

DEPOSITO DE PELICULAS DE SiO₂ POR DESCOMPOSICION TERMICA DE TEOS EN LPCVD

H. Juárez, T. Díaz, E. Rosendo, G. Salgado, M. Rubin, G. Romero Paredes¹, M. Pacio¹, C. Morales¹, A. Garcia¹, F. Mora

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, CIDS-ICUAP, Puebla, México
¹CINVESTAV, Sección de Estado Sólido, México D.F.

hjuarez@cs.buap.mx

RESUMEN

En este trabajo se reporta el depósito de películas nanométricas de SiO₂ por depósito químico en fase vapor a baja presión. Se usó tetraetoxisilano como precursor con presión parcial de 146 Pa. Las temperaturas de depósito fueron de 500 a 750° C, la presión en el reactor fue de 200 a 500 Torr para obtener espesores de las películas de 5 a 300nm. Se investigó la influencia del flujo de N₂, la presión en el reactor y la temperatura, en el depósito de las películas de SiO₂. Se obtuvieron los espectros de absorbancia por espectroscopia infrarroja. En estos se observa que la aparición de los productos residuales debido a una incompleta descomposición del TEOS, depende de la temperatura de depósito y de la presión en el reactor, donde la cantidad de productos residuales está relacionada con la densidad de la película. Finalmente usando el modelo de regadera caliente, se obtuvo la energía de activación de las reacciones en la superficie y en fase gaseosa.

1. INTRODUCCION

El óxido de silicio es un compuesto químico muy importante en la industria de la electrónica, particularmente en los dispositivos con alta escala de integración VLSI (Very-Large-Scale Integration), ya que puede servir como: aislante, enmascarante, capa pasivadora, barrera a la difusión, dieléctrico intercapas y como óxido de compuerta en dispositivos MOS (Metal-Óxido-Semiconductor) entre otros [1, 2, 3].

Actualmente los requerimientos para la tecnología de fabricación de SiO₂ son: (1) dimensiones submicrometros de los dispositivos, (2) altos aspectos en la razón topográfica sobre los substratos (3) interconexiones de multiniveles y (4) bajo daño y contaminación durante el proceso.

Uno de los métodos que se usa para obtener películas de SiO₂ de muy alta calidad y baja temperatura es el depósito químico en fase de vapor CVD [4]. El Tetraetoxisilano (TEOS), Si[OCH₂CH₃]₄ ha atraído

recientemente la atención para el depósito de películas de óxido de silicio por LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) [4,5,6,7,8], esto debido a sus excelentes propiedades. Además de ser seguro, de fácil manejo y estable químicamente. Esta técnica nos ofrece (1) un excelente cubrimiento de escalón (step coverage), (2) alta densidad, (3) temperaturas de depósito de alrededor de 600°C, (4) alta resistencia a la humedad, (5) bajo stress, (6) alto voltaje de ruptura, (7) baja corriente de fuga y (8) morfología suave [5, 6]. En este trabajo se reporta el depósito de películas nanométricas de SiO₂ por LPCVD usando TEOS, a temperaturas de 500 a 750° C.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El depósito de películas de SiO₂ se realizó sobre substratos de silicio tipo n, orientación (100) y resistividad de 2.5-5 ohms-cm. Para eliminar las impurezas orgánicas e inorgánicas se usó el proceso estándar RCA.

Las películas de SiO₂ se obtuvieron por medio de la técnica LPCVD. En la figura 1 se muestra el diagrama del sistema. Este consta de un horno horizontal de paredes calientes de tres zonas, un controlador de vacío VD9-VC, una bomba mecánica de vacío, electro válvulas para el control de vacío y entrada de TEOS/N₂. Se hace pasar un flujo de N₂ a través de un contenedor de TEOS (el cual está a temperatura ambiente), para hacerlo burbujear y transportarlo hacia el reactor. La presión parcial del TEOS fue de 146 Pa. Las temperaturas de depósito fueron de 500, 550, 600, 650, 700 y 750° C con tiempos de 15 a 120 min., y presiones de depósito de 200, 300, 400 y 500 Torr, para obtener espesores de 5 a 300 nm.

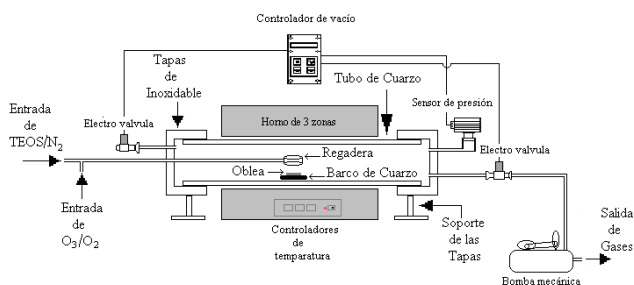


Figura 1. Diagrama del sistema LPCVD implementado para el depósito de películas de SiO₂.

Para determinar los espesores y el índice de refracción de las películas se usó un elipsómetro Rudolph 439L633P y para examinar la composición química de las películas y su dependencia con respecto a los tratamientos térmicos, flujos o concentraciones de reactivos, temperaturas de depósito, presiones y razones de crecimiento, se usó un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier vector 22 (FTIR)

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Dependencia del flujo

La figura 2 ilustra los efectos del flujo total sobre la razón de depósito para 500 Torr de presión dentro del reactor. La razón del flujo de N₂ que burbujea TEOS varía de 0.5 a 1.5 slm y la temperatura de depósito fue de 600° C. Se puede ver que se presentan los modos de vibración correspondientes a películas de SiO₂, stretching (1080 cm⁻¹), bending (800 cm⁻¹) y rocking (4650 cm⁻¹), la intensidad del modo de absorción correspondiente al stretching se incrementa con el decremento del flujo, lo cual significa que la razón de crecimiento se incrementa. También se observa una reducción en los productos residuales que se incorporan en la película de SiO₂ (radicales OH a 920 y 3600 cm⁻¹, CO₂ en 2350 cm⁻¹, H₂O en 1800 y 3700cm⁻¹) con el incremento de flujo, por lo que se puede considerar que el flujo de 0.5 TEOS/N₂ es idóneo para nuestro sistema.

3.2. Dependencia de la presión

La figura 3 y 4 se ilustran los efectos de la presión dentro del reactor sobre los espectros de absorción y la razón de crecimiento respectivamente.

En la figura 3 el flujo de TEOS/N₂ fue de 0.5 slm y la temperatura de depósito de 600° C. Con respecto a los espectros de absorción, se observa que la intensidad del stretching es comparable con la intensidad de los productos residuales (grupos hidroxilo) para 200 Torr, además de no aparecer el pico bending, lo cual podría suponer una incompleta reacción del TEOS para formar las películas de SiO₂. Se puede observar de la figura 4 que

la razón de depósito no es lineal con respecto a la presión. Huppertz y Engl [9] obtienen un similar resultado en sus experimentos.

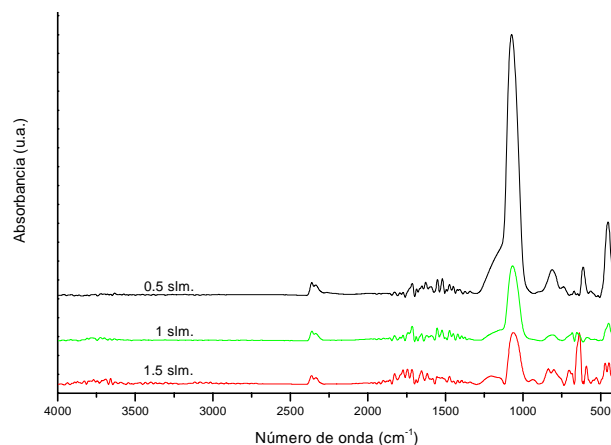


Figura 2. Espectros de absorción para películas con diferentes flujos de TEOS/N₂ a 500 Torr y 30 min

También se observa que la razón de depósito no varía sensiblemente con la adición de nitrógeno mientras se mantiene la presión parcial del TEOS (figura 4). Este resultado sugiere que el nitrógeno juega un papel despreciable en la cinética de descomposición del TEOS debido a que la razón de transferencia de masas en fase gaseosa es larga y el gradiente de concentración del precursor es pequeño, lo cual es deseable en el estudio de la cinética.

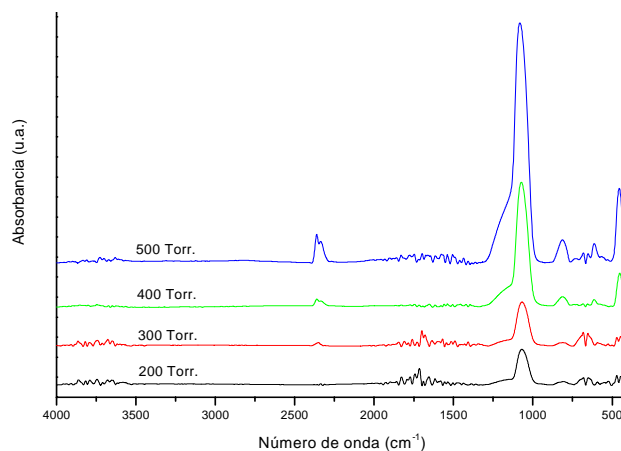


Figura 3. Espectros de absorción para películas de SiO₂ variando la presión del reactor, 0.5 slm de TEOS/N₂ y 30 min.

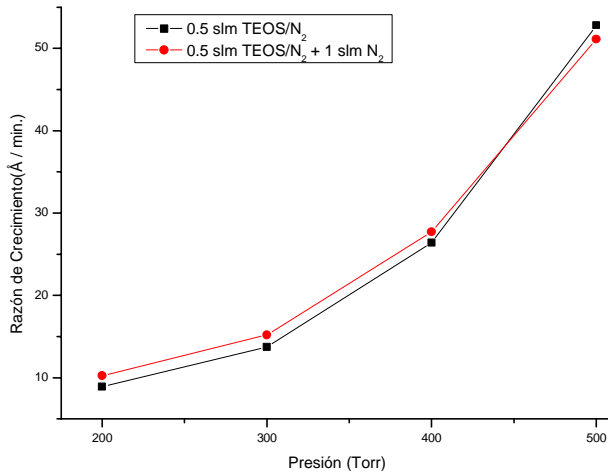


Figura 4. Razón de crecimiento y su dependencia con respecto a la presión con temperatura de depósito de 600° C y 30 min.

3.4. Dependencia de la temperatura

La variación de la velocidad de depósito con la temperatura para 400 torr de presión se muestra en la figura 5, donde la velocidad de flujo total se mantiene constante a 0.5 slm. Se observa una dependencia de los productos residuales con respecto a la temperatura de depósito, es decir, si se incrementa la temperatura de depósito, se disminuyen los grupos hidroxilo y la presencia de agua, y como consecuencia, partiendo de los resultados del índice de refracción (tabla 1) se puede decir que a partir de 650 °C, la película de SiO₂ depositada será comparable en densidad con respecto a la obtenida por oxidación térmica.

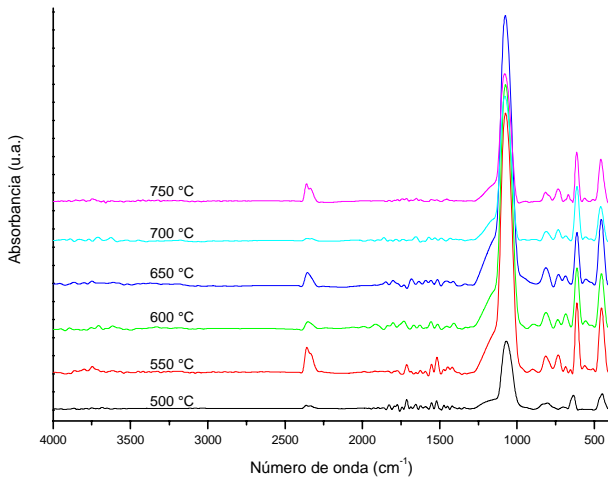


Figura 5. Espectros de absorción de películas de SiO₂ obtenidas a diferentes temperaturas con 0.5 slm TEOS y presión de depósito de 400 Torr.

Tabla 1. Parámetros correspondientes a películas de SiO₂ con variación de temperatura.

Temperatura de depósito (° C)	Razón de crecimiento (Å/min)	Índice de refracción
500	542	1.27
550	1759	1.33
600	1855	1.40
650	2108	1.43
700	1597	1.46
750	1598.5	1.46

Para nuestro sistema LPCVD horizontal de paredes calientes, la razón de depósito esta dado por [10]:

$$R_{SiO_2} = \frac{k[TEOS]_{in}}{1 + Pk_1} \quad (1)$$

donde [TEOS]_{in} es la concentración del TEOS a la entrada, k es la constante de velocidad de reacción en la superficie, k₁ es la constante de velocidad de reacción en fase gaseosa y P es la presión en el reactor. La ecuación (1) representa la razón de crecimiento en función de las reacciones en la superficie (numerador) y las reacciones en fase gaseosa (segundo término del denominador). Recordando que las constantes de velocidad están relacionadas exponencialmente con el inverso de la temperatura de acuerdo a la ecuación de Arrhenius, la ec. (1) se puede expresar como:

$$R_{SiO_2} = \frac{A * e^{-\frac{B}{kT}}}{1 + C * e^{-\frac{D}{kT}}} \quad (2)$$

Partiendo de los valores experimentales obtenidos de la razón de crecimiento (valores discretos de la figura 6), se usó análisis numérico para obtener los valores de k y k₁, y a partir de ellos las energías de activación (valores continuos de la figura 6), por lo que la ec. (2) se puede escribir como:

$$R_{SiO_2} = \frac{(6.25 \times 10^{13}) * e^{-\frac{23391}{T}}}{1 + (3.11 \times 10^{10}) * e^{-\frac{21017}{T}}} \quad (3)$$

Se observa en la figura 6 que para valores de temperatura de depósito de 500 a 600° C la razón de crecimiento se incrementa y se ajustan los valores experimentales con la ec. (3). Con el incremento de la temperatura de depósito la razón de crecimiento

disminuye con respecto al incremento inicial, esto debido al aumento en las reacciones en fase gaseosa. La discrepancia entre los valores experimentales y la ec. (3) puede ser debido a un cambio entre las reacciones en la superficie y las reacciones en fase gaseosa y/o también, a la necesidad de desarrollar un modelo más detallado el cual incluya flujo de fluidos, calor y transferencia de masas en esencia.

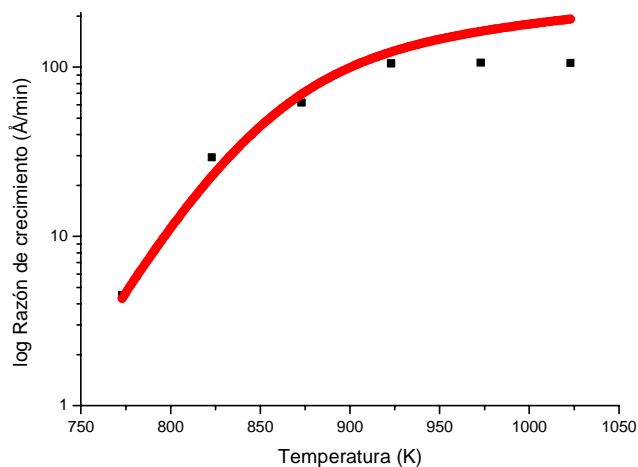


Figura 6. Razón de crecimiento en función de la temperatura.

La energía de activación de las reacciones en la superficie se obtuvo a partir de la figura 6 fue de 45.93 kcal/mol la cual corresponde a temperaturas de depósito de 500 a 600 °C. Desu, Adams [11], Capio, Huppertz y Engl [9] estudiaron el depósito de SiO₂ por LPCVD usando TEOS en un reactor horizontal. Los datos experimentales tomados por Desu muestran un cambio de pendiente de la razón de crecimiento en alrededor de 730 °C.

Sin embargo, Adams y Capio [12] observaron que la energía de activación no cambia por arriba de 775° C. Ellos pensaron que el agotamiento de los reactantes desde el gas llega a ser significativa a temperaturas mayores que 775° C.

Huppertz y Engl [9] obtuvieron resultados similares y sus datos muestran decrementos significantes en la razón de crecimiento en alrededor de 750° C. La aparente energía de activación reportada por Desu, Adams [11] y Capio (45 kcal/mol) a temperaturas debajo de 750° C es similar a la que se obtuvo en este trabajo, con la diferencia de que esta corresponde a temperaturas menores de 600 °C. Brown [13], obtuvo una energía de activación de 52 kcal/mol usando acero como sustrato.

4. CONCLUSIONES

Se depositaron películas de SiO₂ por descomposición térmica de TEOS usando el sistema LPCVD implementado. Se realizaron depósitos variando los flujos, presión y temperatura. Con respecto a la variación de flujos se obtuvo una mejor calidad de la películas para 0.5 slm de TEOS, esta mejor calidad se reflejó en un menor contenido de productos residuales. La presión en el reactor se varió de 200 a 500 Torr, donde la mejor calidad de de la película correspondió a 400 Torr. Variaciones de la temperatura de depósito reportaron un crecimiento gradual inicial de la razón de crecimiento para posteriormente decrementarse, esto de acuerdo con el modelo de la razón de crecimiento. Con el modelo y los valores experimentales se obtuvo la energía de activación el cual fue de 45 kcal, valor coincidente con los reportados en la literatura.

5. REFERENCIAS

- [1] S.A. Khodier, H.M. Sidki, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **12**, pp.107, (2001).
- [2] A. Athanassouil, T. Ganetsos, F. Klose and Messolaras, Semicond. Sci. Technol., **17**, pp. 65, (2002).
- [3] P. Fannin, T.S. Perova, A.T. Giannitis, M. Notan, A.R. Moore and H.S. Gamble, J. Mater. Sci.: Mater. Electrón., **12**, pp. 347 (2001).
- [4] H. Kotani, M. Matsuura, A. Fujii, H. Genjou and S. Naguo, IEEE IEDM, **89**, pp. 669, (1989).
- [5] E.J. Kim, W.N. Gill, J. Cryst. Growth, **140**, pp. 315, (1994).
- [6] E.J. Kim, W.N. Gill, J. Cryst. Growth, **140**, pp. 308 (1994).
- [7] T.K. Whidden, and S.Y. Lee, Electrochem. and Solid-State Letters, **2(10)**, pp, 527 (1999).
- [8] S. Romet, M.F. Couturier and T.K. Whidden, J. Electrochem. Soc., **148(2)**, (2001).
- [9] H. Huppertz and W.L. Engl, IEEE Trans, Electron Dev., **26**, pp. 658, (1979).
- [10] Morale Ruiz Crisóforo, Tesis de Maestría, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, CIDS-ICUAP, Puebla, México, Enero-2006
- [11] S.B. Desu, J. Am. Ceram. Soc., **72**, pp. 1615, (1989).
- [12] A.C. Adams and C.D. Capio, J. Electrochem. Soc., **126**, pp. 1042, (1979).
- [13] D.E. Brown, J.T.K. Clark, A.I. Foster, J.J. McCaroll, M.S. Richards, M.L. Sims, and M.A.M. Swidzinski, in Chemical Vapor Deposition VIII, PV 81-7, pp. 699, J.M. Blocher, Jr., G.E. Vuillard, and G. Wahl, Editors, the Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1981).

