

UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

Departament de Física

*Caracterización de
subóxidos de silicio
obtenidos por la técnica
PECVD*

TESIS DOCTORAL

Ali Benmessaoud

Bellaterra, [Diciembre]2001

UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

Departament de Física

Bellaterra, Diciembre 2001

CERTIFICA que la memoria de

Ali Benmessaoud

TITULADA Caracterización de subóxidos de silicio obtenidos por la técnica PECVD

HA SIDO ACEPTADA PARA OPTAR
AL GRADO DE Doctor en Ciencias Físicas

DIRECTORES DE TESIS

Dr. Narcis Mestres y Prof. J. Pascual

**Caracterización de subóxidos de silicio obtenidos por la técnica PECVD
mediante espectroscopía infrarroja**

Diciembre 1999

por

Ali Benmessaoud

A la memoria de mi padre,

A mi madre,

A toda mi familia.

Índice

Lista de Figuras	iv
Lista de Tablas	viii
1 Introducción	1
1.1 El diseño ARROW	3
1.2 Desarrollo tecnológico	5
1.3 Aplicaciones del SiO ₂ en tecnología microelectrónica	5
1.4 Óptica integrada en silicio	7
1.5 Técnicas de formación del sistema SiO ₂ -Si	9
1.5.1 Oxidación térmica	9
1.5.2 Depósito químico y depósito asistido por plasma	10
1.6 Estructura del SiO ₂	11
1.7 El espectro vibracional del SiO ₂	12
1.8 Caracterización de las absorciones del substrato de silicio	15
1.9 Objetivos y desarrollo de la tesis	17
Bibliografía	19
2 Depósito de subóxidos de silicio por PECVD y técnicas de caracterización	23
2.1 Aspectos fundamentales del CVD	25
2.1.1 Cinética	27
2.2 Técnicas de CVD	29
2.3 Técnica PECVD	31
2.4 Principios generales de los procesos asistidos por plasma	32
2.4.1 Aspectos físico-químicos del depósito por PECVD	34
2.5 Reactores plasma	37
2.5.1 Descripción del equipo experimental	39
2.5.2 Condiciones experimentales	41
2.6 Mecanismo de depósito	42
2.7 SiO ₂ depositado por PECVD	43

2.8	Técnicas de caracterización	45
2.8.1	Elipsometría	46
2.8.2	Determinación de propiedades mecánicas	52
2.8.3	Determinación de densidades	57
2.8.4	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	57
Bibliografía		72
3	Caracterización de capas delgadas de α-SiO_x depositadas sobre silicio por el método PECVD	75
3.1	Introducción	75
3.2	Propiedades de las capas de α -SiO _x : influencia de las condiciones del depósito	76
3.2.1	Caracterización de las capas depositadas en función del flujo total	76
3.2.2	Caracterización de las capas depositadas a flujo total constante, en función de la temperatura	95
3.2.3	Caracterización de las capas depositadas en función de la potencia	108
3.2.4	Caracterización de las capas depositadas en función de la presión	115
3.3	Condiciones óptimas de depósito	122
Bibliografía		125
4	Caracterización de las capas de α-SiO_x tratadas	127
4.1	Introducción	127
4.2	Efectos de la humedad	128
4.3	Efectos del recocido	131
4.3.1	Efecto del recocido después del depósito	132
4.3.2	Efecto del recocido después del envejecimiento en atmósfera húmeda	135
4.4	Efectos del tratamiento térmico a alta temperatura (RTA)	139
4.5	Conclusiones	149
Bibliografía		151
5	Conclusiones	153
A	Propiedades del Si y del SiO₂	157
A.1	Propiedades del Silicio a 300K	157
A.2	Propiedades del α -SiO ₂ y del SiO ₂ cristalino	158
B	Elasticidad	159
B.1	La ley de Hooke	159
B.1.1	Módulo de Young (E)	160

B.1.2	Coeficiente de Poisson	162
B.1.3	Aplicación de una tensión biaxial:	163
	Bibliografía	166

Lista de Figuras

1.1	Estructura de la guía ARROW.	4
1.2	Estructura del SiO ₂	11
1.3	Diagrama de fases del SiO ₂	12
1.4	Espectro de transmitancia del α -SiO ₂ . Se indican los diferentes modos de vibración de la unidad Si-O-Si que caracterizan el material.	13
1.5	Espectro de transmitancia por FTIR de una oblea de silicio pulida ópticamente por una cara. Se señala la frecuencia de absorción de la banda bifonónica y del carbono C substitucional en torno a 610 cm ⁻¹	16
1.6	Celda unidad del Si conteniendo un C substitucional.	16
2.1	Esquema de crecimiento en un proceso CVD.	26
2.2	Esquema del reactor PECVD fabricado por Reinberg.	38
2.3	Esquema de un reactor PECVD a electrodos verticales.	38
2.4	Equipo Plasmalab 80 plus.	40
2.5	Esquema del reactor PECVD de flujo radial.	40
2.6	Representación esquemática del mecanismo de depósito.	43
2.7	Reflexión de una onda plana en la superficie entre dos medios. Las componentes p y s corresponden a las componentes paralela y perpendicular al plano de incidencia, respectivamente.	47
2.8	Reflexión y transmisión de un rayo de luz en la película y el substrato.	49
2.9	Esquema de un montaje experimental del elipsómetro de anulación.	50
2.10	Forma de medida por el elipsómetro.	52
2.11	Deformaciones de la capa provocadas por las tensiones (a) de tracción y (b) de compresión.	53
2.12	Dispositivo experimental de medida del radio de curvatura del substrato. M ₁ , M ₂ y M ₃ son los espejos planos; Sc es la pantalla de proyección, S es la muestra; L es la fuente de láser.	55
2.13	Balanza Sartorius R200D.	57
2.14	Plano de incidencia indicando la dirección de las ondas: incidente, reflejada y transmitida.	61

2.15	Reflexión y transmisión de una onda plana por un sistema aire (0)-capa (1)-substrato (2)	63
2.16	Diagrama del aparato FTIR.	67
2.17	Equipo Perkin-Elmer FTIR 2000	68
2.18	Modos de vibración de: (a) óxido térmico, (b) y (c) subóxidos de silicio depositados por PECVD para R=59 y R=5, respectivamente.	71
3.1	Variación de la velocidad de depósito con la relación de flujos, R.	78
3.2	Variación de los picos de absorción en el infrarrojo para subóxidos de silicio obtenidos con diferentes valores de relación de flujos, R; $F_t=150$ sccm.	80
3.3	Variación de los picos de absorción en el infrarrojo para subóxidos de silicio obtenidos con diferentes valores de relación de flujos, R; $F_t=300$ sccm.	81
3.4	Variación de los picos de absorción en el infrarrojo para subóxidos de silicio obtenidos con diferentes valores de relación de flujos, R; $F_t=750$ sccm.	82
3.5	Contenido en oxígeno (x en SiO_x), obtenido a partir de medidas FTIR y de la ecuación (3.1), en función de la relación de flujos, R, para tres valores de flujo total 150, 300 y 750 sccm.	85
3.6	Ajuste polinómico de la oscilación.	87
3.7	Ajuste de la curva de absorción (línea continua) con dos gaussianas apropiadas correspondientes a las bandas $\text{O}_2\text{Si-SiH}$ y $\text{O}_3\text{-SiH}$ (línea discontinua).	88
3.8	FTIR evolución de la banda asignada al enlace Si-H con la relación de flujos, R, para tres valores del flujo total 150, 300 y 750 sccm.	91
3.9	FTIR evolución de la banda asignada al enlace N-H con la relación de flujos, R, para tres valores del flujo total 150, 300 y 750 sccm.	91
3.10	Variación del espesor de la capa depositada para R=2.2 y $F_t = 150$ sccm.	92
3.11	Variación del espesor de la capa depositada para R=55 y $F_t = 150$ sccm.	93
3.12	Variación del índice de refracción con la relación de flujos, R.	94
3.13	Variación de la velocidad de crecimiento con la temperatura de depósito.	96
3.14	Espectros de transmitancia por FTIR de las películas del subóxido de silicio depositadas a cuatro temperaturas diferentes, R=110.	98
3.15	Espectros de transmitancia por FTIR de las películas del subóxido de silicio depositadas a cuatro temperaturas diferentes, R=2.2.	99
3.16	Variación del índice de refracción con la temperatura de depósito.	101
3.17	Variación de la densidad en función de la temperatura de depósito.	102
3.18	Variación de la tensión mecánica en función de la temperatura de depósito.	105
3.19	Variación de la velocidad de depósito con la potencia.	110
3.20	Variación del índice de refracción con la potencia.	111

3.21	Espectro FTIR para capas depositadas a tres valores diferentes de la potencia ($T=300^{\circ}\text{C}$, $P=200\text{mTorr}$ y $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4=5$).	112
3.22	Espectro FTIR para capas depositadas a tres valores diferentes de la potencia ($T=300^{\circ}\text{C}$, $P=200\text{mTorr}$ y $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4=59$).	113
3.23	Variación de la densidad con la potencia.	114
3.24	Variación de la tensión mecánica con la potencia.	115
3.25	Variación de la velocidad de depósito con la presión.	116
3.26	Variación del índice de refracción con la presión.	117
3.27	Espectro FTIR para capas depositadas a tres valores diferentes de la presión ($T=300^{\circ}\text{C}$, $\text{Pot}=30\text{W}$ y $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4=5$).	119
3.28	Espectro FTIR para capas depositadas a tres valores diferentes de la presión ($T=300^{\circ}\text{C}$, $\text{Pot}=30\text{W}$ y $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4=59$).	120
3.29	Variación de la densidad con la presión.	121
3.30	Variación de la tensión mecánica con la presión.	122
4.1	Variación de la frecuencia del Si-O-Si stretching en función del tiempo de envejecimiento de las películas depositadas a diferentes temperaturas.	129
4.2	Cambio de la intensidad de la banda del silanol con el envejecimiento de la película del subóxido de silicio en atmósfera húmeda depositada a 200 y 250°C	130
4.3	Cambio de la intensidad de la banda del silanol con el envejecimiento de la película del subóxido de silicio en atmósfera húmeda depositada a 300 y 350°C	130
4.4	Espectros de transmitancia por FTIR del subóxido de silicio antes y después del recocido a 200°C de la muestra AJ38 $T_d = 200^{\circ}\text{C}$	133
4.5	Espectros de transmitancia por FTIR del subóxido de silicio antes y después del recocido a 200°C de la muestra AJ39, $T_d = 250^{\circ}\text{C}$	133
4.6	Espectros de transmitancia por FTIR del subóxido de silicio antes y después del recocido a 200°C de la muestra AJ40, $T_d = 300^{\circ}\text{C}$	134
4.7	Espectros de transmitancia por FTIR del subóxido de silicio antes y después del recocido a 200°C de la muestra AJ41, $T_d = 350^{\circ}\text{C}$	134
4.8	Espectros de transmitancia por FTIR del subóxido de silicio antes y después del recocido a 200 y 350°C de la muestra AJ37, $T_d = 200^{\circ}\text{C}$	135
4.9	Espectros de transmitancia por FTIR del subóxido de silicio antes y después del recocido a 200°C de la muestra AJ1.	137
4.10	Espectros de transmitancia por FTIR del subóxido de silicio antes y después del recocido a 200°C de la muestra AJ2.	137
4.11	Espectros de transmitancia por FTIR del subóxido de silicio antes y después del recocido a 200°C de la muestra AJ3.	138
4.12	Espectros de transmitancia por FTIR del subóxido de silicio antes y después del recocido a 200°C de la muestra AJ6.	138

4.13	Espectros de transmitancia por FTIR del subóxido de silicio antes y después del recocido a 200°C de la muestra AJ7.	139
4.14	Variación del índice de refracción con la relación de flujos R.	141
4.15	Espectros FTIR para distintos valores de R, (a) de las capas depositadas, (b) de las mismas capas después del RTA a 950°C.	142
4.16	Espectros de absorción de la banda Si-H stretching para diferentes valores de R, (a) de las capas depositadas, (b) de las mismas capas después del RTA a 950°C.	144
4.17	Espectros de absorción de la banda N-H stretching en muestras depositadas para diferentes valores de R.	146
4.18	Espectros FTIR de la banda Si-OH para la capa con R=15.7 antes y después del RTA a 950°C.	147
4.19	Dependencia de la tensión mecánica con R en las capas depositadas y tratadas por RTA a 950°C.	148
B.1	Representación de la constante de rigidez elástica del Si en función de la temperatura.	165

Lista de Tablas

1.1	Frecuencias de vibración de los modos LO-TO del SiO ₂ térmico. . . .	15
2.1	Clasificación de diferentes procesos CVD.	30
3.1	Condiciones de depósito de subóxidos de silicio sobre un sustrato de silicio a $F_t = 150$ sccm.	77
3.2	Condiciones de depósito de subóxidos de silicio sobre un sustrato de silicio a $F_t = 300$ sccm.	77
3.3	Condiciones de depósito de subóxidos de silicio sobre un sustrato de silicio a $F_t = 750$ sccm.	77
3.4	Valores de las frecuencias (en cm^{-1}) de los picos de absorción para diferentes relaciones de flujos R, $F_t=150$ sccm.	83
3.5	Valores de las frecuencias (en cm^{-1}) de los picos de absorción para diferentes relaciones de flujos R, $F_t=300$ sccm.	83
3.6	Valores de las frecuencias (en cm^{-1}) de los picos de absorción para diferentes relaciones de flujos R, $F_t=750$ sccm.	83
3.7	Valores estimados de densidad de los enlaces Si-H y N-H y contenido de hidrógeno en los enlaces Si-H a partir de las intensidades de absorción a $F_t = 150$ sccm.	90
3.8	Valores estimados de densidad de los enlaces Si-H y N-H y contenido de hidrógeno en los enlaces Si-H a partir de las intensidades de absorción a $F_t = 300$ sccm.	90
3.9	Valores estimados de densidad de los enlaces Si-H y N-H y contenido de hidrógeno en los enlaces Si-H a partir de las intensidades de absorción a $F_t = 750$ sccm.	90
3.10	Condiciones de depósito de subóxidos de silicio sobre un sustrato de silicio a cuatro temperaturas diferentes, R=2.2.	95
3.11	Condiciones de depósito de subóxidos de silicio sobre un sustrato de silicio a cuatro temperaturas diferentes, R=55.	96
3.12	Condiciones de depósito de subóxidos de silicio sobre un sustrato de silicio para tres valores diferentes de potencia, a dos relaciones de flujos, R=5 y R=59.	109

3.13	Condiciones de deposito de subóxidos de silicio sobre un substrato de silicio para tres valores diferentes de presión, a dos relaciones de flujos, R=5 y R=59.	116
4.1	Condiciones de deposito de subóxidos de silicio sobre un substrato de silicio, $F_t = 111$	128
4.2	Condiciones de humedad de las muestras estudiadas, $F_t = 111$	128
4.3	Condiciones del tratamiento de las muestras estudiadas	132
4.4	Condiciones del tratamiento de las muestras estudiadas	136
4.5	Condiciones de depósito de las muestras estudiadas.	140
A.1	Propiedades del a-SiO ₂ y del SiO ₂ cristalino	158

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mis directores de tesis, el Prof. Jordi Pascual y el Dr. Narcis Mestres, la continua labor de seguimiento, colaboración y apoyo que han tenido durante la realización de este trabajo. Quiero agradecer especialmente sus disponibilidad para comentar y discutir resultados e ideas, y las fructíferas conversaciones que han dado forma y contenido a la labor realizada.

Esta tesis, como todo trabajo experimental, no hubiera sido posible sin la colaboración de diversos grupos de investigación. En concreto, quiero expresar mi gratitud:

Al Prof. Carlos Dominguez por sus interesantes discusiones, así como por facilitarme el acceso a la sala blanca para hacer depositos por PECVD.

A la Dra. Isabel Alonso por su colaboración.

A Andreu Llobera por toda la ayuda que me ha prestado para la realización de los experimentos de los depositos por PECVD.

Tengo que agradecer a toda mi familia, mis amigos el estímulo y el apoyo incondicional que en todo momento me han prestado.

Igualmente, quiero agradecer a mis compañeros del grupo de Electromagnetismo, su amistad y su constante ayuda.

Capítulo 1

Introducción

En las últimas décadas, las comunicaciones por fibra óptica han ido reemplazando los sistemas tradicionales de transmisión de datos, sobre todo en las aplicaciones a larga distancia que implican una elevada intensidad de tráfico. Esta creciente penetración del mercado se debe principalmente al rápido desarrollo de las tecnologías de comunicación óptica, apoyado en las excelentes propiedades de las fibras ópticas como medio transmisor.

Para aprovechar al máximo la capacidad de transmisión de las fibras ópticas sería interesante la implantación de una red óptica en la cual todas las interconexiones de las señales a transmitir se hagan directamente sobre la señal óptica, eliminando la necesidad de convertirlas, en algún momento a lo largo del trayecto emisor-usuario, en una señal eléctrica. Los esfuerzos en este sentido han dado lugar, por ejemplo, a la obtención de amplificadores ópticos, mediante dopado de fibras, que permiten aumentar la distancia entre repetidores a unos 100 Km.

Sin embargo, para que las futuras redes de distribución puedan implementarse en el bucle de abonados son necesarios sistemas con arquitecturas complejas en los que se integren elementos capaces de realizar simultáneamente funciones ópticas y electrónicas a bajo coste. Dicha integración reviste una elevada complejidad, lo que hace que los circuitos optoelectrónicos integrados no hayan alcanzado el tamaño y nivel de integración de los electrónicos, ni la madurez necesaria para su amplia utilización en las redes de comunicaciones. Por ello, se está trabajando en el desarrollo de una tec-

nología óptica integrada que permitiría añadir a las ventajas de coste de fabricación y fiabilidad de la avanzada tecnología microelectrónica, las ventajas de la utilización de la luz como medio transmisor [1].

La óptica integrada, concepto introducido por Miller en 1969 [2], puede, en principio, integrar monolíticamente un buen número de elementos ópticos pasivos y activos en el mismo sustrato, con el consiguiente ahorro en consumo, y además fabricarlos simultáneamente en operaciones de muy bajo coste.

Los resultados y las tecnologías de bajo coste disponibles en el silicio hacen de este semiconductor el candidato ideal para ser utilizado como sustrato para tal integración. Un fotodetector se puede fabricar fácilmente en silicio y, así, el principal problema consiste en cómo alcanzar un buen acoplador entre una guía de onda óptica y el fotodetector.

Se han propuesto un número de soluciones distintos. Una de ellas sería situar un fotodetector absorbente encima de la guía de onda [3, 4]. Un fotodiodo fabricado dentro del sustrato de silicio se fabrica fácilmente usando un proceso complementario del metal-óxido-semiconductor del silicio estándar (CMOS) compatible con el crecimiento de una guía de onda óptica de reflejo anti-resonante (ARROW). El paso siguiente de progresión implica la integración de este subsistema con los circuitos electrónicos integrados del CMOS en el mismo chip.

Con el fin de obtener sensores químicos integrados sobre silicio y basados en la modulación de luz, se comenzó en 1990 una colaboración entre tres grupos provenientes de campos y disciplinas muy diferentes: el Grupo de Fibras Ópticas de la Universidad de Zaragoza, dedicado al estudio, modelización y definición de componentes ópticos; el Grupo de Sensores y Biosensores de la Universidad Autónoma de Barcelona, especializado en el desarrollo de membranas iónico-sensibles para su aplicación en electrodos sensibles a iones (ISE) y a la determinación de diferentes analitos mediante análisis por inyección de flujo (FIA), y el Grupo de Transductores Químicos del Instituto de Microelectrónica de Barcelona, que más tarde se incrementó con personal del Grupo de Sensores Ópticos del Instituto de Microelectrónica de Madrid,

cuya finalidad es el desarrollo y puesta a punto de materiales y procesos tendentes a la obtención de nuevos esquemas de transducción química mediante tecnologías compatibles con las propias de la microelectrónica.

A este núcleo inicial, y con el paso del tiempo, se le unen dos grupos más. Uno proveniente del área de materiales ((ICMAB), Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona) que se ocupa de la caracterización espectroscópica de los materiales involucrados en el desarrollo tecnológico, y el segundo grupo perteneciente al área de la ingeniería electrónica (Grupo de Caracterización por NSOM, del Dpto. de Ingeniería Electrónica de la Universidad Autónoma de Barcelona) que trabaja en la determinación de las características en conducción de la luz a través de las guías integradas.

Este equipo multidisciplinar abarca:

- ✓ La definición, obtención y caracterización de los materiales básicos.
- ✓ El diseño, modelización, fabricación y caracterización de los componentes.
- ✓ La aplicación de los sistemas de medida.

1.1 El diseño ARROW

Un análisis detallado de los diferentes tipos de estructuras guía llevó a la elección de las estructuras ARROW como posibles candidatos para la realización de componentes ópticos integrados, debido a su mayor sencillez tecnológica.

Las guías de onda ARROW [5] son guías fabricadas en tecnología de silicio, y que a diferencia de las guías de nitruro tienen un tamaño de núcleo parecido al de una fibra óptica monomodo ($\sim 3 \mu m$), de forma que permiten una gran eficiencia de acoplamiento.

La ARROW clásica es una estructura de tres capas [5, 6], donde una película intermedia se rodea de dos capas con un índice de refracción más bajo. La realización de esta estructura multicapa es como sigue:

a- Sobre un sustrato de silicio se crece una capa de óxido de silicio de espesor $\sim 2 \mu\text{m}$, la mitad que el núcleo y con un índice de refracción $n \sim 1.46$.

b- Se introduce una primera capa de revestimiento, de $0.12 \mu\text{m}$ de espesor, con un índice de refracción igual a 2. Los óxidos de aluminio o titanio y el nitruro de silicio se utilizan a menudo. Aquí consideramos Si_3N_4 , generalmente el más utilizado en tecnología del silicio.

c- La capa superior es el núcleo de óxido de silicio no estequiométrico (SiO_x). Tiene cerca de $4 \mu\text{m}$ de espesor y su índice de refracción, n , está entre 1.46 y 1.5, dependiendo del proceso de crecimiento. Su espesor es similar al radio de una fibra óptica, a fin de facilitar la inserción de la luz en la guía.

En la figura 1.1 podemos observar un perfil de la estructura. La propagación de la luz en este tipo de estructuras es compleja: entre el aire y el núcleo es por reflexión interna total, y entre el núcleo y las capas inferiores la propagación se debe a la alta reflectividad de las dos capas ($R > 99\%$).

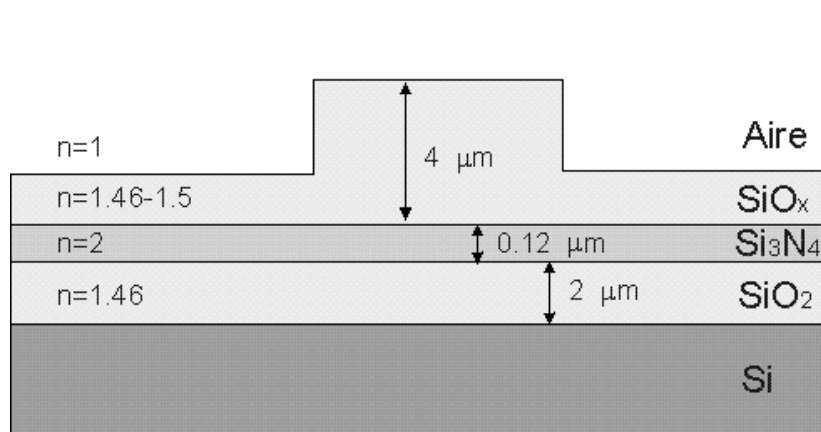


Figura 1.1: Estructura de la guía ARROW.

1.2 Desarrollo tecnológico

El establecimiento de una tecnología capaz de fabricar dispositivos cuyas características finales se ajusten a los resultados de la modelización, requiere la definición de los materiales y sus propiedades, de acuerdo con los procesos involucrados en su obtención y transformación.

La obtención de los materiales aptos para conseguir las estructuras multicapa que confinen la luz con bajas pérdidas en conducción, se realiza teniendo en cuenta una serie de criterios a cumplir. En primer lugar su índice de refracción ha de ser uniforme y reproducible, deben poseer una buena adherencia con el sustrato y las capas verticalmente adyacentes, su estructura no ha de ser policristalina para evitar fenómenos de birrefringencia, se requiere un bajo contenido en defectos e impurezas que aumenten las pérdidas por absorción, deben ser mecánicamente resistentes y químicamente estables cuando se utilizan como sensores, y además, han de presentar propiedades elásticas compatibles con posibles tratamientos térmicos posteriores.

Los materiales microelectrónicos que mejores características en conducción ofrecen son el óxido, el nitruro y el oxinitruro del silicio, debido sobretodo a que son transparentes a las longitudes de onda de trabajo, estructuralmente amorfos, isótropos y con interfases muy lisas, lo que disminuye las pérdidas por dispersión.

1.3 Aplicaciones del SiO_2 en tecnología microelectrónica

La posición dominante del silicio en el mundo de los dispositivos semiconductores es debida en gran parte a las propiedades únicas del sistema SiO_2 -Si. Las excelentes características que tienen las capas de óxido de silicio para la realización de máscaras condujeron al desarrollo de la tecnología planar y permitieron la fabricación de uniones difusas o implantadas de dimensiones controlables y posiciones predeterminadas. Este hecho capacitó a la tecnología de silicio para reemplazar a la del germanio e hizo posible la tecnología de los circuitos integrados. La estructura Si- SiO_2 es también mecánica y químicamente estable, con lo que se utiliza para la obtención de

condiciones bien definidas en la superficie del semiconductor y para aislar los dispositivos de los efectos electrostáticos causados por el ambiente.

Existen otros materiales semiconductores que, en principio, presentan características superiores al silicio. Por ejemplo, el GaAs tiene movilidades mayores y es además un semiconductor de gap directo (lo que lo hace muy útil en aplicaciones como la optoelectrónica). Sin embargo, para ninguno de ellos se dispone de un buen sistema aislante/semiconductor, y es un hecho que las tecnologías VLSI y ULSI son actualmente tan solo factibles utilizando silicio como semiconductor y óxido de silicio como aislante.

Además de las aplicaciones de pasivación de superficies, el SiO_2 tiene excelentes propiedades como dieléctrico. La capacidad Metal-Oxido-Si (MOS) permite inducir carga en la región superficial del semiconductor aplicando un voltaje al electrodo metálico. Este efecto se utiliza en el transistor de efecto de campo (MOSFET), que es el dispositivo básico en grandes escalas de integración. La calidad del material y de la interficie ha de ser muy grande cuando el óxido actúa como puerta en transistores MOS. Esta aplicación requiere una alta resistencia a la ruptura dieléctrica, una baja densidad de trampas en la interficie Si- SiO_2 y una carga fija en el aislante lo más pequeña posible.

Dieléctricos alternativos al SiO_2 deberían tener, idealmente, una estructura química saturada¹ que los mantuviese libre de defectos, combinado con un “gap” ancho. El único material, a este respecto, que se parece al SiO_2 es el Si_3N_4 , que combina un gap ancho (5.1 eV frente a los 8.9 eV del SiO_2) y una constante dieléctrica relativa mucho más grande (7.0 frente a 3.9 del SiO_2). Sin embargo, la interficie nitruro/silicio no posee el grado de calidad de la interficie óxido/silicio. Así, por ejemplo, tiene una densidad de centros de captura varios órdenes de magnitud superior a la del óxido.

El sistema Si- SiO_2 ha sido objeto de una investigación exhaustiva durante los últimos 30 años. Aun así, existen todavía aspectos relevantes de su estructura que no se comprenden totalmente. El conocimiento de la región interfacial se hace cada vez

¹Esto significa que el material ha de estar formado por bloques constituyentes de estructura y composición fijas.

más importante conforme avanza la reducción de las dimensiones de los dispositivos. Un caso crucial es el de los óxidos delgados, con espesores $\lesssim 100$ Å, utilizados como puerta en dispositivos MOS ULSI, los cuales trabajan bajo las mismas condiciones de polarización que los de tecnologías predecesoras, y están, por tanto, sometidos a niveles de estrés eléctrico y térmico más elevados.

Todas estas características particulares del óxido de silicio han hecho que como material base para la fabricación de las estructuras ARROW se haya utilizado óxido de silicio subestequiométrico, obtenido por PECVD (CVD asistido por plasma) ya que, al igual que los oxinitruros, presenta propiedades ópticas diferentes según la cantidad de silicio incorporado en la capa. Ello permite predefinir los índices de refracción de acuerdo a las necesidades de los componentes ópticos a realizar. Además, sus características son similares a las del óxido de silicio térmico, lo que le hace compatible con la tecnología CMOS y facilita su procesado.

1.4 Óptica integrada en silicio

Si bien existen una serie de técnicas básicas en la realización de los componentes ópticos, como puede ser la fotolitografía y el grabado para definición de los motivos, ambas derivadas de la tecnología microelectrónica; otras son específicas del tipo de material base que se utiliza. Así tenemos, en el caso del niobato de litio o del vidrio, las técnicas de difusión e intercambio de protones; los compuestos III-V y el silicio hacen uso del depósito químico (CVD: chemical vapor deposition) y físico (MBE: molecular beam epitaxy) en sus múltiples variantes. En materiales poliméricos predominan los recubrimientos por centrifugación o inmersión [7].

Diferentes tecnologías se han desarrollado con el fin de obtener circuitos ópticos integrados. Durante mucho tiempo pareció que las tecnologías de los semiconductores compuestos III-V desbancarían a sus competidores, a saber, las tecnologías de silicio, niobato de litio, vidrio y polímeros. Sin embargo, la complejidad de fabricación, problemas de rendimiento y coste de estos materiales, junto a la baja eficiencia de acoplamiento entre la fibra óptica y la guía, y las pérdidas relativamente elevadas de las guías, mantiene abierta la competencia entre materiales [8].

De todos los materiales aptos para la realización de circuitos ópticos integrados, únicamente el silicio con su bagaje de procesos y técnicas altamente desarrollados, derivados de las tecnologías de micromecanización y microelectrónica, permite la fabricación de grandes series de dispositivos y circuitos a precios reducidos. Si bien el silicio es un material que, gracias a sus propiedades mecánicas, químicas y electrónicas, resulta ideal para la realización de circuitos integrados, sus propiedades ópticas son ciertamente limitadas. Sin embargo, debido a su abundancia, disponibilidad en obleas de bajo coste, alta pureza, estabilidad química y rigidez mecánica, es el substrato ideal para la realización de dichos circuitos bajo esquemas híbridos [9], donde las diferentes funciones se combinan sobre el silicio (como substrato común) utilizando técnicas de montaje superficial con interconexión óptica, por guías de ondas, de los distintos elementos. La utilización del silicio como material permite, además, la posibilidad de acoplar circuitos ópticos y electrónicos en un mismo substrato. Una ventaja adicional es que el acoplamiento entre las fibras ópticas y las guías de silicio se puede conseguir utilizando técnicas de grabado anisotrópico, generando huecos en uve, con una precisión, en general, superior a $1 \mu m$ [10], lo que disminuye las pérdidas de acoplamiento.

Casi todos los materiales usados en tecnología microelectrónica se han aplicado a la obtención de elementos pasivos en óptica integrada [11]. Probablemente el óxido de silicio y el nitruro de silicio sean los materiales más ampliamente utilizados [12], debido a su transparencia en el intervalo de longitudes de ondas utilizadas y su amorficidad, lo que les hace estructuralmente homogéneos. Otros materiales amorfos que tienen buenas perspectivas de futuro son el oxinitruro de silicio [13] y el óxido de silicio subestequiométrico [14], ya que ambos materiales presentan un índice de refracción dependiente de la composición. Mediante combinación de capas de estos materiales se han realizado guías de ondas (mono y multimodo) con diferentes estructuras (planas, en canal, etc.) y dispositivos ópticos sencillos (divisores, acopladores en Y y en paralelo, interferómetros, etc.) con buenas características de conducción.

Todos estos materiales se obtienen mediante técnicas ampliamente utilizadas dentro de la tecnología microelectrónica. Sin embargo, para la realización de componentes ópticos integrados las condiciones experimentales son muy diferentes. En este caso

no se requieren dimensiones submicrónicas; al contrario, las estructuras pueden alcanzar espesores finales entre 10 y 20 μm , lo que conlleva la necesidad de tener un conocimiento exacto de las propiedades mecánicas de los materiales. Asimismo se requieren materiales con propiedades ópticas adecuadas a los requerimientos del componente a realizar que exigen una buena uniformidad del índice de refracción y del espesor.

Si se persigue la integración monolítica de componentes ópticos y electrónicos, es necesario utilizar técnicas de baja temperatura que no afecten los parámetros finales de los dispositivos electrónicos [14]. La técnica de depósito químico a partir de una fase vapor asistida por plasma (PECVD: plasma enhanced chemical vapor deposition) es por un lado una técnica de depósito a baja temperatura ($T \lesssim 400 \text{ }^\circ C$) y, por otro lado, permite controlar las propiedades ópticas y mecánicas de las capas en función de los parámetros del proceso.

1.5 Técnicas de formación del sistema SiO₂-Si

Las propiedades del óxido de silicio dependen del proceso tecnológico de fabricación. Se han desarrollado muchas técnicas para la formación de capas de óxido, algunas de las cuales explicamos resumidamente a continuación.

1.5.1 Oxidación térmica

Es uno de los procesos más ampliamente utilizados [15, 16, 17, 18, 19], por la alta calidad del óxido y de la interficie que se consiguen. La oxidación se ha de llevar siempre a cabo en ambientes ultrapuros, sin contaminantes. Posibles fuentes de contaminación son H₂O, hidrocarburos y H₂ [20]. Las temperaturas de oxidación oscilan entre 600 y 1200°C. La oxidación se puede llevar a cabo: i.- en atmósfera de O₂ seco, o ii.- en atmósfera con vapor de agua (oxidación húmeda).

i.- En la oxidación seca el ambiente suele ser O₂, aunque es frecuente la adición de pequeñas cantidades de F ó Cl, lo cual aumenta la velocidad de oxidación e influye positivamente en las características eléctricas de los dispositivos. Es el método de oxidación preferido para óxidos de puerta debido a la elevada calidad de la interficie,

la gran reproducibilidad y el preciso control del espesor. El control del espesor es imprescindible sobre todo en óxidos delgados, y se puede mejorar diluyendo el O_2 en un gas inerte, por ejemplo N_2 o Ar , trabajando a bajas presiones, o reduciendo la temperatura de oxidación [21, 22, 23]. Sin embargo, las capas crecidas a baja temperatura presentan óxidos densificados y bajas calidades de interficie [24].

Una alternativa reciente del crecimiento de óxidos delgados es la técnica RTO (Rapid Thermal Oxidation), que consiste en el calentamiento del silicio en el ambiente oxidante por medio de potentes lámparas halógenas [25]. Este proceso concilia los dos puntos clave del crecimiento de óxidos delgados: alta temperatura de crecimiento ($T \gtrsim 1000\text{ }^\circ C$) y corto tiempo de oxidación (unas decenas de segundos). Además es un proceso limpio dado que las paredes del reactor permanecen frías.

En algunas ocasiones (cuando la temperatura de oxidación es baja, por ejemplo), es necesario un recocido del óxido para obtener una interficie $Si-SiO_2$ satisfactoria, ya que éste elimina parte de las tensiones que se producen al acomodarse las dos estructuras.

ii.- En la oxidación húmeda el ambiente es vapor de agua, o una mezcla de O_2 y vapor de agua. La difusión de la molécula de agua en el óxido ya formado es mucho más rápida que la difusión de la molécula de oxígeno, y el ritmo de crecimiento es mayor. La obtención por ejemplo de 3000 \AA de óxido a $1100\text{ }^\circ C$ requiere 270 min. en O_2 y tan solo 15 min. en H_2O . Es el método utilizado para el crecimiento de óxidos de campo gruesos y de óxidos para pasivación. La calidad eléctrica y estructural del óxido es peor en este caso [26].

1.5.2 Depósito químico y depósito asistido por plasma

En la técnica CVD el óxido crece por depósito después de la reacción química entre dos gases que forman el ambiente, por ejemplo SiH_4 y N_2O [27]. Otros métodos de depósito químico son la evaporación, “sputtering” y la oxidación anódica [16, 19]. Los óxidos depositados se utilizan principalmente para pasivación, dado que tanto la calidad estructural de la interficie como la calidad eléctrica del óxido no son de importancia fundamental. Presentan, por otro lado, la ventaja de creerse a una

temperatura más baja, con lo que su influencia en otras etapas tecnológicas es más reducida.

En el depósito asistido por plasma se deposita el óxido después de una descarga en una mezcla de gases con presiones comprendidas entre 0.01 y 1 *Torr*. Las especies ionizadas se depositan sobre el sustrato, que se coloca en uno de los electrodos [28].

1.6 Estructura del SiO_2

La unidad básica de todas las estructuras del óxido de silicio (excepto la estishovita que es el SiO_6 octaedro) es el tetraedro SiO_4 , en el que el silicio central, con hibridación sp^3 , tiene sus orbitales de valencia dirigidos hacia los 4 vértices que están ocupados por átomos de oxígeno. El esquema de su estructura se presenta en la figura 1.2. En su forma cristalina, el SiO_2 puede presentar diferentes variedades alotrópicas según sean las condiciones de presión y temperatura del crecimiento (figura 1.3). Cada una de ellas está caracterizada por el tipo de estructura, la longitud del enlace Si-O y el ángulo de enlace Si-O-Si (vease en el Apéndice 1 los datos relativos al SiO_2 cristalino y amorfo).

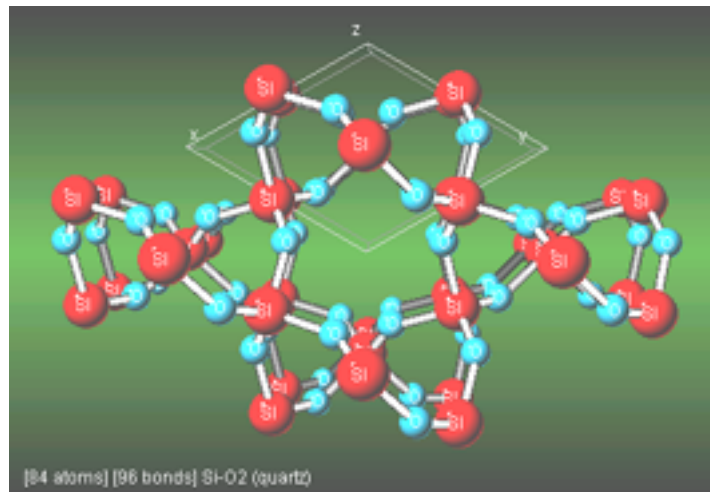


Figura 1.2: Estructura del SiO_2

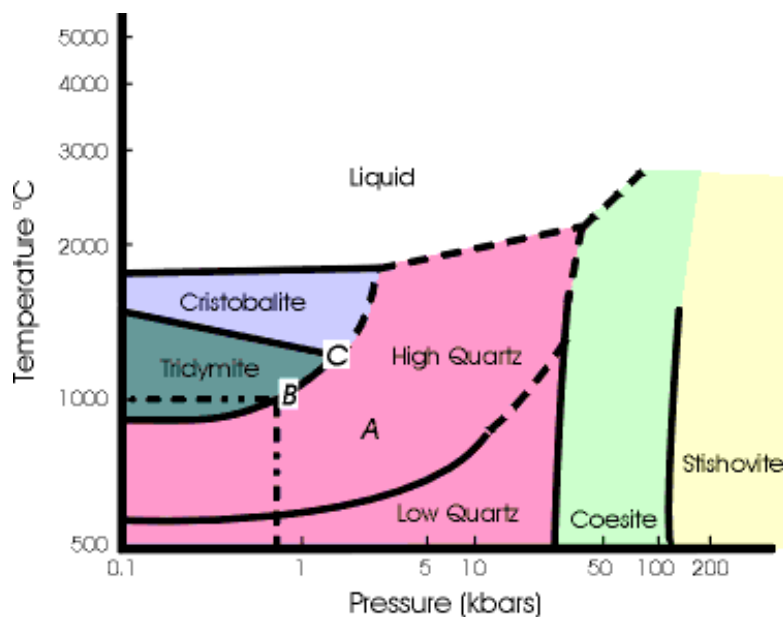


Figura 1.3: Diagrama de fases del SiO₂.

1.7 El espectro vibracional del SiO₂

En esta sección describiremos con detalle el espectro de absorción vibracional del óxido de silicio amorfo, en cuyo análisis se centra una parte importante del trabajo experimental de esta tesis. Se compone de 3 vibraciones transversales, TO (Transversal Óptico), que pueden ser caracterizadas en términos de movimientos particulares de los átomos de oxígeno con respecto a los de silicio en una unidad fundamental Si-O-Si, en la cual el oxígeno es puente entre dos tetraedros (modelo de la molécula aislada). Estos tres tipos de vibración característicos son los que se observan en un espectro típico de absorbancia infrarroja obtenido con incidencia normal, como es el caso de la figura 1.4.

a- Modo “Rocking” o TO₁

En este modo normal de vibración el oxígeno se mueve según un eje perpendicular al plano que forma la unidad Si-O-Si. Es el modo centrado a más baja frecuencia, aproximadamente a unos 457 cm⁻¹.

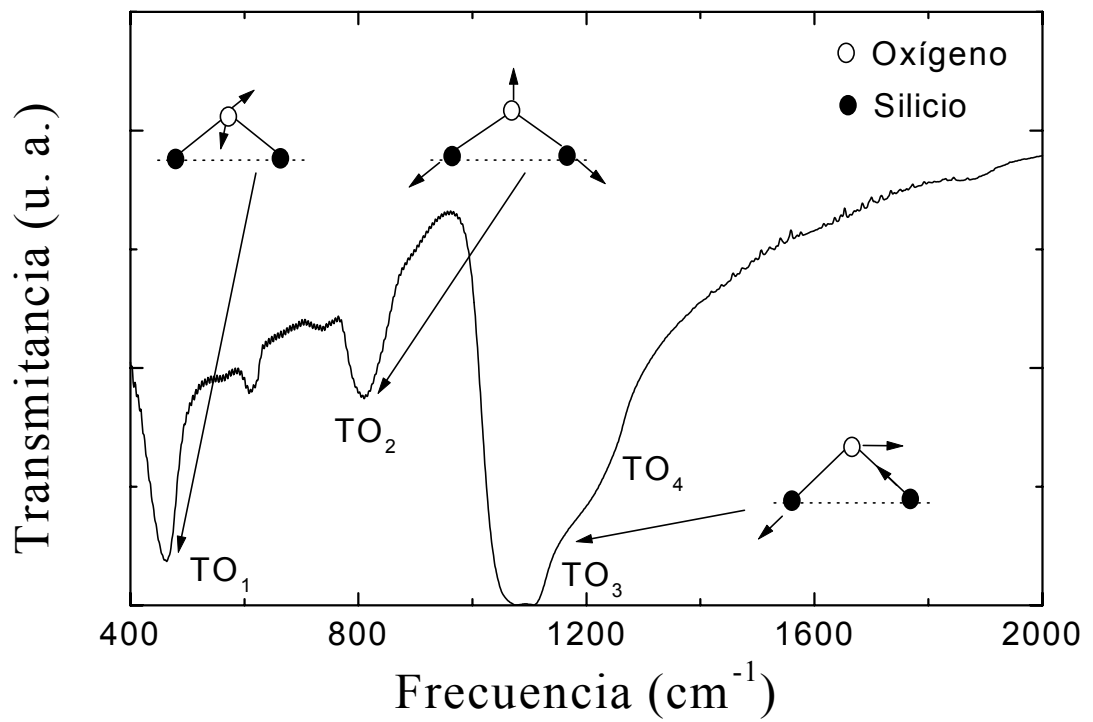


Figura 1.4: Espectro de transmitancia del α -SiO₂. Se indican los diferentes modos de vibración de la unidad Si-O-Si que caracterizan el material.

b- Modo “Bending” o TO_2

El oxígeno se mueve según la línea que bisecta el ángulo formado por la unidad Si-O-Si. La banda se centra aproximadamente a unos 810 cm^{-1} .

c- Modo “Asymmetric Stretching”

El movimiento del oxígeno es paralelo a la línea que une los dos átomos de silicio. De hecho, este movimiento se descompone en dos modos: el TO_3 , en el cual oxígenos adyacentes se mueven en fase, y el TO_4 en el cual los oxígenos se mueven en oposición de fase. El modo TO_3 es característico de la vibración TO centrada a 1076 cm^{-1} y el TO_4 se manifiesta como un hombro a altas frecuencias del TO_3 , y está centrado a unos 1200 cm^{-1} .

El caso de los modos TO_3 y TO_4 , muy cercanos en frecuencia, es especial en el sentido de que produce un acoplamiento que da lugar a un “splitting” LO-TO anómalo. En efecto, tal y como fue apuntado por Kirk [29], existe un acoplamiento entre los dos modos, tanto mayor cuanto mayor es el desorden en el material (mayor dispersión angular de la unidad Si-O-Si). El acoplamiento origina un “splitting” del modo TO_3 de valor mayor que el que le correspondería según el cálculo del campo local, y asociado al modo TO_4 aparece un “splitting” invertido, lo que origina la presencia del modo LO a frecuencias más bajas que el TO.

El modelo de Kirk del acoplamiento de los modos TO_3 - TO_4 ha sido verificado por otros autores, como Lange [30], en un estudio comparativo de óxidos térmicos, óxidos LPCVD y óxidos PECVD.

A modo de resumen podemos decir que el óxido de silicio amorfo presenta 4 modos vibracionales, que dan lugar a parejas LO-TO situadas a las frecuencias que se indican en la tabla 1.1. El modo de vibración más intenso, y el que responde a corrimientos y cambios de amplitud mayores asociados a modificaciones de la estructura, es el modo TO_3 . Para este modo, la fuerza de oscilador más aceptada en la bibliografía [29, 30, 31] toma el valor de 44000 cm^{-2} . El valor correspondiente para el modo TO_4 es de 5400 cm^{-2} .

MODO	Frecuencia (cm⁻¹)
<i>TO</i> ₁	457
<i>LO</i> ₁	507
<i>TO</i> ₂	810
<i>LO</i> ₂	820
<i>TO</i> ₃	1076
<i>LO</i> ₃	1256
<i>TO</i> ₄	1200
<i>LO</i> ₄	1160

Tabla 1.1: Frecuencias de vibración de los modos LO-TO del SiO₂ térmico.

1.8 Caracterización de las absorciones del sustrato de silicio

El silicio no dopado es un semiaislante y es casi transparente a la radiación infrarroja. El espectro de transmisión muestra pequeñas bandas de absorción debidas a procesos bi o multifonónicos², en la zona entre 500 y 1000 cm⁻¹, con un mínimo de transmisión muy pronunciado a ~ 610 cm⁻¹ (ver figura 1.5), que tiene su origen en la combinación de un fonón transversal óptico (TO) con un longitudinal óptico (LO). No se producen procesos a un fonón (procesos de primer orden) al ser el silicio un compuesto no-polar diatómico. De la simetría estructural se sigue que no se provoca variación en el momento dipolar asociado con las vibraciones ópticas, por lo que el campo electromagnético no se acoplará en procesos a un fonón [32, 33]. Además del espectro intrínseco del silicio, cada impureza enlazada tiene su banda de absorción característica, y su coeficiente de absorción puede ser utilizado para la determinación cuantitativa de la concentración.

Durante el crecimiento del cristal de silicio se introducen inevitablemente impurezas de carbono; el carbono es tetravalente, y se coloca de forma sustitucional (figura 1.6).

²En este tipo de procesos un fotón es absorbido por la red con la creación-aniquilación de dos o más fonones.

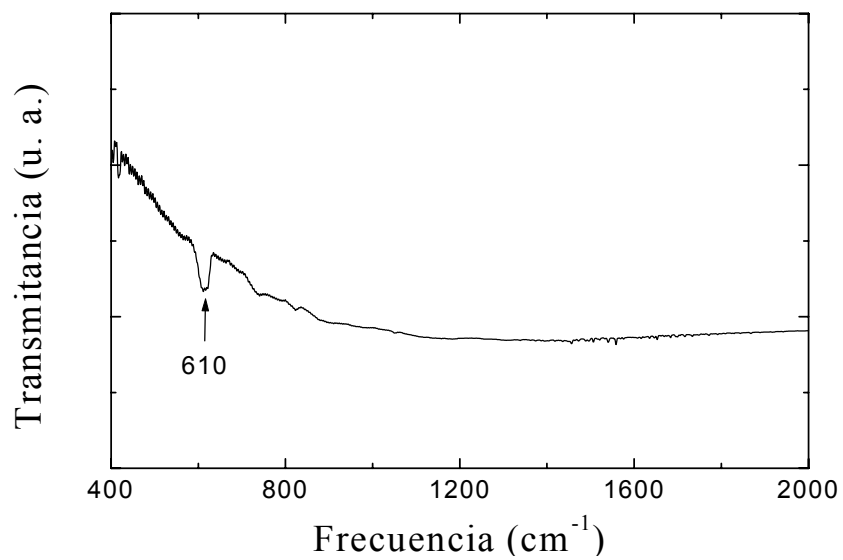


Figura 1.5: Espectro de transmitancia por FTIR de una oblea de silicio pulida ópticamente por una cara. Se señala la frecuencia de absorción de la banda bifonónica y del carbono C sustitucional en torno a 610 cm^{-1} .

Figura 1.6: Celda unidad del Si conteniendo un C sustitucional.

Las impurezas de carbono son generalmente negativas para el comportamiento del dispositivo, y su concentración debe conocerse con precisión a fin de tener un buen control de la tecnología.

El carbono sustitucional absorbe a $\sim 607 \text{ cm}^{-1}$, y su banda se solapa completamente con la banda multifonón del silicio. En la figura 1.5 se puede apreciar el espectro de transmisión del silicio.

1.9 Objetivos y desarrollo de la tesis

Las propiedades semiconductoras del silicio, las excelentes características del óxido, el SiO_2 , y la calidad de la interficie óxido/silicio han hecho posible el desarrollo de componentes ópticos integrados. El abanico de aplicaciones se amplía al considerar la posibilidad de introducir subóxidos de silicio. El conocimiento de la estructura y propiedades del sistema $\text{SiO}_x\text{-Si}$ es fundamental para el desarrollo de nuevas vías en tecnología Optoelectrónica. Dentro de la línea de desarrollo de una tecnología óptica integrada en silicio, y su aplicación a la realización de componentes ópticos pasivos (guías de onda, divisores de luz y acopladores), es necesario realizar una caracterización precisa de estos materiales. Las características del sistema $\text{SiO}_x\text{-Si}$ depende en gran medida tanto del proceso utilizado para su obtención, como del estado de la superficie del silicio previo a la oxidación. Pero no sólo eso, sino que otras etapas del proceso de fabricación de un dispositivo o circuito integrado, como son los tratamientos térmicos posteriores o la implantación a través del óxido, también modifican las propiedades de dicho sistema. Este trabajo está dedicado al estudio de la estructura y propiedades físicas del sistema $\text{SiO}_x\text{-Si}$, donde el subóxido de silicio ha sido depositado por PECVD. Ello permite definir los índices de refracción de acuerdo a las necesidades de los componentes ópticos a realizar. Sus características son similares a las del óxido de silicio térmico, lo que le hace compatible con la tecnología CMOS y facilita su procesado. En este contexto, la tesis se estructura de la siguiente manera:

✓ Un primer capítulo que ha sido dedicado a la introducción a las estructuras guía, en concreto a la estructura antirresonante o ARROW, y también a la estructura y propiedades del sistema $\text{SiO}_2\text{-Si}$.

✓ En el segundo capítulo se presentan los procesos CVD, haciendo énfasis en la técnica PECVD y su utilización para depositar algunos materiales, en particular el óxido de silicio. También, se introduce una descripción del equipo experimental y de las condiciones de trabajo seguida por una descripción de las técnicas utilizadas en este trabajo para la caracterización de las capas de óxido depositadas, que son: la elipsometría para medir el índice de refracción y el espesor, la técnica de medida del radio de curvatura para calcular la tensión mecánica y por fin la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier para analizar los enlaces atómicos y la composición química en las capas.

✓ El tercer capítulo está dedicado a la caracterización de capas delgadas de a-SiO_x ($\sim 1\mu m$) depositadas sobre silicio por la técnica PECVD. Las capas se han obtenido procediendo a una variación sistemática de los parámetros de crecimiento (flujo total, temperatura, potencia y presión).

✓ En el capítulo cuatro se han estudiado los efectos de la humedad, el recocido a 200°C y 350°C y se analiza la influencia del tratamiento térmico rápido (RTA) a 950°C durante 30 segundos sobre las propiedades de las capas crecidas de a-SiO_x.

✓ Por último, se presentan las conclusiones y logros del trabajo realizado.

Bibliografía

- [1] F. Pérez, and C. Domínguez, *Revista Optoelectrónica OPTO*, n°37, p. 2 (1994).
- [2] S. E. Miller, *Bell. Syst. Tech. J.*, **48**, p. 2059 (1969).
- [3] P. Deimel, B. Heimhofer, G. Müller and M. Königer, *Sensors and Actuators*, **A21-A23**, 1155 (1990).
- [4] K. Kapsler and P. Deimel, *J. Appl. Phys.*, **70**, 13 (1991).
- [5] M. Duguay, Y. Kokubun, T. Koch and L. Pfeiffer, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 13 (1986).
- [6] Y. Kokubun, T. Baba and T. Sakaki, *Electron. Lett.*, **22**, 892 (1986).
- [7] H. Albers, “*Sensors and Actuators: Optical Transducer*”, Ed. A. Driessen, Kluwer Tech. Books, 1990, p. 163.
- [8] R. März, “*Integrated Optics. Design and Modeling*”. Ed. Artech House, 1995 p.458.
- [9] C. H. Henry, G. E. Blonder and R. F. Kazarinov, *J. Lightwave Technol.*, **7**, 1530 (1989).
- [10] B. Hillerich, 1st Inter. Conf. on Micro, Electro, Opto, Mechanic Systems and Components (Microsystemtechnologies 90), Springer Verlag, 1991, p. 458.
- [11] F. S. Hickernell, *Solid State Tech.*, **31**, 83 (1988).
- [12] R. A. Soref, and J. P. Lorenzo, *Solid State Tech.*, **31**, 95 (1988).
- [13] F. Bruno et al., *Applied Optics*, **30**, 4560 (1991).

- [14] M. Moreno et al., *New Horizons for Materials*, **5**: Advances in Science and Technology, Ed. P. Vincenzini, Faenza, 149 (1995).
- [15] S. M. Sze, “*Physics of semiconductor devices*”, John Wiley & Sons, 2^a Edición, Nueva York (1981).
- [16] S. Rigo, “*Silica films on silicon*”, en “*Instabilities in silicon devices*”, Ed. G. Barbottin, A. Vapaille, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1986).
- [17] M. Hirose, T. Yasaka, M. Takamura, S. Miyazaki, *Solid State Tech.*, **43**, (1991).
- [18] C. L. Claeys, R. F. de Keersmaecker, G. J. Declerk, “*Technology and kinetics of SiO₂ growth*”, en “*The Si – SiO₂ System*”, Ed. P. Balk, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1986).
- [19] “*VLSI Technology*”, Ed. S. M. Sze, Mc Graw-Hill, 2^a edición (1988).
- [20] A. G. Revesz, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1708 (1978).
- [21] Y. Kamigaki, Y. Itoh, *J. Appl. Phys.*, **48**, 2891 (1977).
- [22] M. A. Hopper, R. A. Clarke, L. Young, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1216 (1975).
- [23] F. W. Smith, G. Ghidini, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1300 (1982).
- [24] R. Razouck, B. E. Deal, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1573 (1973).
- [25] H. Fukuda, A. Uchiyama, T. Hayashi, T. Iwabuchi, S. Ohno, *Jap. J. Appl. Phys.*, **29**, L-137(1990).
- [26] B. E. Deal, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 930 (1979).
- [27] W. Kern, R. S. Rosler, *J. Vac. Sci. and Technol.*, **14**, 1082 (1977).
- [28] J. R. Hollahan, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 930 (1979).
- [29] C. T. Kirk, *Phys. Rev.*, **B38**, 1255 (1988).
- [30] P. Lange, *J. Appl. Phys.*, **66**, 201 (1989).
- [31] M. L. Naiman, C. T. Kirk, B. L. Emerson, J. B. Taitel, *J. Appl. Phys.*, **58**, 779 (1985).

- [32] J. R. Ferraro, K. Krishnan, “*Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy*”, Academic Press Inc., Nueva York (1995).
- [33] J. N. Hodgson, “*Optical absorption and dispersion in solids*”, Buttler & Tanner, Londres (1997).

Capítulo 2

Depósito de subóxidos de silicio por PECVD y técnicas de caracterización

En este capítulo, se presenta una descripción del equipo PECVD y su técnica, utilizado para el depósito de subóxidos de silicio. También, presentamos una descripción de las diferentes técnicas que se han utilizado para la caracterización de las capas depositadas.

Como capa fina, o delgada, se puede definir todo material cuya configuración geométrica posee dos dimensiones macroscópicas y una tercera de magnitud microscópica. El gran desarrollo que ha experimentado el uso de capas finas abarca aplicaciones que van desde la obtención de circuitos integrados hasta la protección de herramientas o la realización de piezas de bisutería. En la obtención de capas finas, la interfase en crecimiento ha de alimentarse del material que se crece a partir de una fuente externa, bien sea sólida, líquida o gaseosa.

En la mayoría de los casos, el depósito a partir de una fase gaseosa es la técnica preferida para la fabricación de capas finas de metales, aislantes, semiconductores o materiales compuestos. Ello se debe a que esta técnica se amolda perfectamente a las operaciones en gran escala, puede utilizarse para recubrir superficies irregulares (incluso internas) y permite un buen control de las propiedades del material, tales

como el espesor, la composición, la estequiometría y el dopaje. Estas características hacen que esta técnica sea muy apropiada, en particular, para el crecimiento de capas activas en la industria microelectrónica, además de permitir el depósito de materiales pasivos con funciones tales como la de protección.

Entre las técnicas en fase vapor más ampliamente utilizada para la obtención de capas finas está el depósito químico a partir de un vapor (CVD: Chemical Vapor Deposition). Esta técnica se basa en la obtención de una fase condensada del material deseado, a partir de una especie gaseosa de distinta composición química. La reacción química, que da lugar al elemento o compuesto que se quiere depositar, tiene lugar sobre o en las cercanías de la superficie del sustrato, en condiciones de temperatura, potencia y presión variables. Para asegurar la pureza del mismo, todas las especies presentes, a excepción del producto deseado, deben ser volátiles en las condiciones del proceso.

Las ventajas que tiene esta técnica, respecto a otras de depósito, son:

- El proceso es muy versátil, está poco limitado por los productos de partida.
- El crecimiento se realiza en condiciones próximas al equilibrio: se obtiene, si procede, una buena calidad cristalina.
- No requiere, salvo en LPCVD y PECVD, condiciones de baja presión.
- No se necesitan sustratos conductores. Pueden usarse materiales aislantes como sustratos.
- En el caso de las epitaxias, se usan temperaturas elevadas, lo que conduce a altas movilidades de las especies absorbidas y a una mayor perfección cristalográfica de la capa crecida.
- No se usan disolventes con lo que se incorporan menos impurezas a la capa en crecimiento.
- La facilidad para variar la concentración de dopantes durante el crecimiento permite obtener estructuras multicapas, con estequiometría definida y con gradiente de impurezas controlado.
- Puede adaptarse a la producción a gran escala.

A lo largo de este capítulo presentaremos cuáles son los aspectos fundamentales del depósito por CVD.

2.1 Aspectos fundamentales del CVD

En el crecimiento de capas finas, la nucleación inicial y el subsiguiente crecimiento son difíciles de separar. Por eso en la descripción de ambos se aúnan diversas aproximaciones [1]. Inicialmente se utilizan argumentos termodinámicos para postular la sobresaturación como la fuerza impulsora de la transición interfásica que tiene lugar. Para describir los procesos que dan lugar a la formación de núcleos se utilizan procedimientos mecánico-estadísticos. En cambio, para explicar la velocidad con que progresa el crecimiento, tras la nucleación, se utilizan razonamientos cinéticos que muestren cómo la fuerza impulsora termodinámica se puede dividir en un determinado número de resistencias cinéticas. Cuando existe un cierto número de estas resistencias en serie la mayor es la causante del paso limitante de la velocidad. De acuerdo con la naturaleza de estos pasos, las propiedades y características de la capa depositada se controla mediante la introducción y control de diferentes parámetros.

Los estudios sobre los procesos CVD han demostrado que se produce la formación de una capa gaseosa estanca sobre la superficie en crecimiento la cual no se renueva por la circulación general de los gases [2]. Esta capa, denominada capa límite, presenta distintos espesores según las condiciones del proceso. Análisis químicos realizados dentro y fuera de la capa [3], demuestran que la concentración de las especies contenidas en la fase gaseosa, fuera de esta capa, es igual en todos los puntos. La transferencia de masas entre la fase gaseosa y la capa en crecimiento se realiza por difusión a través de la capa límite.

En los procesos CVD, la nucleación y el crecimiento pueden esquematizarse de acuerdo con la siguiente secuencia de reacciones (ver figura 2.1):

Las moléculas de reactivo, $A(v)$, difunden a través de la capa límite, bajo el efecto de un gradiente de concentraciones, hacia la superficie de depósito, $A(g)$. A continuación las moléculas se adsorben, A^* , y difunden a lo largo de la superficie,

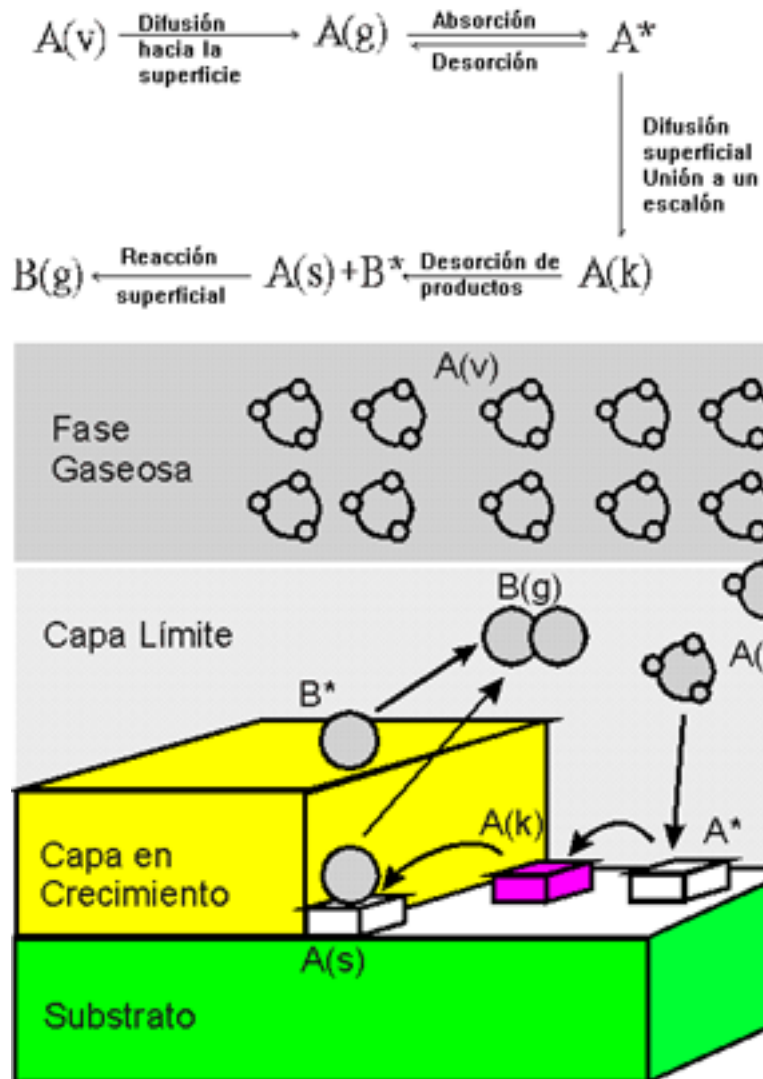


Figura 2.1: Esquema de crecimiento en un proceso CVD.

hasta que se desorben o alcanzan un punto donde pueden formar más de un enlace, por ejemplo en un escalón cristalográfico: A(k). Si se alcanza en el escalón un punto estable de nucleación, la molécula sufre una reacción química y el producto deseado es incorporado a la capa, dando lugar a un núcleo de crecimiento, A(s). Los productos secundarios generados en la reacción, B*, difunden a lo largo de la superficie hasta desorberse, B(g), pasando a la masa gaseosa por difusión a través de la capa límite.

2.1.1 Cinética

En los procesos CVD, el crecimiento posterior a la nucleación está gobernado por dos regímenes cinéticos. Uno limitado por un proceso químico: la reacción química en la superficie, entendiéndose como tal todos los pasos que tienen lugar desde que la especie alcanza la superficie hasta que los productos se desorben, y otro limitado por un proceso físico: la transferencia de masas desde el volumen gaseoso a través de la capa límite hasta la superficie del sustrato.

Un modelo sencillo [4] que permite explicar ambos regímenes es el que se presenta a continuación.

Si suponemos que la difusión de reactivos tiene lugar a través de la capa límite, la densidad de flujo, definida en función de la concentración de reactivo en la fase gaseosa (N_g) y en la superficie (N_0), viene dada por:

$$j = -D \frac{dn}{dx} = -\frac{D}{\delta} (N_g - N_0) \quad (2.1)$$

donde j es el número de moléculas de reactivo por unidad de área y de tiempo, δ el espesor efectivo de la capa límite y D la constante de difusión. Generalmente, $D \propto T^m$, donde T es la temperatura del depósito y m varía entre 1.75 y 2.

La ecuación 2.1, expresa la denominada ley de Henry. Según esta ley la fracción molar de una especie disuelta en un gas es proporcional a la presión parcial ejercida por esta especie en un momento dado y a una presión establecida. Podemos reescribir la ley como:

$$j = h(N_g - N_0) \quad (2.2)$$

donde h es el coeficiente de transferencia de materia.

De acuerdo con estas ecuaciones, la densidad de flujo reactivo es inversamente proporcional al espesor de la capa límite. El control de esta capa, así como su uniformidad a lo largo de la zona de depósito, es un factor práctico importante en el diseño de los reactores de CVD.

La reacción superficial tiene lugar una vez la especie reactiva alcanza la superficie del substrato. Asumiendo un comportamiento lineal, la densidad de flujo de los productos de reacción viene dada por:

$$j = kN_0 \quad (2.3)$$

donde k es la constante de reacción superficial. Este parámetro puede describirse como:

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (2.4)$$

donde E_a es la energía de activación del proceso.

Si asumimos que el crecimiento ha alcanzado un estado estacionario hay que igualar los flujos descritos por las ecuaciones 2.2 y 2.3. Combinando ambas ecuaciones, y definiendo n como el número de átomos, o moléculas, del material crecido por unidad de volumen; la velocidad de crecimiento de la capa viene dada por:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{j}{n} = \frac{N_g}{n} \frac{hk}{h+k} \quad (2.5)$$

A partir de la cual se pueden predecir los dos regímenes externos:

- Si $h \gg k$, la cantidad de gas que llega a la superficie es mayor que la que puede reaccionar i,

$$v = \frac{dx}{dt} \simeq k \frac{N_g}{n} \quad (2.6)$$

por lo que el paso limitante del proceso es la reacción química en la superficie.

- Si $h \ll k$, todo el gas que llega a la superficie reacciona instantáneamente i,

$$v = \frac{dx}{dt} \simeq h \frac{N_g}{n} \quad (2.7)$$

asi pues, el paso limitante del proceso es la tranferencia de masas.

- A bajas temperaturas la pendiente de la recta tiene una expresión del tipo: $v \propto \exp(n/T)$, que coincide con la ecuación (2.4). El depósito viene controlado por la reacción química superficial.

- A temperaturas altas la pendiente de la recta tiene una expresión del tipo: $v \propto T^m$, que coincide con la dependencia en temperatura del coeficiente de difusión (D); en este caso, el depósito está controlado por la transferencia de masas.

Para impulsar la reacción del depósito se usa un plasma que se genera a partir de los reactivos gaseosos mediante una descarga bien sea continua o R.F. a baja presión (< 1 Torr). El plasma puede generarse capacitativamente en el interior de la cámara de reacción, en sistemas con electrodos paralelos o inductivamente desde el exterior del reactor.

2.2 Técnicas de CVD

Existe un gran número de técnicas CVD que pueden ser clasificadas atendiendo a diferentes características de las mismas tales como temperaturas o presión de trabajo, tipo de reactor, fuente de energía, etc. Sin embargo, la manera más general de diferenciar estas técnicas es atendiendo a la forma de aportar energía a la reacción, como puede apreciarse en la tabla 2.1.

Técnicas CVD	Parámetros del proceso	Características del proceso
APCVD (Presión atmosférica)	Temperatura: 600-1100°C Flujo: > 3.0 sccm Reactor: Horizontal, vertical	Velocidad de depósito alta (> 1.0 $\mu\text{m}/\text{min}$). Baja uniformidad. Contaminación.
LPCVD (Baja presión)	Temperatura: 600-1100°C Flujo: < 3.0 sccm Reactor: Horizontal, vertical Presión: < 1.0 Torr	Velocidad de depósito baja (< 1.0 $\mu\text{m}/\text{min}$). Buena uniformidad. Baja Contaminación.
LCVD (Asistido por Láser)	Temperatura variable Presión: 1.0 Torr-1.0 atm. bajo flujo Lámpara de Hg	Velocidad de depósito alta, incluso a T bajas. Contaminación. Difícil control de la capa depositada.
PCVD (Fotoinducido)	Temperatura ambiente Presión variable Vapor de Hg Lamparas UV o láseres	Velocidad de depósito baja. No uniformidad sobre grandes áreas.
PECVD (Asistido por plasma)	Temperatura: 25-400°C Flujo: < 500 sccm Presión: < 1.0 Torr Potencia: \sim 10 kW Frecuencia: 50 KHz-2.45 GHz.	Velocidad de depósito alta. Tensiones reducidas. Buena uniformidad. Contaminación. Bombardeo de la superficie.

Tabla 2.1: Clasificación de diferentes procesos CVD.

Según la forma en que se comunica la energía necesaria para iniciar el depósito, los procesos se clasifican en:

- ✓ CVD por activación térmica (APCVD (Presión atmosférica), LPCVD (Baja presión))
- ✓ CVD asistido por láser (LCVD)
- ✓ CVD fotoinducido (Photoinduced CVD)
- ✓ CVD activado por un plasma (Plasma Enhanced CVD)

Cada grupo se diversifica en subgrupos de técnicas diferentes; por ejemplo, CVD a alta o baja presión atmosférica, CVD a alta o baja temperatura, etc.

En la realización de componentes ópticos integrados es necesario que los materiales depositados cumplan una serie de requisitos. Así, su índice de refracción ha de ser uniforme y reproducible. Su estructura no ha de ser policristalina, a fin de evitar fenómenos de birrefringencia. Se requiere un bajo contenido en defectos e impurezas con objeto de minimizar las pérdidas por absorción. Deben ser depósitos mecánicamente resistentes y químicamente estables, y han de presentar propiedades elásticas compatibles con posibles tratamientos térmicos posteriores. Además, en el caso de estructuras multicapa, éstas deben poseer una buena adherencia con el sustrato y con las capas verticalmente adyacentes. Estas propiedades limitan la técnica a utilizar. De todas las técnicas recogidas en la tabla 2.1, las únicas que presentan características de buena uniformidad, necesaria dados los espesores que requieren los componentes ópticos, son la LPCVD y la PECVD. De las dos, únicamente la PECVD presenta velocidades de depósito elevadas.

Además, con vistas a la integración conjunta de componentes ópticos y eléctricos sobre un mismo sustrato, es obligatorio trabajar con técnicas que no provoquen la alteración de las características de los dispositivos electrónicos debido a la temperatura del proceso. Por ello, de las dos posibles técnicas de CVD mencionadas, únicamente la técnica PECVD cumple todos los requisitos para el desarrollo de una tecnología óptica integrada.

2.3 Técnica PECVD

Esta técnica se utiliza corrientemente, de forma standard, para depositar diversas películas dieléctricas basada en silicio en componentes ópticos pasivos [5, 6]. Ha sido desarrollada y utilizada principalmente para el depósito de componentes dieléctricos de silicio tales como el óxido de silicio, el nitruro de silicio, el oxinitruro de silicio y los silicatos [7]. Con esta técnica se puede depositar también capas de silicio policristalinas y capas epitaxiales [8].

Las características mecánicas y ópticas de tales películas se pueden ajustar fácilmente controlando los parámetros del depósito. En el campo de las telecomunicaciones, algunas estructuras ópticas integradas han sido fabricadas por procesos de depósito asistidos por plasma [9]. En particular, la técnica PECVD posibilita la obtención de óxidos no estequiométricos ($a\text{-SiO}_x$, $x < 2$) con diferentes valores del índice de refracción variando la relación de flujos de los gases precursores [10, 11].

Si bien el depósito CVD es un proceso puramente químico, el PECVD añade procesos físicos tales como el bombardeo de iones y de electrones de la película en crecimiento. Al igual que en el proceso CVD convencional, todos los constituyentes químicos de la película depositada se introducen en fase gaseosa.

El principal atractivo de la técnica PECVD es su capacidad para formar depósitos a temperaturas significativamente menores que el CVD, el cual se basa en la activación térmica. Los procesos PECVD se realizan generalmente a una temperatura del sustrato en el intervalo 200 - 400 °C, mientras que las temperaturas típicas del proceso CVD térmico oscilan entre 600 y 1100 °C [12]. Esta ventaja hace que la técnica PECVD sea particularmente atractiva para la obtención de compuestos susceptibles de sufrir descomposición térmica a temperaturas elevadas. Otra cualidad de esta técnica es que la velocidad de depósito obtenida es más elevada que la de las reacciones térmicas, debido a la reducción de barreras energéticas que acompañan la utilización de un plasma como fuente de energía.

Asimismo, otra característica muy importante de esta técnica es el mayor número de parámetros variables que la controlan. Esto permite amplias posibilidades en el ajuste de las propiedades de los materiales para una aplicación dada.

2.4 Principios generales de los procesos asistidos por plasma

El plasma puede definirse como un gas parcialmente ionizado que contiene las mismas concentraciones por unidad de volumen de las especies de cargas positivas (iones) y negativas (electrones) y diferentes concentraciones de especies neutras que están en

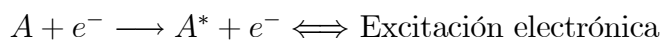
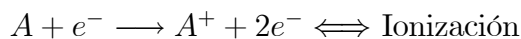
un estado fundamental o excitadas [8]. Al plasma, a veces, se le denomina también descarga luminosa, debido al hecho de que algunas reacciones de desactivación en el plasma emiten radiaciones luminosas.

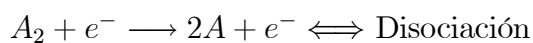
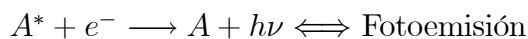
Los plasmas de mayor interés en el campo de los semiconductores son plasmas no isotérmicos que se producen por aplicación de un campo eléctrico a alta frecuencia a través de un gas y en condiciones de baja presión (< 100 Torr) [13]. En estos plasmas, los electrones y los iones son más energéticos que las especies neutras. El papel principal del plasma es producir especies químicamente activas. Una característica muy importante del plasma es la temperatura de los electrones ($10^4 - 10^5$ °C) que es típicamente de 1 a 3 ordenes de magnitud mayor que la temperatura de las otras especies (la cual se cifra en torno a $25 - 300$ °C) [14].

Cuando se inicia el proceso, la energía suministrada por el campo eléctrico se transforma en la energía cinética de los pocos electrones libres presentes en el gas. Los electrones adquieren rápidamente la energía del campo eléctrico y la transfieren a las moléculas gaseosas mediante colisiones, provocando la excitación, la ionización o la disociación de estas moléculas y, en consecuencia, la generación de una variedad de especies químicas reactivas (iones, radicales libres, etc...). Estos productos tienen una energía de activación menor que sus precursores y por tanto pueden reaccionar a temperaturas inferiores.

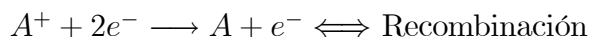
Los electrones, considerablemente más ligeros que el resto de especies, son rápidamente acelerados a altos niveles de energía. Puesto que tienen una masa muy pequeña no elevan la temperatura del plasma. Los iones más pesados, con su mayor inercia, no pueden responder a los cambios en frecuencia del campo y, por lo tanto, su temperatura se mantiene baja.

Las colisiones de los electrones con las especies gaseosas provocan muchas reacciones en el plasma. Las más importantes son:

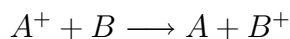




Durante el proceso, los electrones son absorbidos por los electrodos y las paredes del reactor en reacciones de recombinación o fijación:



Las especies gaseosas pueden también chocar entre ellas provocando una transferencia de carga a través de la reacción:



Otros mecanismos producen electrones adicionales que ayudan a mantener la descarga en el plasma, como la emisión de electrones secundarios por bombardeo de iones positivos sobre las paredes de la cámara de reacción.

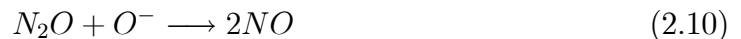
2.4.1 Aspectos físico-químicos del depósito por PECVD

Durante el depósito por PECVD intervienen fenómenos muy variados, extremadamente complejos y fuertemente interrelacionados. Estos fenómenos abarcan a la vez procesos electromagnéticos, dinámica de no equilibrio, dinámica de fluidos, química de gases y superficies, difusión de especies gaseosas y sólidas, etc. Ante esta complejidad, y con el fin de explicar los resultados obtenidos, en este apartado se expondrán únicamente los procesos de formación de los precursores, o especies reactivas, que resultan de la disociación de las moléculas gaseosas en la descarga, manteniendo el esquema del mecanismo general de deposición para la técnica CVD.

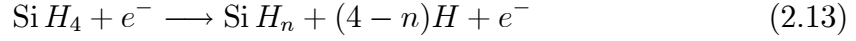
Para las obtención de óxidos de silicio se ha utilizado el silano (SiH_4) y el protóxido de nitrógeno (N_2O) como gases precursores. Por lo que se refiere al silano (SiH_4), es un gas típicamente utilizado como fuente de silicio. En algunos casos se utiliza el silano diluido en He o en Ar para minimizar las reacciones en fase gaseosa [8]. Otro

gas que se utiliza también es el tetraetilortosilicato (TEOS) [15]. En cuanto a los gases de oxígeno el protóxido de nitrógeno (N_2O), el monóxido de nitrógeno (NO), el dióxido de carbono (CO_2) y el oxígeno (O_2) se utilizan como fuentes de oxígeno. El N_2O ha sido el oxidante preferido gracias a su no toxicidad (con relación al NO_2 o NO) y gracias a que la energía de disociación del enlace N-O en esta molécula es relativamente baja (en relación a la del enlace O-O del O_2).

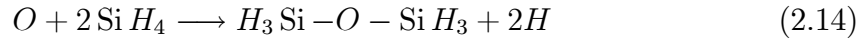
La combinación directa del silano con el oxígeno no puede utilizarse puesto que estos gases reaccionan espontáneamente al mezclarse (en ausencia del plasma) produciendo óxidos con muy baja uniformidad y buena estequiometría, debido a que la reacción de formación tiene lugar en la fase gaseosa y no sobre la superficie del sustrato [8]. Es por ello que hemos utilizado la alternativa de proceso asistido por plasma. En la obtención de óxidos de silicio a partir del silano (SiH_4) y del protóxido de nitrógeno (N_2O), la disociación de este último mediante una descarga de radiofrecuencia ocurre según las reacciones siguientes [16]:



Paralelamente el silano se disocia por reacciones de impacto de electrones produciendo radicales SiH_n ($1 < n \leq 3$) según [17]:

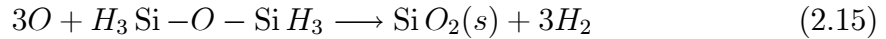


Los átomos de oxígeno excitado, generados en las reacciones (2.8) y (2.12), reaccionan con el silano, en la fase gaseosa, para formar el precursor disiloxano según la reacción [18]:



Se ha de hacer notar que, con las descargas utilizadas, únicamente una de cada 10000 moléculas se encuentra disociada formando radicales e iones; por tanto, la probabilidad de que el oxígeno activo reaccione con el silano es mucho mayor que la probabilidad de reacción con las especies provenientes de la descomposición.

Siguiendo con el mecanismo general del depósito por CVD, tanto el disiloxano como los átomos de oxígeno excitados se absorben en la superficie del substrato, reaccionando entre ellos y dando lugar a la formación del óxido:



Asimismo, las especies generadas en la descomposición del silano pueden absorberse en la superficie del substrato y conducir a la incorporación de enlaces Si-Si y Si-H en la capa en crecimiento. Este mecanismo da lugar a la formación del silicio amorfo hidrogenado, que se deposita junto al óxido de silicio.

La proporción relativa de silicio y oxígeno en las capas, o sea la estequiometría de la capa, viene controlada por la relación de flujo de los gases precursores. Así, un aumento del flujo de protóxido de nitrógeno induce un aumento del número de átomos de oxígeno excitados disponibles, lo que lleva a una reacción superficial más completa entre los átomos activos de oxígeno O y el disiloxano, reacción (2.15). Si se incrementa el flujo de silano aumentarían las especies sililadas, conduciendo a capas de óxido con una mayor proporción de silicio, óxidos sub-estequiométricos o enriquecidos en silicio.

La estequiometría de la capa crecida es el factor más influyente sobre sus características finales.

2.5 Reactores plasma

Los reactores típicos de PECVD denominados también reactores de flujo radial se acoplan normalmente por capacidad y los electrodos que contienen son planos y paralelos. El plasma se genera entre el electrodo situado en la parte superior de la cámara y la parte inferior, donde se encuentran las obleas.

El primer reactor comercial fue introducido por Reinberg en 1974 [19]. En este reactor los gases entran por los bordes de los electrodos y salen por el centro del electrodo inferior (ver figura 2.2). Más adelante, Applied Materials fabricó su propio reactor en el cual los gases entran por el centro del electrodo inferior y salen por los extremos, mejorando la uniformidad del depósito [20]. Un montaje posterior permitía rotar magnéticamente el electrodo inferior, optimizando así la uniformidad del depósito. Posteriormente se hicieron modificaciones que consistían en introducir los gases por el electrodo superior perforado para mejorar la distribución de gases en el plasma y optimizar aún más la uniformidad del depósito [21].

Estos reactores son muy efectivos pero presentan limitaciones en la carga de las obleas ya que éstas están colocadas horizontalmente sobre uno de los electrodos, reduciéndose el número de substratos a procesar por unidad de tiempo.

Otro tipo de reactor, denominado horizontal, consiste en un tubo de cuarzo en el cual una serie de electrodos de grafito están situados perpendicularmente al eje del tubo [22]. Las obleas están colocadas en ambas caras de los electrodos (ver figura 2.3).

La mayor ventaja de este reactor es la gran productividad ya que se pueden procesar un elevado número de obleas al mismo tiempo.

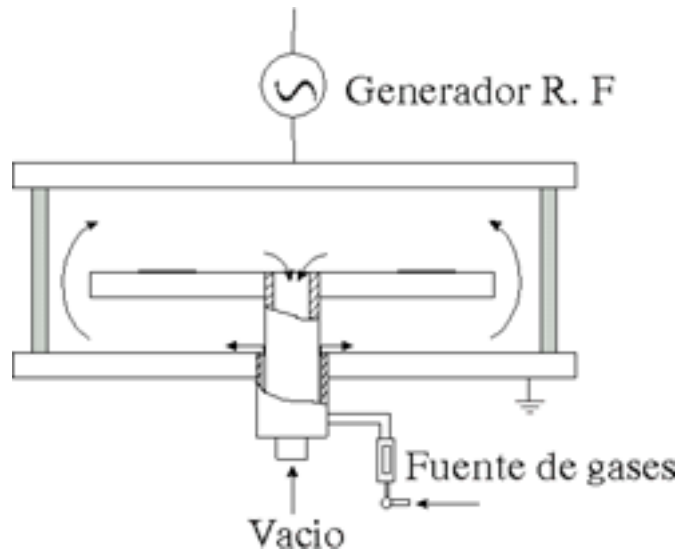


Figura 2.2: Esquema del reactor PECVD fabricado por Reinberg.

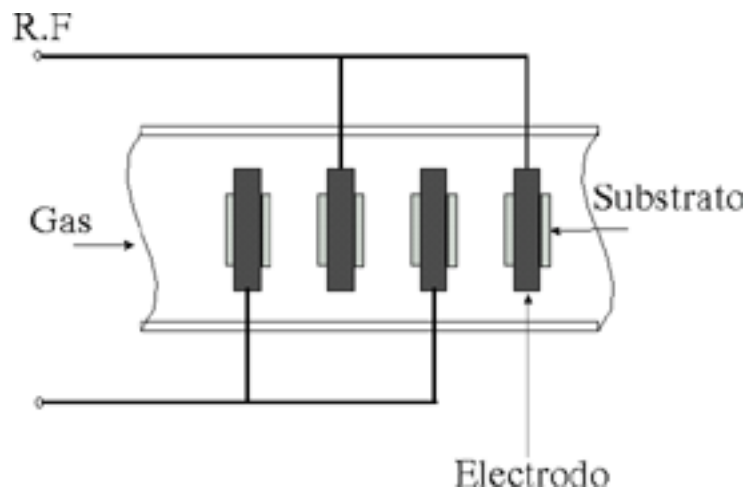


Figura 2.3: Esquema de un reactor PECVD a electrodos verticales.

Una mejora introducida en los procesos PECVD (no es nuestro caso) es la técnica (ECR) CVD (electron cyclotron resonance) [23]. En esta técnica un campo magnético exterior se acopla con el plasma aumentando así la energía de los electrones e incrementando el grado de ionización de las especies gaseosas, lo que comporta temperaturas de trabajo inferiores (incluso a la temperatura ambiente) manteniendo el nivel de velocidades de crecimiento. Además, en esta técnica la disociación de los gases tiene lugar en una cámara de reacción aislada del reactor que contiene las obleas, excitando así el bombardeo de la superficie con especies energéticas.

2.5.1 Descripción del equipo experimental

El equipo utilizado en este trabajo es un Plasmalab 80 Plus de la casa Oxford (ver figura 2.4) que emplea un reactor PECVD comercial de flujo radial (ver figura 2.5). Este reactor consiste en una cámara cilíndrica de cuarzo. En su interior se encuentran dos electrodos de acero inoxidable circulares y plano-paralelos, acoplados capacitivamente, y con un diámetro de 24 cm. El electrodo superior está perforado y conectado a un generador de radiofrecuencia. La utilización de un electrodo con agujeros hace que los gases se distribuyan uniformemente en todo el reactor y por tanto mejore la uniformidad del espesor y de otras propiedades como el índice de refracción y la tensión mecánica de la capa. El electrodo inferior hace de masa. Un voltaje aplicado al electrodo superior produce la descarga luminosa, generando el plasma entre los dos electrodos.

El equipo dispone de adaptadores para ajustar la potencia reflejada y controladores para ajustar y mantener constante los parámetros durante el proceso de depósito.

Los substratos de silicio se colocan horizontalmente en el centro del electrodo inferior y se calientan a la temperatura deseada mediante una resistencia incorporada a dicho electrodo. Un termopar permite ajustar esta temperatura que se mantiene constante durante todo el proceso de depósito.

El equipo comprende también fuentes de gases. Los gases se mezclan externamente y se introducen en la cámara a través del inyector que se encuentra en el electrodo



Figura 2.4: Equipo Plasmalab 80 plus.

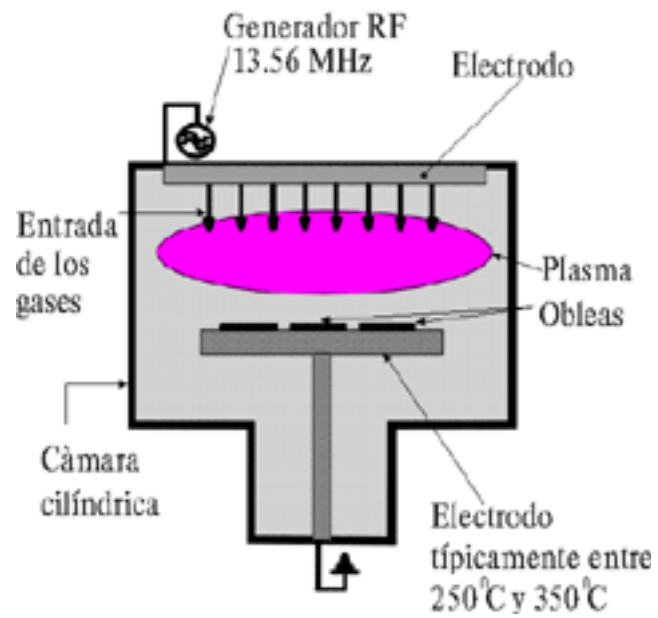


Figura 2.5: Esquema del reactor PECVD de flujo radial.

superior distribuyéndose uniformemente por todo el reactor. El flujo de cada gas se ajusta y se mantiene a un valor fijo mediante controladores másicos de caudal (MFC).

El sistema de vacío incluye una bomba de vacío y una válvula reguladora que permite controlar la presión en la cámara durante el depósito. Antes de abrir la entrada de los gases, el sistema se somete a un vacío previo de 10^{-4} Torr para evitar cualquier contaminación que puede afectar el proceso de depósito.

La potencia puede ajustarse mediante el generador de radiofrecuencia que funciona hasta una potencia máxima de 300 W y a una frecuencia de 13.56 MHz, correspondiente al rango de las radiofrecuencias. Salvo casos excepcionales, se utilizan los 13.56 MHz pues las leyes internacionales restringen el uso de otras frecuencias para evitar interferencias con las de comunicación.

2.5.2 Condiciones experimentales

Se han depositado subóxidos de silicio sobre obleas de silicio de 2 pulgadas de diámetro, con orientación cristalográfica (100), dopadas uniformemente con boro (impureza tipo p) y pulidas por una cara. Las obleas tienen una resistividad de 14-20 $\Omega.cm$ y un espesor entre 280 y 290 μm . Antes de utilizarse, las obleas se limpian con una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en proporción 2:1, se enjuagan con agua desionizada y se secan con nitrógeno.

Tal como se ha dicho, los gases precursores utilizados en este trabajo son el silano (SiH_4) y el protóxido de nitrógeno (N_2O), no diluidos.

Los parámetros de depósito (relación de flujo (R), temperatura de depósito (T_d), potencia y presión) se varían uno a uno, manteniendo los demás fijos.

La presión en la cámara, la densidad de potencia de radiofrecuencia, el flujo del protóxido de nitrógeno (N_2O) y la temperatura del sustrato se mantienen fijos durante el proceso de depósito. Los valores más comúnmente empleados han sido, 200 *mTorr*, 0.07 *watt/cm²* (30 *watt* de potencia directa), 110 *scm* y 300 $^{\circ}C$ respectivamente, excepto cuando se considera específicamente el efecto de la variación de

alguno de estos parámetros.

2.6 Mecanismo de depósito

El mecanismo de depósito en un reactor con electrodos plano-paralelos puede describirse de la manera siguiente: la fuente de potencia subministra la descarga principal que mantiene el plasma y provoca las colisiones entre los electrones libres y las moléculas de los gases precursores, generando las especies reactivas como los iones y los radicales libres. Estas especies se transportan, a través del plasma, debido al campo eléctrico aplicado, hasta la superficie del substrato, donde los radicales se absorben y los iones se incorporan. Las especies absorbidas reaccionan entre ellas para formar el depósito. Por último los productos secundarios se desorben de la superficie. Este mecanismo sigue las etapas principales del esquema general de reacción para los procesos CVD, mostrado en el apartado interior.

En general, el proceso de depósito tiene lugar a partir de mecanismos iónicos y radicálicos simultáneamente. Sin embargo, la proporción y el tipo de especies reactivas generadas en el plasma definirán el mecanismo dominante. El número de estas especies depende de la energía de formación de las mismas y de las condiciones del proceso, aunque hay que tener en cuenta que el grado de ionización en este tipo de plasmas es inferior a 10^{-4} .

Una descripción cualitativa del mecanismo de depósito viene representada en la figura 2.6.

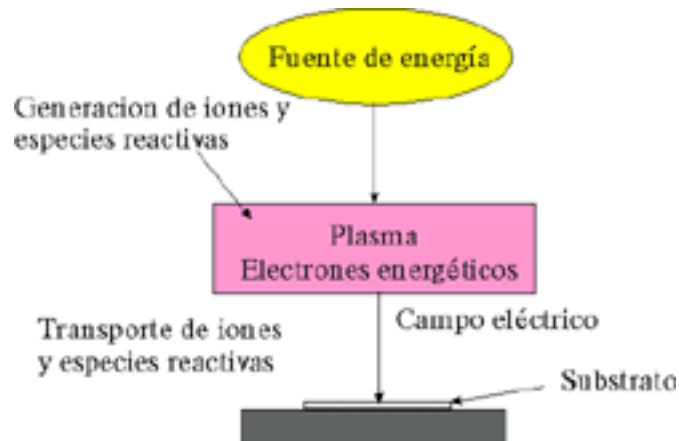


Figura 2.6: Representación esquemática del mecanismo de depósito.

2.7 SiO₂ depositado por PECVD

Tal y como se ha dicho anteriormente, en los últimos años el óxido de silicio depositado por PECVD ha llegado a ser, un material de gran interés en las tecnologías de los dispositivos integrados en silicio [24, 25, 10]. Este interés se debe a su baja temperatura de depósito (200 - 400 °C) mediante la técnica PECVD y a su constante dieléctrica relativamente baja [8] y a la posibilidad de controlar las propiedades mecánicas y ópticas ajustando los parámetros de depósito. Así, se puede depositar, por ejemplo, óxidos con índice de refracción predefinido variando la relación de flujos de los gases reactivos [11].

El óxido de silicio depositado por PECVD se utiliza en un gran número de aplicaciones dentro del campo de la microelectrónica, sobretodo, como capa de pasivación final de los dispositivos y como dieléctrico internivel entre varias capas de metalización, ya que su baja permitividad reduce la capacidad entre los niveles de interconexión metálica. Recientemente, este material se utiliza también como recubrimiento de fibras ópticas y en algunas aplicaciones decorativas [26].

Muchos trabajos han sido publicados sobre el depósito del óxido de silicio por PECVD, pero existe una gran dispersión en los resultados obtenidos y su relación con las propiedades de las capas depositadas, llegándose incluso a resultados contra-

ditorios. Esto es debido a la gran variedad de tipos de reactores y condiciones experimentales que se pueden ensayar; así como a la fuerte dependencia de las propiedades con las condiciones del depósito. El óxido de silicio ha sido depositado por otras técnicas tales como la técnica LPCVD [27, 28] y APCVD [29] a temperaturas entre 500 y 800 °C. Dichos óxidos se denominan SIPOS (semi-insulating polycrystalline silicon) ya que su composición es muy rica en silicio; sin embargo, la cantidad de oxígeno aumenta con la proporción de especies oxidantes en la fase gaseosa [29].

Las películas de óxido de silicio pueden obtenerse por la técnica PECVD mediante una gran variedad de métodos, atendiendo al tipo de gases precursores utilizados. Generalmente los óxidos de silicio depositados por plasma son ricos en silicio [25, 30, 31, 32]. Sin embargo se puede depositar óxidos estequiométricos si utilizamos el silano diluido en helio a alta temperatura (350°C) [30].

La temperatura y la potencia afectan a las propiedades del óxido de silicio depositado a partir del N_2O y del silano diluido en Helio, de forma que, en general, a valores altos de ambas variables se obtienen capas con buenas propiedades físicas, poca porosidad y un contenido en hidrógeno muy bajo [33].

Durante el proceso de depósito tiene lugar la incorporación de diferentes impurezas en la red $a-SiO_x$; en especial, hidrógeno enlazado en forma de Si-OH, H_2O , Si-H y N-H [33], lo que causa una absorción óptica importante y por lo tanto un aumento de las pérdidas en conducción de la luz a través de las guías ópticas realizadas con estos materiales [31]. Estas impurezas pueden minimizarse sometiendo las capas depositadas a un tratamiento térmico posterior a temperaturas elevadas. Ello facilita la efusión de hidrógeno y la modificación de la estructura [34]. Sin embargo, hay un inconveniente, ya que las capas de $a-SiO_x$ utilizadas en los componentes ópticos integrados son gruesas y es habitual que se produzca una fractura de las mismas durante el tratamiento térmico, debido principalmente a las tensiones mecánicas que surgen durante el proceso de depósito (tensiones intrínsecas) o a las tensiones que aparecen debido a diferencias entre los coeficientes de dilatación térmica de la capa y del sustrato (tensiones térmicas) [35].

El contenido de nitrógeno no es despreciable en algunos casos, en particular en óxidos depositados a partir de silano puro y N_2O , a bajas temperaturas (≤ 200 °C) [36]. La dilución del silano y/o la utilización del oxígeno en vez de N_2O disminuye drásticamente la cantidad de nitrógeno en las capas.

Las propiedades del óxido de silicio obtenido en estas condiciones dependen de la cantidad de nitrógeno incorporado. Experimentos realizados en función de la relación de flujos de los gases precursores ($R = \frac{N_2O}{SiH_4}$) [30] mostraron que las películas depositadas con una relación de flujos baja ($R \leq 5$) se componen principalmente de oxinitruro de silicio hidrogenado y que esta composición evoluciona hacia óxido de silicio a medida que aumente R , al producirse una substitución del nitrógeno enlazado con silicio por oxígeno.

2.8 Técnicas de caracterización

Estas capas, obtenidas por PECVD, se utilizarán en la posterior fabricación de guías de onda. Por ello, se necesita una caracterización física que nos permita conocer los parámetros fundamentales que gobiernan su aplicación final; a saber, el índice de refracción y el espesor de dichas capas. Las técnicas utilizadas en este trabajo para determinar estos parámetros son la espectroscopía infrarroja y la elipsometría. Igualmente es necesario conocer la densidad de la capa, ya que afecta a la dispersión que puede sufrir la luz en su camino, y la tensión mecánica desarrollada por la capa, debido a que los espesores finales de los componentes pueden alcanzar las decenas de micrómetros.

Durante el proceso de depósito, se incorporan impurezas en la capa en crecimiento. Estas impurezas influyen sobre diferentes características de las capas, como pueden ser: las tensiones mecánicas, la absorción óptica, los coeficientes de dilatación térmica, etc. Las primeras pueden causar la ruptura del material depositado si son elevadas, lo que nos obliga a conocer el tipo y valor de estas tensiones mediante el método de medida de la curvatura del sustrato.

La caracterización química permite determinar tanto la composición de las ca-

pas depositadas como el contenido de impurezas en estas capas. Como técnica de caracterización química se describirá el principio de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) que se utilizara para determinar la composición y el tipo de enlaces en las capas. Así mismo, se analizará el contenido de impurezas y su variación cuando se somete la muestra a un tratamiento térmico.

A continuación, se detallan las técnicas utilizadas para la determinación de las propiedades del sistema $\text{SiO}_x\text{-Si}$.

2.8.1 Elipsometría

Es una técnica de caracterización óptica que se basa en la medida del cambio del estado de polarización del haz de luz incidente después de la reflexión superficial en la muestra. La medida de los parámetros ópticos (índice de refracción, coeficiente de extinción), en combinación con un modelo físico de la estructura de capas del material, permite determinar la respuesta dieléctrica del sistema. Para estructuras de una capa sobre substrato es posible obtener el espesor, y el índice de refracción.

Principios de la elipsometría de reflexión

Estado de polarización El campo eléctrico, \vec{E} , de una onda plana puede descomponerse en la suma de dos componentes perpendiculares a la dirección de propagación, una contenida en el plano de incidencia (E_p^i) y la otra perpendicular (E_s^i). En el caso de que exista un desfase entre estas dos componentes, el vector suma (\vec{E}) describe, en el caso más general, una elipse y hablaremos de *polarización elíptica*. Los casos límites de una onda polarizada elípticamente aparecen cuando el desfase es nulo (*polarización lineal*) y cuando el desfase entre dos ondas de igual amplitud es $\frac{\pi}{2}$ (*polarización circular*).

En elipsometría de reflexión, una onda polarizada plana sufre una reflexión en la superficie de separación entre dos medios (ver figura 2.7).

Los coeficientes de reflexión complejos (\tilde{r}_p, \tilde{r}_s) de las componentes del campo eléctrico en las direcciones paralela y perpendicular al plano de incidencia (denominadas *p* y *s* respectivamente) son:

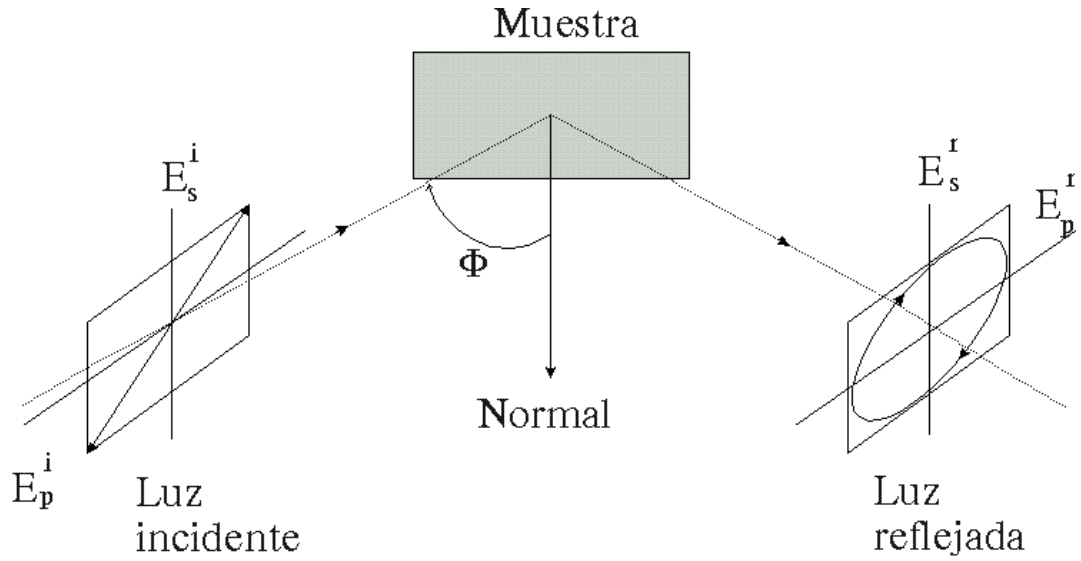


Figura 2.7: Reflexión de una onda plana en la superficie entre dos medios. Las componentes p y s corresponden a las componentes paralela y perpendicular al plano de incidencia, respectivamente.

$$\tilde{r}_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} \quad (2.16)$$

$$\tilde{r}_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} \quad (2.17)$$

donde E^i , E^r son las amplitudes de los campos incidente y reflejado, respectivamente, y los subíndices p y s indican las componentes de los campos en los planos paralelo y perpendicular al de incidencia, respectivamente.

Cuando los medios son semiinfinitos, homogéneos, isótropos y no magnéticos, los coeficientes de reflexión (\tilde{r}_p, \tilde{r}_s) se relacionan, por medio de las ecuaciones de Fresnel, con los índices de refracción complejos de los dos medios, \tilde{n}_0 y \tilde{n}_1 :

$$\tilde{r}_p = \frac{\tilde{n}_0 \cos \Phi_1 - \tilde{n}_1 \cos \Phi_0}{\tilde{n}_0 \cos \Phi_1 + \tilde{n}_1 \cos \Phi_0} \quad (2.18)$$

$$\tilde{r}_s = \frac{\tilde{n}_0 \cos \Phi_0 - \tilde{n}_1 \cos \Phi_1}{\tilde{n}_0 \cos \Phi_0 + \tilde{n}_1 \cos \Phi_1} \quad (2.19)$$

donde Φ_0 y Φ_1 son los ángulos de incidencia y de refracción.

Se observa en estas expresiones que las componentes p y s de los campos eléctricos son reflejados de modo distinto, lo que conduce a cambios en el estado de polarización de un haz de luz tras una reflexión.

Ángulos elipsométricos La reflexión de la luz en la muestra viene descrita por el coeficiente de reflexión complejo $\tilde{\rho}$, que se define como el cociente entre los coeficientes de reflexión \tilde{r}_p y \tilde{r}_s :

$$\tilde{\rho} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} \quad (2.20)$$

o también, en función de los ángulos elipsométricos (Ψ, Δ) según la relación:

$$\tilde{\rho} = \tan \Psi \times \exp i\Delta \quad (2.21)$$

donde Δ es la diferencia de fase entre los coeficientes \tilde{r}_p y \tilde{r}_s , y Ψ es el arco-tangente de la relación de amplitudes entre los campos eléctricos reflejado e incidente [37]:

$$\Delta = (\beta_p - \beta_s)_r - (\beta_p - \beta_s)_i \quad (2.22)$$

$$\Psi = \tan^{-1} \frac{|E_p^r| |E_s^i|}{|E_s^r| |E_p^i|} \quad (2.23)$$

siendo β_p y β_s las fases de los campos en las direcciones p y s de las ondas incidente y reflejada.

Reflexión por un sistema aire-capa-substrato

Supongamos que la capa es una película planoparalela de espesor d_1 y que sus superficies están perfectamente definidas. La capa está superpuesta a un sustrato que se considera semiinfinito i el sistema está expuesto al aire (ver figura 2.8).

Nos limitamos al caso en que los tres medios (0), (1) y (2) son homogéneos, isótropos y con índices de refracción complejos $n_0 = 1$, n_1 y n_2 , respectivamente.

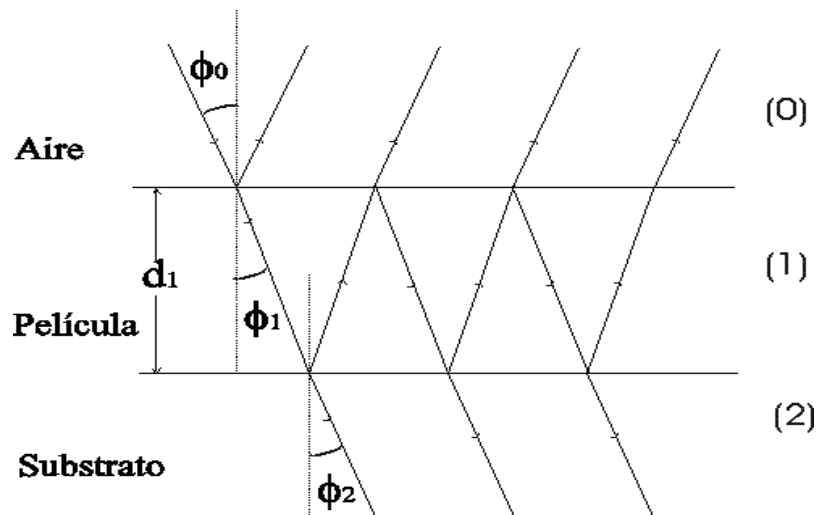


Figura 2.8: Reflexión y transmisión de un rayo de luz en la película y el sustrato.

Si denominamos r_{01} , r_{10} y r_{12} los coeficientes de reflexión de Fresnel en las dos interfaces aire-película y en la interficie película-sustrato, respectivamente [37], la ecuación fundamental de la elipsometría será de la forma siguiente:

$$\tan \Psi \times \exp i\Delta = \tilde{\rho} = \frac{r_{01p} + r_{12p}e^{-j2\delta}}{1 + r_{01p}r_{12p}e^{-j2\delta}} \times \frac{1 + r_{01s}r_{12s}e^{-j2\delta}}{r_{01s} + r_{12s}e^{-j2\delta}} \quad (2.24)$$

$$\delta = 2\pi\left(\frac{d_1}{\lambda}\right)(n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \Phi_0)^{\frac{1}{2}} \quad (2.25)$$

Siendo λ la longitud de onda de la luz incidente.

Dispositivo experimental

El elipsómetro utilizado en este trabajo es un instrumento óptico de precisión, que se utiliza para la medida de espesores de los óxidos de silicio, tanto nativos como térmicos. A partir de la medida del cambio del estado de polarización de la luz reflejada por la superficie de la muestra, es posible determinar las constantes ópticas de la superficie: el índice de refracción y el espesor de la capa delgada depositada sobre el sustrato de silicio.

El elipsómetro automático utilizado es de la marca Rudolph Research, modelo AutoEL-III, controlado por un microordenador, el cual dirige la medida y calcula los resultados. La fuente de luz es un láser de He-Ne a una longitud de onda fija de 632.8 *nm* con un nivel máximo de radiación de 0.2 *mWatt*.

Durante la medida, la luz no polarizada que sale de la fuente pasa por un prisma polarizador rotatorio que le convierte a una polarización lineal con un azimut de polarización paralelo la luz de transmisión del prisma (ver figura 2.9).

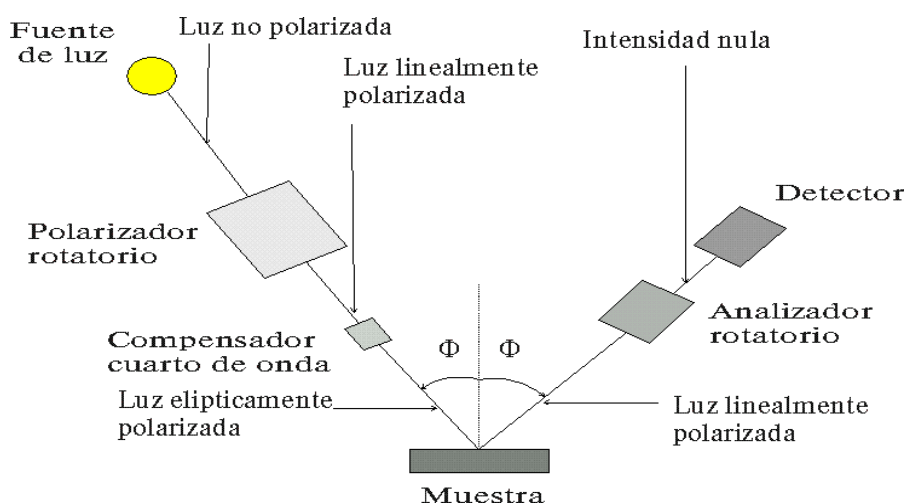


Figura 2.9: Esquema de un montaje experimental del elipsómetro de anulación.

Después, una lente compensadora la polariza elípticamente y así incide sobre la muestra. La luz que refleja tiene un estado de polarización alterada por las propiedades ópticas de la muestra reflectante. Esta luz entra en el módulo analizador, donde pasa primero por el prisma analizador rotatorio y un filtro de interferencia que frena toda radiación que no tenga la longitud de onda del láser. Finalmente, la intensidad de la luz que llega al detector depende de las propiedades de la superficie de la muestra, y de los ángulos azimutales del prisma polarizador y analizador. El microordenador que controla la medida va rotando alternativamente a uno y a otro prisma hasta llegar a la condición del mínimo. En la condición del mínimo, el ángulo azimutal P del polarizador es tal que la luz reflejada por la muestra está linealmente

polarizado y el ángulo azimutal A del analizador está a 90° del azimut de la luz reflejada, causando la extinción de la luz. Con los ángulos P y A , el microordenador calcula los parámetros intermedios Δ y Ψ , y a partir de estos se obtiene el valor del índice de refracción y el espesor de la capa TL (*Thickness of the Layer*).

Es necesario un proceso de inicialización del elipsómetro principalmente para preestablecer los registros de contaje de los prismas polarizador y analizador y así refinar los azimuts iniciales de los prismas. Durante la inicialización, se hace la medida sobre una muestra de índice de refracción y espesor conocidos, sin interponer la lente compensadora en el trayecto de incidencia de la luz sobre la muestra. Así, la incidencia es la correspondiente a una luz linealmente polarizada. Si la inicialización se ha hecho bien, de manera que el resultado de la medida coincida con los datos conocidos, los prismas quedan en una situación inicial preestablecida con una diferencia de 90° entre sus azimuts. La muestra de inicialización utilizada es un óxido térmico sobre silicio, con un índice de refracción de 1.459 y un espesor de 1246 Å.

El principal inconveniente de este elipsómetro es que al utilizar una sola luz monocromática, se ha de tener una idea previa aproximada del orden de magnitud del espesor de la capa que se está midiendo, ya que el espesor real d de la capa se determina a partir de la expresión:

$$d = TL + n \text{ ORD} \quad (2.26)$$

donde TL es el espesor medido por el elipsómetro correspondiente al orden cero, y ORD es el período. De manera que a TL se ha de añadir n veces el período para determinar el espesor real, donde $n = 0, 1, 2, \dots$; es un número entero cuyo valor lo tiene que determinar el experimentador, teniendo en cuenta el valor que aproximadamente espera obtener, así tenemos para los nueve primeros órdenes los espesores, $TL + ORD$, $TL + 2(ORD), \dots, TL + 9(ORD)$. Por ejemplo, si queremos depositar un espesor de $\sim 1 \mu m$, lo primero que se hace es un depósito de 3 minutos (en este caso el $n = 0$) y el espesor de la capa depositada será en este caso: $d = TL$; teniendo el tiempo y el espesor de la capa conocidos se calcula la velocidad del depósito y así podemos calcular el tiempo necesario para depositar cualquier espesor requerido y también

determinar el valor de la n , sabiendo que ORD varia entre $\sim 2570 \text{ \AA}$ (para relaciones de flujos bajos) y $\sim 2815 \text{ \AA}$ (para relaciones de flujos altos).

Cuando $d \approx n \text{ ORD}$ la determinación simultánea del índice de refracción y del espesor de la capa es muy difícil. Esto se hace evidente para valores bajos de ψ . Los valores óptimos de este parámetro son mayores de 25.

Para cada muestra las medidas se han realizado sobre 5 puntos diferentes de la muestra (P_1, P_2, P_3, P_4, P_5) (ver figura 2.10) y se ha tomado el valor medio del índice de refracción y del espesor.

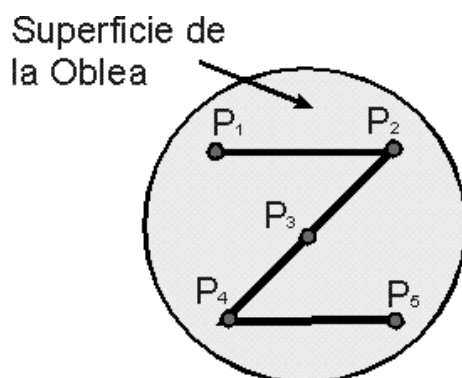


Figura 2.10: Forma de medida por el elipsómetro.

2.8.2 Determinación de propiedades mecánicas

Los óxidos depositados sobre un sustrato de silicio ejercen una tensión mecánica sobre este sustrato. La figura 2.11 muestra el efecto de las tensiones mecánicas dependiendo de las características del óxido y de su proceso de depósito [38]. La capa y el sustrato deben tener la misma longitud. En un caso, la capa depositada se extiende y el sustrato se contrae sufriendo una deformación cóncava (figura 2.11a). De la misma manera, en el segundo caso, las capas sometidas a un esfuerzo de compresión paralelo a la superficie del sustrato se contraen provocando una deformación convexa (figura 2.11b).

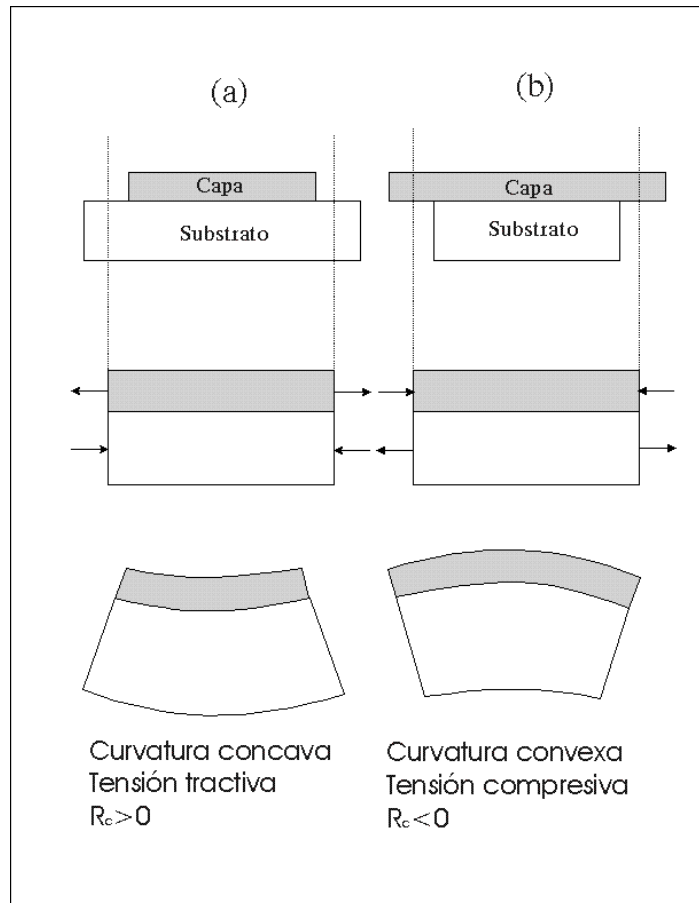


Figura 2.11: Deformaciones de la capa provocadas por las tensiones (a) de tracción y (b) de compresión.

La tensión mecánica se puede obtener a partir del cambio en la curvatura del substrato producido por el depósito de la capa.

Se ha utilizado en este trabajo una técnica de reflexión de un haz láser para medir el radio de curvatura del substrato antes y después del depósito.

Medida del radio de curvatura

El sistema de medida utilizado se compone de una fuente luminosa, tres espejos planos, un soporte de la muestra y una pantalla de proyección (ver figura 2.12).

La técnica consiste en hacer incidir un haz láser sobre la muestra. El haz se refleja primero en el espejo M_1 , incidiendo a continuación sobre la superficie de la muestra. El haz reflejado a partir de la superficie de la muestra se dirige hacia el espejo M_2 , luego hacia el espejo M_3 y finalmente se refleja en la pantalla fija.

La muestra se desplaza horizontalmente en la dirección del haz incidente. Conocido el desplazamiento ΔX , se mide el corrimiento ΔY que sufre el haz reflejado en el plano de la pantalla.

El radio de curvatura de la muestra se calcula a partir de la fórmula siguiente:

$$R_{muestra} = 2D \frac{\Delta X}{\Delta Y} \quad (2.27)$$

siendo D la distancia total recorrida por el haz a partir de su reflexión en la superficie de la muestra hasta la pantalla de proyección ($D = \overline{O_1O_2} + \overline{O_2O_3} + \overline{O_3O_4}$).

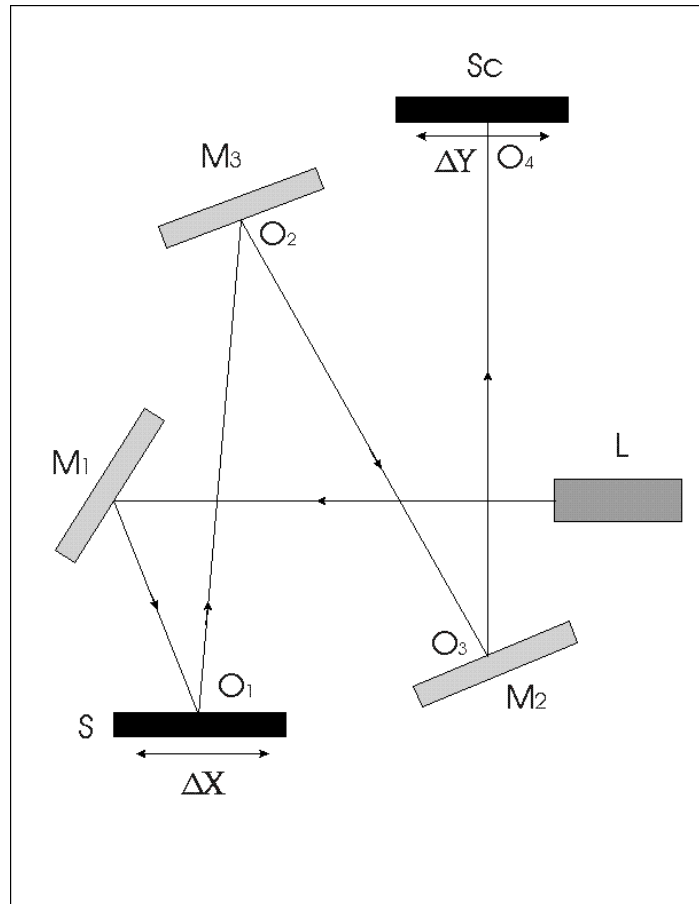


Figura 2.12: Dispositivo experimental de medida del radio de curvatura del substrato. M₁, M₂ y M₃ son los espejos planos; Sc es la pantalla de proyección, S es la muestra; L es la fuente de láser.

Determinación de la tensión mecánica

La tensión y la curvatura se relacionan proporcionalmente de forma inversa a través del módulo de Young de elasticidad, caso en que el límite elástico no haya sido sobrepasado.

Suponiendo que la distribución de tensiones es isótropa en toda la superficie de la muestra, la tensión mecánica σ_{ox} puede calcularse a partir de la ecuación de Stoney [39]:

$$\sigma_{ox} = \frac{E_{si}}{6 \times (1 - \nu_{si})} \frac{d_s^2}{d} \frac{1}{R_c} \quad (2.28)$$

donde:

d_s es el espesor del substrato.

d es el espesor del óxido depositado ($d \ll d_s$).

E_{si} y ν_{si} son el módulo de Young y el coeficiente de Poisson del substrato de silicio, respectivamente.

R_c es el radio efectivo de curvatura de la muestra:

$$\frac{1}{R_c} = \frac{1}{R_{sub+capa}} - \frac{1}{R_{sub}} \quad (2.29)$$

donde:

$R_{sub+capa}$ es el radio de curvatura medido después del depósito de la capa del óxido de silicio.

R_{sub} es el radio de curvatura inicial del substrato.

Por convenio, el radio de curvatura se toma negativo para obleas convexas (esfuerzo de compresión sobre la capa depositada) y positivo para obleas cóncavas (esfuerzo de tracción sobre la capa depositada).

Para las obleas de silicio que tienen una orientación cristalográfica (100), la constante elástica biaxial $\left(\frac{E_{si}}{1-\nu_{si}}\right)$ tiene un valor de $1.805 \cdot 10^{12}$ dyn/cm² [40].

2.8.3 Determinación de densidades

La densidad de las capas depositadas se ha determinado mediante diferencia de pesada de las muestras, antes y después del depósito, conociendo el espesor de la capa depositada y el área del sustrato (calculada a partir del peso, del espesor y de la densidad del sustrato utilizando el valor 2.33 g/cm^3 como densidad del silicio [5]). Para realizar las pesadas se ha utilizado una balanza analítica muy precisa de la casa Sartorius modelo R200D siendo las dimensiones del compartimiento: $7.4 \times 5.9 \times 10$ pulgadas, con una sensibilidad del orden de 10^{-5} g (ver figura: 2.13).



Figura 2.13: Balanza Sartorius R200D.

2.8.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Es una de las técnicas no destructivas más empleadas actualmente en la caracterización estructural y composicional de materiales. Los modos vibracionales de las especies moleculares tienen frecuencias que caen dentro del rango infrarrojo, y que a grandes rasgos se utiliza para la identificación de especies moleculares, compuestos y materiales, así como para la determinación de la composición, detección y cuantificación de impurezas, medida de grosores, índices de refracción, etc.

Las moléculas absorben radiación IR, en una cantidad proporcional a su concentración en el compuesto y a una longitud de onda característica, para cada tipo de enlace. De forma cualitativa, a partir del espectro IR es posible la identificación de compuestos por comparación con espectros estándar tabulados. Se pueden determinar los tipos de enlaces o grupos de átomos presentes en el material analizado y, en algunos casos, es posible determinar la estructura del material.

Simplificando, los enlaces entre los átomos de un material se consideran como osciladores armónicos. Si los átomos se desplazan en el eje del enlace el modo es de tensión o “stretching” y si los ángulos de enlaces están modificados durante el desplazamiento el modo es de flexión o “bending”. Para la mayoría de los enlaces estos modos corresponden a las frecuencias de radiación infrarroja. Así, una radiación infrarroja pasando a través de un material es absorbida a las frecuencias de los modos de vibración de los enlaces existentes en el material. Esta técnica es pues muy eficaz para detectar los diferentes elementos presentes en el material.

Presentamos en esta memoria un procedimiento de análisis en el que a partir de los espectros de transmisión infrarroja se puede deducir, en el caso de una capa depositada sobre un sustrato, una información tanto de la intensidad como de la frecuencia de los modos de vibración. Este análisis es de gran ayuda en el diseño de procedimiento de depósitos, principalmente al tener que precisar los parámetros de crecimiento, permitiendo estudiar la influencia de los efectos intrínsecos y extrínsecos de las capas.

El equipo utilizado en este trabajo es un espectrómetro Perkin-Elmer, Model 2000. El intervalo de frecuencias utilizado es $400\text{-}7000\text{ cm}^{-1}$. La referencia es un sustrato de silicio que tiene las mismas propiedades que los utilizados para depositar el óxido. Los espectros de las capas depositadas se han obtenido por sustracción del espectro de referencia del silicio respecto al espectro total obtenido capa/sustrato.

Respuesta de una capa superficial a la radiación infrarroja

El estado sólido comprende desde la estructura virtualmente perfecta de un monocristal, que posee simetría translacional de largo alcance, hasta los sólidos amorfos,

caracterizados por una estructura desordenada. Los átomos constituyentes de un sólido están ligados a sus posiciones de equilibrio y por tanto, sus movimientos están restringidos a vibraciones en el entorno de dichas posiciones. Tal como se ha dicho, la mayoría de los sólidos absorben radiación electromagnética en el intervalo del infrarrojo debido a transiciones vibracionales; las transiciones electrónicas en esta región del espectro son menos frecuentes, aunque tienen lugar en semiconductores con una banda prohibida pequeña, o debidas a la absorción de portadores libres en metales y semiconductores dopados.

El punto de partida en el estudio de las propiedades ópticas de los materiales en el infrarrojo son las ecuaciones de Maxwell para campos macroscópicos; este tratamiento exige que las longitudes de onda involucradas (unas micras, en el IR) sean mucho mayores que el espaciado interatómico, y que por lo tanto, no se produzcan fenómenos de difracción atómicos. La constante dieléctrica compleja $\varepsilon(\omega)$ es el parámetro físico característico que permite describir los fenómenos de polarización en el material y la absorción óptica.

Al aplicar un campo electromagnético, si la frecuencia de éste coincide con la de uno de los modos de vibración se alcanza el estado de resonancia. En moléculas heteronucleares, la interacción radiación electromagnética-molécula es posible cuando el movimiento interno de la molécula produce una variación en el momento dipolar. En el caso de un material constituido por moléculas homonucleares, el momento dipolar eléctrico es nulo y por lo tanto en primer orden de aproximación al no presentar variación del momento dipolar durante la vibración, el material no responde a la radiación IR.

En los sólidos cristalinos, la periodicidad de la red introduce un vector de onda \vec{q} , que está relacionado con el tamaño de la celda unidad, y que caracteriza los valores propios de la ecuación del movimiento. Estos valores propios, modos normales de vibración o fonones, corresponden a vibraciones colectivas de los átomos de la red. Un resultado conocido de la teoría del estado sólido [42] es que cuando la celda unidad posee más de un átomo, aparecen dos grupos de modos diferenciados en las curvas de dispersión $\omega(\vec{q})$, a menudo con un gap de frecuencias intermedio que son los modos

acústicos y ópticos. Además cada uno de los modos posee ramas transversales con dos posibilidades de polarización (vibración perpendicular a la dirección de propagación \vec{q}) y ramas longitudinales (vibración paralela a \vec{q}).

Efectos intrínsecos

Estudiaremos a continuación los efectos intrínsecos del material sobre el espectro de transmisión infrarroja; a saber, las frecuencias de vibraciones propias del material (ω_L y ω_T) y el amortiguamiento de los fonones. Para poner en evidencia estos parámetros, hay que estudiar los fenómenos de reflexión o transmisión y relacionarlos con los parámetros intrínsecos del material.

La respuesta de un material a la radiación infrarroja viene dada por la función dieléctrica compleja [41]:

$$\varepsilon(\omega) = (n + ik)^2 = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} + \sum_j \frac{S_j^2}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i\Gamma_j\omega} \right) \quad (2.30)$$

El segundo y tercer sumando representan respectivamente la contribución de los portadores libres y de los modos de vibración de la red atómica a la constante dieléctrica. La suma se extiende sobre los j modos de vibración del cristal activo IR. El significado de los símbolos que aparecen en la fórmula es el siguiente:

n : Índice de refracción.

k : Coeficiente de extinción.

ε_∞ : Constante dieléctrica a altas frecuencias.

ω : Frecuencia de la radiación electromagnética.

ω_{Lj} : Frecuencia del fonón longitudinal óptico.

ω_{Tj} : Frecuencia del fonón transversal óptico.

Γ_j : Amortiguamiento del fonón debido a las imperfecciones de la red cristalina y efectos anarmónicos.

ω_p : Frecuencia de los portadores libres. Su fórmula matemática es: $\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m^*\varepsilon_\infty}$, donde N es la densidad de portadores libres y m^* es la masa efectiva.

γ : Amortiguamiento de portadores libres debido a las colisiones de estos últimos con las impurezas, las imperfecciones de la red y los fonones [42].

S_j : Fuerza de oscilador del fonón ω_{Tj} .

Supondremos, por un lado, que el material es ideal, es decir que no tendremos en cuenta ninguna imperfección que pueda tener, tal como la rugosidad y, por otro lado, que el ángulo de incidencia es normal.

Coefficiente de reflexión Consideramos una onda plana atravesando la superficie de separación entre dos medios de índice de refracción n_1 y n_2 (ver figura 2.14) donde:

E_0 , E_r y E_t son las amplitudes del campo eléctrico de las ondas incidente, reflejada y transmitida respectivamente.

$E_{0//}$, $E_{r//}$ y $E_{t//}$ y $E_{0\perp}$, $E_{r\perp}$ y $E_{t\perp}$ son sus componentes paralelas y perpendiculares respectivamente al plano de incidencia.

Φ_i , Φ_r y Φ_t son los ángulos de incidencia, de reflexión y de refracción correspondientes respectivamente.

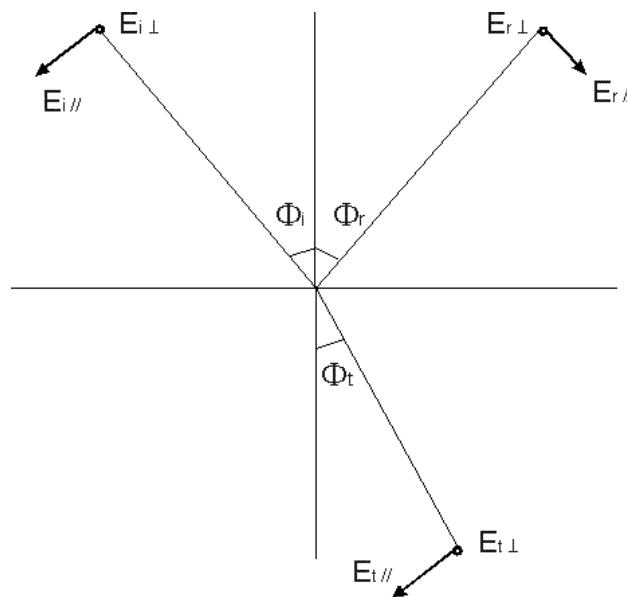


Figura 2.14: Plano de incidencia indicando la dirección de las ondas: incidente, reflejada y transmitida.

Teniendo en cuenta las leyes de Descartes: $\Phi_r = \Phi_i$ y $n_1 \sin \Phi_i = n_2 \sin \Phi_r$; las

leyes de Fresnel se pueden escribir como:

$$E_{t//} = E_{0//} \frac{2 \sin \Phi_t \cos \Phi_i}{\sin(\Phi_i + \Phi_t) \cos(\Phi_i - \Phi_t)} \quad (2.31)$$

$$E_{t\perp} = E_{0\perp} \frac{2 \sin \Phi_t \cos \Phi_i}{\sin(\Phi_i + \Phi_t)} \quad (2.32)$$

$$E_{r//} = E_{0//} \frac{\operatorname{tg}(\Phi_i - \Phi_t)}{\operatorname{tg}(\Phi_i + \Phi_t)} \quad (2.33)$$

$$E_{r\perp} = E_{0\perp} \frac{-\sin(\Phi_i - \Phi_t)}{\sin(\Phi_i + \Phi_t)} \quad (2.34)$$

El coeficiente de reflexión esta definido por:

$$R = \frac{\text{Energía reflejada}}{\text{Energía incidente}} = \frac{|E_r|^2}{|E_0|^2} \quad (2.35)$$

Como la energía se conserva en la interficie, la parte de la onda que no se refleja es refractada de forma que el coeficiente de transmisión viene dado por: $T = 1 - R$.

En el caso, que el primer medio sea el aire (índice $n_1 = 1$) y el segundo un material de índice $n_2 = n + ik$, si tenemos en cuenta la definición de R y las ecuaciones de Fresnel y Descartes en el caso de incidencia normal, el coeficiente de reflexión viene dado por:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (2.36)$$

Si la absorción es muy débil, $k \rightarrow 0$, el coeficiente R se puede simplificar y expresarse como:

$$R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \quad (2.37)$$

lo que permite el cálculo de n .

En el caso de un material conductor, el valor de k es alto y entonces $R \rightarrow 1$.

Reflexión y transmisión en un sistema aire-capa-substrato Supongamos que la capa es una película planoparalela de espesor d_1 y que sus superficies están perfectamente definidas. La capa está superpuesta a un substrato seminfinito i el sistema está expuesto al aire (ver figura 2.15).

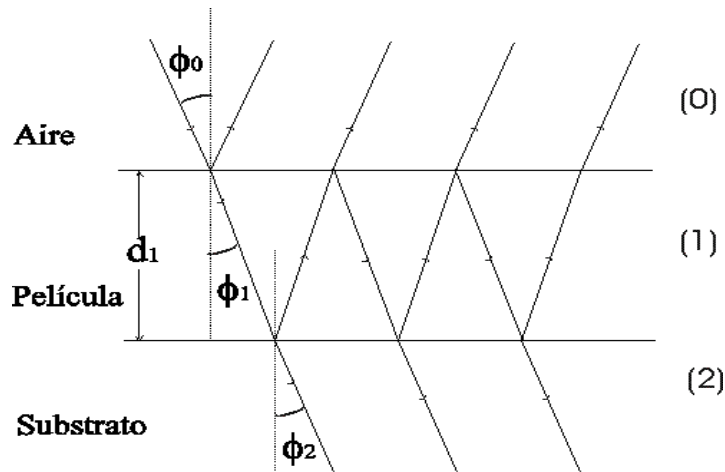


Figura 2.15: Reflexión y transmisión de una onda plana por un sistema aire (0)-capa (1)-substrato (2)

Nos limitaremos al caso en que los tres medios (0), (1) y (2) son homogéneos, isótropos y con índices de refracción complejos n_0 , n_1 y n_2 respectivamente. En la mayoría de los casos, el medio incidente es transparente y en consecuencia n_0 es real (como es nuestro caso).

Nuestro objetivo es relacionar la amplitud compleja resultante de la onda reflejada con la amplitud de la onda incidente. El método consiste en tener presente que cuando la onda incidente encuentra por primera vez la interficie 0-1, una parte de la luz se refleja en el medio (0) y la otra parte se refracta en la capa (1). La luz refractada atraviesa la capa y sufre múltiples reflexiones en la interficie (1)-(2) y (1)-(0). Si notamos respectivamente como r_{01} , t_{01} (r_{10} , t_{10}) y r_{12} , t_{12} los coeficientes de reflexión y transmisión de Fresnel de las interficies (0)-(1) y (1)-(2) respectivamente, las amplitudes complejas de las ondas planas parciales reflejadas sucesivamente en el medio son [37]:

$$r_{01}, t_{01}t_{10}r_{12}e^{-2i\beta}, t_{01}t_{10}r_{01}r_{12}^2e^{-4i\beta}, t_{01}t_{10}r_{01}^2r_{12}^3e^{-6i\beta}, \dots \quad (2.38)$$

donde $\beta = 2\pi\omega n_1 d_1 \cos \phi_1$, siendo d_1 y ϕ_1 respectivamente, el espesor de la capa y el ángulo de refracción en la capa.

Para la transmisión, la suma de las ondas parciales conduce a la serie geométrica infinita:

$$t = t_{01}t_{12}e^{-i\beta} + t_{01}t_{12}r_{10}r_{12}e^{-3i\beta} + t_{01}t_{12}r_{10}^2r_{12}^2e^{-5i\beta} + \dots \quad (2.39)$$

t es la amplitud total transmitida. La suma de la serie geométrica es:

$$t = \frac{t_{01}t_{12}e^{-i\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-2i\beta}} \quad (2.40)$$

donde se ha substituido r_{10} por $-r_{01}$.

La ley de Beer-Lambert El análisis cuantitativo en la región infrarroja está gobernado por los mismos principios que afectan la interacción de la luz con la materia en otras zonas del espectro. En un análisis simplificado de una muestra homogénea absorbente, el cociente de la intensidad transmitida con respecto a la incidente viene dado por:

$$T = |t|^2 = \left| \frac{E_t}{E_0} \right|^2 = \frac{I_t}{I_0} \quad (2.41)$$

donde I_t y I_0 representan la intensidad transmitida y incidente, respectivamente.

Las obleas de silicio que se utilizan como substrato están pulidas ópticamente por una sola cara; la otra cara es rugosa, con irregularidades del orden de micras que dispersan parte de la luz incidente. La transmitancia efectiva es menor y conduce a una sobreestimación de la absorción en la oblea.

El problema de la dispersión se puede evitar si se trabaja con obleas pulidas por las dos caras, aunque no son frecuentes en Microelectrónica. En estas obleas se han de hacer correcciones a la ley de Beer-Lambert, de forma que se incluyan las reflexiones múltiples internas y la reflexión de superficie. Un análisis muy sencillo [43] muestra que la transmitancia en este caso viene dada por la siguiente expresión:

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-kd}}{1 - R^2 e^{-2kd}} \quad (2.42)$$

donde la constante k es proporcional a la concentración de enlaces absorbentes.

Así, la transmitancia del sistema se puede escribir de la forma:

$$T = \frac{|t_{01}t_{12}|^2 e^{-2\beta}}{1 + |r_{01}r_{12}|^2 e^{-4\beta}} \frac{\text{Re}[n_1]}{\cos(\phi_1)} \quad (2.43)$$

El espectro de absorción vibracional del óxido de silicio, se compone de 4 vibraciones transversales, TO (Transversal Óptico), que son características internas del material, y que pueden ser caracterizadas en términos de movimientos particulares de los átomos de oxígeno con respecto a los de silicio en una unidad fundamental Si-O-Si, en la cual el oxígeno es puente entre dos tetraedros (modelo de la molécula aislada). Estos cuatro tipos de vibración característicos son los que se observan en un espectro típico de transmitancia infrarroja, en el rango $400 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ (ver figura 1.4.).

Efectos extrínsecos

A continuación, hablaremos de la influencia de los efectos extrínsecos del material en los espectros de transmitancia. De este modo, se añaden términos a la ecuación 2.30, debido a impurezas.

Átomos no deseados y radicales pueden entrar dentro de la red SiO_x de muchas maneras. Por ejemplo como contaminantes del ambiente durante el proceso de depósito, estando presentes como impurezas en el sustrato de silicio, y en muchas de las etapas tecnológicas de fabricación de un dispositivo. Debido a que el a-SiO_x es una

estructura más abierta que el cuarzo, es mucho más fácil la penetración de átomos extraños. Existen dos tipos de impurezas en cuanto a su “modo” de reorganizar la red:

- **Los “formadores de red” o átomos sustitucionales** Son cationes que tienen un radio atómico similar al del silicio (Al, Ge, B, As). Juegan un papel parecido al del Si en el sentido en que forman su propia red con un número de coordinación que depende de la valencia de la impureza.

- **Átomos que modifica la red** Son cationes de tamaño grande como Na, K, Pb, Ca, Ba. Se colocan intersticialmente, pero debido a su tamaño rompen enlaces dando lugar a “nonbonded oxygen” (NBO). La presencia de impurezas de este tipo influye muy negativamente en las características eléctricas del material.

La substitución de un átomo de oxígeno puente por otro anión es muy poco común, aunque se puede dar en procesos como implantación de nitrógeno en SiO_2 (nitridación). La red que resulta en este caso es una “continuous random network” (CRN) con una distribución de probabilidad para la composición de los tetraedros. Lo que sí es probable es la substitución del oxígeno no enlazante (NBO) por ciertos aniones univalentes (F^- , OH^-).

Otro tipo de defectos importantes son los hidrogenados, provocados por la presencia de moléculas de H_2O durante el proceso de depósito, o por la incorporación directa del hidrógeno durante los tratamientos térmicos. Este tipo de impurezas influye en el proceso de crecimiento, pues se ha observado por ejemplo que los enlaces Si-H y N-H pasivan la superficie. Sin embargo, el grupo Si-OH actúa como núcleo inicial en la oxidación del silicio formándose enseguida a partir de él puentes Si-O-Si. Las frecuencias asociadas a estas impurezas se concentran en la región de frecuencias entre 2000 y 3700 cm^{-1} lejos de las vibraciones propias del SiO_x . Los modos de bending tienen menor frecuencia de oscilador que los de stretching y pueden afectar a las frecuencias propias del SiO_x . Tal es el caso, por ejemplo, del bending del Si-OH que se encuentra alrededor de 930 cm^{-1} .

Principios básicos del funcionamiento de un espectrómetro Fourier

El interferómetro de Michelson El sistema óptico y el funcionamiento básico de un espectroscopio Fourier es similar al de un interferómetro de Michelson. La operación se entiende fácilmente si se observa la figura 2.16.

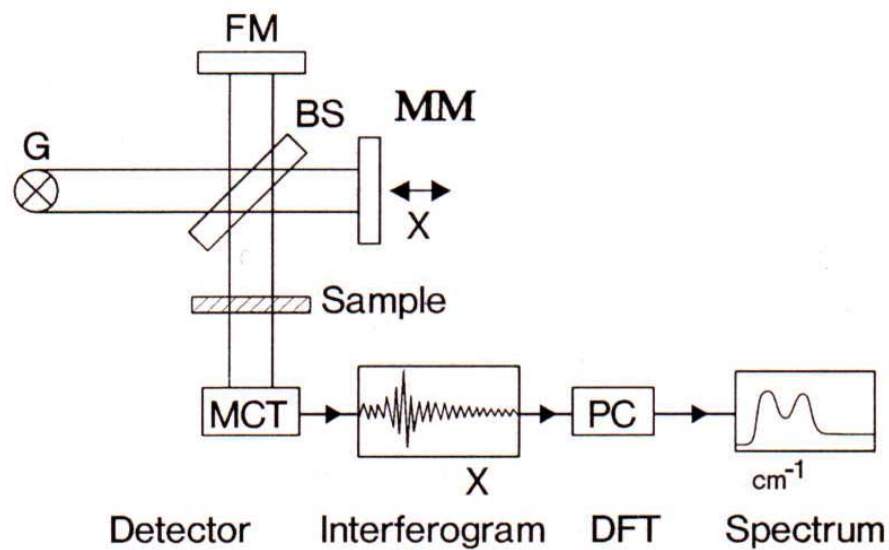


Figura 2.16: Diagrama del aparato FTIR.

Una fuente policromática emite un haz de radiación que se colima y después se divide mediante un divisor de haz (beamsplitter, BS). La mitad de la radiación se refleja en el espejo fijo FM, parte de la radiación reflejada atraviesa el divisor y alcanza el detector. La otra mitad de la radiación es transmitida por el divisor, incide sobre el espejo móvil MM y retorna al divisor, donde parte se colecta también en el detector. Cuando los dos brazos del interferómetro tienen la misma longitud ($\text{FM-BS}=\text{MM-BS}$), los dos haces interfieren constructivamente. Si MM se desplaza de esta posición (retardo), el resultado es que los haces interfieren destructivamente, tanto más cuanto mayor es la distancia (BS-MM). La intensidad que llega al detector en función del retardo es lo que se conoce como interferograma. La muestra se coloca

entre el beamsplitter y el detector, y es la radiación transmitida o reflejada por ella, según el tipo de análisis, la que llega al detector.

Componentes básicos El sencillo interferómetro de Michelson se transforma en la realidad en diseños más o menos complicados. El esquema óptico del aparato utilizado por nosotros (Perkin-Elmer Model 2000) se presenta en la figura 2.17. Todos los espectroscopios IR, ya sean dispersivos o Fourier, comparten algunos elementos básicos comunes. Una fuente que emite radiación electromagnética en un determinado intervalo espectral, un divisor de haz, un sistema óptico de espejos planos y esféricos, colimadores, iris, filtros y detectores.



Figura 2.17: Equipo Perkin-Elementer FTIR 2000

Fuentes En la región del infrarrojo medio ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) se emplean generalmente sustancias refractarias, que por calentamiento suministran la energía radiante necesaria. La radiación emitida tiene una distribución espectral característica de la temperatura del material, y sigue aproximadamente la ley de Stefan-Boltzmann, según la cual la radiación total emitida varía con la cuarta potencia de la temperatura. La variación de la intensidad con la longitud de onda exige el empleo de detectores con un intervalo de linealidad muy amplio; también ha de controlarse la respuesta térmica del material de la fuente. El Globar es una de las fuentes más utilizadas en este intervalo; consiste en una barra carburo de silicio sinterizado calentada eléctricamente, que opera a temperaturas comprendidas entre 750 y $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Materiales ópticos y divisores de haz La mayoría de los materiales no tienen las propiedades necesarias para transmitir la radiación en un amplio intervalo de frecuencias. Sin embargo materiales como el cuarzo, que se utiliza en el ultravioleta y el visible, puede emplearse para transmitir la radiación en la región del infrarrojo próximo hasta 3300 cm^{-1} . En el infrarrojo medio se utilizan cristales con redes de coordinación iónicas, tales como NaCl, KBr y AgCl. En el infrarrojo lejano es común utilizar divisores de haz de plásticos Mylar.

Detectores Los detectores utilizados en espectroscopía Fourier son no selectivos en frecuencia, es decir, su respuesta es proporcional a la energía incidente e independiente de la longitud de onda. Se pueden clasificar en detectores térmicos y detectores “cuánticos”.

Los detectores térmicos producen una señal eléctrica que es sensible al cambio de temperatura de un material absorbente. Los más comunes son el termopar, el bolómetro y la célula neumática de Golay. Un dispositivo de este tipo ha de tener una área sensible pequeña, una baja capacidad calorífica, una respuesta rápida, un nivel de ruido bajo y una absorbancia alta no selectiva.

En los detectores cuánticos la detección se basa en la interacción de la radiación con los electrones de un sólido. Un modo es vía fotoemisión, donde los electrones escapan del material y dan lugar a una corriente medible. Los fototubos y fotomultiplicadores caen dentro de esta categoría, y se usan en el rango del ultravioleta y el visible, debido

a la elevada energía necesaria para arrancar los electrones del sólido. Para la detección en el infrarrojo medio se utilizan uniones p-n, donde se necesita poca energía para excitar un electrón del nivel de la impureza a la banda de conducción. El PbS, PbSe y el MCT (mezcla de mercurio, cadmio y telurio) son de este tipo.

En general, la señal que se produce en el detector es pequeña (0.05 a 1.0 mV), y corrientemente se interpone un preamplificador colocado lo más cerca posible del detector para evitar pérdidas de señal.

Caracterización del equipo utilizado En nuestro caso, los espectros de transmitancia han sido realizados en un espectrómetro Perkin-Elmer 2000 de transformada de Fourier en el rango de frecuencias $400 - 7000 \text{ cm}^{-1}$ utilizando un Beam Splitter de KBr y un detector MCT a temperatura ambiente, con una resolución de 4 cm^{-1} , se ha hecho un promedio de 250 scans a incidencia normal. Una oblea de silicio descubierta fue utilizada como referencia del background. Los espectros de transmisión de las capas depositadas se han obtenido haciendo el cociente entre el espectro obtenido al introducir el sistema capa/substrato y el espectro de referencia del silicio (background).

El espectro vibracional del SiO_x Por el método de la espectroscopía infrarroja, se ha podido poner de manifiesto el tipo de enlaces así como el contenido de hidrógeno en las capas depositadas.

Por lo que se refiere a las frecuencias de vibraciones intrínsecas del SiO_x , las más relevantes son las correspondientes a: el modo “rocking” o TO_1 , el modo “bending” o TO_2 y los dos modos “stretching”: el simétrico o TO_3 y el antisimétrico o TO_4 . Para las frecuencias de vibraciones extrínsecas del SiO_x , existen tres tipos de impurezas correspondientes a los enlaces: Si-H, N-H y Si-OH además del H_2O (ver figura 2.18). A modo de comparación, se dibuja el espectro del óxido térmico.

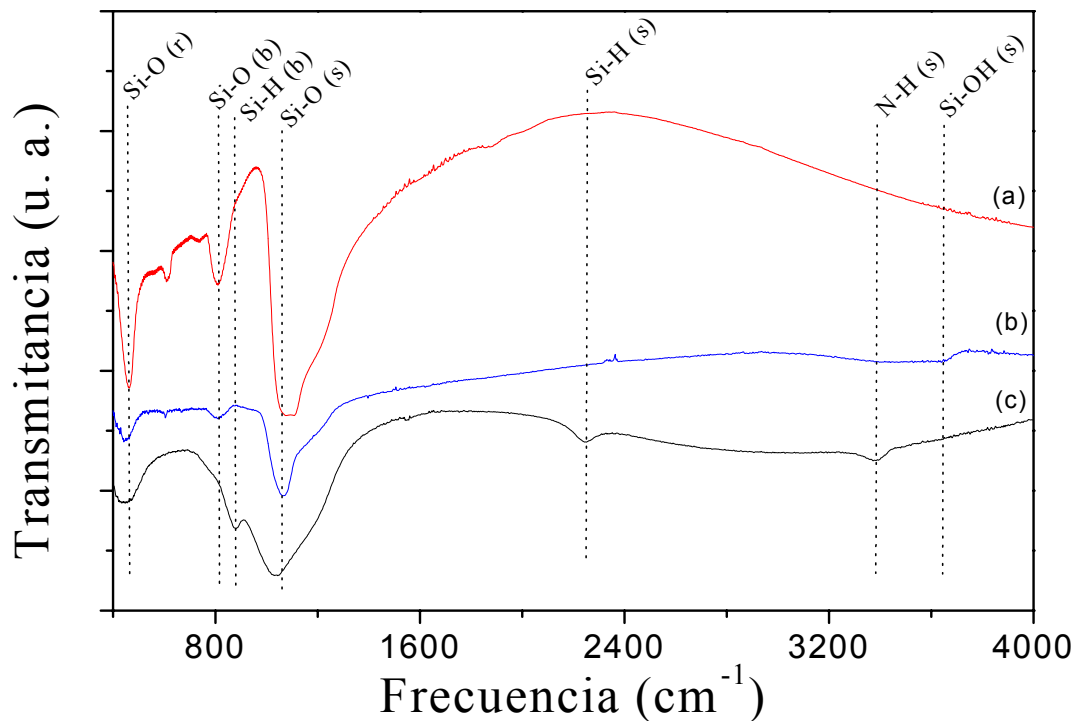


Figura 2.18: Modos de vibración de: (a) óxido térmico, (b) y (c) subóxidos de silicio depositados por PECVD para R=59 y R=5, respectivamente.

Bibliografía

- [1] Bloem, J.; *J. Crystal Growth*, **50**, 581 (1980).
- [2] V.D., C.H.J., y Brekel, Ph. D.; *Thesis*, Univ. de Nijmegen (Holanda, 1978).
- [3] Sedgwick, T. O., Smith, J. E., Ghez, R. y Cowher, M. E.; *J. Crystal Growth*, **31**, 264 (1975).
- [4] S.K. Ghandhi, “*VLSI Fabrication Principles*”, John Wiley and Sons eds., 1982.
- [5] M. Tabasky, et al., *J. Vac. Sc. Tech.*, **A12**, 1244 (1994).
- [6] Bulat Es, et al., *J. Vac. Sci. Tech.*, **A11**, 1268 (1983).
- [7] B. Gorowitz, T. B. Gorezyca and R. J. Saia, *Solid State Technol.*, **28**, 197 (1985).
- [8] R. Reif, *Handbook of Plasma Processing Technology : Fundamentals, Etching, Deposition and Surface Interactions*, New Jersey: Noyes Publications, 1990.
- [9] P. Bachmann, *Proceeding of 7th Int Symposium in Plasma Chemistry*, **1**, The Netherlands, 7 (1985).
- [10] H. J. Schiliwinski, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1730 (1992).
- [11] A. C. Adams, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **28**, 1545 (1981).
- [12] W. C. Dautremont-Smith, R. A. Gottscho and R. J. Schutz, *Semiconductor Materials and Process Technology Handbook for VLSI and ULSI*, New Jersey: Noyes Publications, 1988.

- [13] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) : Principles, Technology and Application*, New Jersey: Noyes Publications, 1992, chap. 1.
- [14] V. S. Nguyen, *Handbook of Thin – Film Deposition Processes and Techniques : Principles, Methods, Equipment and Application*, New Jersey: Noyes Publications, 1988.
- [15] G. Garlotti, L. Doucet and M. Dupeux, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B14**, 3460 (1996).
- [16] T. A. Cleland and D. W. Hess, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3103 (1989).
- [17] P. A. Longeway, R. D. Estes and H. A. Weakliem, *J. Phys. Chem.*, **88**, 73 (1984).
- [18] P. G. Pai, et al. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**, 689 (1986).
- [19] A. R. Reinberg, *The Electrochem. Soc. Extended Abstracts*, **74-1**, abs. n°6, Spring meeting, 1974.
- [20] R. S. Rosler, W. C. Benzing and J. Baldo, *Solid State Tech.*, **19**, 45 (1975).
- [21] H. Y. Kumagai, *Proceedings of the Ninth Int Conf. on Chemical Vapor Deposition: The Electrochem. Soc. Proc.*, **84-6**, Pennington, NJ, 189 (1984).
- [22] R. S. Rosler and G. Engel, *Solid Stat Tech.*, **24**, 172 (1981).
- [23] S. Matsuo and M. Kiuchi, *Proc. Sym. on VLSI Sc. and Tech.*, *Electrochem. Soc.*, Pennington, NJ, 1982, p. 83.
- [24] F. Jansen, et al., *J. Appl. Phys.*, **62**, 4732 (1987).
- [25] B. Bhushan and S. P. Murarka, *J. Vac. Sc. Tech.*, **B8**, 1068 (1990).
- [26] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) : Principles, Technology and Application*, New Jersey: Noyes Publications, 1992, chp. 4.
- [27] M. Hamasaki, et al., *Solid State Communi.*, **21**, 591 (1977).
- [28] M. Hamasaki, et al., *J. Appl. Phys.*, **49**, 3987 (1978).
- [29] M. Nakamura, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 482 (1985).

- [30] F. Plais, et al. Proceedings of the Eighth Symposium on Plasma Processing, **90-14**, 544 (1990).
- [31] M. Moreno, et al., *New Horizons for Materials vol. 5 : Advances in Science and Technology*, Ed. P. Vincenzini, Faenza, 1995, p. 149.
- [32] D. Della Sala and G. Fortunato, J. Electrochem. Soc., **137**, 2550 (1990).
- [33] J. D. Chapple-Sokol, W. A. Plikin and R. A. Conti, J. Electrochem. Soc., **138**, 3723 (1991).
- [34] F. Bruno, et al., Applied Optics., **30**, 4560 (1991).
- [35] H. Sunami, Y. Itoh and K. Sato, J. Appl. Phys., **41**, 5115 (1970).
- [36] J. Kanicki, D. A. Buchanan and B. Robinson, The Electrochem. Soc. Extended Abstracts, **87-2**, abs. n°1100, 1531 (1987).
- [37] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, "*Ellipsometry and Polarized Light*" Elsevier Science Publishers B. V. 1992.
- [38] M. Ohring, *The Material Science of Thin Films*, Academic Press, INC, p.403.
- [39] G. G. Stoney, Proc. R. Soc. London Ser., **A82**, 172 (1909).
- [40] W. A. Brantley, J. Appl. Phys., **44**, 534 (1973).
- [41] Jame H. Edgar, "*Properties of Grup III Nitrides*" Pub. INSPEC, London, UK, (1994).
- [42] Kittel. C, "*Introducción a la Física del Estado Sólido*" Editorial Reverté, Barcelona (1993).
- [43] D. W. Berreman, Phys. Rev., **130**, 2193 (1963).