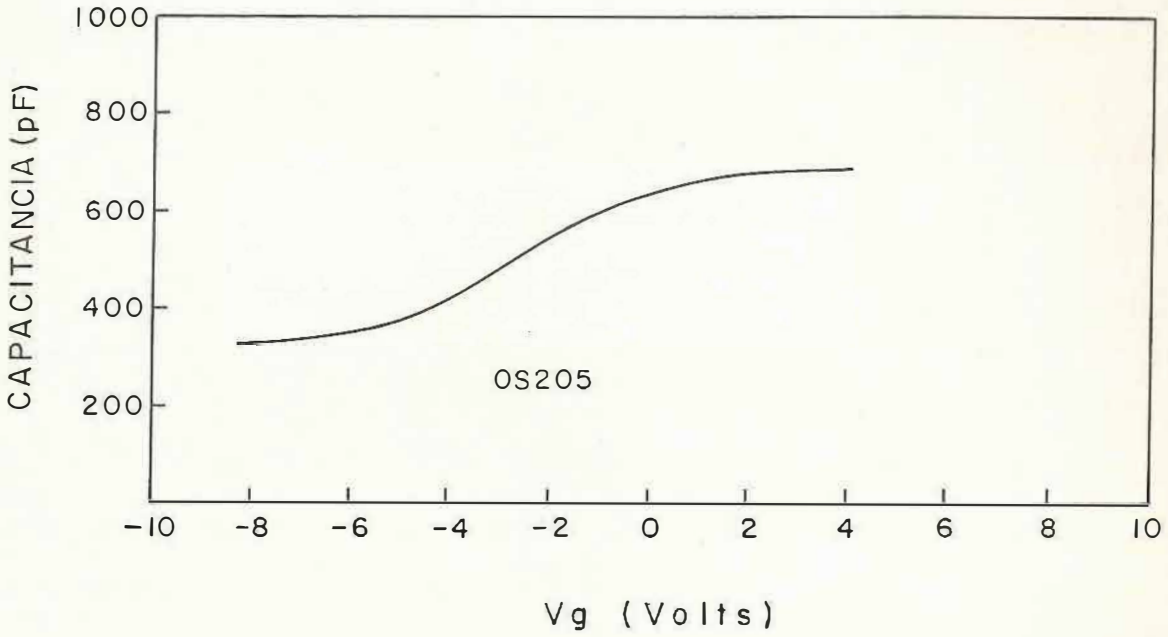


Figura 47. Curva C-V. Muestras preparadas con los oxidos OS201 de T_s = 25 °C (a), OS202 de T_s = 50 °C (b), OS203 de T_s = 100 °C (c), OS204 de T_s = 150 °C (d) y OS205 de T_s = 200 °C.

Las estructuras MOS estudiadas, en el presente caso, son la mismas cuyas características I-V también se estudiaron. La preparación de las estructuras se describió en la sección anterior. El dispositivo experimental utilizado para las mediciones C-V se muestra en la Figura 45. Se uso un medidor C-V comercial Micromanipulators 410. Se obtiene la curva de C-V mediante la graficadora H.P. 7035B.

En la Figura 46. se muestra una curva típica C-V de la estructura MOS preparada por plasma directo empleando tasas de flujos de gases pequeños. La película de SiO_2 se obtuvo en el mismo depósito que la muestra OS106. Dadas las características del sistema de depósito empleado, tipo capacitor de placas paralelas y flujo radial, está justificado el asumir que las características estructurales de la muestra OS106 son semejantes a las que presenta el óxido empleado en la preparación de la estructura MOS. Se puede observar que esta curva no muestra efectos de histéresis con la dirección de barrido del voltaje aplicado, que sea medible. Se observa un corrimiento en el voltaje correspondiente a la condición de banda plana (V_{FB}) de aproximadamente 0.5 V.

En las Figuras 47.a, b, c, d, e. se muestran las curvas C-V de las estructuras MOS cuyos óxidos fueron preparados en las mismas condiciones de depósito correspondientes a las muestras OS201, OS202, OS203, OS204 y OS205. En este caso, también se justifica asumir que éstos

óxidos tienen propiedades semejantes a los depósitos antes enunciados ya que para ambos tipos de subestrato, alta y baja resistividad, se observó la reproducibilidad de resultados al menos en tres diferentes depósitos para unas mismas condiciones de preparación. De las curvas de la Figura 47. se observa que las correspondientes a las muestras preparadas a temperaturas de subestrato entre 25 y 100 °C, muestran efectos de histéresis el cual decrece a medida que la temperatura de subestrato se incrementa. Mientras que las estructuras preparadas con óxidos de Ts mayores no muestran ningun efecto de histéresis que sea medible. Por otro lado, las curvas de las estructuras de menor Ts muestran un corrimiento de la curva hacia voltajes de polarización positivos, en tanto que las curvas de las estructuras de mayor temperatura de subestrato muestran un corrimiento de la curva hacia voltajes de polarización negativos.

De los corrimientos paralelos al eje de voltaje de las curvas C-V, se puede determinar la densidad de carga fija en el óxido. Así mismo, la dirección del corrimiento hacia voltajes negativos o hacia voltajes positivos es indicativo del signo de la carga atrapada.

IV. DISCUSION.

IV.1. PROPIEDADES ESTRUCTURALES.

En esta sección se discuten los resultados de la caracterización estructural, para ambos tipos de muestras, aquéllas preparadas por plasma directo y las preparadas por plasma remoto.

1) Oxidos obtenidos por plasma directo.

De los resultados consignados en la Tabla VIII se puede observar que, de manera general, las tasas de depósito en los casos en los que se usaron altas tasas de flujos de gas, son semejantes a aquéllas obtenidas en muestras preparadas por plasma directo en las que se usó dilución con helio. Sin embargo, no se observa una tendencia sistemática en la variación de R_d, ni en la variación del índice de refracción. Por otro lado, los valores de frecuencia en la localización del SM están cercanos al valor observado en SiO_2. Esto considerando la resolución en número de onda del espectrofotómetro usado (4 cm^{-1}). De los espectros de infrarrojo de la Figura 35 se observan señales claras de la existencia de impurezas químicas del tipo O-H y Si-HO, localizadas en 3200 y en 940 cm^{-1}. De los mismos espectros también es claro que el hombro del pico principal SM en el borde de grandes frecuencias, muestra un traslape mayor hacia el borde de bajas frecuencias, lo que podría implicar que estas muestras sean más ricas en silicio, es decir que su desviación de la estequiometría sea grande. Este efecto

parece confirmarse con los resultados de AES, en cuyos espectros se observa la existencia de un pico situado en 89 eV, el cual se asocia con un exceso de silicio en las muestras. Este exceso de silicio estaría en la forma de enlaces Si-Si en una matriz de SiO_2. Por otro lado, la aparición de picos debidos a carbono, se puede explicar si se considera que el sistema de preparación utilizado para depósitos por plasma directo no es adecuado para obtener altos vacíos. Por lo que, la presión previa al depósito fue relativamente alta, esto mismo se tuvo después de la preparación de la muestra durante el enfriamiento. En ambos casos lo que sucede es que el sistema de vacío llega a su presión terminal, después de lo cual si se sigue bombeando se aumenta la probabilidad de tener reflujos de vapores de aceite de la bomba rotatoria hacia la cámara de reacción.

El índice de refracción medido en estas películas es mayor que el 1.46 del óxido estequiométrico en las muestras OS101 y OS102. Lo que indica que estos óxidos son ricos en silicio. Mientras que el valor de n de las muestras OS103 y OS104 es menor que 1.46. Lo que se asocia con materiales porosos. En estos casos donde se usaron altas tasas de flujos de gas los depósitos fueron inhomogéneos. Es decir, se observaron franjas de interferencia bajo luz reflejada. Las tasas de ataque químico en solución "P", resultaron no uniformes, probablemente debido a que las películas depositadas no fueron uniformes en su estructura,

con la existencia de una fase de silicio en una matriz de SiO_2. Las muestras con altos índices de refracción (> 1.46) podrían inclusive tener radicales de cloruro de silicio incorporados, ya que algunos de ellos coinciden en localización en los espectros de IR, en los que se puede observar además un pequeño hombro situado en frecuencias de alrededor de 620 cm^{-1}. Que corresponderían a $SiCl_2$ incorporado en las películas (Bellamy, 1958).

Las películas preparadas por plasma directo usando bajas tasas de flujos de gas muestran, en general, propiedades de índice de refracción, espectros Auger y curvas de transmitancia en el infrarrojo similares a aquéllas esperadas para óxido de silicio estequiométrico. En estos casos se varió la temperatura de subestrato y la potencia del plasma, el índice de refracción, aunque mayor, es cercano al del SiO_2. Los valores de n son indicativos de que los depósitos son sub-óxidos. Las frecuencias del pico SM en estas muestras son semejantes a las observadas en óxido estequiométrico. Además en los espectros de IR no hay señales claras de la incorporación de impurezas químicas como en el caso anterior. También el hombro en el borde de altas frecuencias del pico principal está más claramente diferenciado. Lo que indica, nuevamente, un material cuya composición es cercana a la estequiométrica. Las magnitudes de las tasas de ataque en solución "p" son comparables a aquéllas obtenidas para óxidos de buena calidad obtenidos

mediante depósito químico de vapor (CVD) en temperaturas mucho mayores (800°C). Las tasas de depósito determinadas en estos casos son semejantes a las obtenidas en los casos anteriores, siempre que se usen las mismas potencias del plasma. Es decir la tasa de depósito no muestra una clara dependencia con las tasas de flujos de gases. Aunque parece que la potencia en el plasma tiene un efecto más claro sobre R_d. Para potencia de plasma menor la tasa de depósito es menor. En los análisis Auger no se observa la incorporación de impurezas químicas, como C o Cl.

El hecho de que en los espectros de IR no se observen señales claras de la incorporación de enlaces relacionados con agua como cuando se usan altas tasas de flujos de gases, se podría explicar si se considera que en las muestras preparadas con altas F's, debido a su gran porosidad, como lo indican las altas tasas de ataque, el agua no es incorporada durante el proceso de depósito, sino que es incorporada cuando las películas son expuestas a la humedad del ambiente. Este tipo de efectos se ha observado aún en óxidos térmicos de buena calidad, preparados a temperaturas mucho mayores que las utilizadas en este trabajo.

En las muestras con tasas de flujos de gases bajas, tanto los espectros de IR como los de AES, no muestran la incorporación de cloro o productos relacionados con él. Esto se puede explicar considerando la afinidad alta entre el cloro y el hidrógeno, lo que resulta en la formación de

cloruro de hidrógeno gaseoso que es removido por el sistema de bombéo. Además de que hay que tomar en cuenta también el hecho de que como los flujos son menores, esto indica que cantidades menores de moléculas están siendo alimentadas a la cámara de reacción. Lo que repercute en un tiempo de estancia mayor, es decir, el tiempo de tránsito de las moléculas en el espacio entre los electrodos es mayor. Esto provoca una mayor producción de especies para la reacción, haciendo más eficiente el proceso de depósito, dando como resultado una película de mayor densidad, como lo indican los valores de R_a. Es decir, resulta en una película de menor porosidad con el consecuente impedimento para la incorporación de agua. Además, este mismo proceso explica el hecho de que la tasa de depósito no muestre una dependencia con las tasas de flujos de gases y sí la muestre con la potencia del plasma. Ya que a tasas de flujos altas se tienen menores tiempos de residencia con lo que se aprovecha para la reacción un menor número de moléculas de los gases de reacción. Por otro lado, dado que a potencias de plasma mayores se tiene una mayor generación de especies reactivas que en potencias menores, se tiene como resultado una mayor tasa de depósito.

A pesar de que dentro de los gases alimentados a la cámara de reacción no figura ningún gas conteniendo hidrógeno, dadas las características del sistema de preparación utilizado, es claro que vapor de agua del aire de la atmósfera debe entrar en la cámara de reacción durante los

depósitos. Además del agua que queda adsorbida debido al lavado de los electrodos entre depósitos. La reacción química que se lleva a cabo es la siguiente:

$$[SiCl_4 + O_2 + 2H_2O]^* \Rightarrow SiO_2 + 4HCl + O_2 \qquad (59)$$

En esta reacción el oxígeno molécular alimentado como gas es excitado para formar un metaestable O'_2, que como se ha observado es la especie involucrada en la oxidación del silicio.

2) Oxidos obtenidos por plasma remoto.

Algunos de los resultados de la caracterización estructural de los óxidos preparados por plasma remoto no muestran una clara dependencia con los parámetros de depósito, como son el índice de refracción y la localización del pico SM. Sin embargo, se pueden consignar ciertos hechos. El índice de refracción es, en general, mayor que el asociado con SiO_2. Lo que indica que los óxidos preparados son ligeramente ricos en silicio. Por otro lado, dada la resolución del espectrofotómetro utilizado, se puede observar que la localización del pico SM es practicamente constante para todas las variaciones de los parámetros de depósito.

La tasa de depósito muestra claras tendencias como función de los parámetros de preparación.

A diferencia de lo que se ha reportado en películas preparadas por plasma directo, en el presente caso, plasma remoto, la tasa de depósito es casi constante con la

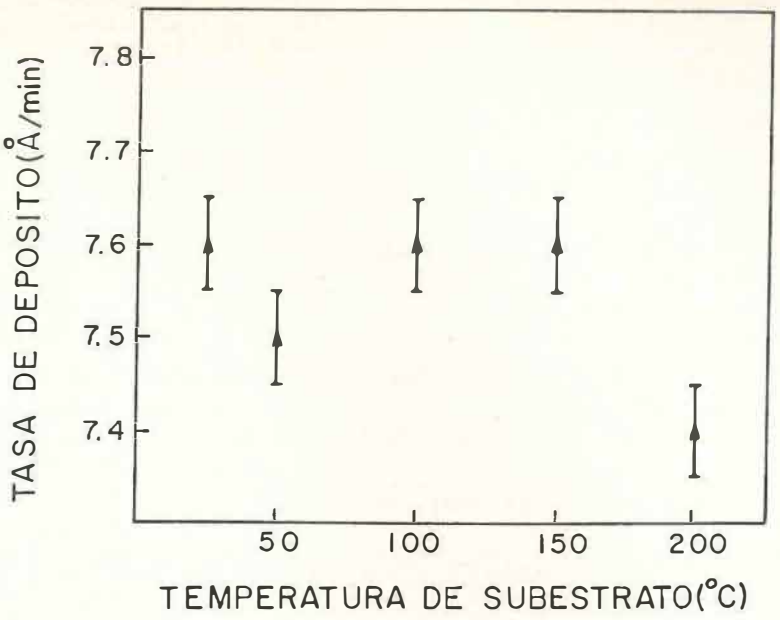


Figura 48. Variación de la tasa de depósito como función de la temperatura de subestrato. Muestras preparadas por plasma remoto.

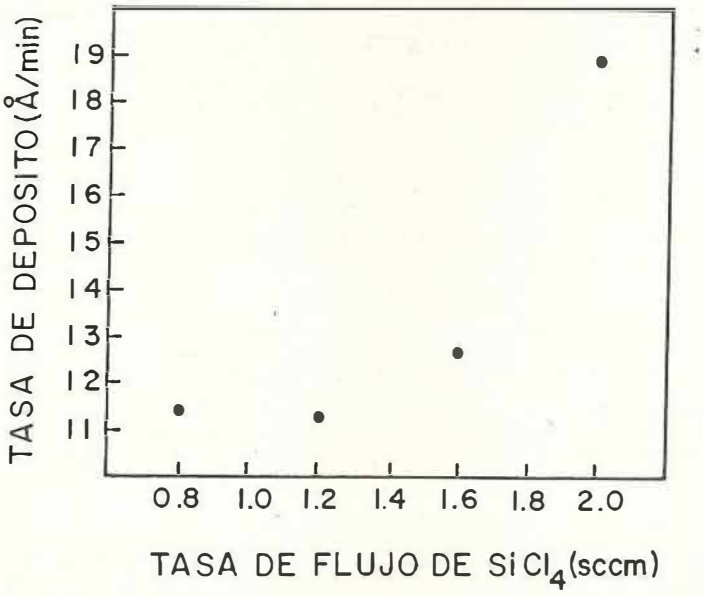


Figura 49. Tasa de depósito como función de la tasa de flujo de $SiCl_4$.

temperatura de subestrato como se muestra en la Figura 48. Es decir, la temperatura de subestrato no tiene un papel activo en la generación del número de especies precursoras para el depósito. Estas deben de ser generadas en la región del plasma y por los metaestables de argón extraídos desde la región del plasma.

La tasa de depósito crece a medida que la tasa de flujo de tetracloruro de silicio se incrementa, como se muestra en la Figura 49. Dado que las tasas de flujo de $SiCl_4$ son relativamente pequeñas, cuando un número mayor de moléculas de tetracloruro se introduce, hay más oportunidad de crear especies precursoras para el depósito. Se esperaría que este comportamiento mostrara una tendencia a una constancia debido a que la generación de los precursores depende directamente de la cantidad de metaestables de argón que son extraídos desde la región del plasma, sin embargo, este efecto no se observa para las tasas de flujos de $SiCl_4$ usadas.

Como se puede observar en la Figura 50. R_d decrece cuando se incrementa la tasa de flujo de hidrógeno. Considerando las etapas del proceso de depósito por plasma remoto, este efecto no tiene una explicación clara de lo que esté sucediendo en la cámara de reacción. Ya que si el hidrógeno tiene la función de reaccionar con los productos residuales de la reacción que contienen cloro, lo que se esperaría sería provocar un mayor número de hidrógeno atómico

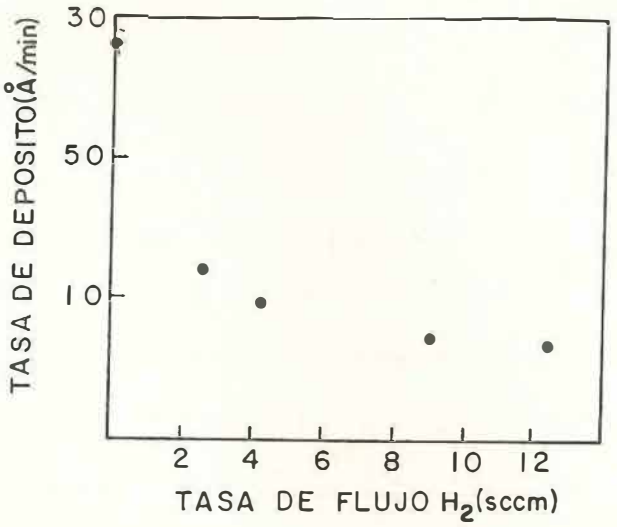


Figura 50. Efecto de la variación de la tasa de flujo de H_2 sobre la tasa de depósito.

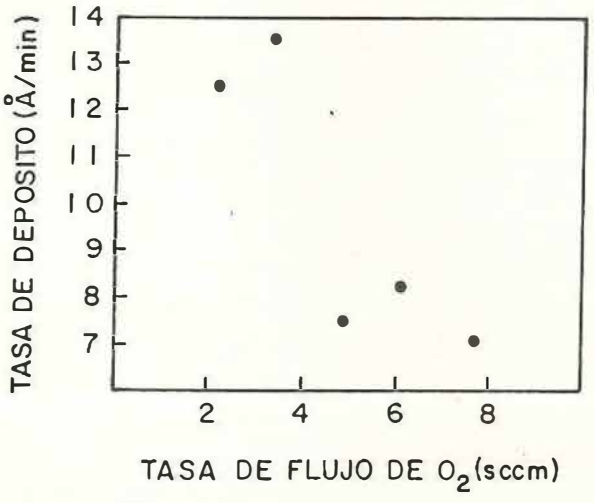


Figura 51. Variación de R_d con la tasa de flujo de O_2.

que colectará de manera más eficiente los productos relacionados con cloro, reduciendo una posible contaminación química, sin afectar la tasa de depósito. La única posible explicación es que, como tanto el $SiCl_4$ como el H_2 tienen una entrada común a la cámara de reacción, el aumento en el flujo de hidrógeno provoque una disminución en el número de moléculas de tetracloruro que entran a la cámara de depósito.

Cuando se incrementa la tasa de flujo de oxígeno se tiene el comportamiento inesperado del decrecimiento de R_d. Como se observa en la Figura 51. Este mismo efecto se tiene cuando se incrementa la tasa de flujo de argón. La posible explicación a este comportamiento inesperado es que, similarmente a los casos de H_2 y $SiCl_4$, dado que el O_2 y el Ar tienen una entrada común, cuando uno de ellos se incrementa provoca que el número de moléculas del otro gas disminuya. Como estos dos gases son determinantes para el crecimiento de la película de óxido, aunque se pueda tener un mayor número generado de O'_2 adecuados para la oxidación del silicio, se tiene un menor número de Ar' para producir los precursores relacionados con silicio para la reacción. O bien, se puede tener un mayor número de Ar' para la generación de los precursores relacionados con silicio, pero a la vez se puede tener la generación de un número menor de O'_2. Estas dos condiciones podrían resultar en tasas de depósito menores.

El efecto de incrementar la densidad de potencia en

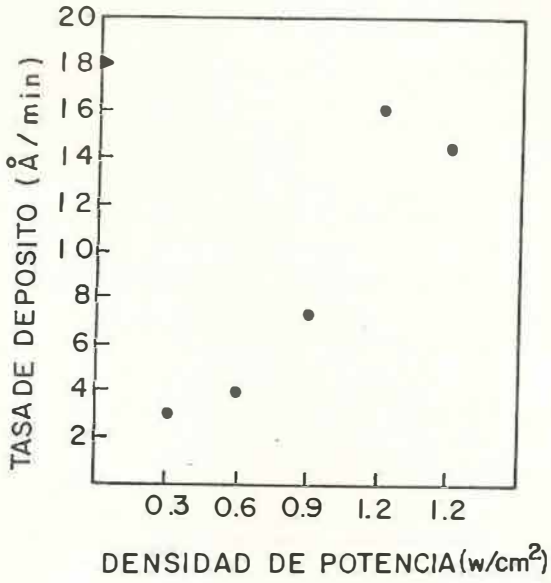


Figura 52. Dependencia de la tasa de depósito con la densidad de potencia del plasma.

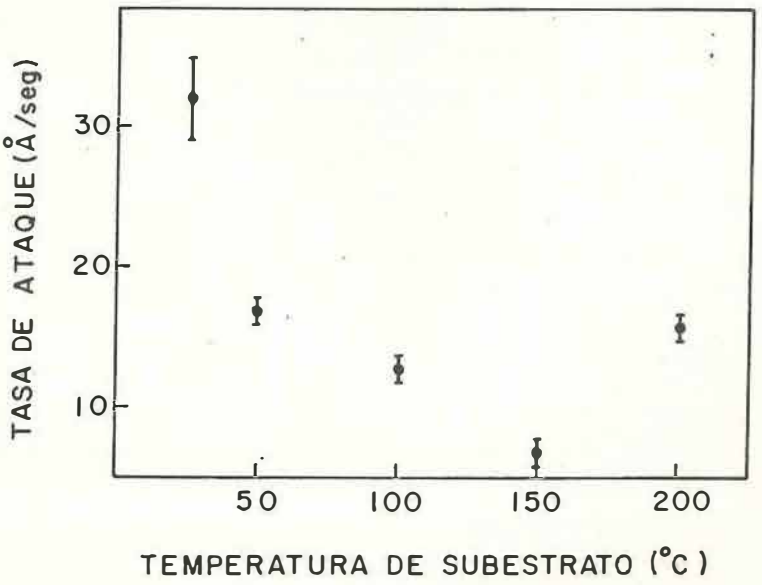


Figura 53. Tasa de ataque químico en solución P como función de la temperatura de subestrato.

el plasma es el incremento en R_d, como se observa en la Figura 52. Al incrementar la densidad de potencia en el plasma se incrementa la probabilidad de generación de metaestables tanto de argón como de moléculas de oxígeno. El incremento en la generación de Ar' resulta en una descomposición más eficiente de las moléculas de $SiCl_4$ y de H_2, generándose más precursores del depósito, que tienen una mayor oportunidad de reaccionar con los metaestables moleculares de oxígeno, ya que la probabilidad de una mayor generación de éstos se incrementa también. Lo anterior resulta en una tasa de depósito mayor.

En la Figura 53. se observa que la tasa de ataque químico decrece cuando se incrementa la temperatura de subestrato. Si bien parece que la temperatura de subestrato no es determinante en la generación de especies precusoras del depósito, si lo es para determinar la densidad del material depositado. Esto se puede explicar en base a la movilidad de las especies adsorbidas en la superficie del subestrato, ya que en general, la movilidad superficial de una especie adsorbida es mayor para mayores temperaturas del subestrato. Esta mayor movilidad da oportunidad a una mejor acomodación de las especies adsorbidas, siempre que la cantidad de masa que llegue a la superficie del subestrato sea constante, resultando en un depósito con densidad más cercana a la que se tiene en una muestra "volumétrica".

R_a aumenta para mayores potencias del plasma. Ver

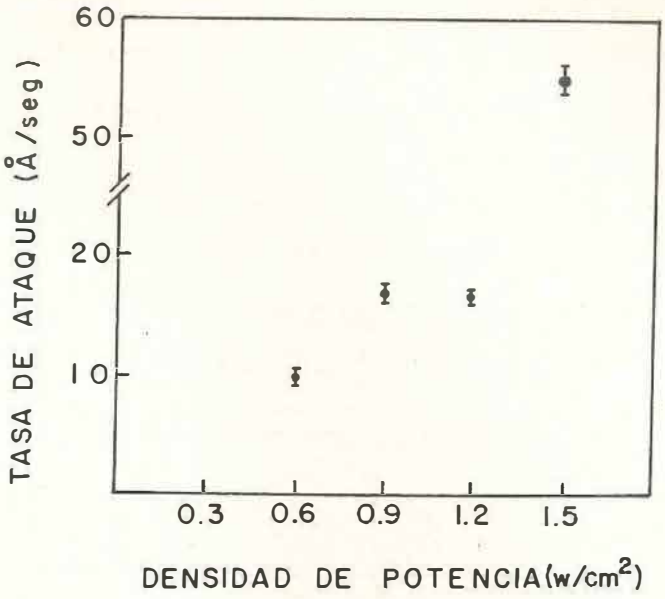


Figura 54. Efecto de la densidad de potencia en el plasma sobre R_a.

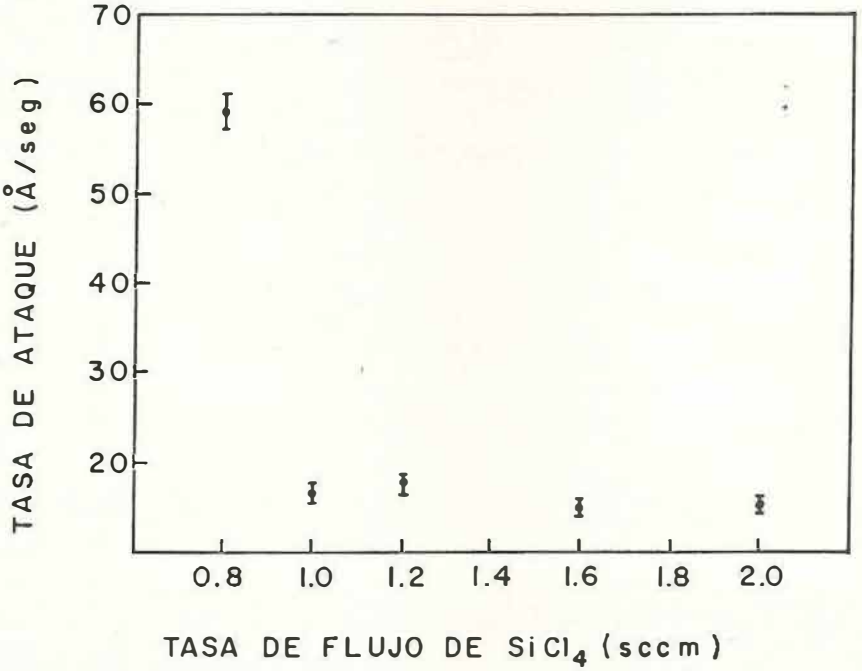


Figura 55. Variación de R_a con la tasa de flujo de tetracloruro de silicio.

Figura 54. Esto indica que con potencias del plasma mayores se produce un material con mayor grado de porosidad, dado que los índices de refracción medidos corresponden a sub-óxidos. Esta tendencia se puede explicar al considerar que para mayores potencias del plasma se generan más metaestables de oxígeno molécular y de argón. El número de estos metaestables puede ser tal, que se produzcan reacciones en fase gaseosa, es decir se tenga la formación de óxido en fase gaseosa, generándose pequeñas partículas que se adhieren a la superficie del subestrato, dejando oquedades en sus alrededores. Resultando en una película que no es uniforme en su densidad.

La Figura 55. muestra el comportamiento de la tasa de ataque químico como función de la tasa de flujo de $SiCl_4$. Se observa un comportamiento constante, excepto por la muestra de menor flujo de tetracloruro, en la que R_a es mayor. Este valor es indicativo de un material poroso. Mientras que los valores de la tasa de ataque para mayores flujos de $SiCl_4$ son similares a óxidos preparados por CVD a temperaturas mucho mayores, pero que no han sido sometidos a un proceso de densificación a temperaturas aún mayores que las de depósito (1000 °C). No se tiene una explicacion para este comportamiento.

El efecto de incrementar la tasa de flujo de H_2 es el decrecer la tasa de ataque, como se muestra en la Figura 56. El resultado de incrementar la tasa de flujo de hidrógeno

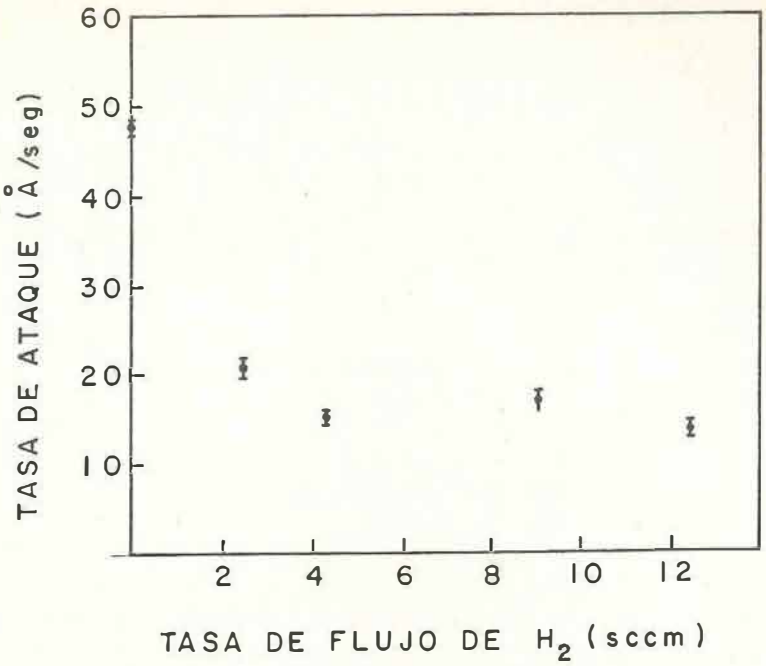


Figura 56. Variación de tasa de ataque químico con la variación de la tasa de flujo de hidrógeno.

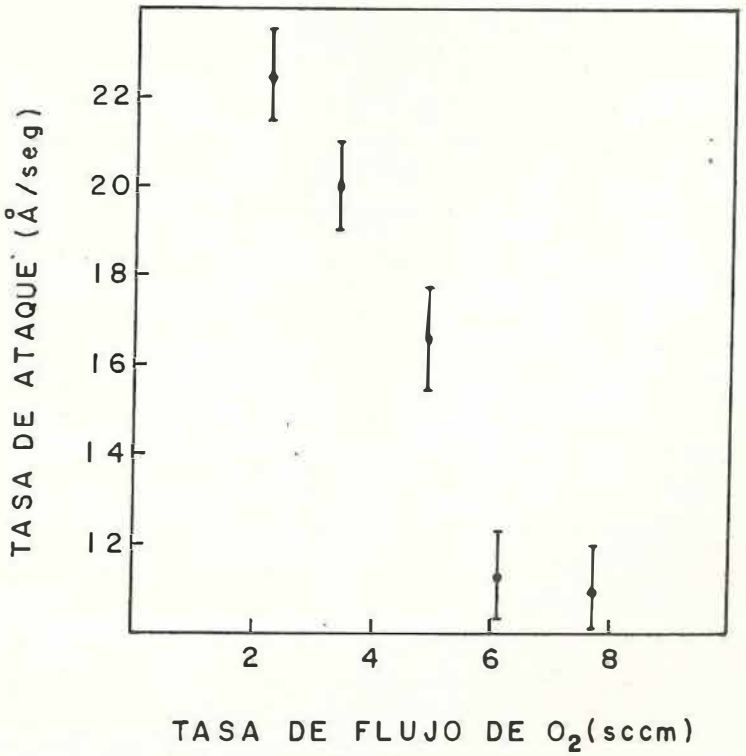


Figura 57. Dependencia de la tasa de ataque químico con la variación de la tasa de flujo de oxígeno.

es la generación de un número mayor de átomos de hidrógeno capaces de reaccionar con cloro, evitando que éste se incorpore en el depósito, resultando en una película más densa con menor tasa de depósito. Aunque en los espectros de AES no se observan señales de radicales relacionados con cloro incorporados en las películas, dentro de su límite de detección, en los espectros de IR se observan señales relacionadas con $SiCl_x$ localizadas en 625 y en 425 cm^{-1}. La señal en 625 cm^{-1} crece y la de 425 cm^{-1} decrece para mayores flujos de hidrógeno. Hasta ahora no se tiene una explicación para este efecto puesto que no se tiene información sobre las posibles trayectorias de las reacciones que dan lugar al depósito de la película de óxido.

Se observa un decremento en R_a cuando la tasa de flujo de oxígeno aumenta, como se observa en la Figura 57. Un flujo de O_2 mayor permite la generación de un mayor número de metaestables O'_2, lo que puede resultar en una película con composición química más cercana a la estequiométrica y probablemente también en una película de mayor densidad, lo que también se podría indicar debido a la tasa de crecimiento menor. Resultando en tasas de ataque menores.

Finalmente, la variación de R_a con la tasa de flujo de argón no muestra una tendencia clara que permita, hasta ahora, una explicación.

Los espectros Auger de las muestras estudiadas, no muestran señales de contaminación química debida a impurezas

relacionadas con cloro o con carbono. Sin embargo, se observa un comportamiento peculiar. Los espectros AES tomados sobre la superficie de las muestras no presentan ningún pico en la localidad de 89 eV, que se asocie con enlaces Si-Si en una matriz de SiO_2. Sin embargo, los espectros tomados en el interior de las muestras, después de que éstas han sido erosionadas durante tres minutos con un haz de argón, muestran un pico localizado en 89 eV debido a enlaces Si-Si dentro de la matriz del óxido. Esto indica que la composición de las muestras no es uniforme con respecto a la profundidad. Esto se puede deber a variaciones en la tasa de flujo de $SiCl_4$ durante los depósitos. Dado que el tetracloruro de silicio se mantuvo a temperatura ambiente (20°C), se establece una presión de vapor del tetracloruro de 260 mbar. Esta presión se tiene al inicio de los depósitos. Pero cuando éstos se inician, los vapores de $SiCl_4$ comienzan a ser extraídos hacia la cámara de reacción. Si la tasa de vaporización de tetracloruro no es suficiente para mantener esa presión de vapor, se tendrá menos vapor disponible a medida que transcurre el tiempo de los depósitos, resultando en menores flujos de tetracloruro produciendo depósitos menos ricos en silicio.

IV.2. DISCUSION DE PROPIEDADES ELECTRICAS.

Para la discusión de los resultados de las características I-V, considérese la teoría desarrollada por DiMaria et al (1980), es decir:

Dado que las mediciones son dinámicas la corriente de desplazamiento se expresa como:

$$I_d = C_I[dV_g/dt] \qquad (60)$$

entonces la corriente de inyección por unidad de área es J=I/A, donde A es el área del electrodo, e I es la corriente medida en el circuito externo (I_{ex}) menos la corriente de desplazamiento (I_d). Cuando J se incrementa lo suficiente comienza el atrapamiento de carga, es decir:

$$[dQ_o(t)/dt] = J_I\ \sigma_{co}\ N_{\infty o} \qquad (61)$$

donde J_I = I/A es la corriente en el comienzo del escalón, σ_{co} es el área seccional de captura y $N_{\infty o}$ es el número total de trampas por unidad de área. Si se considera la aproximación de que la variación del campo eléctrico, cerca de la interfaz de inyección, con el tiempo es cero , es decir dE(t)/dt = 0 cuando se comienzan a llenar las trampas y durante el llenado de las mismas, entonces:

$$dV_g/dt = (1/\varepsilon_o)(l_o - x_o')[dQ(t)/dt) \qquad (62)$$

donde x_o' es la posición de la centroide de carga medida desde la interfaz inyectora y l_o es el espesor de la capa de óxido. En la ecuación anterior se asume que el potencial superficial del silicio (Ψ_s) y la posición de la centroide no cambian con el tiempo. El hecho de que Ψ_s no cambia con el tiempo, es cierto para silico tipo-n si el voltaje en el electrodo es positivo para acumulación fuerte. En general, la otra condición se satisface si la probabilidad de atrapamiento inicial se expresa como:

$$(N_{\infty o}\sigma_{co}) \leq 0.3 \qquad (63)$$

Por lo que, de las ecuaciones (61) y (62) se tiene que :

$$N_{\infty o}\sigma_{co} = [\varepsilon_o/(l_o - x_o')]\ (dV_g/dt)/J_I \qquad (64)$$

Dado que el producto $N_{\infty o}\sigma_{co}$ es independiente del último factor en (64). Entonces el comienzo del escalón de atrapamiento de carga se mueve a V_g mayores a medida que la pendiente de la rampa de voltaje se incrementa. Integrando la ecuación (64) en la extensión del escalón se obtiene:

$$N_{\infty o} = \varepsilon_o[\Delta V_{gL}/q(l_o - x_o')] \qquad (65)$$

donde q es la carga electrónica y ΔV_{gL} es la anchura del

escalón en voltaje. De las ecuaciones (64) y (65) se obtiene que el área seccional de captura se expresa como:

$$\sigma_{co} = q(dV_g/dt)/\Delta V_{gL} J_I \qquad (66)$$

En la Tabla X. se muestran los resultados de las áreas seccionales de captura, del número máximo de trampas por unidad de superficie y de las magnitudes de los campos eléctricos de rompimiento de las muestras estudiadas. Se pueden observar algunas tendencias en los resultados mostrados en la Tabla X. El número máximo de trampas por unidad de superficie decrece a medida que la temperatura de subestrato se incrementa. Hartstein y Young (1981) han reportado que el nivel de corriente en el cual comienza el escalón de atrapamiento decrece como se incrementa el espesor del óxido. También, si se considera que las trampas responsables del escalón de atrapamiento son volumétricas entonces el atrapamiento de electrones crece con el espesor. Se sabe que las trampas profundas volumétricas se asocian con impurezas relacionadas con agua. En el presente caso, dado que los espesores de las películas son semejantes (R_d = 7.5 Å/min y t_d = 60 min) este parámetro no es determinante sobre el número máximo de trampas en óxido. Se puede observar que el nivel de corriente en el comienzo de los escalones de atrapamiento en las curvas I-V, muestra ligeras variaciones, alrededor de 10^{-9} A. Aunque estas no se pueden relacionar

Tabla X.

Campo de Rompimiento Dieléctrico (E_r), Area Seccional de Captura (σ_{co})y Número Máximo de Trampas (N_∞). Calculados de las Características I-V de las Estructuras MOS.

Muestra	E_r(MV/cm)	σ_{co}(X10^{-15} cm^2)	N_∞(X10^{14} cm^{-2})
OS201	6.8	4.8	62.0
OS202	7.5	13.0	23.0
OS203	8.1	15.0	20.0
OS204	8.4	2.4	1.2
OS205	8.9	2.4	1.2

directamente con las pequeñas variaciones observadas en el espesor de los óxidos. Por otro lado, N_{oo} decrece por un factor de 50 desde la muestra OS201, preparada a la menor temperatura de subestrato, hasta las muestras OS204 y OS205, preparadas a las mayores temperaturas de subestrato. Esta variación difícilmente se podría asociar con las variaciones en el espesor de las películas. Sin embargo, dadas las tasas del ataque, asociando las mayores tasas de ataque a materiales con mayor grado de porosidad, se prodría relacionar la variación en N_{oo} con agua de la atmósfera difundida en el óxido después del depósito de las películas. A mayor porosidad más agua difundida, lo que ocasiona un número máximo mayor de trampas en el óxido. Aunque, también se debe considerar que las desviaciones de la estequiometría de los óxidos, son en general, hacia óxidos ricos en silicio. El exceso de silico metálico en las películas se sabe introduce niveles de atrapamiento en la banda prohibida del óxido (Lucovsky y Lin, 1985). Pero dadas las localizaciones de la vibración SM en número de onda en espectros IR, las desviaciones de la estequiometría serían semejantes.

Por otro lado, los valores calculados para las áreas seccionales de captura de las trampas, son al menos un orden de magnitud mayores que aquéllas calculadas para silicio metálico en óxido de silicio. Esto parecería confirmar que las trampas resposables del escalón de atrapamiento en el presente caso serían principalmente

trampas relacionadas con agua. Que dados sus números máximos calculados no se pueden detectar mediante las técnicas utilizadas en la evaluación estructural de las películas. Por otro lado, la magnitud de σ_{co} es característica de un centro de atrapamiento con un potencial coulombico. Mientras que en la mayoria de casos de defectos relacionados con impurezas de agua, las áreas seccionales de atrapamiento corresponden a potenciales neutros (DiMaria, 1981).

Se puede observar que la variación de la magnitud del campo eléctrico de rompimiento (E_r) es hacia mayores campos a medida que la temperatura de subestrato se incrementa. Batey y Tierney (1986) han observado que , en general, el campo eléctrico de ruptura se incrementa a medida que el espesor de los óxidos decrece. Este efecto se relaciona con el atrapamiento de carga en el óxido. Es decir, en películas gruesas se atrapa un número mayor de electrones antes del rompimiento dieléctrico, lo que significa que el campo máximo (el campo en el ánodo) en el óxido es significativamente mayor que el campo promedio (la magnitud del voltaje de compuerta dividido entre el espesor total del óxido en la estructura). Di Maria et al (1981) han realizado estudios en los que se han introducido trampas de manera controlada en el óxido. El resultado de estos estudios es mejorar las características de rompimiento de las estructuras MOS. Es decir, la magnitud del campo promedio requerido para alcanzar una corriente dada medida en el circuito externo es

mayor cuando se tiene atrapamiento de electrones. Además de que este atrapamiento de electrones apantalla el efecto de campos locales altos debido a la no uniformidad de la interfaz $Si-SiO_2$ (asperezas).

En el presente caso, se debe notar que aunque el campo eléctrico de ruptura crece con la temperatura de subestrato, también se tiene la tendencia de que el número máximo de trampas decrece conforme aumenta T_s. Probablemente las magnitudes de los valores de E_r esten influenciados por la existencia de las trampas, debido a su número relativamente alto, pero dada la tendencia del número máximo de trampas. Se podría decir que la tendencia en los valores de E_r no se relaciona directamente con $N_{\infty o}$. Esta tendencia en E_r podría explicarse considerando las propiedades estructurales de los depósitos en cuanto a la tasa de ataque que decrece como T_s aumenta hasta la temperatura de 150 °C. Mientras que en la película OS205 la magnitud del campo de ruptura puede estar influenciado en mayor grado por el espesor del óxido, que para esta muestra tiene el menor valor.

Por otro lado, se sabe que el recocido de las estructuras posterior a la metalización tiene la finalidad de aniquilar estados de atrapamiento tanto en el volúmen del óxido como en la interfaz $Si-SiO_2$. De las Figuras 43. y 44. es clara la diferencia en cuanto a los efectos de atrapamiento de carga. Probablemente en la muestra OS106

debido al recocido a que fue sometida después de la metalización, se haya reducido sustancialmente el número de estados de atrapamiento en el volumen del óxido, subsistiendo los efectos debidos a no uniformidades en la interfaz.

Por otro lado, el procedimiento para determinar la densidad de carga fija en el óxido a partir de las mediciones C-V, es el siguiente:

La magnitud de la carga fija se calcula mediante la expresión:

$$q_f = C_{FB}\, \Delta V/A \qquad (67)$$

donde C_{FB} es la capacitancia en condición de banda plana, ΔV es el corrimiento en el voltaje y A es el área del electrodo metálico. Para obtener la capacitancia en la condición de banda plana se hace uso de las curvas de la Figura 58. que representan la capacitancia normalizada de banda plana como función del espesor de la película de óxido, teniendo como parámetro la densidad de impurezas de envenenamiento en el subestrato. Así, dado que la resistividad del subestrato de silicio monocristalino es de 0.1 Ω-cm, corresponde a una densidad de envenenamiento de 1×10^{17} /cm^3. Para la muestra preparada por plasma directo (OS106), con un espesor de óxido de 400 Å, el valor de la capacitancia normalizada de banda plana (C_{FB}/C_{ox}) es de 0.9, donde C_{ox} es la capacitancia del óxido, la cual se determina de la curva C-V experimental. Con

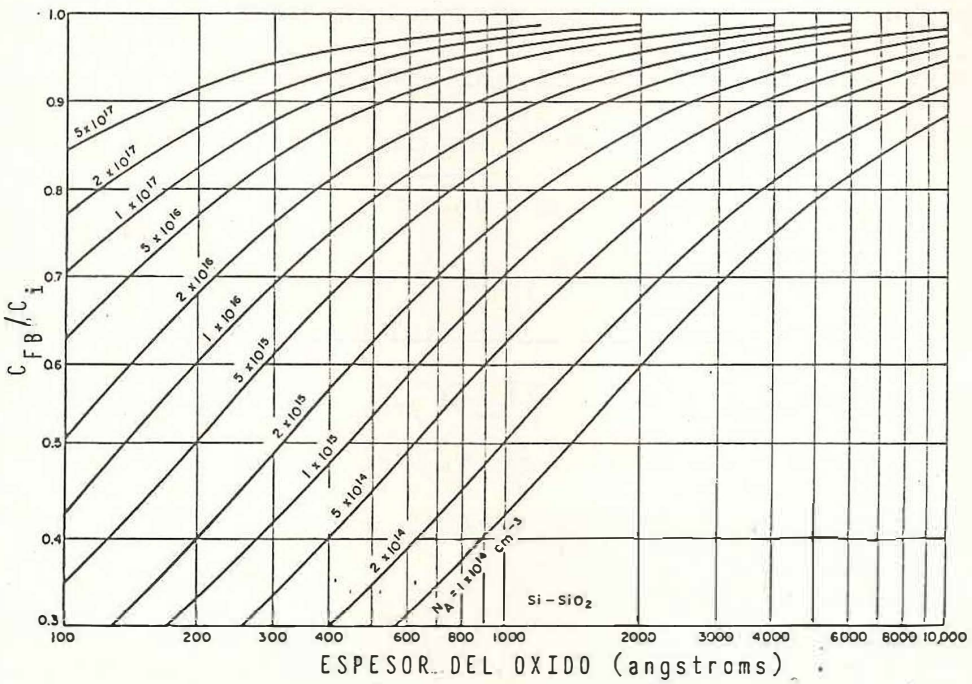


Figura 58. Capacitancia de banda plana, normalizada, contra espesor del óxido. Con el envenenamiento del silicio como parámetro.

los valores de A = 1.54 X 10^{-2} cm^2 y ΔV = 0.5 V, se obtiene una densidad de carga fija ($Q_f = q_f/q$, con q la carga electrónica) en el óxido de 2.6 X 10^{11} cargas/cm^2. Siguiendo un procedimiento semejante se determinaron las correspondientes densidades de carga fija para las estructuras cuyos óxidos se prepararon por plasma remoto. En la Tabla XI. se muestran los valores obtenidos para Q_f. La dirección del corrimiento de la curva C-V, para las muestras OS201, OS202 y OS203 indican que la polaridad de la carga fija en el óxido es negativa, mientras que en las muestras OS106, OS204 y OS205 la polaridad de la carga fija es positiva. La magnitud de la densidad de carga fija en ambos tipos de muestras es baja (en el rango de 5 X 10^{10} a 5.2 X 10^{11} cargas/cm^2). Estas densidades de carga son de magnitud similar a otras ya reportadas en estructuras cuyos óxidos fueron preparados a temperaturas de subestrato mayores, por ambos métodos, y también por otras tecnicas. Además, de que en esos casos las estructuras MOS fueron sometidas a procesos de recocido posteriores a la metalización, que como ya se ha indicado tiene la finalidad de reducir el número de trampas existentes en el óxido y en la interfaz. Por otro lado, el efecto de histéresis, en la dirección señalada, observado en las muestras de baja T_s preparadas por plasma remoto se asocia con la existencia de trampas de interfaz como se explicó en la sección II.6. y no con la incorporación de carga móvil. La dirección de la histéresis, representada por

Tabla XI.

Densidad de Carga Fija en el Oxido en Estructuras MOS.

Calculada de las Características C-V.

Muestra	$Q_f (X10^{11}/cm^2)$
OS201	----
OS202	1.7
OS203	0.51
OS204	5.2
OS205	2.1

las flechas sobre las curvas C-V, indica que la histéresis es debida a estados de interfaz. La dependencia de la existencia y la magnitud, cualitativa, de la densidad de estados de interfaz con la temperatura de subestrato difícilmente se explicaria por efectos de oxidación subcutánea (Kim et al, 1990), ya que los tiempos de crecimiento de las películas y las tasas de flujos de oxígeno usados fueron los mismos. Este hecho, en principio, debería resultar en densidades de trampas similares, lo cual no se observa. Sin embargo, si se toman en consideración los resultados de la caracterización estructural en los que se obtiene una tasa de ataque mayor en los óxidos preparados en menores temperaturas de subestrato. La histéresis podría explicarse al considerar que a T_s mayores las especies que inciden sobre la superficie del subestrato tienen una mayor movilidad superficial, produciéndose un material más denso desde la interfaz, lo que daría lugar a la existencia de un número menor de enlaces incompletos. Esto resultaría en una densidad de estados de interfaz menor. La determinación cuantitativa de la densidad de trampas de interfaz, requiere la medición simultánea de las características C-V en baja y en alta frecuencia (Nicollian, 1987). Por limitaciones de equipo esto no fue posible realizarlo en el presente trabajo.

En trabajos reportados, en los que se ha considerado la preparación de óxidos que forman una interfaz con el silicio con bajas densidades de estados de interfaz (4

X 10^{10} $cm^{-2}eV^{-1}$), usando subestratos con resistividad eléctrica semejante a la usada en el presente trabajo (Fountain et al, 1988), las capacitancias extremas en la curva C-V de alta frecuencia cubren un intervalo de 200 pF, aproximadamente. Con espesores de óxido semejantes a los de este trabajo. En esos casos reportados no se observa un efecto de estiramiento de la curva que se pueda asociar con efectos de las trampas de interfaz. En el presente caso, los intervalos de variación de las capacitancias medidas en las estructuras son semejantes al caso antes descrito, por lo cual se podría asumir que las trampas de interfaz no producen un efecto sustancial de estiramiento de las curvas de C-V.

Para hacer una evaluación cuantitativa del estiramiento se debe calcular una curva C-V ideal, dadas las características del subestrato y del óxido.

Los resultados de la evaluación de la integridad eléctrica son indicativos de que las mejores muestras preparadas mediante ambas técnicas, las usadas en el presente trabajo, corresponden a materiales de buena calidad. Lo cual se puede observar mejor de la comparación de los datos mostrados en la Tabla XII. En esta Tabla se muestran los mejores resultrados obtenidos de las características eléctricas en muestras preparadas por plasma directo y por plasma remoto.

Tabla XII.

Condiciones de Depósito y Características Eléctricas de Películas de SiO_2 Preparadas por Plasma Directo y por Plasma Remoto.

Gas fuente del Si	SiH_4		$SiCl_4$	
	PD*[25]	PR*[38]	PD*	PR
T_s (°C)	350	200	200	150
F_{gd} (sccm)	2000(He)	200(Ar/He)	---	40(Ar)
W (mW/cm^2)	0.03	30	0.160	0.9
t_h (Å)	640	175	400	450
Q_f (cm^{-2})	A	$<5X10^{10}$	$3X10^{11}$	$5X10^{11}$
D_{it} ($1/eVcm^2$)	10^{11}	$3X10^{10}$	---	---
E_r (MV/cm)	8-9	8-9	4-5	8.4

F_{gd} Tasa de flujo de gas diluyente.

A Corrimiento del voltaje de banda plana $V_{FB} = -1$.

* Muestras con recocido a 400 °C posterior al depósito.

V. CONCLUSIONES.

De los resultados de la caracterización estructural, se concluye que es posible depositar películas de SiO_2 a temperaturas de subestrato relativamente bajas mediante las técnicas de plasma directo y de plasma remoto, con propiedades aceptables para una serie de aplicaciones. Los resultados del análisis de las propiedades estructurales indican que los óxidos preparados por plasma directo usando tasas de flujos de gases reactantes altas, son películas porosas e inhomogéneas. Sin embargo, los óxidos preparados por la misma técnica usando bajas tasas de flujos de gases de reacción, resultan en películas cuya caracterización estructural corresponde a óxidos de buena calidad. Por otro lado, las películas de SiO_2 preparadas por plasma remoto para un conjunto dado de condiciones de depósito, v. g. OS204, OS213 y OS225, también presentan propiedades estructurales que corresponden a óxidos de buena calidad. Como se muestra en las tablas correspondientes, las condiciones de preparación de todas estas muestras, aquéllas con buenas propiedades estructurales, resultan en las tasas de depósito más bajas. Lo cual es indicativo de que el número de partículas que inciden sobre la superficie debe mantenerse por debajo de un cierto valor que permita una acomodación adecuada de las mismas, resultando en materiales con buena

densidad.

Las mediciones de transmitancia en el infrarrojo, para las muestras con buenas propiedades estructurales, no presentan signos que indiquen la incorporación de enlaces Si-Cl, ni de enlaces Si-H y/o Si-OH. De donde se puede concluír que en esos casos el hidrógeno alimentado a la cámara de reacción cumple la función, como se requería, de reaccionar con los productos residuales de la reacción relacionados con cloro. Esto demuestra una ventaja al usar $SiCl_4$ sobre aquellos casos en los que usa SiH_4 como gas reactante. Dado que se ha demostrado que la incorporación de hidrógeno en las películas depositadas impone un límite inferior sobre la menor temperatura de subestrato que se puede usar. Puesto que, parece ser que la magnitud de la temperatura de subestrato representa el único medio de desechar al hidrógeno proveniente del silano. Mientras que en el presente caso se provee a través del hidrógeno un medio para desechar al cloro del $SiCl_4$. Depósitos con silano a temperaturas de subestrato de 100 °C o menores muestran una alta incorporación de impurezas químicas relacionadas con hidrógeno. Un efecto de esta naturaleza no se observa en el presente caso. Las mediciones de AES reconfirman que el cloro no se incorpora en las películas depositadas. La existencia de enlaces Si-Si en la matriz del óxido, como lo demuestran las mediciones de espectroscopías AES e IR, también indican que las condiciones óptimas para los depósitos no se han

conseguido, y que más trabajo es necesario en esta dirección.

Por otro lado, se debe aceptar que las tasas de depósito conseguidas en los casos en los que se usaron bajas tasas de flujos de gases reactantes, son bastante menores que aquellas conseguidas mediante los mismos procesos usando altas tasas de flujos de gases diluyentes. Sin embargo, los resultados obtenidos de las propiedades estructurales demuestran claramente que resulta ventajoso el uso de $SiCl_4$ sobre el SiH_4 dada la calidad estructural obtenida a las temperaturas de subestrato usadas. Por limitaciones del sistema de vacío ocupado durante los depósitos no fue posible incrementar las tasas de flujos de gases diluyentes, es decir, los depósitos de los óxidos se realizaron en la presión mínima que se pudo conseguir con la bomba rotatoria. por lo cual, para futuros desarrollos en esta área se ve la necesidad de contar con una bomba "roots" que permita usar mayores tasas de flujos de gases diluyentes, manteniendo las magnitudes de los gases reactantes. Esto, en principio, tendrá dos consecuencias: i) el tiempo de tránsito de los gases en la cámara de reacción será menor, con lo que se consigue que las condiciones no sean semejantes a las usadas en algunos de los depósitos llevados a cabo en el presente trabajo. Al incrementar la tasa de flujo de Ar, se producirán más metaestables Ar', lo que puede resultar en un proceso más eficiente de generación de especies precursoras del depósito relacionadas con silicio. ii) Dado que se propone que se usen

las mismas tasas de flujo de los gases reactantes, asumiendo que los metaestables O'_2 son los responsables de la oxidación del silicio, por el simple hecho de incrementar la generación de precursores relacionados con silicio, resultaría en una mayor tasa de depósito. Es claro que se deben buscar condiciones de depósito en las que aún a las bajas temperaturas de subestrato usadas se tengan excelentes propiedades estructurales.

Los resultados de la evaluación de la integridad eléctrica de los óxidos preparados por ambas técnicas demuestran que las propiedades eléctricas son comparables a las mejores que se han reportado usando SiH_4, como gas fuente para el silicio, preparadas a temperaturas de subestrato mayores. El único problema a resolver en los óxidos preparados mediante la técnica de plasma remoto, es reducir las relativamente altas densidades de estados de atrapamiento de carga que se observan en las mediciones I-V. Aunque cabe recordar que estas muestras no fueron sometidas a ningún porceso de recocido posterior al depósito, que como se ha mencionado mejoran notablemente las características eléctricas del aislante y de la interfaz óxido-semiconductor, al reducir el número de estados de atrapamiento de carga.

Dado que se ha observado que un factor importante en la preparación de óxidos e interfaces con bajas densidades de estados de atrapamiento, es usar altas tasas de flujos de gases diluyentes. Se esperaría que su uso en depósitos de

óxidos de silicio usando $SiCl_4$ sería benéfico.

El análisis de las propiedades eléctricas de los óxidos preparados,muestran que, por el momento, las muestras preparadas a temperaturas de subestrato de 150 y 200 °C tienen la calidad adecuada para su aplicación, al menos, en estructuras en película delgada basadas en silicio amorfo hidrogenado, donde la calidad de la interfaz es de menor importancia que en estructuras de silicio monocristalino.

En suma, se ha demostrado la factibilidad de la preparación de peliculas aislantes de SiO_2, con buenas propiedades estructurales y eléctricas, usando como gases reactantes $SiCl_4$ y O_2 a temperaturas de subestrato bajas, sin la limitante que impone la incorporación de especies relacionadas con hidrógeno en la película depositada. Además las técnicas de preparación usadas pueden ser, con relativa facilidad, extendibles a procesos industriales.

LITERATURA CITADA.

Adams A. C.. Solid State Technology. 26 (1983) 135.

Adams A. C., F. B. Alexander, C. D. Capio y T. E. Smith. J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 1545.

Alonso Huitrón J. C. Tesis Doctoral. "Dioxido de Silicio Depositado por Plasma a Partir de una Nueva Mezcla de Gases". UNAM. 1991.

Av-Ron M., M. Shatzkes, T. H. DiStefano y R. A. Gdula. J. Appl. Phys. 52 (1981) 2897.

Baird D. C. "Experimentation. An Introduction to Measurement Theory and Experimental Design" Prentice Hall. 1962. Cap. 3.

Baker S. D., W. I. Milne y S. Taylor. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 105 (1988) 109.

Batey J. y E. Tierney. J. Appl. Phys. 60 (1986) 3136.

Bellamy L. J. "The Infrared Spectra of Complex Molecules". Mathuen Co. Ltd. 2a. Ed. 1958. p. 341.

Bentley F. F., L. D. Smithson y A. L. Rozek. "Infrared Spectra and Characteristics Frequencies 700-300 cm^{-1}". Interscience Pub. J. Wiley. 1968. p. 82.

Boenig H. V.. "Fundamentals of Plasma Chemitry and Technology" Technomic Publishing Co. 1988. p. 56.

Conley R. T. "Espectroscopía Infrarroja". Alhambra - Esparta. 1979. p. 220.

Chao S. S., J. E. Tyler, D. V. Tsu y M. J. Mantini. J. Vac. Sci. Technol. A5 (1987) 1283.

Chao S. S., J. E. Tyler, Y. Takagi, P. G. Pai, G. Lucovsky, S. Y. Lin, C. K. Wong y M. J. Mantini. J. Vac. Sci. Technol. A4 (1986) 1574.

Chapman B. "Glow Discharge Processes". J. Wiley & Sons. 1980. p. 142.

Chapman B. "Glow Discharge Processes". J. Wiley & Sons. 1980. p. 14.

Chapman B. "Glow Discharge Processes". J. Wiley & Sons. 1980. p.16.

DiMaria D. J., R. Ghez y D. W. Dong. J Appl. Phys. 51 (1980) 4830.

DiMaria D. J. J. Appl. Phys. 52 (1981) 7251.

DiMaria D. J., D. R. Young y D. W. Ormond. Appl. Phys. Lett. 31 (1981) 5691.

Doering E. En "Insulating Films of Semiconductors". Ed. M. Schulz y G. Pensl. Springer, Berlin. 1981. p.208.

Dong D., E. A. Irene y D. R. Young. J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 819.

Falcony C., A. Ortiz, S. Lopez, J. C. Alonso y S Muhl. Thin Solid Films. 193/194 (1990) 638.

Feigl F. J., D. R. Young, D. J. DiMaria, S Lai y J. Calise. J. Appl. Phys. 52 (1981) 5665.

Ferguson I. F. "Auger Microprobe Analysis". IOP Pbl. Ltd. 1989. p. 101.

Fountain G. G., S. V. Hattangady, R. A. Ruder, R. J. Markunas, G. Lucovsky, S. S. Kim y D. V. Tsu. J. Vac. Sci. Technol. A7 (1989) 576.

Fountain G. G., R. A. Ruder, S. V. Hattangady, R. J. Markunas y P. S. Lindorme. J. Appl. Phys. 63 (1988) 4744.

Fujita S. y A Sasaki. J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 2566.

Galeener F. L. y G. Lucosvaky. Phys. Rev. Lett. 37 (1976)1474.

Goetzberger A. y E. H. Nicollian. J. Appl. Phys. 38 (1967) 4582.

Goodman A. M. Phys. Rev. 164 (1967) 1145.

Handbook of Chemistry and Physics, CrC Press. 67 ed. 1986-1987. p. F-163.

Hartstein A. y D. R. Young. Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 631.

Hollohan J. R. y R. S. Rosler. "PLasma Depostion of Inorganic Thin Films" Editado por J. L: Vossen y W. Kern. Academic Press. 1978.

Kern W. y D. A. Puatinen. RCA Review, Junio 1970. p. 187.

Kim S. S., D. V. Tsu y G. Lucovsky. J. Vac. Sci. Technol. A6 (1988) 1740.

Kim S. S., D. V. Tsu y G. Lucovsky. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 105 (1988) 121.

Kim S. S., J. Stephens, G. Lucovsky, G. G. Fountain y R. J. Markunas. J. Vac. Sci. Technol. A8 (1990) 2039.

Knights J. C. y G. Lucovsky. CRC Crit. Rev. 9 (1980) 211.

Kriegler R. J., Y. C. Cheng y D. R. Colton. J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 388.

Kulish W., T. Lippmann y R Kassing. Thin Solid Films. 174(1989) 57.

Kutko R. J.. "Ellipsometry for Semiconductor Process Control". Gaertner Sci. Co. Bulletin EF. 1978.

Lezlinger M. y E. H. Snow. J. Appl. Phys. 40 (1969) 278.

Ligenza J. R. J. Phys. Chem. 65 (1961) 2011.

Lucovsky G., S. S. Kim y J. T. Fitch. J. Vac. Sci. Technol. B8 (1990) 822.

Lucovsky G., P. D. Richard, D. V. Tsu, S. Y. Lin y R. J. Markunas. J. Vac. Sci. Technol. A4 (1986) 681.

Lucovsky G., D. V. Tsu y R. J. Markunas. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 68 (1986) 323.

Lucovsky G. y D. V. Tsu. J. Vac. Sci. Technol. A5 (1987) 2231.

Lucovsky A., J. T. Fitch, D. V. Tsu y S. S. Kim. J. Vac. Sci. Technol. A7 (1989) 1136.

Lucovsky G., S. Y. Lin, P. D. Richard, S. S. Chao, Y Takagi, P. Pai y J. E. Tyler. J. Non-Cryst. Solids. 75 (1985) 429.

Lucovsky G. y S. Y. Lin. J. Vac. Sci. Technol. B3 (1985) 1122

Mann C. K., T. J. Vickers y W. M. Gullick. "Instrumental Analysis". Harper and Row Publ. 1974. p. 323.

Manual de Operación "Espectrofotómetro IR por Transformada de Fourier 5MX". Nicolet. 1985.

Mc Kelvey J. P.. "Solid State and Semiconductor Physics" Harper and Row, 1966. p. 424.

Nicollian E. H. Solid State Technology. Agosto (1989) 107.

O'Dwyer J. J.. J. Appl. Phys. 37 (1966) 599.

Ortiz A., S. Lopez y E. Martinez. Sol. Ener. Mat. 18 (1989) 143.

Osburn C. M. J. Solid Stat. Chem. 12 (1975) 232.

Pai P. G., S. S. Chao, Y. Takagi y G. Lucovsky. J. Vac. Sci. Technol. A4 (1986) 689.

Philipp H. R.. J. Non-Cryst. Solids. 8-10 (1972) 627.

Pliskin W. A. y H. S. Lehman. J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 1013.

Pliskin W. A. y R. P. Gnall. J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 872.

Richard P.D., R. J. Markunas, G. Lucovsky, G. G. Fountain, A. N. Mansour y D. V. Tsu. J. Vac. Sci. Technol. A3 (1985) 867.

Ross R. C. y J. Jaklik. J. Appl. Phys. 55 (1984) 3785.

Runyan W. R. "Semiconductor Measurements and Instrumentation". McGraw-Hill. 1975. p.163.

Simmons J. G.. Phys. Rev. 155 (1967) 658.

Smolinsky G. y T. P. H. F. Wendling. J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 950.

Snow E. H., A. S. Grove B. E. Deal y C. T Sah. J. Appl. Phys. 36 (1965) 1664.

Sterling H. F. y R. C. G. Swan. Solid State Electron. 8 (1965) 653.

Sze S. M. J. Appl. Phys. 38 (1967) 2951.

Theil J. A., D. V. Tsu, M. W. Watkins, S. S. Kim y G. Lucovsky. J. Vac. Sci. Technol. A8 (1990) 1374.

Tsu D. V., G. N. Parsons, G. Lucovsky y M. W. Watkins. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 105 (1988) 73.

Tsu D. V., G. N. Parsons, G. Lucovsky y M. W. Watkins. J. Vac. Sci. Technol. A7 (1989) 1115.

Wacker Co. Wacker-Chemitronic GmbH. Chlorosilanes. Issue September 1983.

Wager J. F. y C. W. Wilmsen. J. Appl. Phys. 50 (1979) 874.

Weinberg Z. H. J. Appl. Phys. 53 (1982) 5052.

Williams R. Phys. Rev. 140 (1965) A569.

Zaininger K. H. y F. P. Heiman. Solid State Technology. Mayo (1970) 49.