

## Características de películas de SiOF obtenidas por APCVD con HF como fuente de flúor

M. Pacio\*, H. Juárez, T. Díaz, G. García, E. Rosendo, G. Escalante y R. Pérez

*Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla*

*14 Sur y San Claudio, Ciudad Universitaria, C. P. 72570, Puebla, México*

(Recibido: 30 de junio de 2010; Aceptado: 12 de noviembre de 2010)

Se obtuvieron películas de óxido de silicio fluorado (SiOF) en un reactor convencional de depósito químico en fase vapor a presión atmosférica (APCVD), usando tetraetilortosilicato (TEOS) y ozono ( $O_3$ ) como precursores de  $SiO_2$ , el anhídrido fluorhídrico fue empleado para la incorporación de átomos de flúor. Las películas fueron depositadas variando la temperatura del sustrato en el intervalo de 200 a 275 °C. La estructura de los enlaces químicos de las películas fue evaluada por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), y el índice de refracción por elipsometría. Los espectros FTIR de absorbancia de las películas depositadas muestran el modo de vibración correspondiente a enlaces Si-F y cuya intensidad depende de la concentración de átomos, y ésta a su vez depende de la temperatura de depósito. La incorporación de flúor tiene una contribución en la reducción del índice de refracción en las películas de SiOF, el cual, disminuye de 1.46 a 1.35. Por lo tanto, el principal mecanismo responsable para esta disminución es la porosidad generada en las películas debido a la incorporación de flúor en la red. La constante dieléctrica fue reducida de 4.2, que corresponde a películas de  $SiO_2$ , a valores que se encuentran en el intervalo de 3.18 a 3.6, para películas de SiOF obtenidas por la técnica APCVD.

*Palabras clave:* Sistema APCVD; Películas de SiOF; TEOS; Espectroscopia FTIR; SIMS

**Abstract** - Fluorinated silicon oxide (SiOF) films were obtained in a conventional atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD) reactor, using tetraethoxysilane (TEOS) and ozone ( $O_3$ ) as precursor of  $SiO_2$ , and the fluorhydric anhydride was used for incorporation of fluorine atoms. The SiOF films were deposited changing the temperature of the substrate in the range of 200 to 275 °C. The chemical bonding structure of the films was evaluated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, and the refractive index by ellipsometry.

FTIR absorption spectra of the films deposited show the vibration mode corresponding to Si-F bonds and its intensity depend of the deposit temperature and of the atoms concentration. The incorporation of fluorine has a contribution in the reduction of the refractive index of SiOF films, which decrease of 1.46 to 1.35. Therefore, the main mechanism responsible for the reduction of the refractive index is the porosity, generated by the incorporation of the fluorine atom in the network. Dielectric constant was reduced of 4.2, that corresponding to  $SiO_2$  films, to values in the range of 3.18 to 3.6 for SiOF films by APCVD technique.

*Keywords:* APCVD system; SiOF films; TEOS; FTIR spectroscopy; SIMS

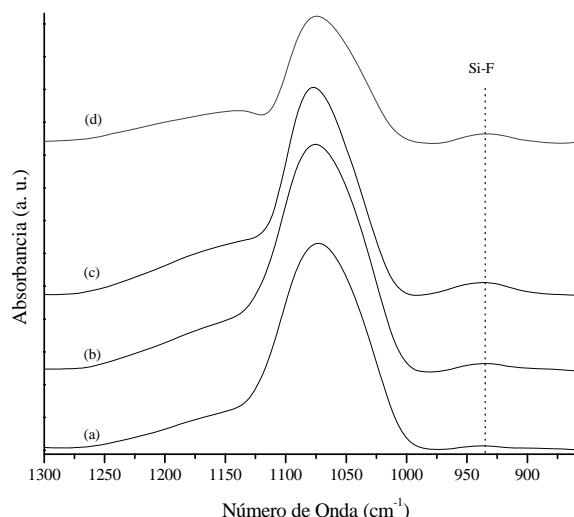
### I. Introducción

El dióxido de silicio es un compuesto químico muy importante en la industria electrónica, en particular, para películas dieléctricas intermetálicas de estructuras multiviewes en circuitos integrados. Sin embargo, se requiere que cumplan dos aspectos fundamentales, bajas temperaturas de depósito y reducción de la constante dieléctrica para disminuir las capacitancias parásitas [1]. Actualmente, uno de los métodos para el depósito de películas de  $SiO_2$  a bajas temperaturas (menores a 300 °C) es por CVD [2, 3] usando TEOS y  $O_3$ , debido a las condiciones de baja temperatura de depósito es posible que existan enlaces OH, los cuales, degradan las películas.

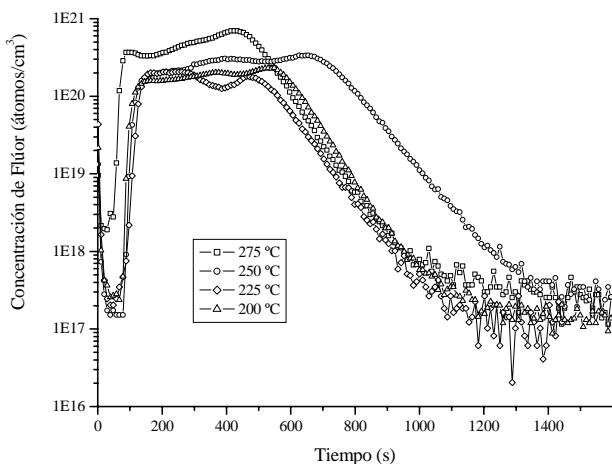
Con el fin de reducir los enlaces OH en las películas de  $SiO_2$  se propone el uso de películas de SiOF, en las cuales se sustituyen estos enlaces por enlaces Si-F [4]. En particular, las películas de  $SiO_2$  dopados con flúor se están depositando por varias técnicas, tales como PECVD usando fluoruro carbonatos ( $CF_4$  y  $C_2F_6$ ) [3, 5-7] o CVD usando fluorotrietoxisilano (FTES) [4], este último empleado por diversos investigadores con temperaturas de depósito mayores a 250 °C.

Los enlaces Si-F en las películas se manifiestan en los estudios realizados en las propiedades eléctricas y ópticas, como en la reducción de la constante dieléctrica y el índice de refracción en comparación con los materiales sin flúor [8, 9]. La presencia de átomos de flúor en la red de las películas de SiOF produce grandes cambios en la microestructura de la película, incluyendo el reemplazo de los enlaces de Si-O por Si-F [10]. Sin embargo, dependiendo de la mezcla de gases reactantes y de la técnica de depósito utilizada, la incorporación de flúor produce diversos efectos dañinos en la estructura y estabilidad química [8].

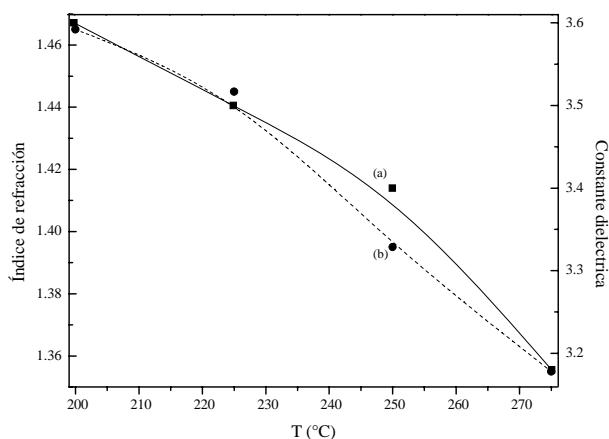
Este trabajo reporta el depósito de películas de SiOF, a bajas temperaturas (200 a 275 °C), por APCVD, empleando tetraetilortosilicato y ozono como precursores de  $SiO_2$ , el anhídrido fluorhídrico fue empleado para la incorporación de átomos de flúor, debido a que es un material de bajo costo y químicamente estable en comparación con el FTES. Este precursor nos permite reducir la cantidad de enlaces OH y de la constante dieléctrica.



**Figura 1.** Espectros de absorbancia de películas de SiOF depositadas a diferentes temperaturas, a) 200 °C, b) 225 °C, c) 250 °C y d) 275 °C.



**Figura 2.** Mediciones SIMS para la concentración de átomos de flúor en las películas de SiOF obtenidas por APCVD.



**Figura 3.** Comportamiento del índice de refracción (a) y constantes dieléctricas (b) en función de la temperatura de depósito para películas SiOF.

## 2. Desarrollo experimental

Las películas de SiOF fueron depositadas sobre un sustrato de silicio tipo *n* con orientación (100) y una resistividad de 5 Ω-cm. Para eliminar las impurezas orgánicas e inorgánicas de la superficie del substrato, se empleó el proceso estándar RCA [11]. Las películas se depositaron usando un sistema APCVD [12], el cual consiste de un reactor vertical de paredes frías. El susceptor se fabricó de grafito y fue calentado por una señal de AC (10 Vp, 60 Hz). Se utilizó un termopar tipo K y un controlador de temperatura Eurother 2416 para medir la temperatura de depósito. Tetraetilortosilicato (TEOS) y anhídrido fluorhídrico (HF) fueron suministrados a la cámara de reacción pasando un flujo de nitrógeno ( $N_2$ ) a través de un burbujeador que contiene a estos precursores a temperatura ambiente, respectivamente. Adicionalmente un flujo de ozono/oxígeno ( $O_3/O_2$ ) fue introducido en el reactor como agente oxidante. La presión parcial del TEOS fue de 1.1 Torr a temperatura ambiente. La concentración de ozono en el volumen del oxígeno fue controlado al 5 %. Las temperaturas de depósito para las películas de SiOF fueron de 200 a 275 °C con un tiempo de 30 min. La microestructura fue examinada por espectroscopia FTIR usando un espectrómetro de Bruker vector 22. El espesor e índice de refracción fueron medidos con un elipsómetro Rudolph 439L633P. Las concentraciones de átomos de flúor fueron analizadas por espectroscopia de masas del ión secundario (Secondary Ion Mass Spectroscopic, SIMS) con un CAMECA IMS-6f.

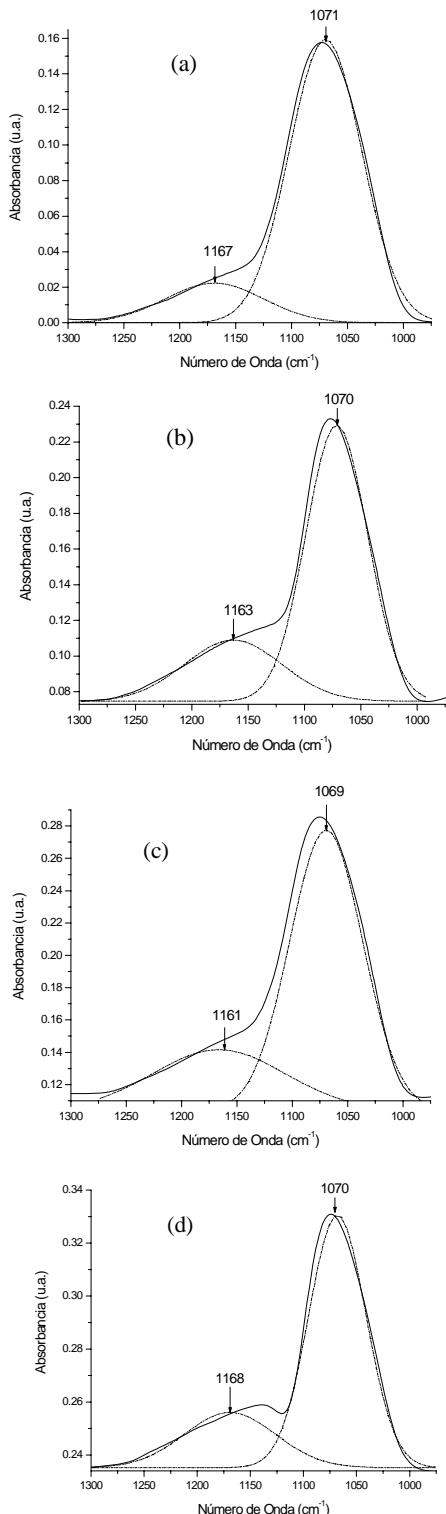
La constante dieléctrica de las películas fue determinada a través de la medición capacitancia-voltaje (C-V) a 1 MHz usando un capacitor Metal-Oxido-Semiconductor (C-MOS), esto fue obtenido por TZBD (Time-Zero-Break-Down) en un sistema automatizado C-V MDC. El C-MOS es una estructura tipo aluminio/SiOF/Si tipo *n*

## 3. Resultados

La figura 1 muestra los espectros de absorbancia de las películas de SiOF que fueron depositadas a diferentes temperaturas (200, 125, 150 y 175 °C). En esta figura se observa el pico de absorción correspondiente al modo de vibración stretching ( $1075\text{ cm}^{-1}$ ) característicos del enlace Si-O, también se muestra el pico de absorción correspondiente al modo de vibración del enlace Si-F alrededor de  $935\text{ cm}^{-1}$  [3, 5, 7].

La intensidad del modo de vibración del enlace Si-F se incrementa con la temperatura (Fig. 1 b-c), lo cual puede indicar una mayor concentración de átomos de flúor en la película de SiO<sub>2</sub>. Además, se observa que el modo de vibración correspondiente a los enlaces -OH ( $920\text{ cm}^{-1}$ ) en la Fig. 1a han desaparecido, lo cual es muy conveniente debido a que un alto contenido en enlaces OH causa un incremento en la corriente y por lo tanto una degradación del material [2].

En la figura 2 se muestra el gráfico obtenido por SIMS, el cual proporciona la concentración de átomos de flúor a



**Figura 4.** Curvas de deconvolución del modo de vibración stretching correspondientes a películas de SiOF depositadas a temperaturas de (a) 200 °C, (b) 225 °C, (c) 250 °C y (d) 275 °C.

**Tabla 1.** Concentraciones de flúor para las películas de SiOF obtenidas por APCVD.

Temperatura de depósito (°C)	Concentración de átomos de flúor (átomos/cm <sup>3</sup> )
200	$1.5 \times 10^{20}$
225	$1.88 \times 10^{20}$
250	$1.9 \times 10^{20}$
275	$3.7 \times 10^{20}$

través de las películas de SiOF. En el gráfico de SIMS se puede observar que los átomos de flúor están uniformemente distribuidos a través de las películas de SiOF, y que efectivamente su concentración de átomos de flúor aumenta con el incremento de la temperatura (tabla 1) como se muestra en el aumento en la intensidad de los picos Si-F, (figura 1) [13].

El comportamiento de la constante dieléctrica y del índice de refracción de las películas de SiOF, como función de la temperatura de depósito se muestra en la figura 3. La curva (a) de la figura 3 muestra que los valores de las constantes dieléctricas de las películas SiOF disminuyen con el aumento de la temperatura de depósito. La constante dieléctrica fue reducida de 4.2 que corresponde a películas de SiO<sub>2</sub> [13] a valores que se encuentran en el intervalo de 3.18 a 3.6 para las películas de SiOF.

El índice de refracción decrece con el incremento de la temperatura de depósito (curva (b)). Podemos indicar que las propiedades de la película depositada tales como su composición y densidad, están siendo cambiadas apreciablemente por la adición de átomos de flúor. Debido a que el índice de refracción esté fuertemente relacionado con la porosidad de estos materiales, siendo menor su valor a mayor porosidad [14].

Estas relaciones son soportadas por la figura 4 que muestra los resultados de la deconvolución gaussiana del modo de vibración stretching alrededor de 1071 cm<sup>-1</sup> para las películas de SiOF. Esta deconvolución muestra dos picos, el pico principal alrededor de 1071 cm<sup>-1</sup> y otro pico hombro alrededor de 1167 cm<sup>-1</sup>. El pico correspondiente al hombro en 1167 cm<sup>-1</sup> y el pico principal en 1071 cm<sup>-1</sup> son debidos a movimientos en fase y fuera de fase de los enlaces Si-O-Si [15], respectivamente. Chou y Lee [14] sugieren que la intensidad del pico hombro esta relacionado con la porosidad del óxido, lo cual, resulta en su aumento.

Con la disminución del índice de refracción y con los resultados mostrados en la deconvolución del modo de vibración stretching de la figura 4, se muestra la relación que existe de este pico con la variación del índice de refracción tal como la indican algunos autores. El uso del anhídrido fluorhídrico para la incorporación de átomos de flúor, es debido, a que es un material de bajo costo y químicamente estable en comparación con compuestos fluorotrialkoxisilanos (FTES), además de la simplicidad y versatilidad del sistema APCVD para la obtención de diversas películas [16, 17].

#### 4. Conclusiones

Se obtuvieron películas de SiOF sobre substratos de silicio por APCVD, usando una mezcla de TEOS-O<sub>3</sub>-HF, en un intervalo de temperatura de 200 a 275 °C. En los espectros de absorbancia de las películas obtenidas se observa el enlace Si-F (935 cm<sup>-1</sup>), que sustituye al enlace Si-OH. La concentración de flúor en las películas de SiOF depositadas mediante la mezcla de gases TEOS-O<sub>3</sub>-HF fue obtenida mediante SIMS, los gráficos indican que la distribución del flúor en las películas es uniforme y que la concentración aumenta con el incremento de la temperatura.

El índice de refracción se reduce con el aumento de la concentración de flúor en las películas SiOF. Además, de mostrar la relación que existe entre el modo de vibración stretching y el pico hombro con el índice de refracción. La constante dieléctrica se reduce de 4.2, que es el valor del dióxido del silicio a valores que se encuentran en el rango de (3.18 a 3.6) como resultado de la formación de enlaces Si-F.

#### Agradecimientos

Agradecemos la ayuda brindada a la Ing. Georgina Ramírez para la realización de las mediciones de SIMS.

#### Referencias

- [1]. T. Homma, Materials Chemistry and Physics, **41**, 234 (1995).
- [2]. H. Juárez, T. Díaz, M. Pacio, G. García S. E. Rosendo, M. Rubín, G. Romero, A. García and C. Morales, Phys. Stat. Sol. (c), **4**, 1481 (2007).
- [3]. T. Homma, R. Yamaguchi and Y. Murao, J. Electrochem. Soc., **140**, 687 (1993).
- [4]. T. Usami, K. Shimokawa and M. Yoshimaru, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, **33**, 408 (1994).
- [5]. V. L. Shannon and M. Z. Karim, Thin Solid Films, **270**, 498 (1995).
- [6]. P. F. Wang, S. J. Ding, D. W. Zhang, J. T. Wang and W. W. Lee, Thin Solid Films, **385**, 115 (2001).
- [7]. Y. J. Mei, T. C. Chang, S. J. Chang, F. M. Pan, M, S, K. Chen, A. Tuan, S. Chuo, and C. Y. Chang, Thin Solid Films, **308**, 501 (1997).
- [8]. S. M. Han and E. S. Aydil: J. Appl. Phys., **83**, 2172 (1998).
- [9]. J. K. Kim, S. H. Jeong, B. S. Kim and S. H. Shim, J.Phys. D: Appl. Phys., **37**, 2425 (2004).
- [10].V. Pankov, J. C. Alonso and A Ortiz: J. Appl. Phys., **86**, 275 (1999).
- [11].W. Kern and D. A. Poutinen, RCA Rev. **31**, 187 (1970)
- [12].H. Juárez, T. Díaz, M. Cuamatzi, E. Rosendo, J. Martínez, M. Pacio, J. A. García, and J. C. Pacheco, X Workshop IBERCHIP, Cartagena de Indias, Colombia, 10-12 March 2004
- [13].T. Homma, Thin Solid Films, **278**, 28 (1996).
- [14].J. S. Chou and S. C. Lee, J. Appl. Phys., **77**, 1805 (1995).
- [15].P.G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol. A, **4**, 689 (1989)
- [16].M. Pacio, H. Juárez, G. Escalante, G. García, T. Díaz, E. Rosendo, Mater. Sci. Eng. B, **174**, 38 (2010)
- [17].C. Morales, H. Juárez, T. Díaz, Y. Matsumoto, E. Rosendo, G. García, M. Rubín, F. Mora, M. Pacio, A. García, Microelectron. J., **39**, 586 (2008).