



UNIVERSITAT DE BARCELONA



DEPARTAMENT D ELECTRÒNICA  
Facultat de Física

ANÁLISIS DE ÓXIDOS DE SILICIO  
Y  
ESTRUCTURAS MULTICAPA  
PARA  
APLICACIONES MICROELECTRÓNICAS

***José Antonio Moreno Pastor***

---

Barcelona, Septiembre de 2000





UNIVERSITAT DE BARCELONA



Departament d'Electrònica  
Facultat de Física

## **ANÁLISIS DE ÓXIDOS DE SILICIO Y ESTRUCTURAS MULTICAPA PARA APLICACIONES MICROELECTRÓNICAS**

Memoria presentada para optar al título de **Doctor en Ciencias Físicas**.

**Programa de doctorado:** Micro i optoelectrònica física

**Bienio:** 1990-92

**Autor:** José Antonio MORENO PASTOR

**Directores de Tesis:**

Josep SAMITIER i MARTÍ

Blas GARRIDO FERNÁNDEZ

**Tutor:** Albert CORNET i CALVERAS

El Dr. Josep SAMITIER I MARTÍ, catedrático de la Facultat de Física de la Universitat de Barcelona y el Dr. Blas GARRIDO FERNÁNDEZ, profesor titular de la Facultat de Física de la Universitat de Barcelona,

CERTIFICAN:

Que la memoria titulada "ANÁLISIS DE ÓXIDOS DE SILICIO Y ESTRUCTURAS MULTICAPA PARA APLICACIONES MICROELECTRÓNICAS", que presenta D. José Antonio Moreno Pastor para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas, ha sido realizada bajo su dirección.

Barcelona, 12 de julio de 2000

Dr. Josep SAMITIER i MARTÍ

Dr. Blas GARRIDO FERNÁNDEZ



A Ana  
A Sonia



## Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer al Dr. Josep Samitier y al Dr. Blas Garrido, codirectores de este trabajo, la inestimable labor de seguimiento, colaboración y apoyo que han tenido durante la realización del mismo, así como su disponibilidad para comentar y discutir resultados e ideas.

En segundo lugar, quiero agradecer al Dr. Joan R. Morante, por haberme acogido en el Departament d'Electrònica que él dirige, lugar en el cual se ha desarrollado el presente trabajo.

Todas las muestras analizadas en este trabajo han sido depositadas en el Centro Nacional de Microelectrónica de Bellaterra. Parte de las medidas de elipsometría también han sido realizadas allí. Por ello, quiero manifestar mi agradecimiento a las personas que participaron en estas tareas, es especial al Dr. Carlos Domínguez y al Dr. Josep Montserrat.

Las medidas de XPS fueron realizadas por el personal de los Servicios Científico-Técnicos de la Universitat de Barcelona con quienes tengo una deuda de gratitud por su paciencia en las largas sesiones de medida con *sputtering*. Las medidas de FTIR las realicé personalmente en los Servicios Científico-Técnicos. No obstante, también quiero agradecer al personal del servicio de espectroscopía infrarroja su siempre perfecta disposición y colaboración para llevar las medidas a buen puerto.

A todas las personas que trabajamos en el Departament d'Electrònica por los buenos ratos pasados y por el buen ambiente que siempre han mantenido.

Por último, no puedo olvidar a mi familia, particularmente a Ana y a Sonia, por el tiempo y atenciones de los cuales este trabajo les ha privado.

# **ÍNDICE**

## **INTRODUCCIÓN**

### **I. MODELOS ESTRUCTURALES DEL ÓXIDO DE SILICIO**

I.1	Introducción .....	I.3
I.2	Técnicas de síntesis del óxido de silicio amorfo .....	I.5
I.2.1	Introducción .....	I.5
I.2.2	Oxidación térmica del silicio .....	I.5
I.2.3	Depósito químico en fase vapor .....	I.7
I.3	Conceptos sobre modelos y orden en sólidos no cristalinos .....	I.10
I.3.1	Introducción .....	I.10
I.3.2	Clases de modelos y de orden .....	I.11
I.3.3	Tipos de sólidos no cristalinos .....	I.15
I.4	Modelo estructural específico para el óxido de silicio amorfo .....	I.19
I.5	Modelos estructurales aproximados para el óxido de silicio amorfo .....	I.21
I.6	El espectro vibracional del óxido de silicio amorfo .....	I.28
I.6.1	La densidad de estados vibracionales (VDOS) .....	I.28
I.6.2	Obtención experimental de la VDOS .....	I.30
I.7	Modelos de la función dieléctrica: aplicación a sólidos amorfos .....	I.33
I.7.1	Absorción en sólidos cristalinos .....	I.33
I.7.2	Absorción en sólidos amorfos .....	I.36
I.7.3	La función de respuesta dieléctrica y los desdoblamientos coulombianos TO-LO .....	I.39
I.8	Referencias .....	I.45

### **II. ANÁLISIS DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE CAPAS DIELECTRICAS**

II.1	Introducción .....	II.3
II.2	Cálculo de la transmitancia y la reflectancia de una multicapa .....	II.7
II.2.1	Matrices de transferencia de los campos eléctrico y magnético a través de una multicapa en incidencia normal .....	II.7
II.2.2	Generalización para incidencia a cualquier ángulo .....	II.10
II.3	Desarrollos analíticos de R y T para capas delgadas .....	II.15
II.3.1	Desarrollos de Taylor en función del espesor .....	II.15



II.3.2 Aproximaciones de 1 <sup>er</sup> orden .....	II.17
II.3.3 Aproximaciones de 2 <sup>o</sup> orden .....	II.19
II.3.4 Rango de validez de las aproximaciones .....	II.20
II.3.5 Obtención de la función dieléctrica mediante las expresiones analíticas aproximadas .....	II.23
II.4 Determinación de la función dieléctrica del óxido de silicio a partir de espectros de ir experimentales .....	II.27
II.4.1 Análisis del problema .....	II.27
II.4.2 Estudio crítico de los métodos de inversión de las ecuaciones ópticas ..	II.28
II.4.3 Implementación de un procedimiento de inversión de las ecuaciones ópticas .....	II.34
II.4.4 Ajuste de espectros de IR experimentales .....	II.39
II.5 Referencias .....	II.46

### **III. ANÁLISIS DE BANDAS DE ABSORCIÓN EN ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE CAPAS DIELECTRICAS**

III.1 Introducción .....	III.3
III.2 Detección de los modos longitudinales y transversales. Evolución con el ángulo de incidencia .....	III.4
III.3 Influencia del espesor de la capa y de la intensidad de la banda sobre los espectros de infrarrojo .....	III.11
III.4 Determinación de concentraciones de enlaces a partir de espectros de transmitancia .....	III.27
III.4.1 Planteamiento del problema .....	III.27
III.4.2 Dependencia del coeficiente de absorción con la intensidad de la banda de absorción .....	III.32
III.4.3 Dependencia del coeficiente de absorción con la frecuencia de la banda de absorción .....	III.35
III.4.4 Dependencia del coeficiente de absorción con el espesor de la capa ..	III.39
III.5 Referencias .....	III.47

### **IV. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA DE LOS ÓXIDOS DE SILICIO**

IV.1 Introducción .....	IV.3
IV.2 Incorporación de hidrógeno en los procesos de síntesis de óxidos de silicio ....	IV.5
IV.2.1 Introducción .....	IV.5
IV.2.2 Obtención de densidades de enlaces a partir del área de la banda de absorción .....	IV.5

IV.2.3 Contenido de hidrógeno de las muestras PECVD .....	IV.11
IV.3 Cálculo de la concentración de oxígeno de los óxidos de silicio .....	IV.15
IV.4 Probabilidades de enlace entre las especies que componen el óxido .....	IV.18
IV.4.1 Relaciones entre concentraciones de enlaces y concentraciones de átomos .....	IV.18
IV.4.2 Estudio de los materiales $\text{SiO}_x\text{M}_z$ .....	IV.20
IV.4.3 Modelo termodinámico basado en enlaces aplicado al $\text{SiO}_x\text{H}_z$ .....	IV.23
IV.4.4 Resultados del modelo termodinámico basado en enlaces .....	IV.25
IV.4.5 Aplicación del modelo a nuestros óxidos .....	IV.34
IV.5 Subóxidos en el $\text{SiO}_x$ .....	IV.39
IV.5.1 Introducción .....	IV.39
IV.5.2 Desarrollo del modelo termodinámico basado en tetraedros .....	IV.41
IV.5.3 Probabilidades obtenidas con el MTBT .....	IV.45
IV.5.4 Obtención de las probabilidades de los subóxidos mediante XPS ....	IV.49
IV.5.5 Aplicación del MTBT al óxido de silicio .....	IV.55
IV.6 Referencias .....	IV.65

## CONCLUSIONES

## APÉNDICES

Apéndice A. La espectroscopía infrarroja por transformada de fourier: instrumentación y tratamiento de la información .....	Apéndice.3
A.1 Descripción del equipo de medida .....	Apéndice.3
A.2 Cálculo del espectro .....	Apéndice.5
Apéndice B: Localización de bandas de absorción en la región $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ..	Apéndice.11
Apéndice C. Descripción de los óxidos analizados .....	Apéndice.12
C.1 El óxido de silicio APCVD no dopado .....	Apéndice.12
C.2 El óxido de silicio dopado con fósforo .....	Apéndice.20
C.3 El óxido de silicio PECVD .....	Apéndice.23
C.4 El óxido de silicio LTO .....	Apéndice.30
Apéndice D. Parámetros del modelo de la función dieléctrica .....	Apéndice.34
Referencias .....	Apéndice.37

# ***INTRODUCCIÓN***



## **INTRODUCCIÓN**

Los materiales dieléctricos son ampliamente usados en los circuitos VLSI. Proveen aislamiento eléctrico entre zonas conductoras y protección respecto del entorno. Se utilizan como máscaras para difusión e implantación iónica, para difusión a partir de óxidos dopados, para prevenir la pérdida de dopantes de capas dopadas o para el *gettering*<sup>1</sup> de impurezas y para capas de pasivación que protejan los dispositivos de las impurezas, de la humedad o de roturas.

Materiales dieléctricos ampliamente usados en microelectrónica son el óxido de silicio, el nitruro de silicio, los oxinitruros y los fosfosilicatos (PSG) y borofosfosilicatos (BPSG), todos ellos con estequiometrías diversas y sintetizados mediante procesos tecnológicos diferentes. El óxido de silicio tiene multitud de usos. Se utiliza como máscara para implantación o difusión de dopantes en silicio, para pasivación de superficies, para aislamiento entre dispositivos, como componente en estructuras MOS, como aislamiento en estructuras multinivel, etc. Los PSG (óxido de silicio dopado con fósforo) son especialmente útiles como inhibidores de la difusión de las impurezas de sodio. Por otra parte, debido a que fluyen de 950 a 1100°C, se pueden crear topografías suaves convenientes para la deposición de metales. Los BPSG (dopados con fósforo y boro) fluyen a temperaturas aún menores: entre 850 y 950°C. El nitruro de silicio es una barrera para la difusión del sodio, es casi impermeable a la humedad y tiene una baja velocidad de oxidación. Depositado entre 700 y 900°C, se usa como máscara de oxidación en estructuras planares y como dieléctrico de puerta junto con el óxido de silicio crecido térmicamente. El nitruro de silicio depositado por plasma se forma a temperaturas menores, entre 200 y 350°C, y sirve como pasivación y protección para el dispositivo, pudiendo ser utilizado sobre metalizaciones.

Las capas dieléctricas deben cumplir muchos requisitos. El espesor debe ser uniforme y reproducible sobre los diversos dispositivos y sobre las diversas obleas procesadas cada vez. La estructura y composición debe ser controlable y reproducible. Finalmente, el método de síntesis debe ser seguro, reproducible y barato.

---

<sup>1</sup> *Gettering* es un término general que hace referencia al proceso para eliminar impurezas perjudiciales o defectos de las regiones de la oblea donde van a fabricarse dispositivos.

## *Análisis de óxidos de silicio y estructuras multicapa para aplicaciones microelectrónicas*

---

La determinación de la calidad del dieléctrico pasa por el control de su resistencia a la humedad y al ataque químico, sus características eléctricas y térmicas. Todo ello está relacionado con la estructura del material, si bien el estudio teórico de la influencia de la estructura en las características finales del material no es problema fácil.

## **ESTRUCTURA Y OBJETIVOS DE LA TESIS**

En este trabajo nos centraremos en el estudio de las diferencias estructurales entre óxidos de silicio obtenidos mediante diferentes tecnologías. No obstante, buena parte de este trabajo es de aplicación a cualquiera de los dieléctricos mencionados más arriba.

La estructura del óxido de silicio depende de la técnica de síntesis y resulta difícil de determinar debido a su carácter amorfo. Técnicas ampliamente utilizadas en el estudio estructural de materiales son la espectroscopía infrarroja (IR), la elipsometría y la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Nuestro interés se focaliza principalmente en el desarrollo de técnicas de tratamiento y análisis de los espectros de infrarrojo y XPS para la obtención de información estructural de los materiales dieléctricos comúnmente utilizados en microelectrónica, y que generalmente aparecen con una geometría de capa.

Dedicamos el capítulo I a clarificar los conceptos asociados a la definición de la estructura de los sólidos no cristalinos, a la concreción de los modelos que permiten su descripción y al cálculo de parámetros obtenibles mediante las técnicas de medida experimentales. Asimismo, presentamos brevemente los diversos procedimientos de síntesis del óxido de silicio, especialmente los correspondientes a las muestras analizadas en este trabajo.

El capítulo II está dedicado al desarrollo de técnicas de cálculo de los espectros de IR experimentales a partir de modelos físicos, así como a la obtención de los parámetros de estos modelos o de la función dieléctrica.

En el capítulo III presentamos la influencia de las condiciones de medida y, en particular, del espesor de las muestras, en los espectros de IR medibles experimentalmente. La existencia de estos efectos obliga a efectuar correcciones en los cálculos que se realizan habitualmente con el objeto de evitar errores, particularmente en el análisis de resultados correspondientes a muestras muy diferentes.

En el capítulo IV se exponen los resultados de los cálculos y análisis realizados a partir de las medidas de espectroscopía infrarroja y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X. Se obtiene la composición de los óxidos y se discute la manera de enlazarse el silicio, el oxígeno y el hidrógeno a la luz de un modelo termodinámico basado en la minimización de la función de Gibbs. Se obtienen las distribuciones de tetraedros centrados en silicio con  $i$  oxígenos

## *Análisis de óxidos de silicio y estructuras multicapa para aplicaciones microelectrónicas*

---

( $i=0,\dots,4$ ) y se analiza su evolución térmica aplicando un modelo termodinámico para el intercambio de oxígenos entre tetraedros.

Finalmente, se resumen las conclusiones y principales resultados del presente trabajo.