

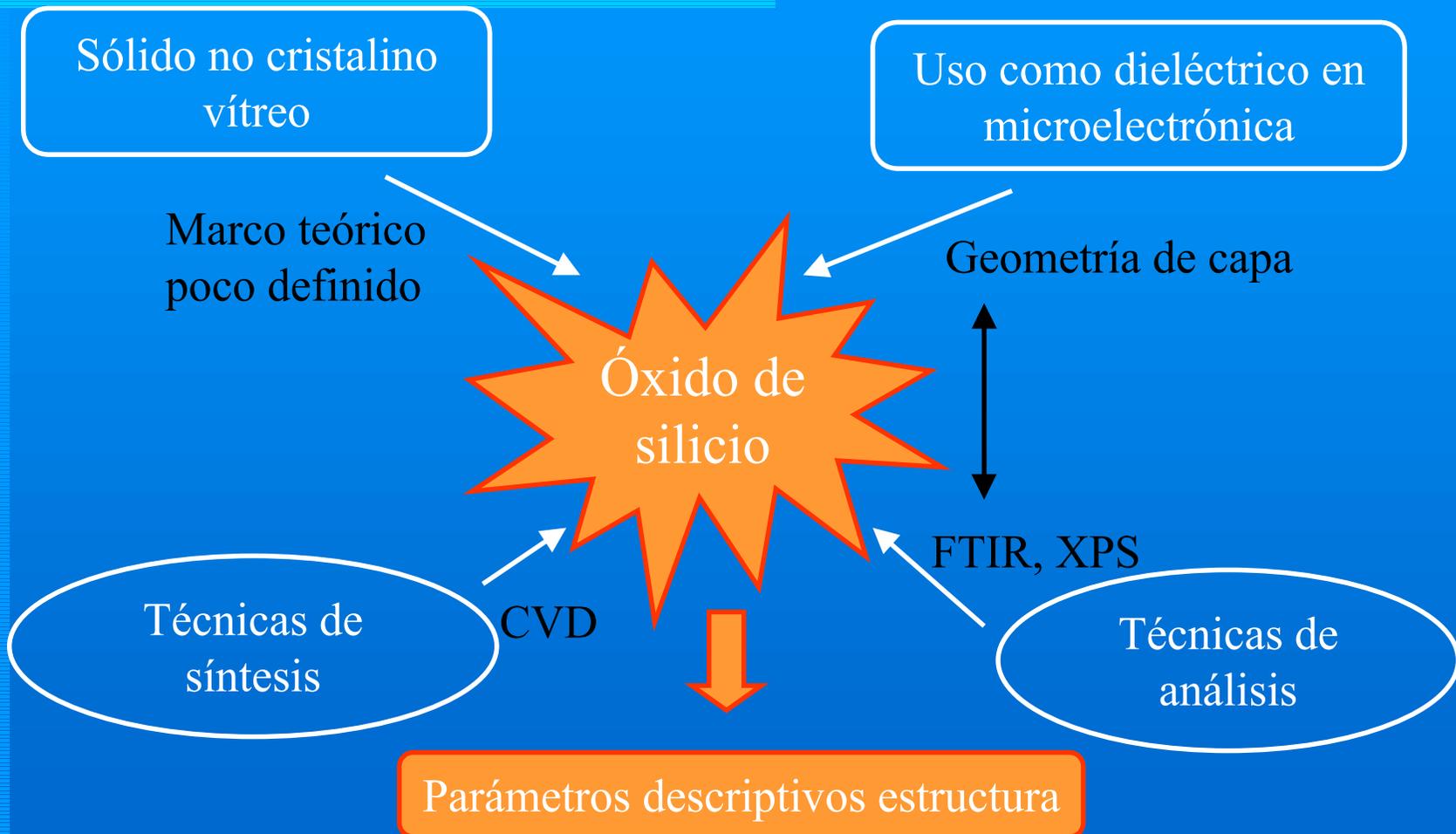
# Análisis de óxidos de silicio y estructuras multicapa para aplicaciones microelectrónicas

**José A. Moreno Pastor**  
**Dep. Electrònica**  
**Universitat de Barcelona**

# Guión de la exposición

- Introducción
- Modelos estructurales del óxido de silicio
- Cálculo de  $\epsilon$ , a partir de espectros IR
- Efectos geométricos en los espectros IR
- Obtención de las probabilidades de enlace en el óxido
- Determinación de las concentraciones de subóxidos
- Conclusiones

# Introducción



# Síntesis de óxido de silicio

## Oxidación térmica

Reacciones:



## Depósito químico en fase vapor (CVD)

– APCVD

$T \downarrow, \{\text{SiH}_4, \text{O}_2\}$

– LPCVD

Difusión  $\uparrow, \{\text{SiH}_4, \text{O}_2\}$

– PECVD

$T \downarrow, \{\text{SiH}_4, \text{N}_2\text{O}\}$

# Guión de la exposición

- Introducción
- ➔ Modelos estructurales del óxido de silicio
- Cálculo de  $\epsilon$ , a partir de espectros IR
- Efectos geométricos en los espectros IR
- Obtención de las probabilidades de enlace en el óxido
- Determinación de las concentraciones de subóxidos
- Conclusiones

# Modelo *crn* de Zachariasen-Warren para el $\text{SiO}_2$

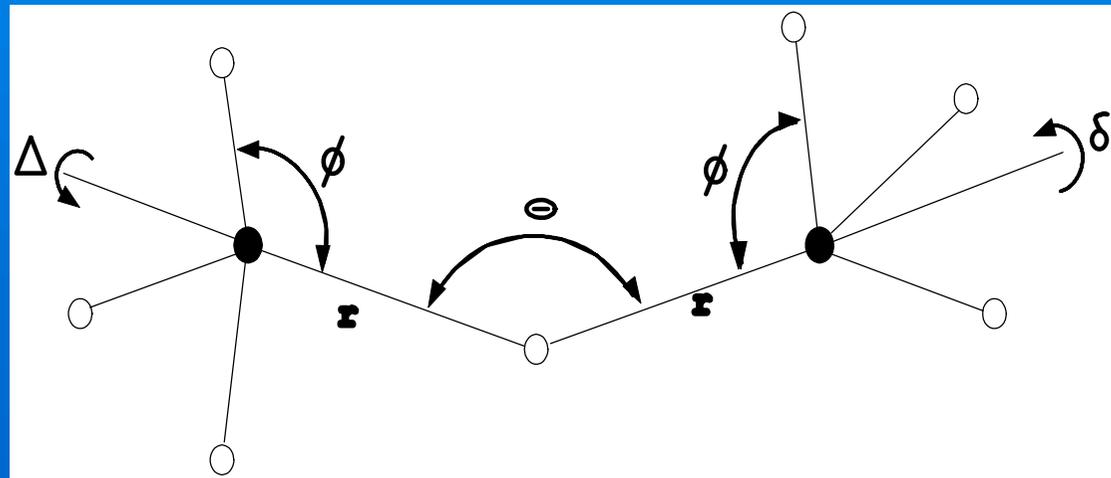
## SRO

r . 1.61D

N . 109.5E

$Z_m$  . 144E

(Distr. ancha)



# Modelo *crn* de Zachariasen-Warren para el $\text{SiO}_2$

## SRO

$r$  . 1.61D

$N$  . 109.5E

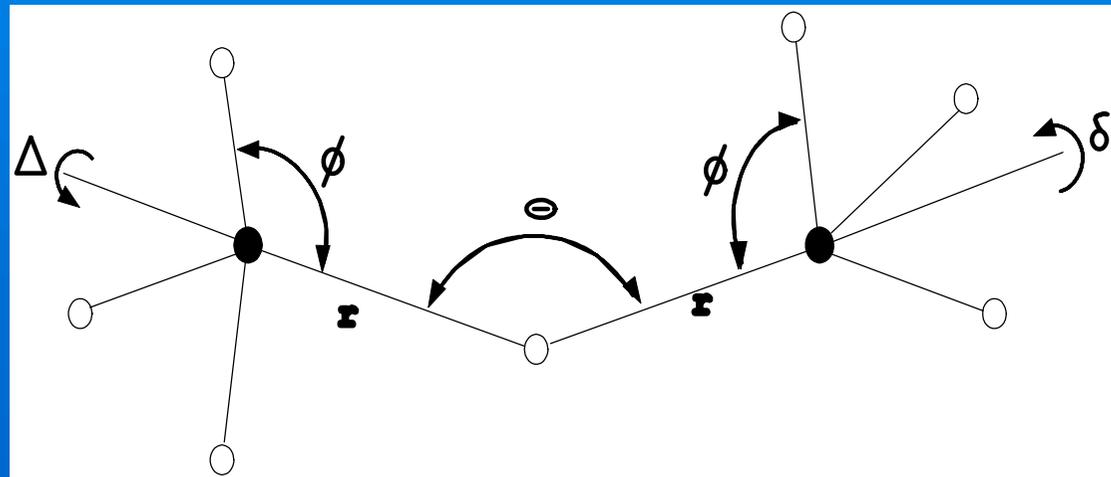
$Z_m$  . 144E

(Distr. ancha)

## IRO

Distr. de \* aleatoria

No correlación entre parámetros



# Modelo *crn* de Zachariasen-Warren para el $\text{SiO}_2$

## SRO

$r$  . 1.61D

$N$  . 109.5E

$Z_m$  . 144E

(Distr. ancha)

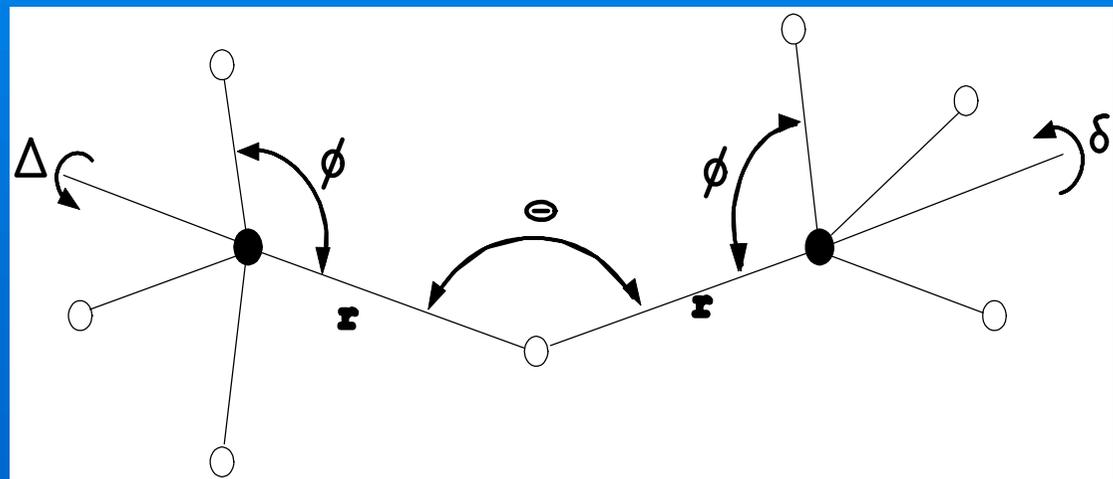
## IRO

Distr. de \* aleatoria

No correlación entre parámetros

## LRO

No orden cristalino ni morfológico



# Modelo *crn* de Zachariasen-Warren para el $\text{SiO}_2$

## SRO

$r$  . 1.61D

$N$  . 109.5E

$Z_m$  . 144E

(Distr. ancha)

## IRO

Distr. de \* aleatoria

No correlación entre parámetros

## LRO

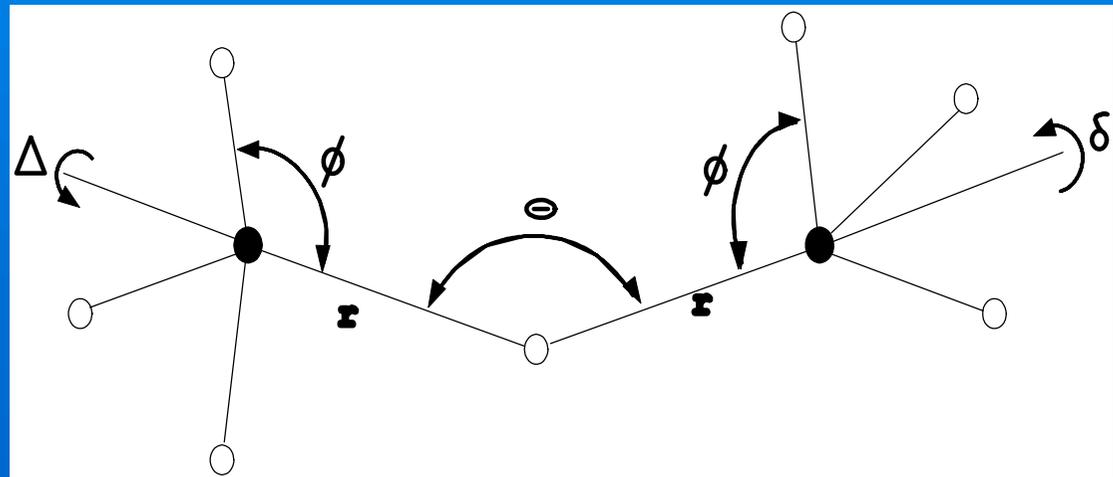
No orden cristalino ni morfológico

## GRO

Orden químico

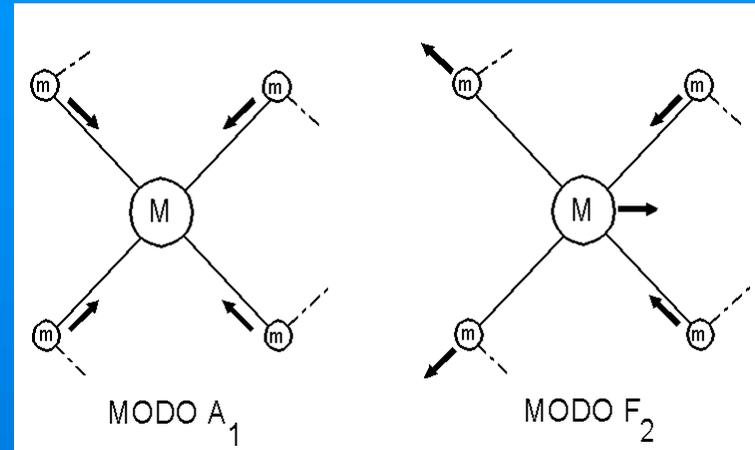
No enlaces rotos

Homogeneidad

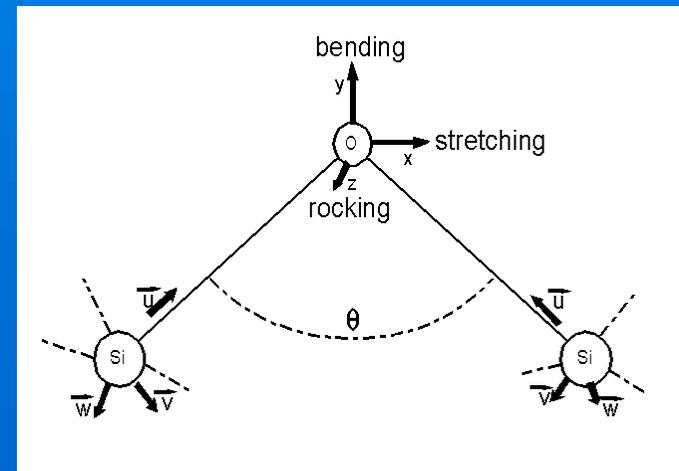


# Modelos vibracionales del SiO<sub>2</sub>

Modos de vibración  
de la unidad SiO<sub>4</sub>

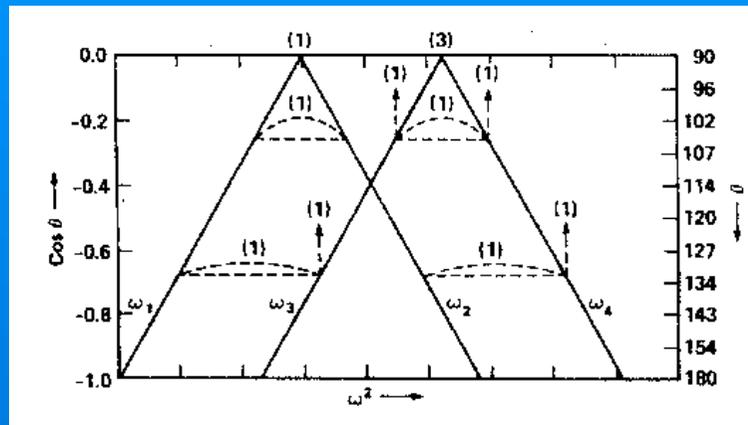


Modos de vibración  
de la unidad Si<sub>2</sub>O



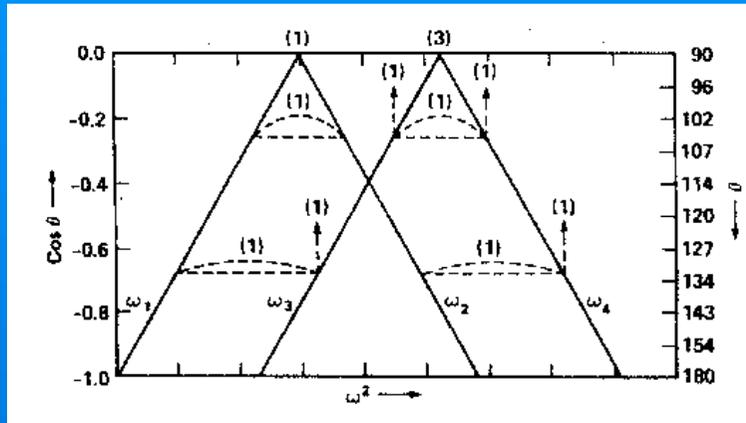
# Modelos vibracionales del SiO<sub>2</sub>

## Límites bandas (Sen & Thorpe)

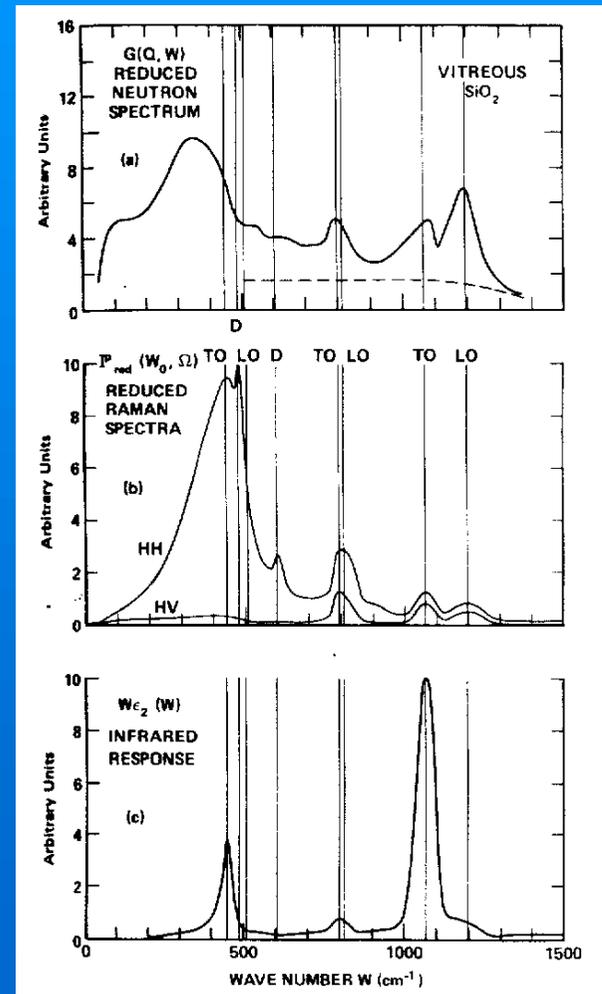


# Modelos vibracionales del SiO<sub>2</sub>

## Límites bandas (Sen & Thorpe)



Espectros de dispersión inelástica de neutrones, Raman e Infrarrojo (Galeener et al.)



# Modelos de función dieléctrica

## Sólidos cristalinos

N osciladores armónicos, carga q, masa m, amortiguamiento  $\gamma$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m}}$$

# Modelos de función dieléctrica

## Sólidos cristalinos

N osciladores armónicos, carga q, masa m, amortiguamiento  $\gamma$

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Nq^2}{\epsilon_0 m}}$$

## Sólidos amorfos

Distribución gaussiana de osciladores armónicos

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_r \frac{4\pi N_r q_r^2}{m_0} \frac{\tau_r^2 g(\tau_r) \tau_r}{\tau_r^2 - \omega^2 + i\tau_r \omega}$$

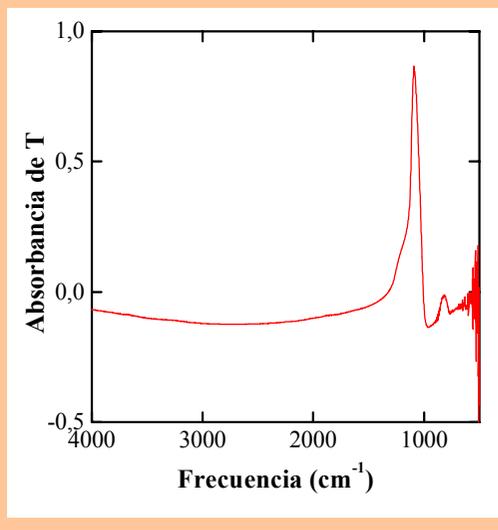
$$g(\tau_r) = \frac{1}{a_r^* \sqrt{B}} \exp \left[ -\left( \frac{\tau_r}{a_r^*} \right)^2 \right]$$

# Guión de la exposición

- Introducción
- Modelos estructurales del óxido de silicio
- ➔ Cálculo de  $\epsilon$ , a partir de espectros IR
- Efectos geométricos en los espectros IR
- Obtención de las probabilidades de enlace en el óxido
- Determinación de las concentraciones de subóxidos
- Conclusiones

# Cálculo de un parámetro físico

## *Espectro experimental*



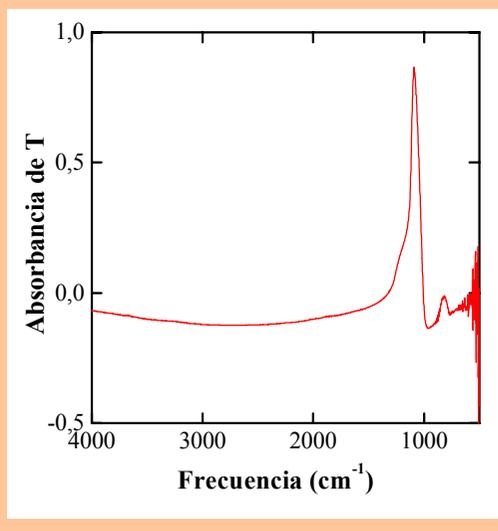
Parámetros del espectro  
(área, posición, etc.)



Características del material  
(composición, estrés, etc.)

# Cálculo de un parámetro físico

*Espectro experimental*

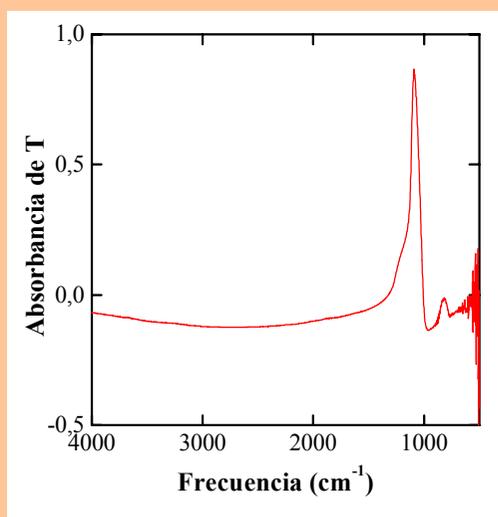


Parámetros del espectro  
(área, posición, etc.)

Características del material  
(composición, estrés, etc.)

# Cálculo de un parámetro físico

## *Espectro experimental*



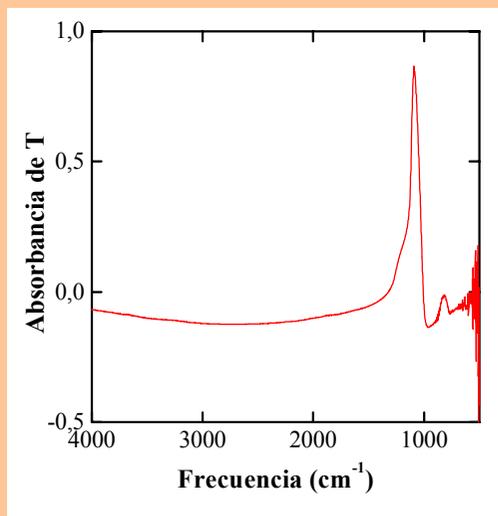
Parámetros del espectro  
(área, posición, etc.)

Modelo de cálculo  
del espectro

Características del material  
(composición, estrés, etc.)

# Cálculo de un parámetro físico

## *Espectro experimental*

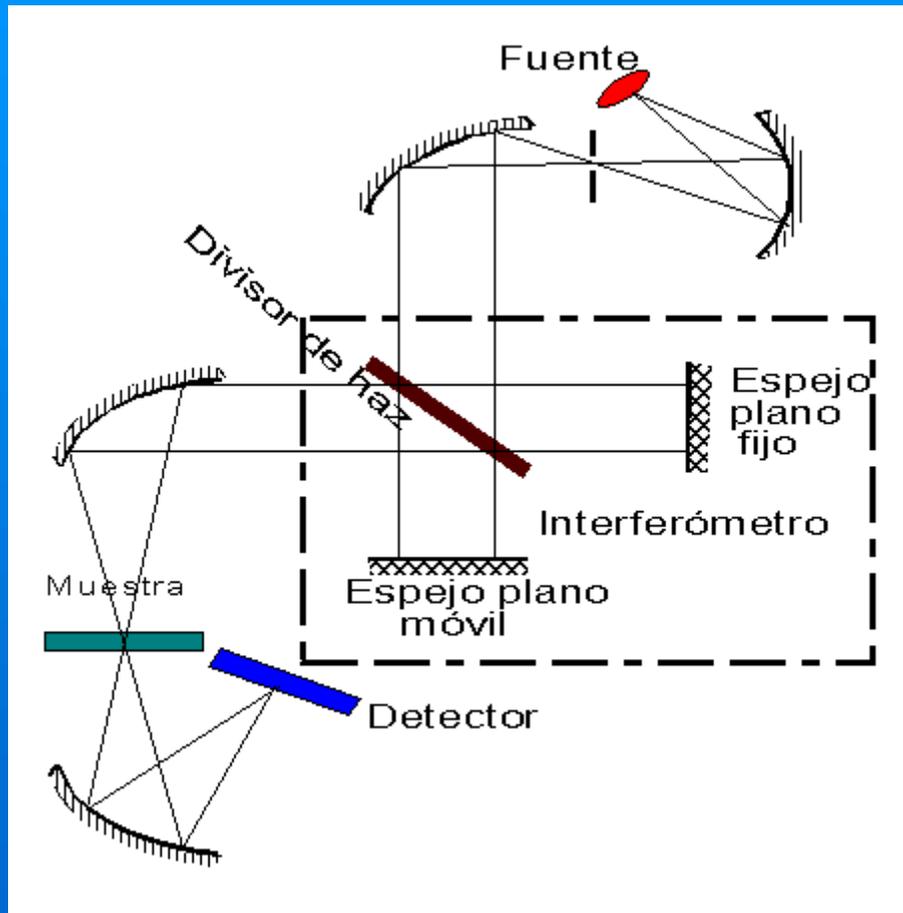


Parámetros del espectro  
(área, posición, etc.)

Modelo de cálculo  
del espectro

Características del material  
(composición, estrés, etc.)

# Espectrofotómetro para FTIR



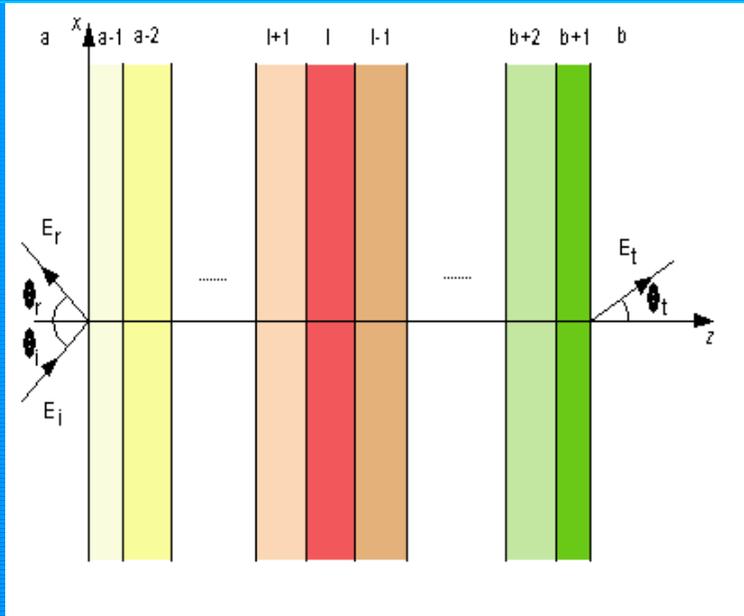
Equipo: BOMEM DA3

Fuente: Global (SiC)

Divisor de haz: KBr

Detector: MCT

# Cálculo de R y T



$$\rho = \frac{\eta_i - \eta_j}{\eta_i + \eta_j}, \quad \tau = \frac{2\eta_i}{\eta_i + \eta_j}$$

$O=N/$ : (pol. s)

$O=N/$ , (pol. p)

$$N = \sqrt{n^2 - n_a^2 \sin^2 \alpha}$$

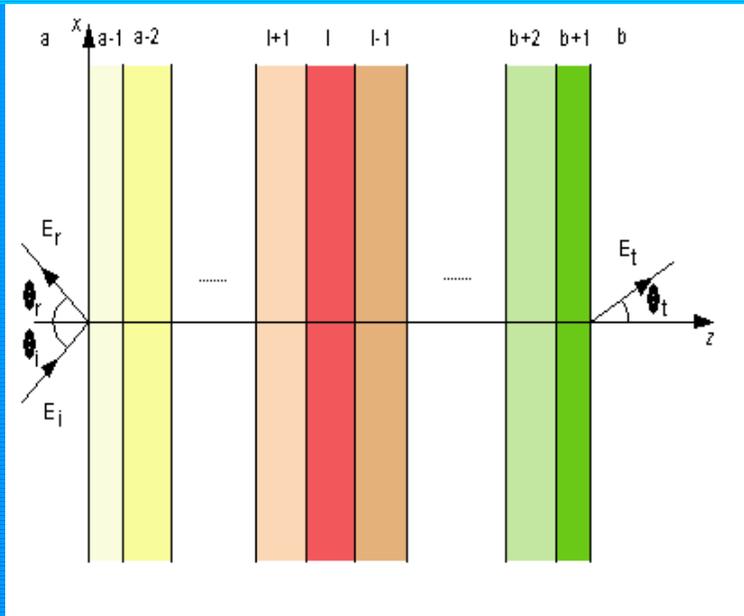
Matriz de transferencia de superficie:

$$\begin{pmatrix} E^{\%} \\ E^{\&} \end{pmatrix}_{S_l^{\&}} = \frac{1}{J_{l,l\&1}} \begin{pmatrix} 1 & D_{l,l\&1} \\ D_{l,l\&1} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E^{\%} \\ E^{\&} \end{pmatrix}_{S_l^{\%}}$$

Matriz de transferencia de capa:

$$\begin{pmatrix} E^{\%} \\ E^{\&} \end{pmatrix}_{S_{l\&1}^{\%}} = \begin{pmatrix} M_l^{\&1} & 0 \\ 0 & M_l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E^{\%} \\ E^{\&} \end{pmatrix}_{S_l^{\&}}$$

# Cálculo de R y T



$$\rho = \frac{\eta_i - \eta_j}{\eta_i + \eta_j}, \quad \tau = \frac{2\eta_i}{\eta_i + \eta_j}$$

$O = N/$ : (pol. s)

$O = N/\prime$ : (pol. p)

$$N = \sqrt{n^2 - n_a^2 \sin^2 \alpha}$$

Pila coherente o capa incoherente:

$$\frac{1}{N_j} \begin{pmatrix} 1 & r_{ji}^* \\ r_{ij}^* & (t_{ij}^* t_{ji}^* + r_{ij}^* r_{ji}^*) \end{pmatrix}$$

$$\frac{1}{N_j} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & N_j^4 \end{pmatrix}$$

Matriz de transferencia multicapa:

$$\begin{pmatrix} E_i \\ E_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_t \\ 0 \end{pmatrix}$$

Transmitancia  $T = 1/T_{11}$

Reflectancia  $R = T_{21}/T_{11}$

# Determinación de $\epsilon$ a partir de R,T



## Objetivo:

Obtención de la función dieléctrica de la capa en estudio partiendo de una o varias medidas de transmitancia o reflectancia

## Procedimientos:

- Aproximaciones de capa delgada
- Resolución numérica de las ecuaciones ópticas
- Ajuste de espectros a modelos de  $\epsilon$

# Aproximaciones de capa delgada

Formalismo matricial:

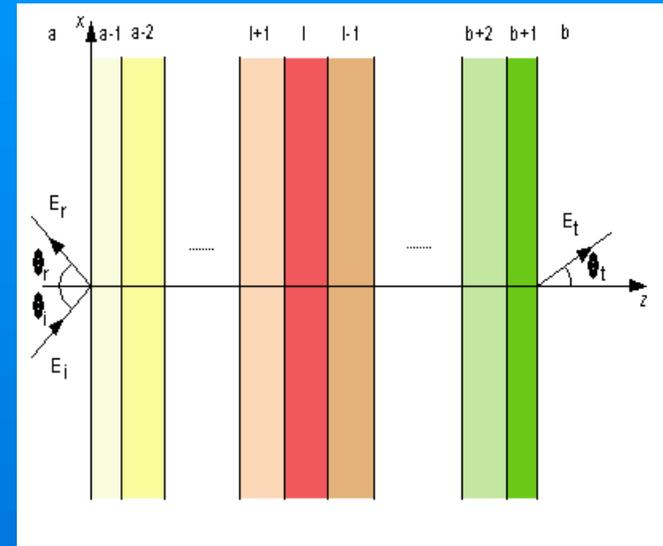
$$t_{as} = \frac{A^2 M_x^2}{A^2 B M_x^2}, \quad r_{as} = \frac{C^2 D M_x^2}{A^2 B M_x^2}$$



Desarrollo en serie de Taylor:

$$T_{as} = T_0^2 [1 + 2 \operatorname{Im}[T_1 N_x] + (*T_1 N_x)^2 + \operatorname{Re}[T_1 T_2 N_x^2]] + \operatorname{Re} \left[ \frac{O_s}{O_a} \right]$$

$$R_{as} = R_0^2 [1 + 2 \operatorname{Im}[R_1 N_x] + (*R_1 N_x)^2 + \operatorname{Re}[R_1 R_2 N_x^2]]$$



# Aproximaciones a 1<sup>er</sup> orden

## Polarización s

$$T_{as}^{(s)} = \frac{4N_s \cos 2\theta}{\cos 2\theta N_s} \left( 1 + \frac{2 \cos 2\theta}{\cos 2\theta N_s} \right)$$

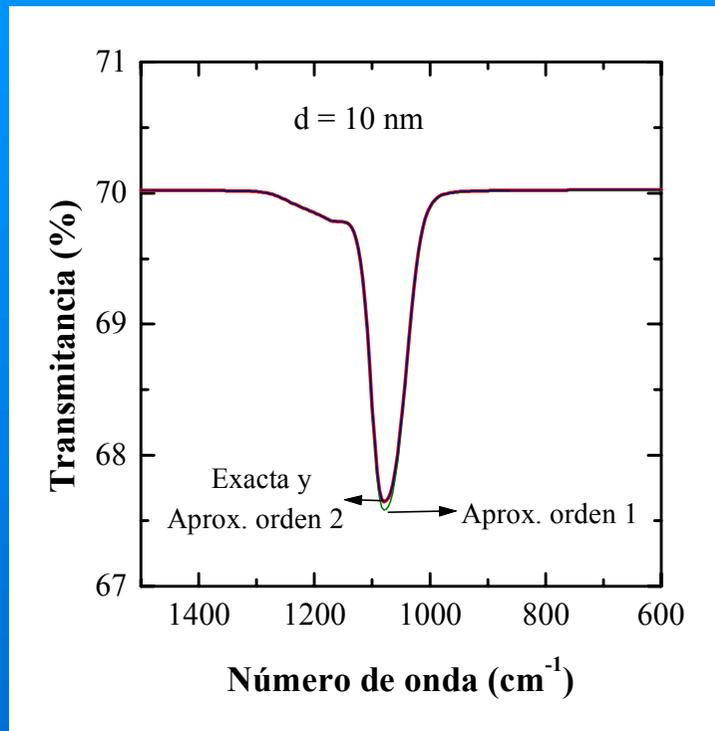
$$R_{as}^{(s)} = \left( \frac{\cos 2\theta N_s}{\cos 2\theta N_s} \right)^2 \left( 1 - \frac{4 \cos 2\theta}{N_s + 1} \right)$$

## Polarización p

$$T_{as}^{(p)} = \frac{4N_s \cos 2\theta}{\left( \frac{\cos 2\theta N_s}{N_s} \right)^2} \left( 1 + 2 \frac{\cos 2\theta \left[ \frac{N_s}{N_s} \cos 2\theta \frac{1}{N_s} \right] \sin^2 2\theta}{\cos 2\theta \frac{N_s}{N_s}} \right)$$

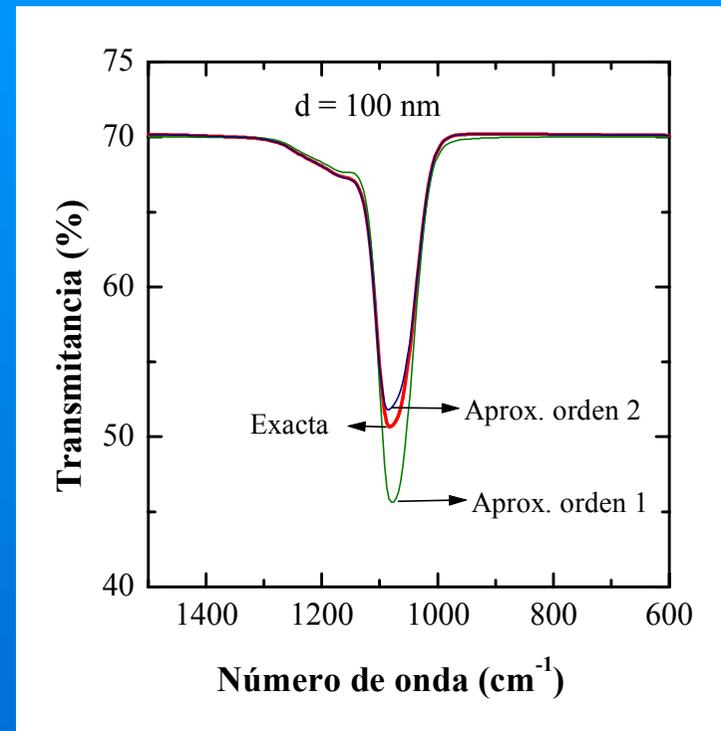
$$R_{as}^{(p)} = \left( \frac{\cos 2\theta N_s}{\cos 2\theta N_s} \right)^2 \left( 1 - 4 \cos 2\theta \frac{\cos 2\theta \left[ \frac{N_s}{N_s} \cos 2\theta \frac{1}{N_s} \right] \sin^2 2\theta}{\cos^2 2\theta \frac{N_s^2}{2}} \right)$$

# Validez de las aproximaciones



Aprox. 1<sup>er</sup> orden: decenas de nm

Error en área  $< 1\%$



Aprox. 2<sup>o</sup> orden: 100 nm

Error en área  $< 4\%$

# Aproximación para $\text{Im}(\epsilon)$

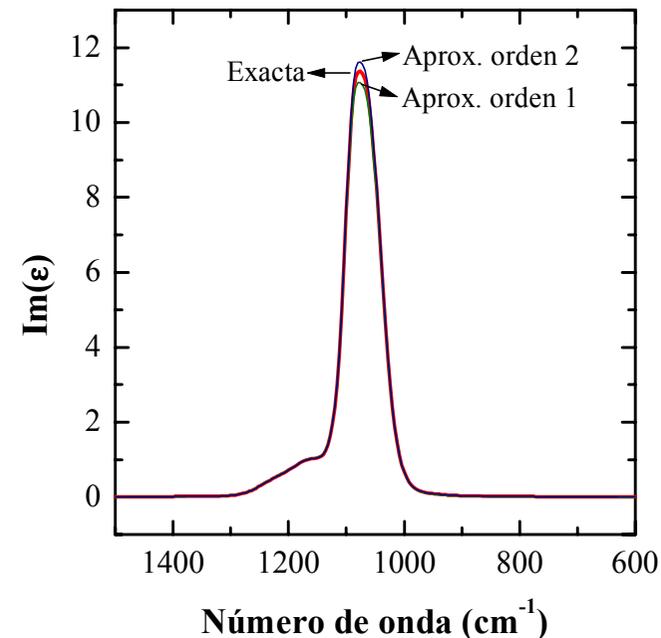
Expresión a 1<sup>er</sup> orden:

$$\text{Im}(\epsilon) \approx \frac{\cos 2\theta N_s}{2^*} \left( 1 + \frac{T}{T_0} \right)$$

Validez para espesores  
de decenas de nm.

(Error 2% en área)

Obtención de  $\epsilon''$  para una  
capa de  $\text{SiO}_2$  de 100 D



# Inversión de las ecuaciones ópticas

## Procedimiento general

- Medida de R, T, ...
- Resolución del sistema  
 $\{R, T, \dots\} = f(n, k)$
- Relaciones de Kramers-Krönig

# Inversión de las ecuaciones ópticas

## Procedimiento general

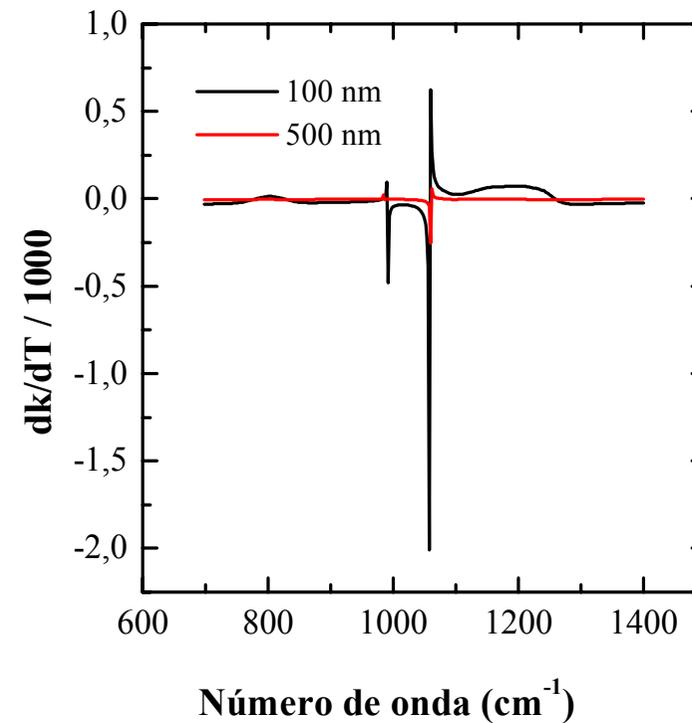
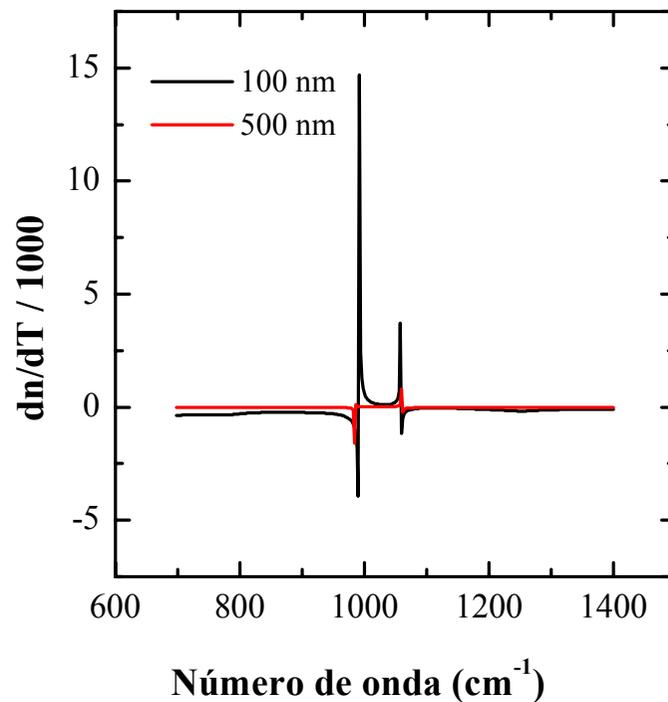
- Medida de R, T, ...
- Resolución del sistema  
 $\{R, T, \dots\} = f(n, k)$
- Relaciones de Kramers-Krönig

## Inconvenientes

- Multivaluación de las soluciones
- Existencia de soluciones perdidas
- Errores no uniformes

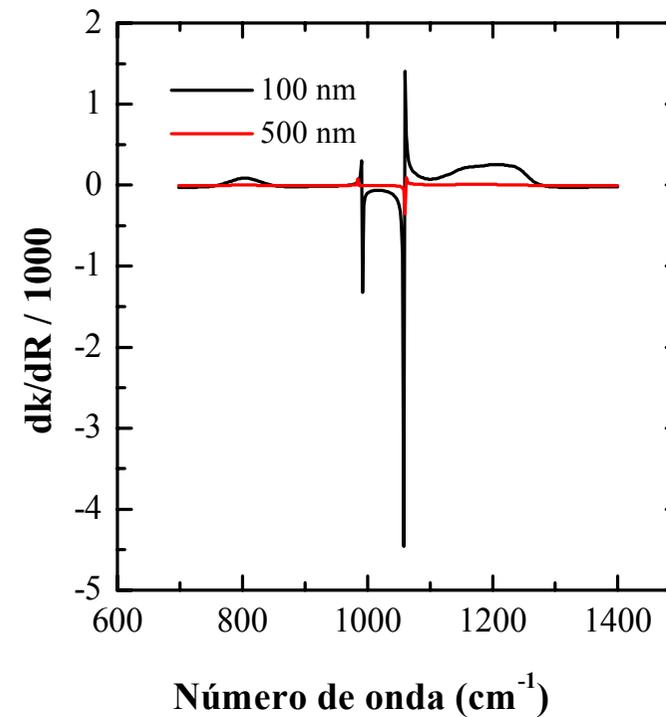
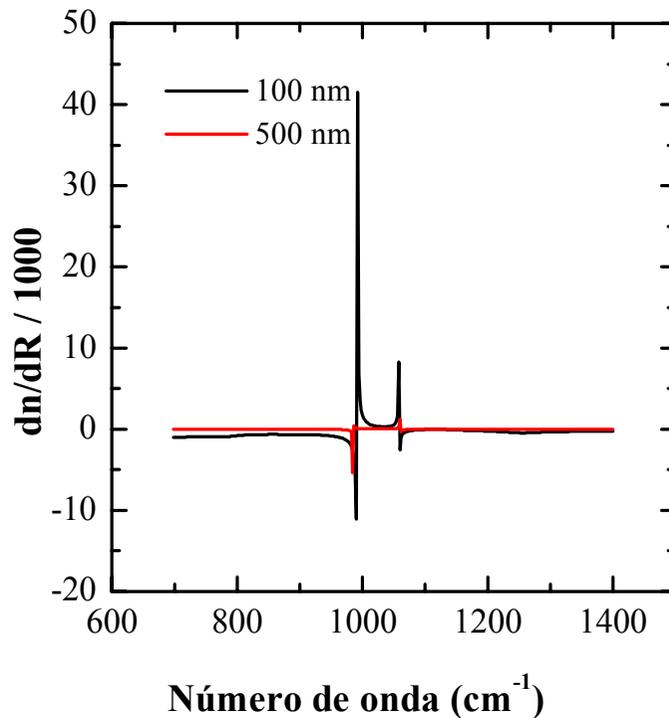
# Análisis de los procedimientos de inversión de las ecuaciones ópticas

Derivadas de la inversión de las ec. ópticas



# Análisis de los procedimientos de inversión de las ecuaciones ópticas

Derivadas de la inversión de las ec. ópticas



# Ajuste de espectros de IR

## Características

- Alta automatización de los cálculos
- Incorporación de modelos físicos de ,
- Requiere una única medida experimental

## Procedimiento

Minimización del error relativo cuadrático medio del ajuste con respecto a la medida experimental:

$$P^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left( \frac{T_k^{(\text{exp})} - T_k^{(\text{aju})}}{T_k^{(\text{exp})}} \right)^2$$

# Algoritmos de minimización



- Descenso simplex (Nelder & Mead)
- Conjunto de direcciones (Powel)
- Gradientes conjugados (Polak-Ribiere)
- Métrica variable (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno)

# Algoritmos de minimización

- Descenso simplex (Nelder & Mead)
- Conjunto de direcciones (Powel)
- Gradientes conjugados (Polak-Ribiere)
- Métrica variable (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno)

Aproximaciones iterativas a la matriz inversa del Hessiano.

Actualización del punto mínimo:  $x_{i+1} - x_i = H_{i+1}^{-1}(\nabla f_{i+1} - \nabla f_i)$

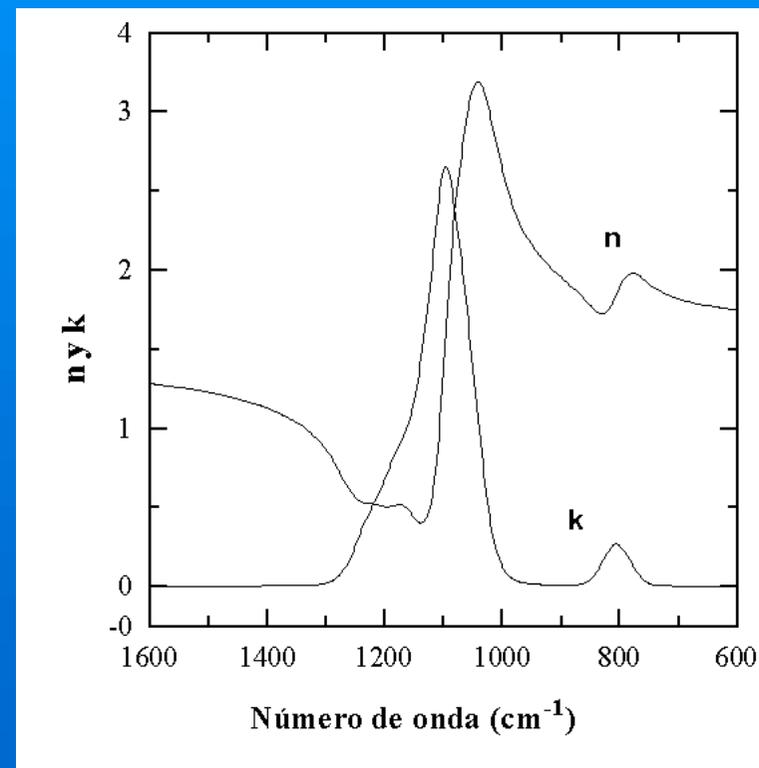
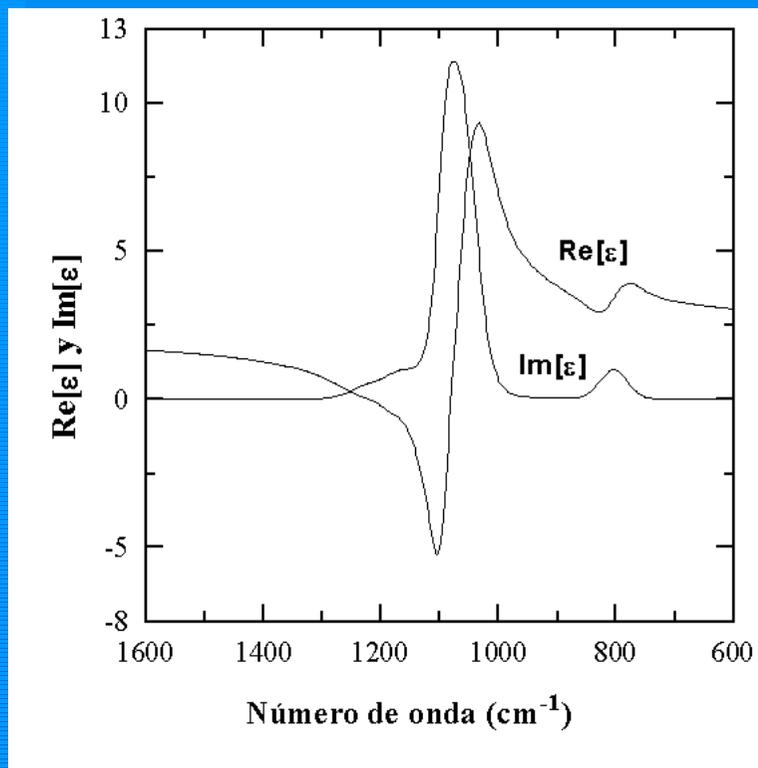
Complejo de implementar.

Buena convergencia.

Si la función es cuadrática, converge en N iteraciones.

# Respuesta dieléctrica del SiO<sub>2</sub>

Resultados del ajuste de la transmitancia en incidencia normal de una capa de SiO<sub>2</sub> térmico de 250 nm. de espesor



# Aplicabilidad de los procedimientos de cálculo de $\epsilon$

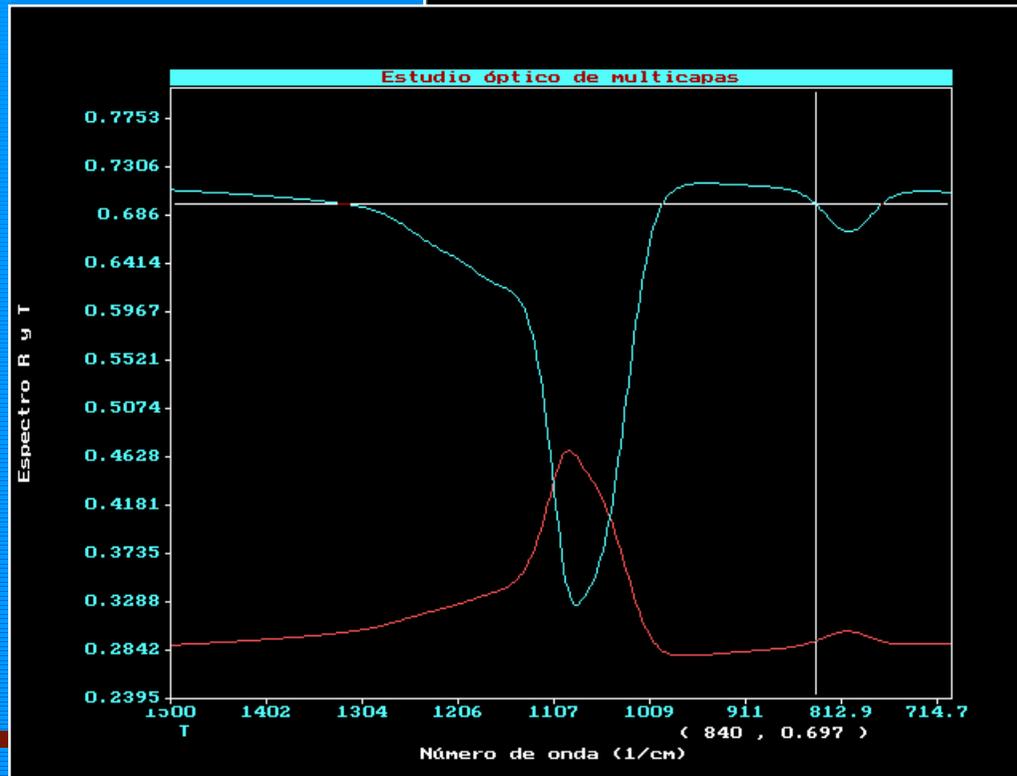


- Aproximaciones de capa delgada  
Para capas de decenas de nm
- Inversión de las ecuaciones ópticas  
Fuera de las bandas intensas de absorción
- Ajuste de espectros  
Procedimiento de aplicación general, gran precisión y versatilidad

# Herramienta de análisis CAPAS

- Menú principal**
- Ficheros y Sistema
  - Editar Multicapa
  - Nueva Multicapa
  - Intervalos
  - ▶ **Cálculos**
  - selec. Parametros ajuste
  - cOnfigurar
  - Salir del programa

- Cálculos**
- ▶ **Espectro R y T en func. de la frec.** ◀
  - espectro en func del Angulo
  - simular Indice refracción capa
  - simular funcion Dieléctrica capa
  - aJustar espectro R o T
  - simular espectro con n y k de Fichero
  - Cálculo de eps\_real dada eps\_imag
  - conUversión



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

# Herramienta de análisis CAPAS



```
Configuración ajuste espectro
Archivo del espectro experimental : KK.T .....
¿Es archivo de R o de T?          T
Archivo grabar multicapa resultado : KKAJU.CAP .....

Frecuencia 1 para línea de base : 9000 .....
Frecuencia 2 para línea de base : 9000 .....

Núm. de onda inicial : 9500 .....
Núm. de onda final   : 1050 .....
Núm. de puntos       : 10 ..

¿Mostrar gráfico ajuste
¿Realizar ajuste automatizado? : N ..

Polarización de la onda incidente: S
Angulo de incidencia: .....

Número de medios: 3
Frecuencia: .....

Medio número 1
Ind_ref real : ..... Ind_ref imaginaria : .....
Epsilon infinito : 2.1433 ..... Dopaje : .....
Espesor (nm) : 250 ..... Masa efectiva : .....
Conductividad : .....

Tratamiento coherente o incoherente (C/I) : C
Modelo de cálculo de epsilon : A
Número de picos : 5 ..

Parámetros del pico 1
Parámetro 1 : 1163 ..... Parámetro 2 : 198 .....
Parámetro 3 : 8 ..... Parámetro 4 : 30 ..

Intensidad
```

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

# Utilidad de la herramienta CAPAS

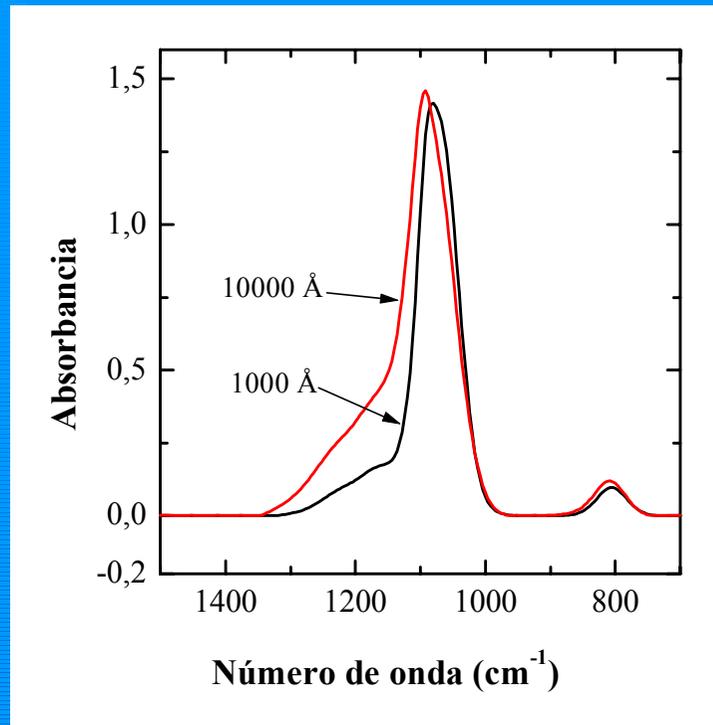


- Estudio de las mejores condiciones de medida: ángulo de incidencia, polarización
- Análisis de capas enterradas: ejemplo SIMOX
- Discriminación de efectos intrínsecos y extrínsecos del material sobre los espectros
- Obtención de propiedades intrínsecas del material: composición, estrés, etc
- Estudio de materiales constituidos por dos fases: medios efectivos de Bruggeman y Maxwell-Garnett

# Guión de la exposición

- Introducción
- Modelos estructurales del óxido de silicio
- Cálculo de  $\epsilon$ , a partir de espectros IR
- ➔ Efectos geométricos en los espectros IR
- Obtención de las probabilidades de enlace en el óxido
- Determinación de las concentraciones de subóxidos
- Conclusiones

# Efectos del espesor de la capa



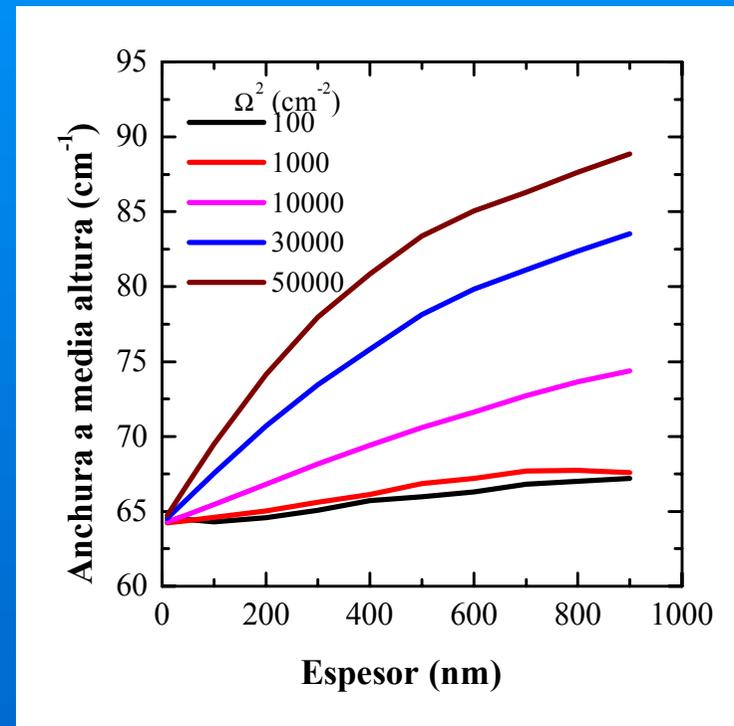
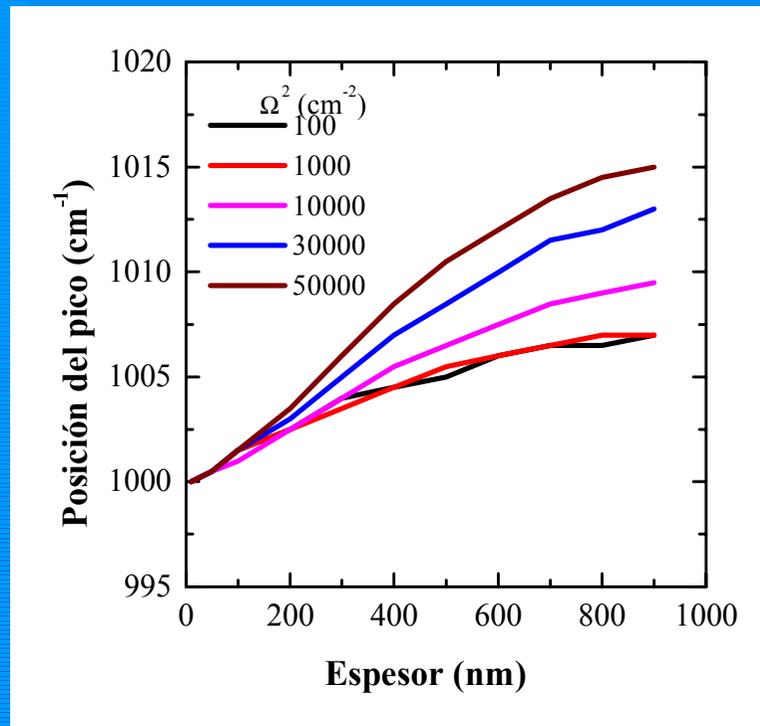
## Espectros teóricos de capas de SiO<sub>2</sub> de 1000 y 10000 Å

- Los parámetros de los espectros no escalan correctamente con el espesor
- Los perfiles de los espectros son claramente diferentes

	Posición	Altura	Anchura	Área
Capa 1000D x 10	1080	1.415	72	121.6
Capa 10000D	1092	1.459	84	163.4

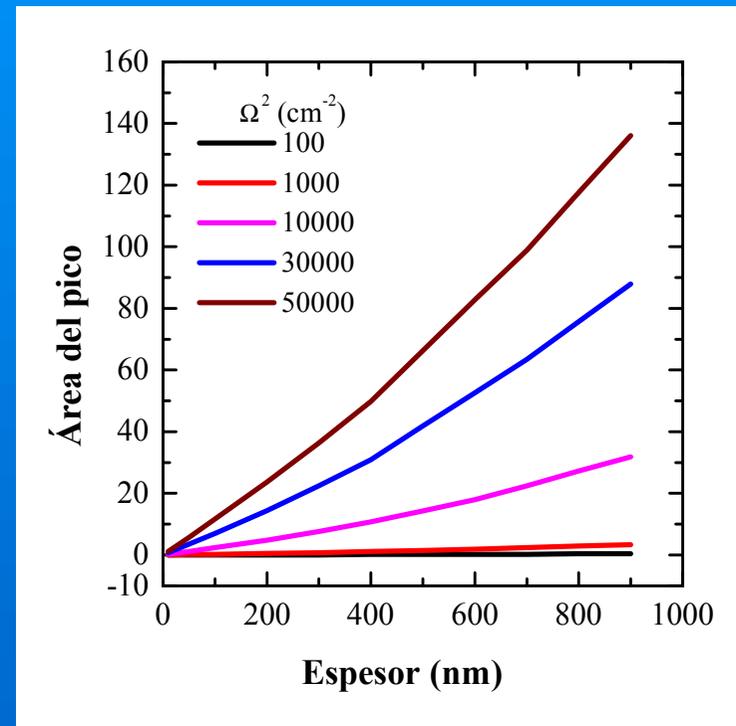
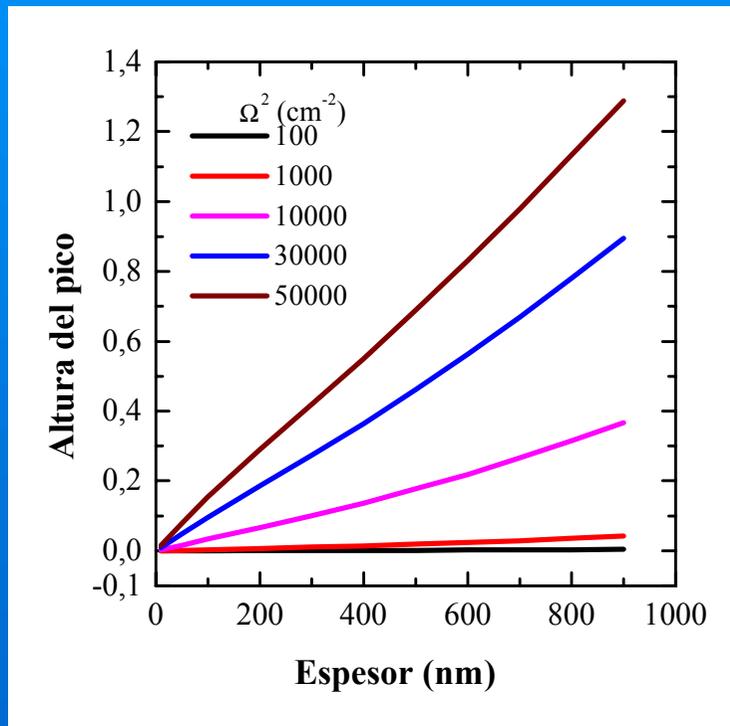
# Efectos combinados del espesor de la capa y la intensidad de la banda

Parámetros espectros simulados con pico único centrado en  $1000\text{ cm}^{-1}$



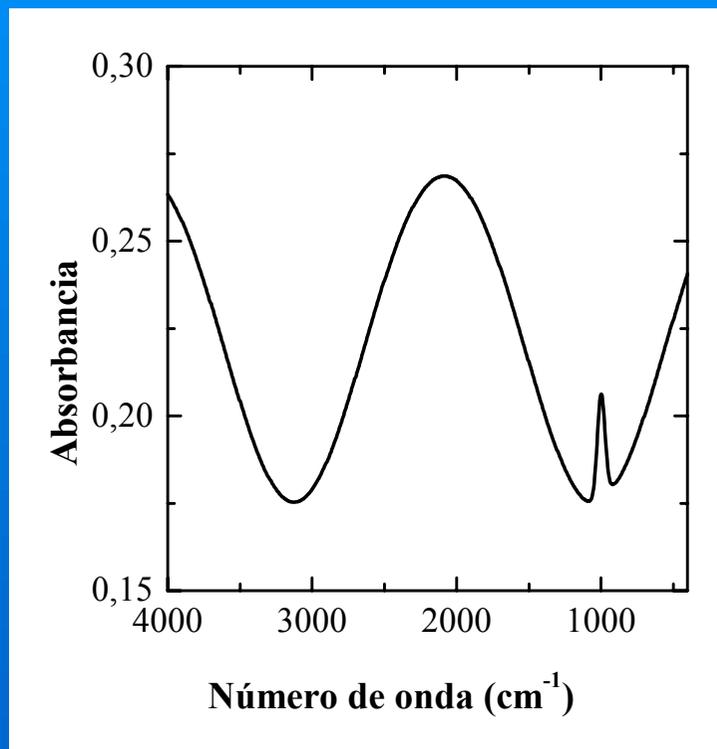
# Efectos combinados del espesor de la capa y la intensidad de la banda

Parámetros espectros simulados con pico único centrado en  $1000\text{ cm}^{-1}$

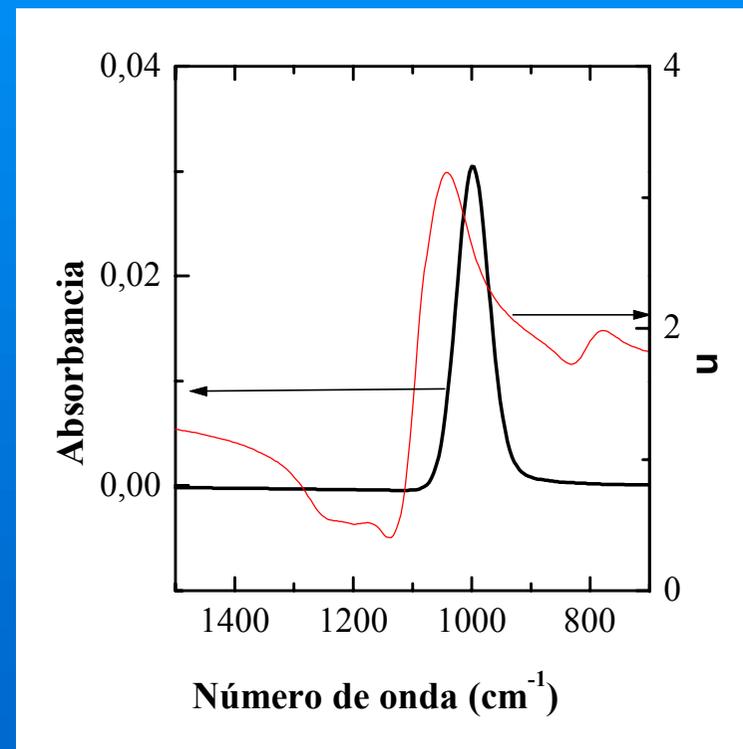


# Substracción de la línea de base

Espectro simulado para pico de absorción único ( $\epsilon_p=100 \text{ cm}^{-1}$ )



Resultado de la substracción de la línea de base sinusoidal



# Procedimientos de cálculo de concentraciones de enlaces



La concentración de enlaces es proporcional al área de la banda del coeficiente de absorción  $\alpha = 4B\epsilon k$

## Procedimientos de cálculo de $\alpha$

- Beer-Lambert (BL)
- Brodsky-Cardona-Cuomo (BC)

# Procedimientos de cálculo de concentraciones de enlaces

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{T}{T_0}$$

## Procedimientos de cálculo de "

- Beer-Lambert (BL)
- Brodsky-Cardona-Cuomo (BC)

# Procedimientos de cálculo de concentraciones de enlaces

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{T}{T_0}$$

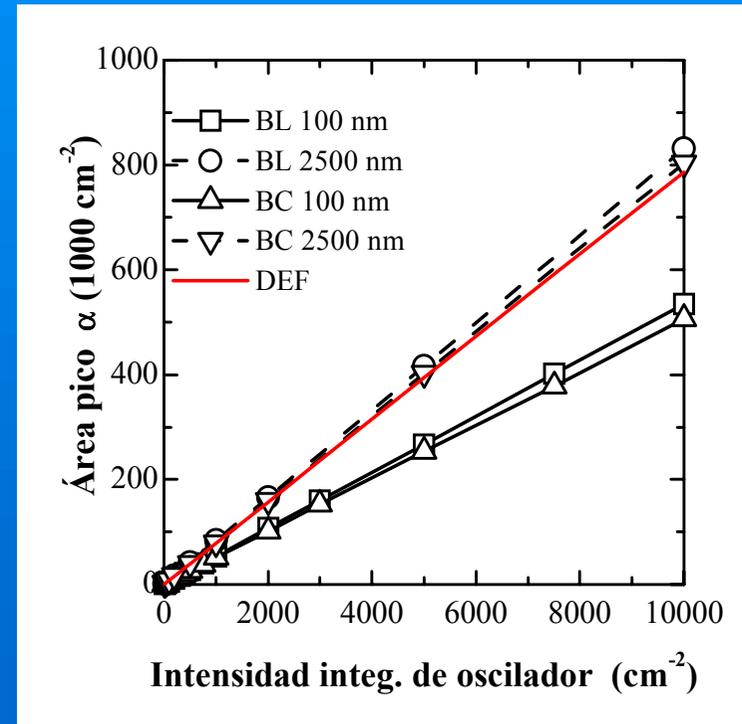
## Procedimientos de cálculo de "

- Beer-Lambert (BL)
- Brodsky-Cardona-Cuomo (BC)

# Comparación de BL y BC para bandas de impurezas

Bandas calculadas con parámetros similares al Si-H en óxido de silicio

- BL y BC aportan resultados similares
- Área proporcional a intensidad
- Factor de proporcionalidad depende del espesor
- La posición de la banda no afecta significativamente

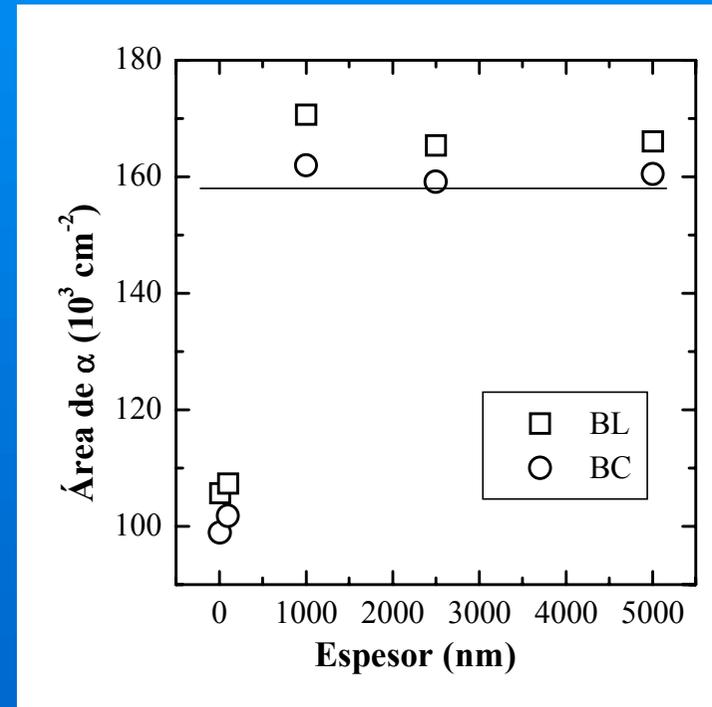


# Comparación de BL y BC para bandas de impurezas

Bandas calculadas con parámetros similares al Si-H en óxido de silicio

Dos zonas diferenciadas:

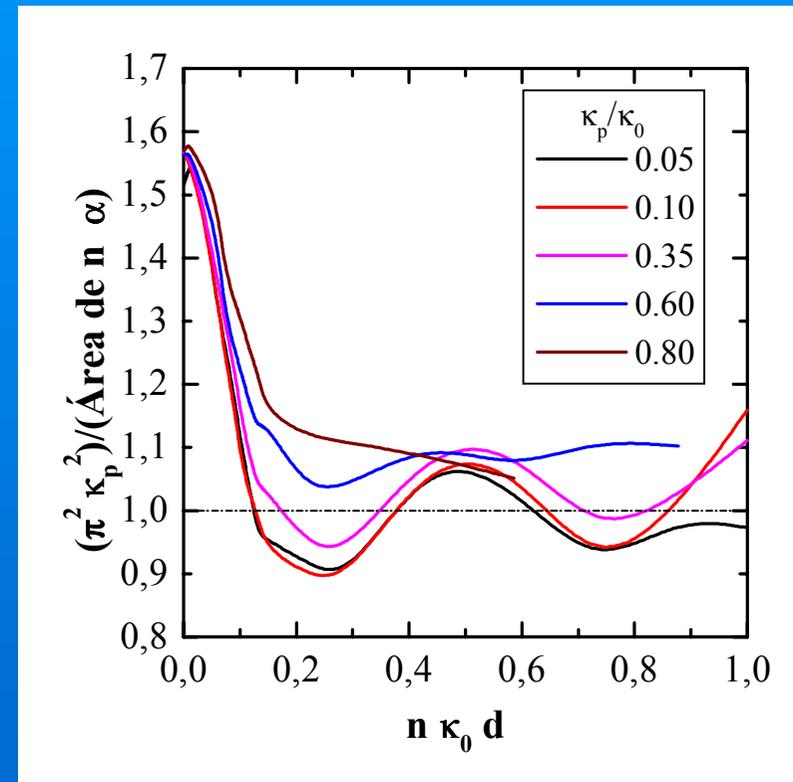
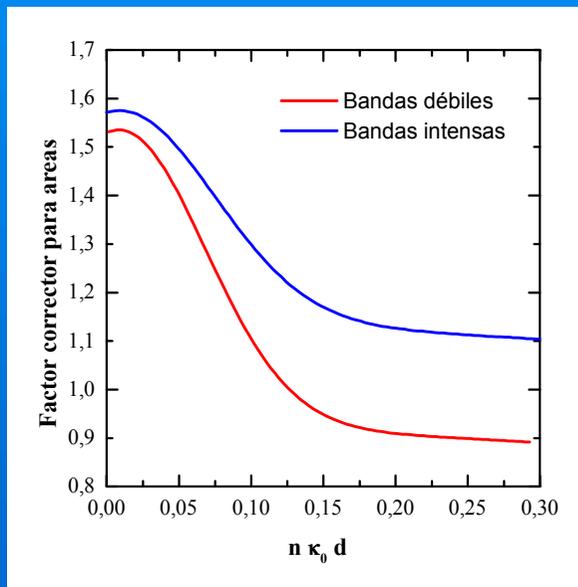
- Régimen lineal a espesores pequeños (menores que  $1 \mu\text{m}$ )
- Régimen estacionario a espesores grandes (mayores que  $1 \mu\text{m}$ )



# Factor de corrección de áreas

## Regla de suma

$$\pi^2 \kappa_p^2 = \int n \alpha d \kappa$$



# Cálculo de las concentraciones N de enlaces



Ecuaciones a aplicar:

$$NL^2 f_0 = 2.0325 \cdot 10^{16} \kappa_p^2 = 1.294 \cdot 10^{16} \int \kappa \operatorname{Im}(\varepsilon(\kappa)) d\kappa = 2.0594 \cdot 10^{15} C \int n \alpha(\kappa) d\kappa$$

Enlace	f <sub>0</sub>
Si-O	0.077
Si-H	0.023
Si-OH	0.153

## Procedimientos

- ❑ Cálculo de  $\epsilon_p$  mediante ajuste de un espectro experimental
- ❑ Cálculo de  $\epsilon_p$  (6)
- ❑ Cálculo de  $n$  (6) mediante la fórmula de Beer-Lambert y nuestro factor corrector C

# Guión de la exposición

- Introducción
- Modelos estructurales del óxido de silicio
- Cálculo de  $\epsilon$ , a partir de espectros IR
- Efectos geométricos en los espectros IR
- ➔ Obtención de las probabilidades de enlace en el óxido
- Determinación de las concentraciones de subóxidos
- Conclusiones

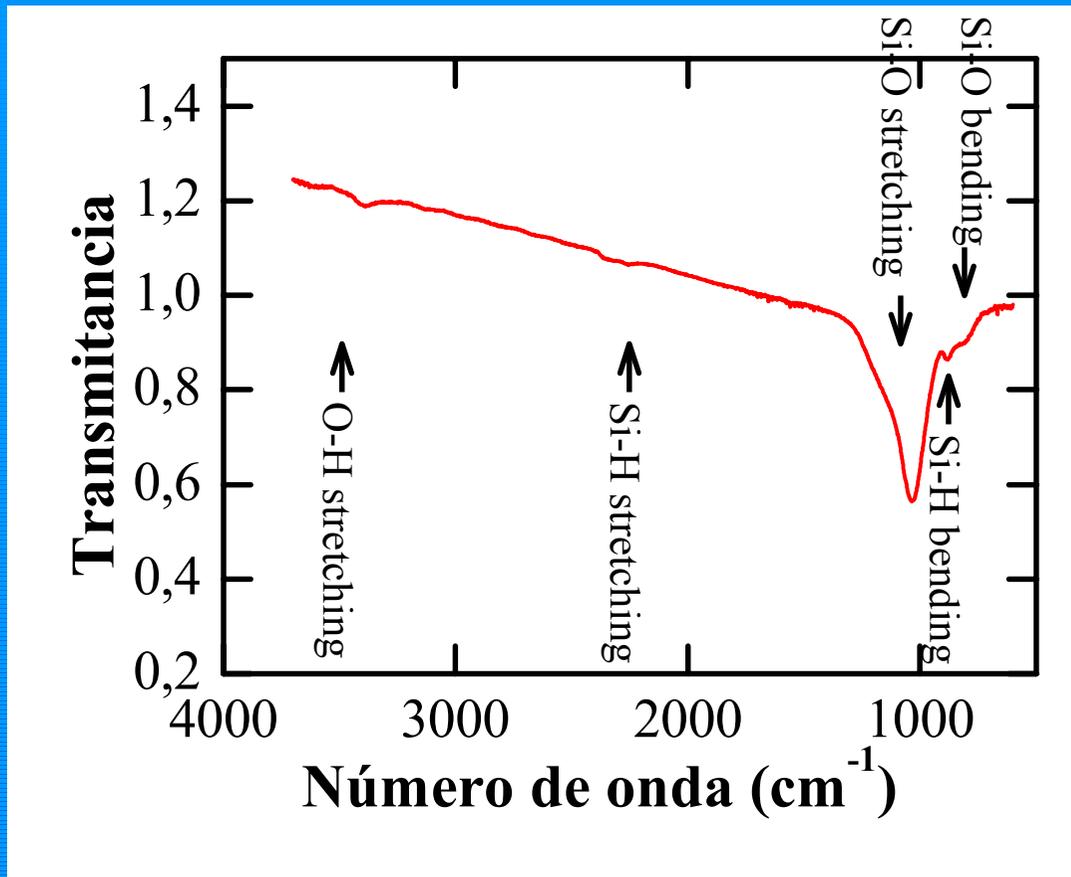
# Óxidos de silicio analizados

- UN: APCVD T=400°C
- PL: PECVD T=380°C
- PE: PECVD T=300°C
- LTO: LPCVD T=430°C

- Recocido en N<sub>2</sub> a diversas temperaturas
- Recocido en O<sub>2</sub> a diversas temperaturas
- Muestras no recocidas

*Todos los óxidos analizados han sido depositados en el CNM (Bellaterra)*

# Absorción infrarroja en óxido de silicio



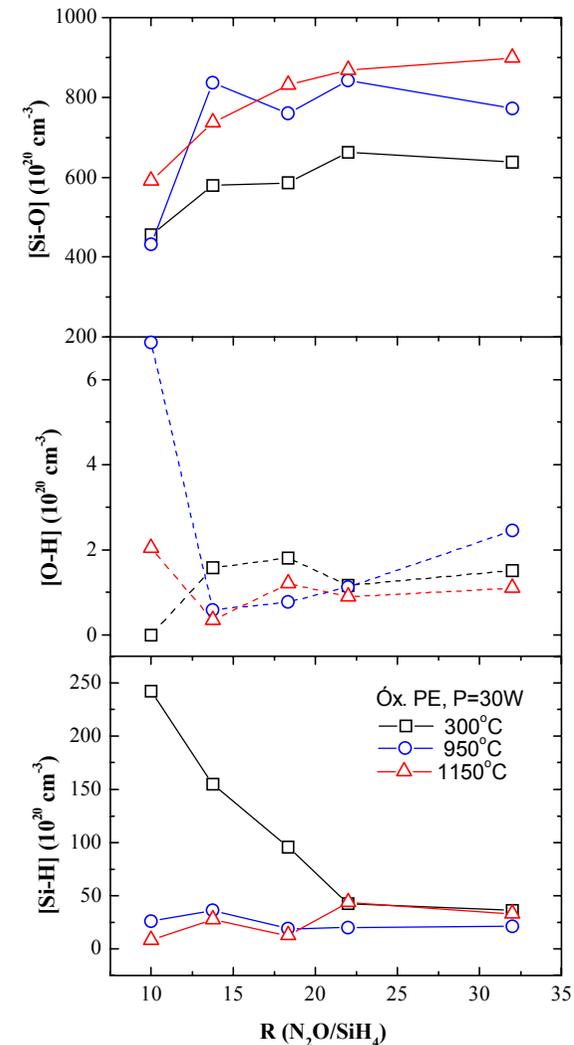
Parámetros bandas

Concentraciones de enlaces

Probabilidades de enlace

# Composición de los óxidos PE

- ☞ Si-O ↑ con R
- ☞ Si-O ↑ con T
- ☞ Si-H, Si-OH estacionarios para R altas
- ☞ Contenido de H independiente de R tras el recocido
- ☞ P no afecta sensiblemente al contenido de H



# Modelo termodinámico basado en enlaces (MTBE) en $\text{SiO}_x\text{H}_z$



Objetivo: Interpretar las probabilidades de enlace de las diversas especies que componen el óxido.

# Modelo termodinámico basado en enlaces (MTBE) en $\text{SiO}_x\text{H}_z$



Objetivo: Interpretar las probabilidades de enlace de las diversas especies que componen el óxido.

$$n_{\text{Si}} = 1 - (2y_1x+z)/4$$

$$n_{\text{O}} = y_1x/2$$

$$n_{\text{H}} = (z-(1-y_1)x)/4$$

$$n_{\text{OH}} = (1-y_1)x/4$$

$y_1$  = fracción de O que no enlaza con H

# Modelo termodinámico basado en enlaces (MTBE) en $\text{SiO}_x\text{H}_z$



Objetivo: Interpretar las probabilidades de enlace de las diversas especies que componen el óxido.

$$n_{\text{Si}} = 1 - (2y_1x+z)/4$$

$$n_{\text{O}} = y_1x/2$$

$$n_{\text{H}} = (z-(1-y_1)x)/4$$

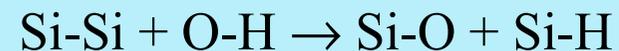
$$n_{\text{OH}} = (1-y_1)x/4$$

$y_1$  = fracción de O que no enlaza con H

Procedimiento: Minimización de la función de Gibbs del material respecto del parámetro  $y_1$ .

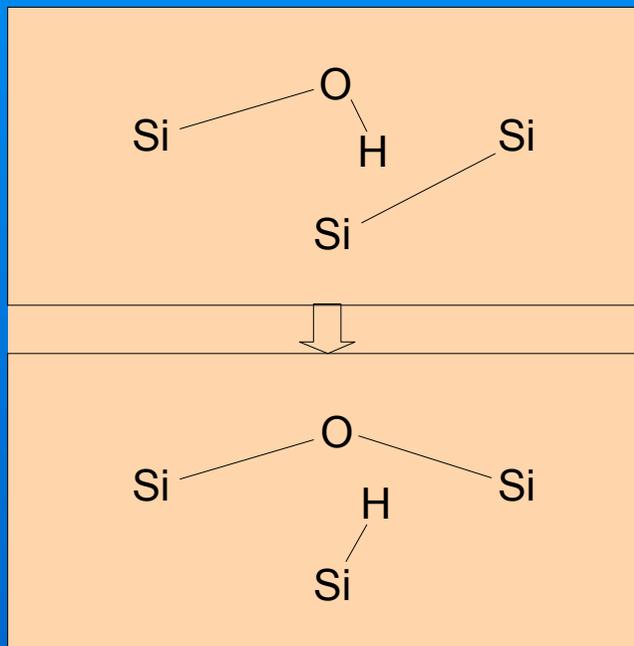
Resultado: 
$$\frac{n_{\text{O}}^2 n_{\text{H}}}{n_{\text{Si}}^2 n_{\text{OH}}} = K_n = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

) E energía de la reacción:



# Modelo termodinámico basado en enlaces (MTBE) en $\text{SiO}_x\text{H}_z$

Objetivo: Interpretar las probabilidades de enlace de las diversas especies que componen el óxido.



$$n_{\text{Si}} = 1 - (2y_1x+z)/4$$

$$n_{\text{O}} = y_1x/2$$

$$n_{\text{H}} = (z-(1-y_1)x)/4$$

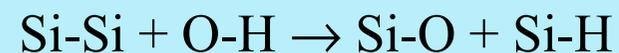
$$n_{\text{OH}} = (1-y_1)x/4$$

$y_1$  = fracción de O que no enlaza con H

Procedimiento: Minimización de la función de Gibbs del material respecto del parámetro  $y_1$ .

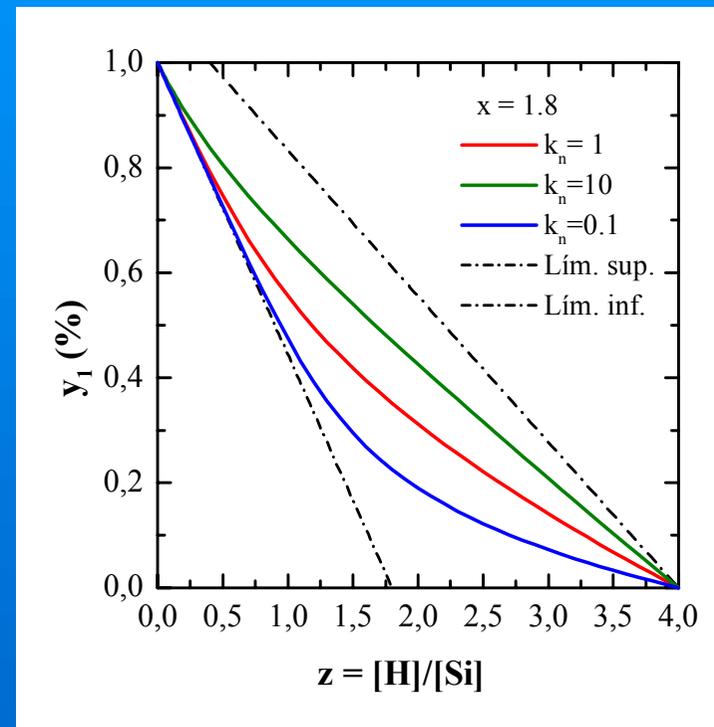
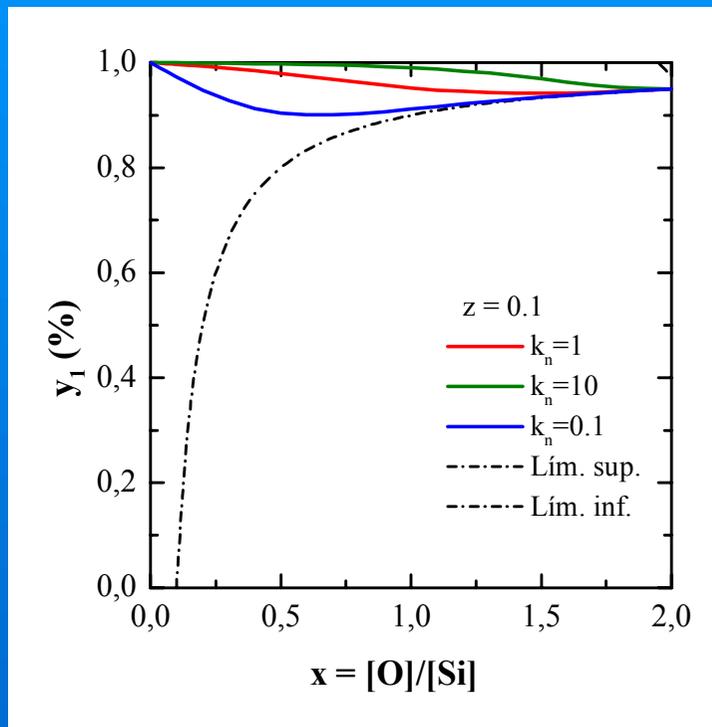
Resultado: 
$$\frac{n_{\text{O}}^2 n_{\text{H}}}{n_{\text{Si}}^2 n_{\text{OH}}} = K_n = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

) E energía de la reacción:



# Resultados del MTBE

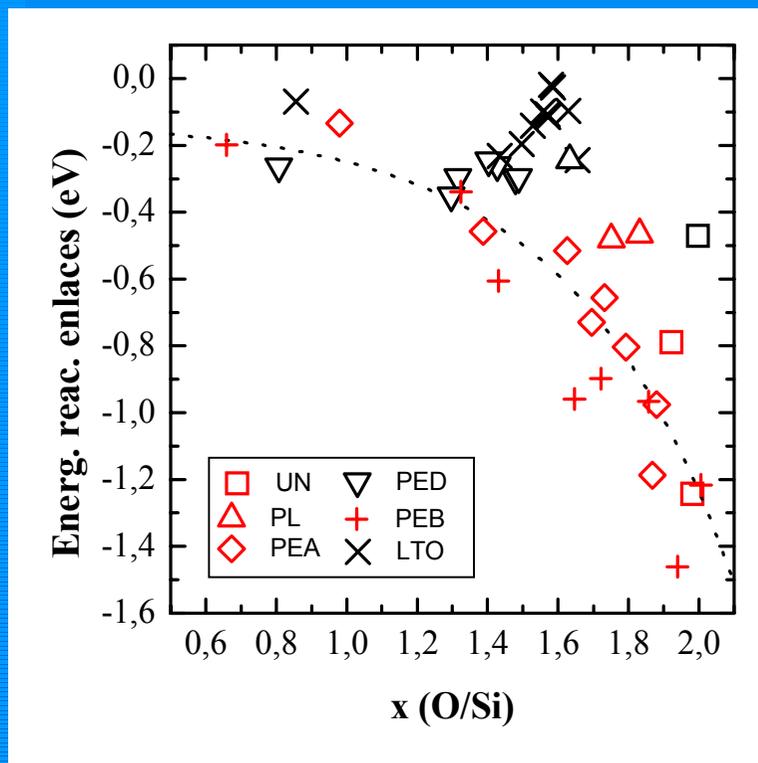
## Fracción de oxígeno enlazado sólo a silicio



$k_n = 1$  enlace aleatorio |  $k_n > 1$  Reac. favorecida hacia la derecha

# Valores experimentales de $\Delta E$

$\Delta E$  obtenidos de las probabilidades de enlace mediante la ecuación de equilibrio de la reacción de intercambio de H



$\Delta E$  negativo: Si-O y Si-H favorecidos

$\Delta E$  depende del contenido de O:

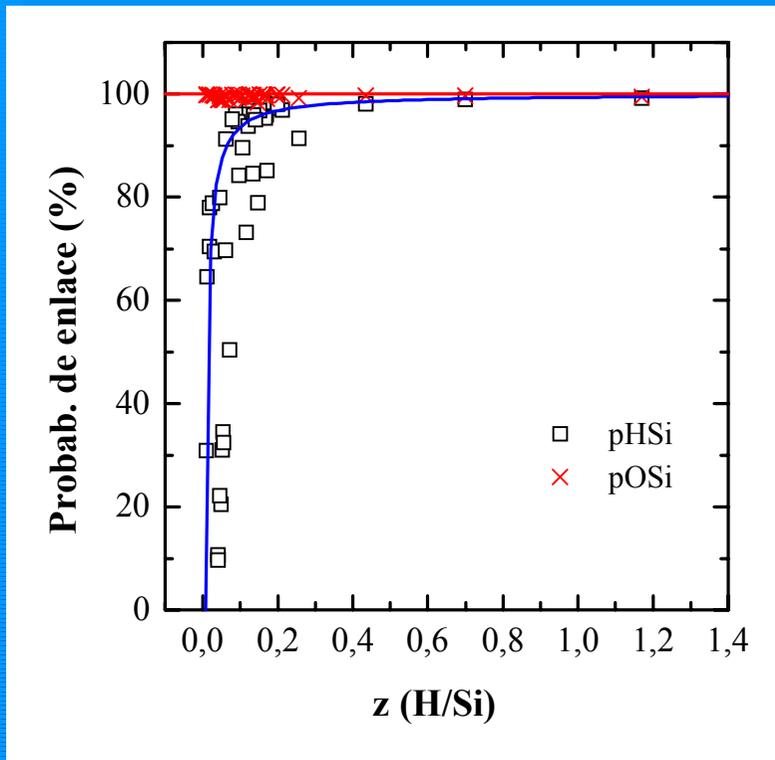
$$\Delta E = -0.125 - 0.014 \exp\left(-\frac{x}{0.457}\right)$$

Proximidad a la línea: estabilidad termodinámica

LTO comportamiento aleatorio.

PE no recocidos: cercanos al equilibrio termodinámico

# Probabilidades de enlace del O y del H



👉 O se enlaza con Si

👉 Para  $z \downarrow$ , la prob. de enlace del H con Si aumenta con z

👉 Para  $z > 0,2$ , todo el H se enlaza con Si

# Guión de la exposición

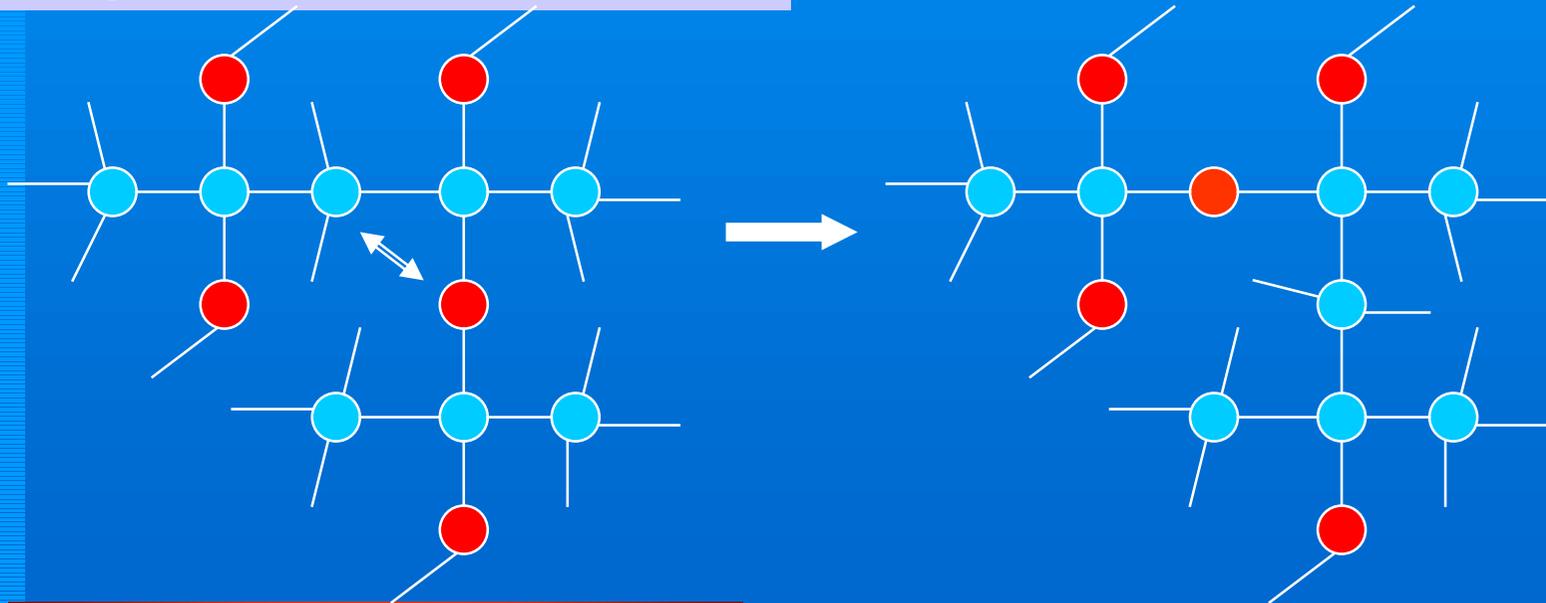
- Introducción
- Modelos estructurales del óxido de silicio
- Cálculo de  $\epsilon$ , a partir de espectros IR
- Efectos geométricos en los espectros IR
- Obtención de las probabilidades de enlace en el óxido
- ➔ Determinación de las concentraciones de subóxidos
- Conclusiones

# Presencia de subóxidos en el óxido de silicio subestequiométrico

## Modelo de material

- *crn* de Zachariasen-Warren.
- Tetraedros con 0, 1, 2, 3 y 4 oxígenos
- Homogeneidad?

● Oxígeno  
● Silicio



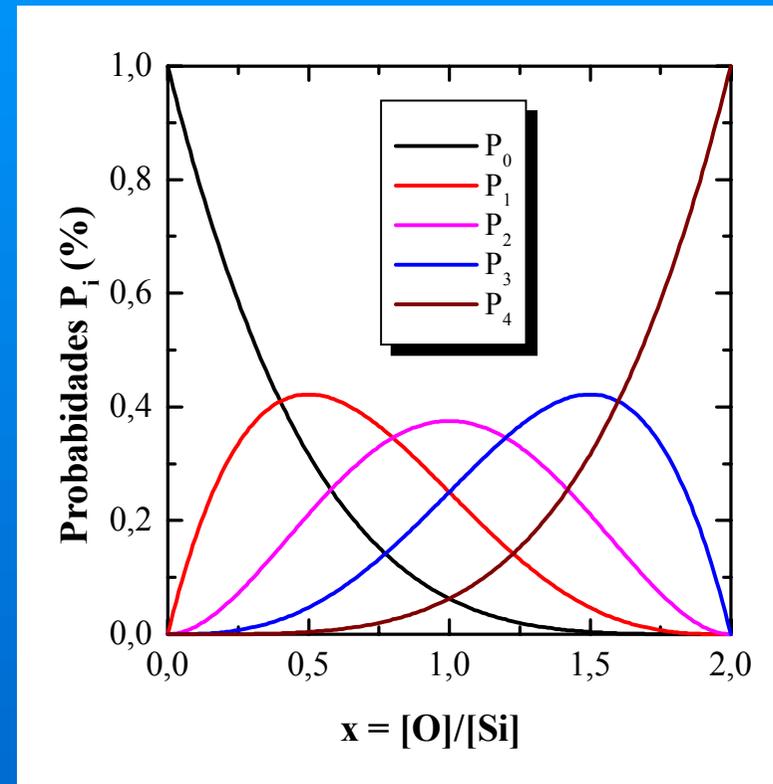
# Modelo de enlace aleatorio binomial (RBM binomial)

- Material  $\text{SiO}_x$
- Probabilidad de que un cierto enlace de Si se sature con O:  $P_{\text{Si-O}} = x/2$

- Probabilidad de tetraedros con  $i$  oxígenos:

$$P_i = \binom{4}{i} \left(\frac{x}{2}\right)^i \left(1 - \frac{x}{2}\right)^{4-i}$$

- No explica evoluciones térmicas



# Modelo termodinámico basado en tetraedros (MTBT)



Objetivo: Interpretar las probabilidades  $n_i$  de aparición de los diversos tipos de tetraedros que componen el óxido.

$$\frac{E}{N_{Si}} = [2(E_{Si-O} + E_{Si-O-Si}) - E_{Si-Si} - E_{O-Si-O} + 8E_{Si-Si-O} - 7E_{Si-Si-Si}]x + 2E_{Si-Si} + 6E_{Si-Si-Si} + \frac{\Delta E}{2} \sum_{i=0}^4 i^2 n_i$$
$$\frac{S}{N_{Si}} = -k_B \sum_{i=0}^4 n_i \ln(n_i)$$

Procedimiento: Minimización de la función de Gibbs del material.

Resultado:  $\frac{n_0 n_2}{n_1} = \frac{n_1 n_3}{n_2} = \frac{n_2 n_4}{n_3} = K_n = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$

) E energía de la reacción de intercambio de oxígenos entre tetraedros:



Condiciones:

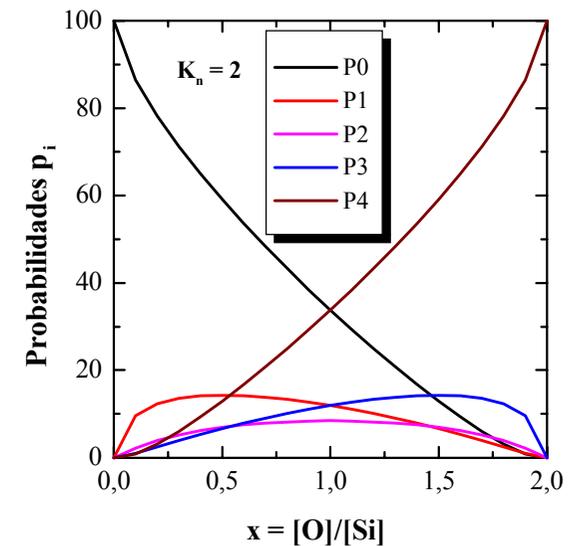
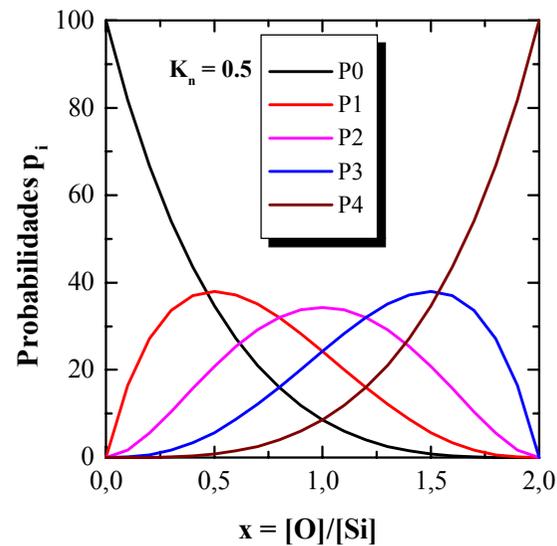
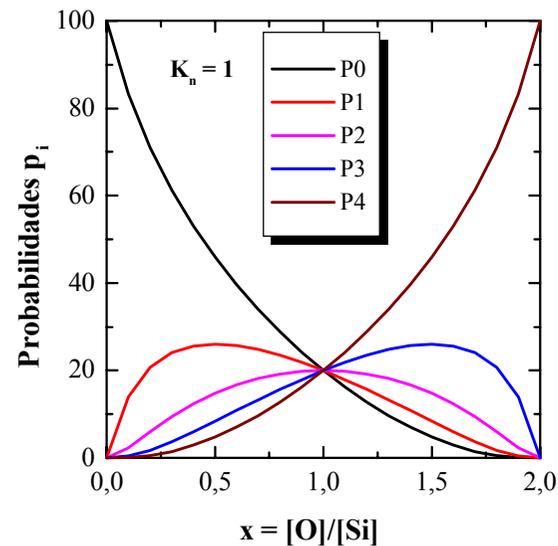
$$\sum_{i=0}^4 n_i = 1$$
$$\sum_{i=0}^4 i n_i = 2x$$

# Probabilidades calculadas con el MTBT

Óxido aleatorio

Óxido homogéneo

Separación de fases



# Obtención experimental de las proporciones de los subóxidos

## Técnica de medida:

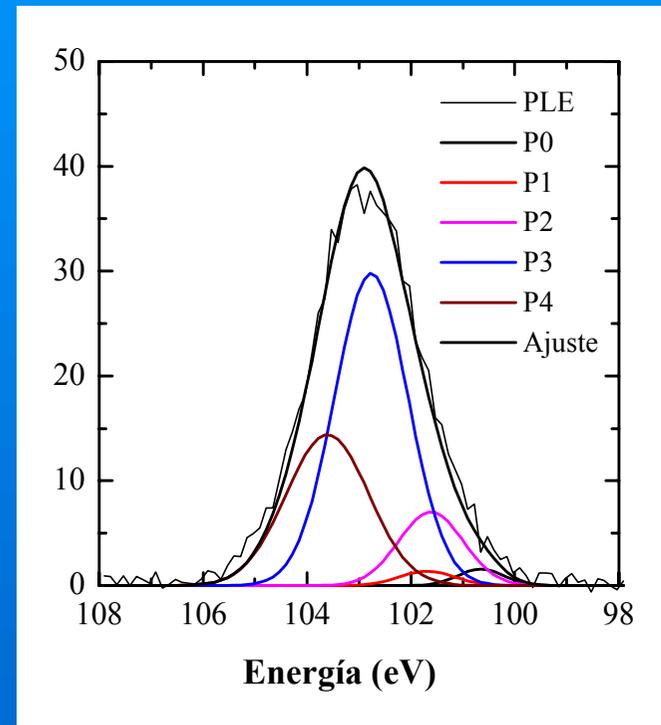
Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).

## Descripción:

- Irradiación de la muestra con rayos X.
- Recolección de fotoelectrones emitidos por efecto fotoeléctrico.

## Procedimiento:

Ajuste del espectro XPS con una banda por cada tipo de tetraedro.



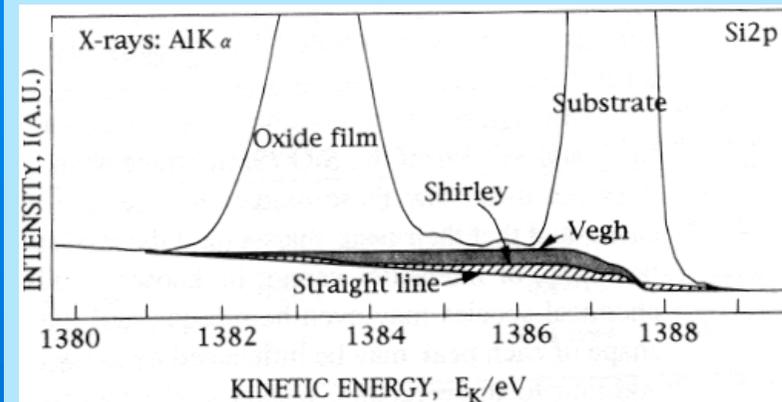
# La espectroscopía XPS

- Fuente de rayos X:  
línea K" del Mg (1253.6 eV)
- Energía electrones emitidos:  
 $E_c = h\nu - E_B - N_s$
- Interacción spin-órbita:  
cada línea → un doblete
- Hay que sustraer la señal de fondo  
debida a los electrones  
provenientes de capas interiores

# La espectroscopía XPS

- Fuente de rayos X:  
línea K" del Mg (1253.6 eV)
- Energía electrones emitidos:  
 $E_c = h\nu - E_B - N_s$
- Interacción spin-órbita:  
cada línea → un doblete
- Hay que sustraer la señal de fondo  
debida a los electrones  
provenientes de capas interiores

## Sustracción de la línea de base



Espectro XPS capa 1.7 nm. SiO<sub>2</sub>/Si

# XPS: Tratamiento de los datos

- La intensidad de una línea es proporcional a la densidad de átomos si el espesor de la capa es mayor que la longitud de escape de los electrones
- La línea de base utilizada es la línea recta
- La  $x$  se obtiene de las áreas:  $x = \frac{n_O / S_O}{n_{Si} / S_{Si}}$  promediando diversos ciclos de *sputtering*
- La escala de energías se calibró con el modelo de transferencia de carga.

# XPS: Tratamiento de los datos

- La intensidad de una línea es proporcional a la densidad de átomos si el espesor de la capa es mayor que la longitud de escape de los electrones
- La línea de base utilizada es la línea recta
- La x se obtiene de las áreas:  $x = \frac{n_O / S_O}{n_{Si} / S_{Si}}$  promediando diversos ciclos de *sputtering*
- La escala de energías se calibró con el modelo de transferencia de carga.

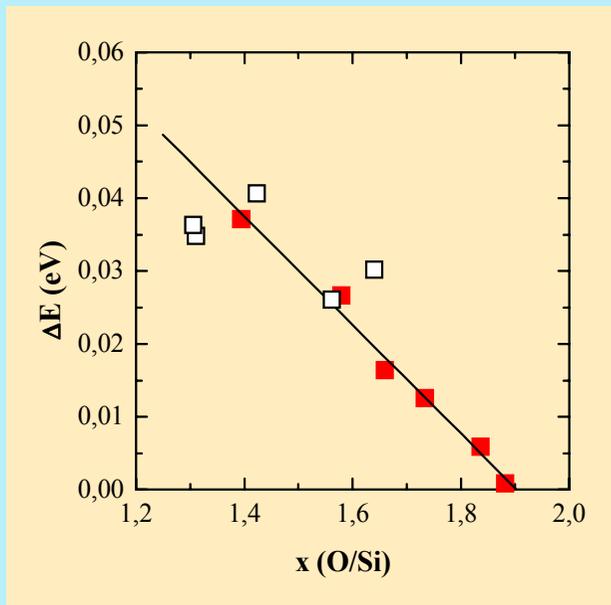
Espectro

- Un Si puede estar en 5 estados de oxidación  $Si^n$  ( $n=0, \dots, 4$ ), según el número de oxígenos del tetraedro asociado
- Cada tipo de tetraedro  $\rightarrow$  un doblete de dos picos gaussianos
- Los únicos parámetros libres del ajuste son las intensidades de las bandas
- Se puede obtener la x a partir de las probabilidades:  $x = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^4 nP_n$

Ajuste

# Resultados de los ajustes

## Energía de intercambio de O

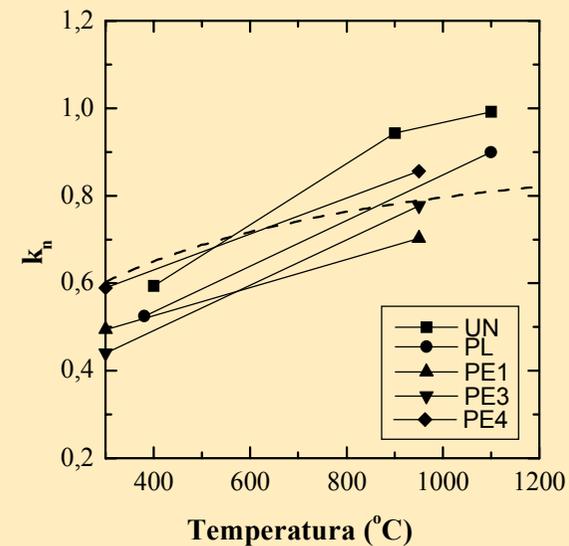


Valor medio de  $E$ : 25 meV

)  $E > 0 \rightarrow$  Tendencia a la homogeneización

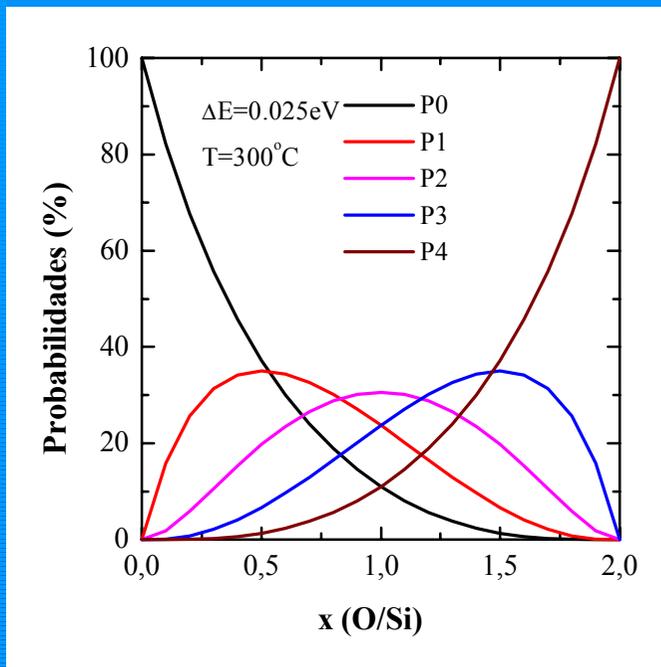
$T \uparrow \rightarrow$  Óxidos más aleatorios y menor tendencia a homogeneización

## Constante de reacción

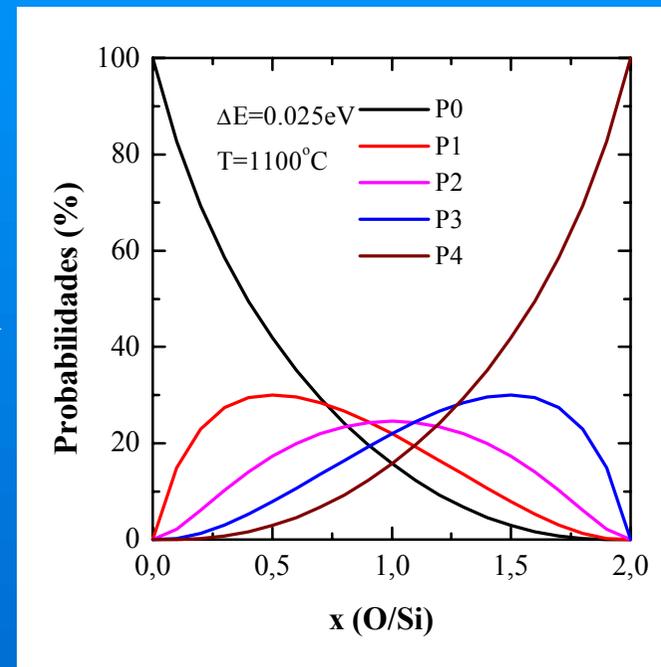


# Probabilidades de tetraedros

Probabilidades calculadas para el valor promedio de  $\Delta E$  (25 meV)



Recocido

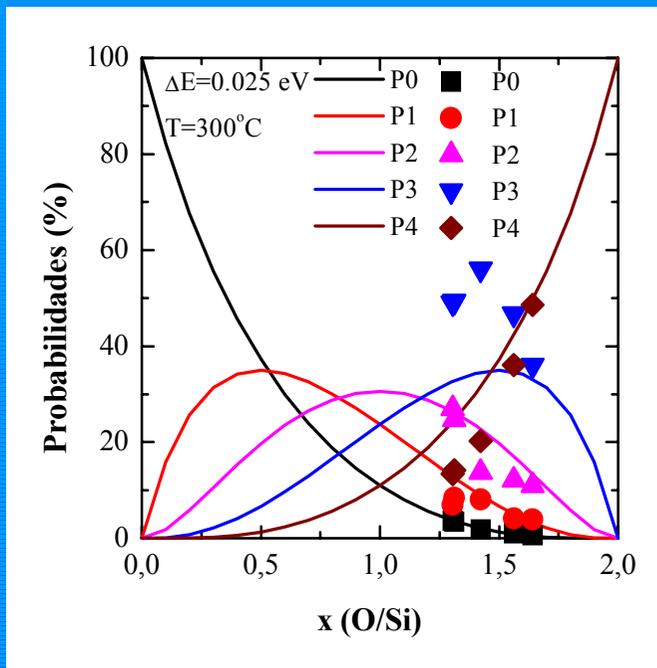


Óxidos no recocidos:  
Comportamiento homogéneo  
similar al RBM binomial

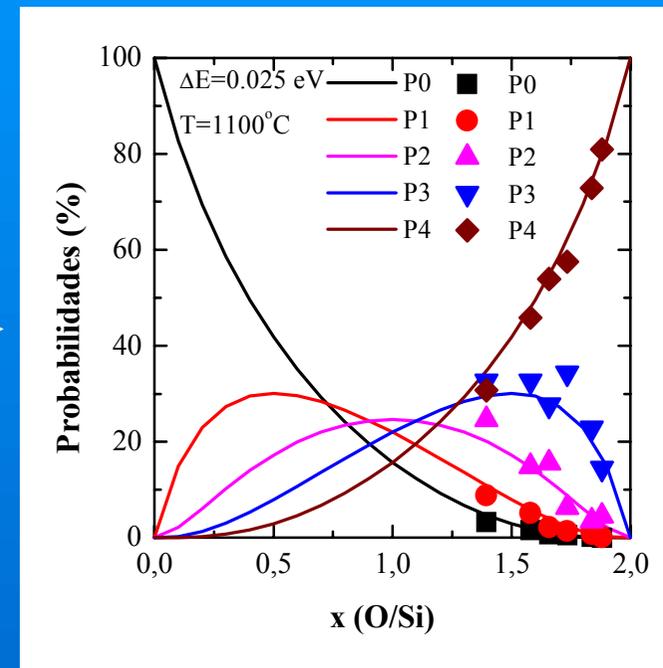
Óxidos recocidos:  
Más aleatorios

# Probabilidades de tetraedros

## Superposición de probabilidades teóricas y experimentales



Recocido



Óxidos no recocidos: No ajustan.

Lejos del equilibrio termodinámico

Óxidos recocidos:

Ajustan bien a prob. calculadas

# Guión de la exposición

- Introducción
- Modelos estructurales del óxido de silicio
- Cálculo de  $\epsilon$ , a partir de espectros IR
- Efectos geométricos en los espectros IR
- Obtención de las probabilidades de enlace en el óxido
- Determinación de las concentraciones de subóxidos
- ➔ Conclusiones

# Conclusiones

- Las similitudes y diferencias estructurales entre óxidos de silicio subestequiométricos han sido descritas evitando la compleja especificación de los SRO, IRO y LRO mediante el uso de parámetros sencillos basados en modelos termodinámicos
- Los efectos que causan en los espectros de infrarrojo múltiples circunstancias no intrínsecas del material en estudio, como el espesor de la capa y las condiciones de medida (efectos geométricos) han sido determinados y analizados minuciosamente
- Los factores de proporcionalidad de la altura y el área de las bandas respecto de la concentración de enlaces dependen del espesor
- Para identificar y aislar los efectos geométricos de los intrínsecos del material, es necesario un estudio de simulación mediante la herramienta de análisis CAPAS desarrollada por nosotros

# Conclusiones

- Los parámetros de R o T no son los apropiados para obtener propiedades intrínsecas del material. En su lugar deben utilizarse los parámetros de la función de respuesta dieléctrica
- Proponemos tres procedimientos para el cálculo de  $\epsilon$ , y analizamos y aplicabilidad y precisión
  - Aprox. de capa delgada: espesores de hasta decenas de nm.
  - Inversión de las ec. ópticas: fuera de las bandas intensas
  - Ajuste de espectros: aplicabilidad general y gran precisión
- Las áreas de  $\epsilon''$  obtenido mediante los procedimientos de Beer-Lambert y de Brodsky-Cardona son proporcionales a las concentraciones de enlaces, pero los factores de proporcionalidad aumentan hasta espesores de 1  $\mu$ m, oscilando alrededor de un valor estacionario para espesores mayores

# Conclusiones

- El cálculo de concentraciones puede realizarse mediante tres procedimientos
  - Uso de la intensidad  $\epsilon_p^2$  de la función dieléctrica
  - Uso de la función dieléctrica, (6)
  - Uso del coeficiente de absorción  $\alpha$  y nuestro factor corrector
- Las probabilidades de enlace de las especies que componen los materiales  $\text{SiO}_x\text{H}_z$  se interpretan de acuerdo con la reacción de intercambio de hidrógenos  $\text{Si-Si+O-H} \rightarrow \text{Si-O+Si-H}$  con  $E < 0$
- Los óxidos con mayor contenido de O tienen mayor tendencia a enlazar el H y el O con el Si
- Las energías de los óxidos recocidos se ajustan bien a una curva exponencial de variable x, la proximidad a la cual es un criterio de estabilidad termodinámica

# Conclusiones

- Los óxidos LPCVD y los PECVD no recocidos muestran una estructura de enlaces cercana a la distribución aleatoria. Los LPCVD poseen una estructura alejada del equilibrio termodinámico. Los PECVD, en cambio, se encuentran más cerca del equilibrio y son más estables frente a tratamientos térmicos
- Las probabilidades de los tetraedros centrados en Si con diferentes cantidades de O se interpretan mediante la reacción de intercambio de oxígenos entre tetraedros  $2T_i \rightarrow T_{i+1} + T_{i-1}$  con  $\Delta E$  positivo
- Los óxidos con mayor contenido de O tienden a distribuirlo de forma más aleatoria entre todos los tipos de tetraedros
- La tendencia a distribuir los O equitativamente entre tetraedros se debilita al aumentar la temperatura. Se observa un incremento en las probab. de los tetraedros con número mayor y menor de O

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

**José A. Moreno Pastor**  
**Dep. Electrònica**  
**Universitat de Barcelona**