

Caracterización por espectroscopía en el infrarrojo de óxidos de silicio depositados en ambiente de N₂O

Arturo Morales Acevedo y G. Francisco Pérez Sánchez

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Departamento de Ingeniería Eléctrica

Av. IPN No. 2508, 07360 México, D. F.

Se depositaron películas de óxido de silicio (SiO_x:N) sobre silicio en un horno convencional en ambiente de óxido nitroso (N₂O) a temperaturas entre 900 y 1100° C. Para cada temperatura se varió la presión entre 1 y 3 atmósferas. Por medio de FT-IR se muestra que la composición de estas capas es aproximadamente la del dióxido de silicio (SiO₂) acercándose más a la de este material entre mayores sean la presión y la temperatura de crecimiento de las películas. Esto confirma que la concentración del nitrógeno incorporado en las capas es pequeña y localizada en una región muy estrecha dentro de las mismas.

Silicon oxide films (SiO_x:N) were deposited on silicon in a conventional furnace using nitrous oxide (N₂O) as the oxidizing atmosphere at temperatures between 900 and 1100° C. For each temperature the pressure was varied between 1 and 3 atmospheres. By means of FT-IR we have shown that the stoichiometry of these layers is approximately that of silicon dioxide (SiO₂), approaching more to this material the higher the growth temperature and pressure are. This confirms that the concentration of the nitrogen incorporated into the layers is small and located in a very narrow region within the films.

Keywords: Óxido de silicio; Nitridación térmica; Espectroscopia en el infrarrojo

1. Introducción

Recientemente se ha mostrado que capas aislantes ultra-finas (<10nm) depositadas sobre silicio en ambiente de óxido nitroso, o capas de óxido de silicio depositadas en oxígeno seco seguido de la nitridación térmica en óxido nitroso presentan propiedades eléctricas superiores al óxido de silicio puro depositado térmicamente [1-2]. Relacionado con esto, varios investigadores han encontrado que el nitrógeno incorporado en las capas nitridadas se acumula en la interfaz SiO₂/silicio, y que esta interfaz rica en nitrógeno es la responsable de la reducción de la tensión entre el óxido de silicio y el silicio [3].

Existen diversos métodos de nitridación; uno de los más populares es empleando amoníaco (NH₃) a bajas temperaturas, pero las películas obtenidas por este método exhiben enlaces Si-H, así como enlaces O-H, los cuales son responsables de la degradación de los dispositivos cuando son operados a altos voltajes [4-5]. En contraste, los óxidos crecidos térmicamente a altas temperaturas en N₂O no presentan este tipo de problemas. El propósito de este trabajo es investigar el efecto de la presión y la temperatura en el grado de incorporación de nitrógeno en estas películas mediante espectroscopia en infrarrojo (FT-IR). Para esto, se observa la evolución de los espectros de absorbancia de las capas crecidas bajo diferentes condiciones de depósito, lo cual permite entender con mayor claridad la composición del dieléctrico, cuando es comparado con capas ultra-finas de dióxido de silicio térmico.

2. Experimentos

Se utilizaron obleas de silicio cristalino tipo n con orientación (100), y con resistividad de 1-5 Ω-cm. Se

realizó la limpieza de las obleas empleando las soluciones RCAI (5H₂O:1H₂O₂:1NH₄OH) y RCAII (5H₂O:1H₂O₂:1HCl), y posteriormente se removió el óxido nativo en una solución de HF al 48% en agua desionizada en proporción de 1:10. Las obleas se introdujeron en un horno para su oxidación térmica en ambiente de óxido nitroso (N₂O) con flujos de 1 litro por minuto en todos los casos. Se preparó una serie de 9 muestras crecidas a tres presiones (1, 2 y 3 atmósferas) y tres temperaturas (900°, 1000° y 1100° C), empleando un tiempo fijo de dos horas para todos los depósitos.

Los espesores de las películas fueron medidos por elipsometría a una sola longitud de onda (láser de He-Ne). El valor del índice de refracción se asumió igual a 1.46, la cual es una suposición adecuada dado que se ha encontrado que la cantidad de nitrógeno en estas películas es menor al 4% atómico muy cerca de la interfaz óxido/silicio, y menor que 1% en el volumen del óxido [1-4].

Para la obtención de los espectros de absorbancia en el infrarrojo (IR) se empleó un espectrofotómetro Nicolet (modelo Nexus), haciendo un barrido en el intervalo de 400 - 4000 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹.

3. Resultados

Las condiciones de depósito así como los espesores medidos (el promedio de seis mediciones), para este conjunto de muestras, se resumen en la tabla 1. Las muestras a, b y c corresponden a aquellas crecidas a 900° C, las muestras d, e y f fueron crecidas a 1000° C y las muestras g, h e i fueron crecidas a 1100° C, en orden creciente de presión, respectivamente como se observa en la figura 1.

Mediante estudios previos realizados por otros autores [6-7], se han identificado tres bandas de absorción características del dióxido de silicio estequiométrico en 1080, 800, y 450 cm⁻¹, los cuales corresponden a los modos de

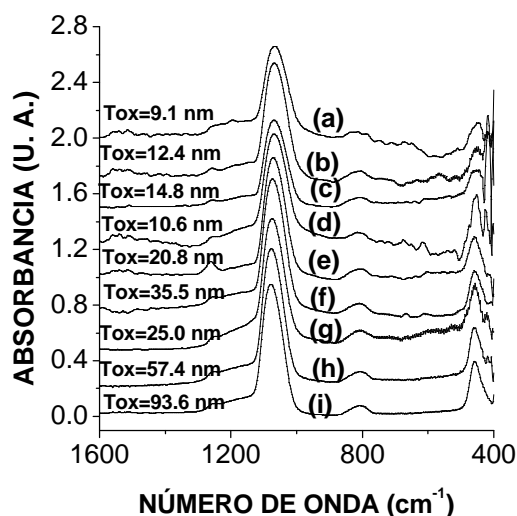


Figura 1. Espectros de absorbancia en el infrarrojo para las películas de óxido de silicio crecidas para este trabajo.

estiramiento (stretching), doblamiento (bending) y balanceo (rocking) de los enlaces Si-O, respectivamente.

En la figura 1 se muestran los espectros de absorbancia para cada condición de depósito. Se puede observar que la capa depositada a 1100° C y 3 atmósferas, que corresponde al mayor espesor, tiene casi la estequiometría del dióxido de silicio puro, ya que la posición del pico más intenso (correspondiente al modo de estiramiento de los enlaces Si-O) está en 1079 cm⁻¹. La posición del máximo de esta banda se mueve desde 1067 cm⁻¹ hacia números de onda mayores cuando las películas son depositadas a mayores presiones y temperaturas, lo que causa mayores espesores para las mismas.

Debe notarse que para el caso de películas delgadas de óxido de silicio (SiO₂) estequiométrico sobre silicio, también se ha observado que este pico tiene un corrimiento en función del espesor, como consecuencia de los esfuerzos interfaciales. Sin embargo, para espesores mayores a 13 nm aproximadamente, dicho corrimiento ya no ocurre, y el máximo permanece constante en 1080 cm⁻¹.

La posición del pico para las dos bandas de absorción de menor intensidad es casi independiente de la presión y de la temperatura de crecimiento. Una de ellas se ubica con un máximo en promedio en 807 cm⁻¹ que corresponde al modo de vibración de doblamiento del

Tabla 1. Espesor de películas de óxido de silicio depositadas durante 2 horas en N₂O

Presión (atm)	Espesor 900° C	Espesor 1000° C	Espesor 1100° C
1	9.1 (nm)	10.6 (nm)	25.0 (nm)
2	12.4 (nm)	20.8 (nm)	57.4 (nm)
3	14.8 (nm)	33.5 (nm)	93.6 (nm)

enlace Si-O, y la otra banda se ubica con un pico en 459 cm⁻¹ que corresponde al modo de vibración de balanceo de los enlaces de Si-O.

En nuestras películas depositadas en ambiente de N₂O se observa que la banda correspondiente al modo de estiramiento de los enlaces Si-O se recorre en forma gradual hacia números de onda mayores, conforme los espesores aumentan, pero este corrimiento se mantiene para espesores mucho mayores que en el caso del óxido de silicio puro. Esto es probablemente debido a que, en este caso, una parte del corrimiento mencionado se debe a la incorporación del nitrógeno en la interfaz SiO_x:N/Si, lo que causa una pequeña desviación de la composición del óxido de silicio mismo.

En efecto, otros autores han encontrado que el corrimiento de la banda que corresponde al modo de estiramiento del enlace Si-O, en los espectros de absorbancia IR de SiO_x, tiene una dependencia lineal con la concentración (x) de oxígeno [8-9]. Así que si suponemos que el nitrógeno se concentra cerca de la interfaz, en una región de espesor muy pequeño, pero suficiente para causar una variación de la composición estequiométrica de SiO_x en la mayor parte del volumen de nuestras capas, podremos estimar el valor efectivo de x, tomando en cuenta la razón de cambio de la posición del pico de la banda mencionada en función de x. En el caso de tener un óxido de silicio totalmente estequiométrico (SiO₂), la posición de dicho pico sería en 1080 cm⁻¹.

La estimación mencionada se da en la tabla 2 para todas las muestras preparadas en este trabajo. En promedio el valor de x es de 1.94, muy cercano al valor ideal para SiO₂, con una desviación de +0.05 para las temperaturas y presiones usados durante nuestros crecimientos.

Este resultado es consistente con nuestras hipótesis iniciales y aquellos reportados al medir el contenido de hidrógeno por técnicas tales como SIMS, XPS y RBS.

4. Conclusiones

Por medio de espectroscopia de absorción en el infrarrojo FT-IR, se ha observado que las capas de SiO_x:N depositadas en ambiente de N₂O a altas temperaturas y altas presiones corresponden prácticamente a dióxido de silicio con una

Tabla 2. Estimación de las fracciones molares de oxígeno para SiO_x:N en función del corrimiento del pico correspondiente al modo de estiramiento de los enlaces S-O.

Muestra	Posición del pico (cm ⁻¹)	x
(a)	1066.90	1.895
(b)	1067.70	1.902
(c)	1069.70	1.918
(d)	1069.83	1.919
(e)	1071.43	1.931
(f)	1073.52	1.948
(g)	1075.11	1.961
(h)	1076.79	1.974
(i)	1079.00	1.992

pequeña desviación de composición respecto a SiO₂ totalmente estequiométrico, y con una muy baja concentración de nitrógeno. Esto indica que durante la oxidación del silicio en ambiente de N₂O no hay una distorsión considerable de la matriz de dióxido de silicio por la incorporación del nitrógeno.

Nuestros resultados confirman que, al menos en las condiciones de presión y temperatura utilizados para el crecimiento, se incorporan sólo pequeñas cantidades de nitrógeno en las capas. Además, los resultados también muestran que las capas son bastante uniformes a lo largo de todo su espesor, excepto cerca de la interfaz, pues la concentración de oxígeno (en el óxido) observada para las capas en un amplio rango de espesores (desde 9.1 hasta 93.6 nm) es casi constante, y muy cercano al valor ideal de 2, dentro del posible error experimental.

Referencias

- [1] J. Ahn, W. Ting, and D. L. Kwong, IEEE Electron Dev. Letters **13**, 117 (1992).
- [2] H. G. Pomp, A. E. T. Kuiper, H. Lifka, A. H. Montree. P. H. Woerlee, Microelectronic Eng. **22**, 85 (1993).
- [3] E. P. Gusev, H. C. Lu, E. L. Garfunkel, T. Gustafsson, and M. L. Green, IBM J. Res. Develop. **43**, 265 (1999).
- [4] T. Hori, T. Yasui and Akamatsu, IEEE Trans. Elect. Dev. **39**, 134 (1992).
- [5] W. Ting, G. Q. Lo, J. Ahn, T. Y. Chu and D. L. Kwong, IEEE Electron Device Lett. **2**, 416 (1991).
- [6] H. R. Philipp, J. Phys. Chem. Solids **32**, 1935 (1979).
- [7] H. R. Philipp, J. Appl. Phys. **50**, 1053 (1979).
- [8] M. I. Alayo, I. Pereyra, W. L. Scopel, M. C. A. Fantini, Thin Solid Films **402**, 154 (2002).
- [9] A. P. G. Pai, S. S. Chao, and Y. Takagi, J. Vac. Sci. Technol. (A) **4**, 689 (1986).
- [10] J. Ahn, W. Ting, T. Chu, S. N. Lin, and D. L. Kwong, J. Electrochem. Soc. **138**, L39 (1991).