



INAOE

**Procesos RTP en obleas de Si de 4" de diámetro:
"Formación de Siliciuros de Titanio"**

por

Oscar Iván Ramírez Medina

Tesis sometida como requisito parcial para obtener el
grado de

Maestría en Ciencias con Especialidad en Electrónica

en el

Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica

Octubre 2024
Tonantzintla, Puebla

Supervisada por:
Dr. Alfonso Torres Jacome
Investigador Titular en el INAOE

©INAOE 2024

Derechos Reservados

El autor otorga al INAOE el permiso de reproducir y distribuir copias de esta tesis en su totalidad o en partes mencionando la fuente.



Resumen

La tendencia hacia la reducción de dimensiones de los circuitos integrados cada vez más especializados no solo provoca uniones menos profundas, sino que también disminuye el área de contacto, incrementando así su resistencia. Esto genera una serie de efectos que deben de ser considerados, haciendo necesario reevaluar los aspectos de diseño y fabricación de los dispositivos semiconductores para el desarrollo de nuevas tecnologías de escalamiento, lo que ha obligado a la industria de los semiconductores a buscar soluciones eficientes y rentables

Los siliciuros, formados por la reacción en estado sólido entre una película delgada metálica y un sustrato de silicio (Si), constituyen una clase especial de materiales que han desempeñado un rol determinante en el avance de la miniaturización de la tecnología CMOS. En particular, en lo que respecta a las limitaciones generadas por los esquemas de metalización, estos materiales compuestos exhiben bajas resistividades, similares a la de los metales, y una buena estabilidad a altas temperaturas.

Entre la amplia variedad de siliciuros estudiados en los últimos años, el siliciuro de titanio (TiSi_2) destaca como un esquema de metalización robusto utilizado para la fabricación de dispositivos semiconductores de alto rendimiento. Es un candidato ideal debido a su baja resistividad, lo que lo hace útil para la formación de contactos e interconexiones. Además, su facilidad de formación y su capacidad de ser grabados selectivamente son características que los hacen compatibles con los procesos actuales de fabricación.

En este trabajo se establecen las mejores condiciones experimentales para la formación del TiSi_2 en el sistema RTP (Rapid Thermal Processing) del Laboratorio de Innovación en Sistemas Micro-Electro-Mecánicos (LIMEMS), logrando repetitividad en la uniformidad de espesor y en las propiedades del material, tanto en la misma oblea como de una oblea a otra.

Abstract

The trend towards reducing dimensions in increasingly specialized integrated circuits not only results in shallower junctions but also reduces contact area, thereby increasing resistance. This leads to a series of effects that must be considered, making it necessary to reevaluate the design and manufacturing aspects of semiconductor devices for the development of new scaling technologies, which has compelled the semiconductor industry to seek efficient and cost-effective solutions.

Silicides, formed by the reaction in solid state between a thin metal film and a silicon substrate (Si), constitute a special class of material that have played a crucial role in advancing the miniaturization of CMOS technology. Particularly, with regard to the limitations imposed by metallization schemes, these compounds exhibit low resistivities, similar to those of metals, and good stability at high temperatures.

Among the wide variety of silicides studied in recent years, titanium silicide (TiSi_2) stands out as a robust metallization scheme used in the manufacturing of high-performance devices. It is an ideal candidate due to its low resistivity, making it useful for contacts and interconnections formation. Moreover, its ease of formation and ability to be selectively etched are characteristics that make it compatible with current manufacturing processes.

This work establishes the optimal experimental conditions for the formation of TiSi_2 in the Rapid Thermal Processing (RTP) system at the Laboratorio de Innovación en Sistemas Micro-Electro-Mecánicos (LIMEMS), achieving repeatability in thickness uniformity and material properties, both within the same wafer and from wafer to wafer.

Agradecimientos

Quisiera comenzar esta sección agradeciendo al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca otorgada, la cual hizo posible la realización de este posgrado y proyecto. Agradezco al Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE) por la amabilidad y disponibilidad de todas las personas dentro de sus instalaciones. Especialmente, quiero destacar que es un instituto de alto nivel que motiva a cada estudiante a dar lo mejor de sí y forma especialistas en su área.

Asimismo, me gustaría expresar mi aprecio y admiración a todos los profesores que impartieron sus clases durante el primer año de maestría. Principalmente, agradezco al Dr. Alfonso Torres, cuyo papel como asesor de este proyecto fue fundamental, ya que ante cualquier duda siempre compartió excelentes ideas, soluciones y proporcionó una guía valiosa.

Agradezco también a los doctores Mario Moreno Moreno, Claudia Reyes Betanzo y Alfredo Morales Sánchez por aceptar ser parte de este trabajo y por brindar su valiosa experiencia y conocimiento.

Además, el desarrollo de este proyecto no habría sido posible sin el apoyo de los encargados del LIMEMS y del laboratorio de Microelectrónica, al Dr. Mónico Linares Aranda y el Dr. Mario Moreno, así como también de todo el personal técnico. Agradezco al personal encargado de las caracterizaciones SEM y RAMAN, Dr. Netzahualcóyotl Carlos Ramírez y a Leticia Tecuapetla Quechol. Especialmente, quiero agradecer a los técnicos Samuel Mitl y Oscar Pestaña por su ayuda durante todo el proceso experimental, pues siempre mostraron disponibilidad y resolvieron las dudas técnicas que surgieron durante la experimentación.

Finalmente, agradezco a mis compañeros de generación Roberto, Pcojomi, Pedro y Carlos, con quienes se logró constituir un excelente grupo de estudio y una buena amistad.

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mis padres ya que siempre han jugado el rol más importante en mi vida, estoy en deuda por su apoyo, confianza y sobre todo agradezco por ser los primeros en creer en mí.

Así mismo, una dedicatoria especial a Salma <3 por su amor, paciencia, tiempo y apoyo durante todos estos años.

Índice

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	1
1.1. MOTIVACIÓN	1
CAPÍTULO II SILICIUROS	10
2.1. INTRODUCCIÓN.....	10
2.2. CLASIFICACIÓN DE LOS SILICIUROS.....	11
2.3. TÉCNICAS DE FORMACIÓN DE SILICIUROS.	13
2.3.1. Depósito simultaneo de silicio y metal.	14
2.3.2. Reacción térmica de metal y silicio.	15
2.3.3. Mezcla inducida por haz de iones.	17
2.3.4. Formación de capas enterradas mediante implantación de iones de metal.....	17
2.3.5. Deposición química de vapor.....	18
2.3.6. Haz molecular o epitaxia en fase sólida.....	19
2.3.7. Formación de siliciuros a través de procesos térmicos rápidos – RTP. 19	
2.3.7.1. Descripción de la interacción del sistema RTP con el material semiconductor.	23
2.4. APLICACIONES DE SILICIUROS.....	26
2.4.1. Formación de contactos.	28
2.4.2. Barreras Schottky.....	29
2.4.3. Fuentes de difusión.	30
2.4.4. Compuertas silicidadas.	31
2.4.5. Interconexiones.....	32
CAPITULO III OBTENCIÓN DEL SILICIURO DE TITANIO TiSi₂	34
3.1. INTRODUCCIÓN.....	34
3.2. FORMACIÓN DEL TiSi ₂	34
3.2.1. Depósito de película delgada de Titanio mediante técnica de PVD. ...	35
3.2.2. Pasivación de la superficie.....	36

3.2.3. Características de formación de siliciuros de película delgada durante un calentamiento transitorio.....	37
3.2.3.1. Efecto de la atmósfera en la formación.....	38
3.3. CINÉTICA DE FORMACIÓN.....	39
3.4. CARACTERIZACIÓN DEL TiSi ₂	41
3.4.1 Método de cuatro puntas - Obtención de resistencia de capa.....	41
3.4.2 Espectroscopia Raman - Determinación de la fase del siliciuro de titanio.....	43
3.4.3. Microscopía electrónica de barrido - Determinación de uniformidad en el espesor del TiSi ₂ formado.....	44
CAPITULO IV DISCUSIÓN DE RESULTADOS	46
4.1. INTRODUCCIÓN.....	46
4.2. EXPERIMENTACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DEL TiSi ₂	46
4.2.1. Características del sustrato de Si.....	46
4.2.2. Proceso de limpieza del sustrato de Si.....	47
4.2.2.1 Limpieza con solución piranha.....	47
4.2.2.2 Limpiezas RCA I y RCA II.....	48
4.2.2.3. Pasivación de la superficie – HF Buffer.....	49
4.2.3. Depósito de Titanio sobre el sustrato de Si.....	49
4.2.3.1. Medición de espesor de Titanio.....	50
4.2.4. Formación del TiSi ₂ a través de procesos RTP.....	51
4.3.1. Identificación de fase de TiSi ₂ – Análisis Raman.....	62
4.3.2. Medición de la resistencia de capa mediante técnica de cuatro puntas.....	66
4.4. AJUSTE Y CALIBRACIÓN DE TEMPERATURA DEL EQUIPO RTP.....	72
CAPITULO V CONCLUSIONES	78
LISTA DE FIGURAS	80
LISTA DE TABLAS	84

Prefacio

El desarrollo de esta investigación surge de la motivación por caracterizar un sistema de procesos térmicos rápidos en las instalaciones del LIMEMS del INAOE. Este estudio tiene como objetivo determinar las condiciones óptimas para lograr la obtención de procesos uniformes y reproducibles. Un caso de estudio significativo es la formación de siliciuros de titanio (TiSi_2) a través de procesos térmicos rápidos. La investigación de este proceso se justifica por el creciente interés en los siliciuros debido a su potencial utilidad como contactos de baja resistividad, metalización de compuerta e interconexiones en tecnologías de circuitos integrados (CI's) de silicio.

La presente tesis se estructura en cinco capítulos que abarcan desde la motivación, el estado del arte, el desarrollo experimental y hasta la obtención de resultados. En el capítulo I, se introducen los retos tecnológicos que desencadenaron la búsqueda de materiales con características únicas como los siliciuros para solventar la demanda de CI's más especializados. El capítulo II está dedicado a explorar las propiedades y características de los siliciuros, materiales que emergen como solución para solventar los problemas impuestos por los esquemas de metalización en las nuevas tecnologías de escalamiento de CI's. En el capítulo III, se enfoca la investigación en el TiSi_2 , detallando las características que lo hacen un candidato idóneo para la formación de contactos, interconexiones y barreras de difusión. Además, se estudia su formación a través de procesos térmicos rápidos para establecer una metodología experimental adecuada. En el capítulo IV se describe y discute toda la sección práctica desarrollada en esta investigación, dando a conocer las mejores condiciones experimentales obtenidas para la formación del TiSi_2 mediante un sistema de tratamientos térmicos rápidos. Finalmente, el capítulo V da cierre a la investigación, formulando las conclusiones obtenidas y proponiendo una serie de ideas para futuros trabajos y mejoras en la obtención del TiSi_2 bajo procesos térmicos rápidos.

Capítulo I

Introducción

1.1. Motivación

La demanda de circuitos integrados (CI's) cada día más especializados, que cumplan con características particulares tales como bajo consumo de potencia, incremento en la velocidad de procesamiento y facilidad de integración, por mencionar algunas, ha obligado a la industria de semiconductores a buscar soluciones capaces de satisfacer estos retos tecnológicos. Aunado a ello, la necesidad de reducir progresivamente los gastos energéticos durante la fabricación de estos CI's ha supuesto un doble desafío al área de la microelectrónica. Este doble esfuerzo ha motivado diversas investigaciones y avances científicos que han establecido un camino propicio para resolver eficazmente estos requerimientos.

La miniaturización de los CI's, que se refiere a la reducción de los tamaños mínimos de componentes electrónicos para incorporar funciones adicionales en el mismo CI, representa la innovación tecnológica que la microelectrónica aportó como respuesta a la búsqueda de dispositivos más modernos una década después de la invención del primer transistor¹. Esta tecnología logró incorporar completamente un circuito electrónico sobre un sustrato de silicio (Si) favoreciendo así una mayor densidad de integración, un rendimiento superior, una reducción significativa de costos y una mayor confiabilidad

La carrera de escalamiento comenzó con la integración a baja escala (SSI, por sus siglas en inglés), en la cual los chips contenían sólo unas decenas de transistores. Luego, llegó la integración a gran escala (LSI), que dio origen a los primeros microprocesadores, como el Intel 4004, y a la primera memoria DRAM de 1K también de la empresa Intel [1], [2]. En la actualidad, se ha llegado al nivel

¹ Fue la concepción del primer transistor por Shockley, Bardeen y Brattain en los laboratorios Bell, por aquella no tan lejana década de los 40's del siglo XX, lo que permitió que la industria de semiconductores creciera rápidamente y se implementarán las tecnologías que conocemos en la actualidad.

de integración a gran y ultra gran escala² (VLSI y ULSI por sus siglas en inglés, respectivamente), que han permitido materializar sistemas complejos en procesadores con decenas de millones de transistores integrados, posibilitando así el desarrollo de la tecnología que es la base de la sociedad de la información actual [3].

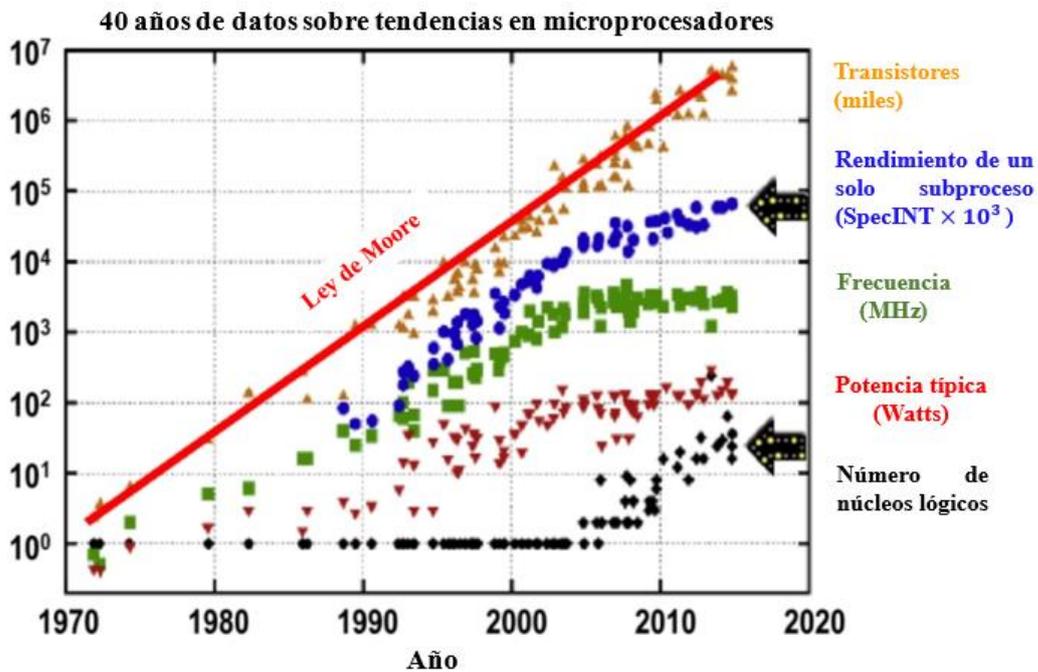


Figura 1. Tendencia de los desarrollos tecnológicos que han dado respuesta a las limitaciones de la Ley de Moore para la obtención de dispositivos semiconductores cada vez más especializados (Tomada de [4]).

No obstante, esta tendencia de reducción de dimensiones trae consigo una serie de efectos que deben ser considerados, dado que en cada nueva generación de tecnología se deben reevaluar todos los aspectos del diseño y fabricación de los dispositivos semiconductores. La **Figura 1** muestra la tendencia del diseño de microprocesadores, donde a medida que los transistores van reduciendo sus

² La integración de un mayor número de transistores en un mismo chip ha aumentado según la ley de Moore, una observación empírica que establece un crecimiento exponencial en el número de transistores en un CI a lo largo del tiempo. Esta tendencia de crecimiento ha permitido avances significativos en la tecnología en las últimas décadas [65]. Pese a ello, en la actualidad, esta tendencia de disminución se enfrentará a grandes desafíos debido a restricciones físicas y económicas.

dimensiones surgen problemas de límites de consumo de potencia, disipación de calor y rendimiento de los dispositivos. Surgiendo como solución el desarrollo de nuevas arquitecturas que no dependen de la miniaturización, logrando integrar múltiples núcleos para el procesamiento de información en paralelo favoreciendo de esta manera la operación a frecuencias más bajas y con un menor consumo de energía. Obteniendo así una menor disipación de calor y un menor consumo energético.

Por otra parte, dentro de las consideraciones de fabricación de CI's se han investigado y empleado nuevos materiales. Por ejemplo, en los primeros dispositivos las regiones de unión fabricadas mediante difusión estaban localizadas a varios micrómetros debajo de la superficie. Lo que implicaba una ventaja a favor de las primeras tecnologías ya que no existían muchas limitaciones relacionadas a la metalización aparte de la adhesión, la altura de la barrera, la baja resistencia eléctrica y la alta resistencia a la corrosión. De esta manera el aluminio (Al) se posicionó rápidamente como el material que cumplía con estos requisitos tecnológicos. Además, teniendo en cuenta que las dimensiones de los dispositivos eran relativamente grandes, la alta disolución del Si en Al, que resultaba en la penetración del Al en los sitios libres dejados por el Si durante la formación de los contactos, no implicaba un problema significativo de cortocircuito en las uniones [5]. Sin embargo, las dimensiones de los dispositivos han disminuido y las uniones se han vuelto poco profundas, por consiguiente, la penetración del Al es actualmente un problema que no puede ser tolerado.

La reducción en las dimensiones de los dispositivos no solo provoca uniones menos profundas, sino que también disminuye el área de contacto y por lo tanto incrementa su resistencia. En consecuencia, existe una repercusión en el ancho de línea de las interconexiones de compuerta de los transistores de tecnología Metal-Óxido-Semiconductor complementario (CMOS, por sus siglas en inglés). Cuando esta se vuelve más estrecha, su contribución a la resistencia de capa (Ω/\blacksquare) aumenta, provocando un retardo RC mayor. Con este incremento en el valor de RC , más lenta será la velocidad de operación del dispositivo. En muchos casos, el polisilicio, con una resistencia de capa de entre 30 y 60 Ω/\blacksquare , presenta

una ventaja notable sobre los metales para ser utilizado en las tecnologías de reducción de escala, a pesar de que los metales podrían presentar una resistencia de capa menor.

Dentro de las opciones principales para ser sustitutos del polisilicio en aplicaciones de metalización de compuerta e interconexiones se encuentran el Al, el tungsteno (W) y el molibdeno (Mo). Pese a lo anterior, el uso del Al necesitaría que todos los procesos de fabricación posteriores a su formación se limitaran a temperaturas por debajo de los 500°C. Mientras que el manejo de metales refractarios como el W y Mo requeriría de una pasivación completa para evitar su oxidación al ser expuestos, en pasos subsecuentes, a un ambiente oxidante. Puesto que es imperativo evitar la formación de trampas no deseadas en el óxido de compuerta y generar patrones mediante un grabado selectivo de los metales.

Por ello, estos materiales no ofrecen certeza con respecto a su estabilidad, y las desventajas observadas en ellos, tanto en lo que respecta a su compatibilidad con los procesos de fabricación como de su baja capacidad de ser grabados selectivamente, han motivado la búsqueda de algunas alternativas. En la **Tabla 1** se muestran algunas propiedades no deseadas de ciertos metales que los hacen malos candidatos para su uso en aplicaciones en tecnologías VLSI y ULSI.

Dado un panorama general de las consideraciones que conlleva la introducción de una nueva tecnología de reducción de tamaño de dispositivos y tras una revisión de varios factores que inciden directamente en los rendimientos óptimos de producción y rentabilidad de los CI's, parece evidente que uno de los factores más limitantes son los esquemas de metalización. Se ha identificado que los problemas surgen por la necesidad de realizar una formación controlada de contactos en la interfaz metal-semiconductor durante los procesos de fabricación. Adicionalmente, es necesario satisfacer las demandas de baja resistencia de contacto para que no se vean reflejadas a través de caídas de voltaje. Por este motivo, la metalización desempeña un rol crucial, ya que debe ser compatible con las temperaturas utilizadas en otras etapas de fabricación y en el empaquetamiento de estos dispositivos [5].

Tabla 1. Propiedades que hacen de los metales materiales inadecuados para su aplicación en tecnologías VLSI y ULSI [6].

Propiedades no deseadas	Metales					
Temperatura eutéctica baja < 800°C	Au	Pd	Al	Mg		
Temperatura eutéctica media 800 – 1000°C	Ni	Pt	Ag	Cu		
Difusión alta en silicio	Todos					
Tasa de oxidación alta	Metales refractarios					
Mala estabilidad en ambientes oxidantes	Tierras raras					
	Mg	Fe	Cu	Ag		
Punto de fusión bajo	Al		Mg			
Interacción con el sustrato de Si o polisilicio a temperaturas menores que 450°C	Pt	Pd	Rh	V	Mo	Cr
Interacción con el sustrato de Si o polisilicio a temperaturas de hasta 1000°C	Todos					
Estabilidad química pobre, especialmente en soluciones con contenido de HF	Metales refractarios					
	Fe	Co	Ni	Cu	Mg	Al
Baja capacidad de grabado	Pt	Pd	Ni	Co	Au	
Problemas de electromigración	Al					
Picos de contacto a causa de la interdifusión	Al					

Los siliciuros, un material compuesto formado por la reacción en estado sólido entre una película delgada rica en metal y un sustrato de silicio, han sido objeto de interés por parte de la comunidad científica durante ya hace unas décadas. Esto se debe a que constituyen una clase especial de materiales que han desempeñado un papel clave en el desarrollo de la miniaturización de la tecnología CMOS [3], particularmente en lo que respecta a las limitaciones generadas por los esquemas de metalización. Estos materiales compuestos exhiben bajas resistividades, muy similares a la de los metales, y una buena estabilidad a altas temperaturas.

La aplicación de los siliciuros, que poseen una resistividad de alrededor de una décima parte del polisilicio, puede mejorar la velocidad de los circuitos.

Asimismo, resultan atractivos para la metalización de compuerta e interconexiones, lo que favorece a una alta resistencia a la electromigración y a la posibilidad de formar siliciuros directamente sobre polisilicio, preservando de esta manera la compuerta MOS de polisilicio básica, reduciendo la resistencia y a su vez minimizando los retardos RC [7]. Estas consideraciones denotan que la resistencia de interconexión deberá ser reducida por el uso de una metalización controlada de baja resistividad. De modo que, la metalización con siliciuros proporciona una mejora de hasta en un orden de magnitud en la constante de tiempo RC con respecto a la que presenta el polisilicio [6].

La fabricación de siliciuros en las ventanas de contacto permite la formación de contactos con baja resistencia. La posibilidad de usar siliciuros depositados directamente en las ventanas de contacto otorga la ventaja de preservar uniones poco profundas [7]. En la **Tabla 2** se enlistan las propiedades que cumplen algunos siliciuros que favorecen su aplicación en esquemas de metalización para la fabricación de CI's. Sin embargo, la utilidad de los siliciuros en esquemas de metalización no solo depende de su baja resistividad, sino también de su facilidad de formación, de ser grabados para generar patrones geométricos, y, sobre todo, de su estabilidad durante el procesamiento global del dispositivo y su uso real. Por ejemplo, los siliciuros utilizados en la fabricación de compuertas e interconexiones deben cumplir todos los requisitos indicados en la **Tabla 2**.

En contraste, los siliciuros utilizados para formar contactos no necesariamente deben cumplir con todos los requisitos, ya que estos se forman en etapas finales de la fabricación. Un ejemplo concreto es el monosiliciuro de níquel (NiSi). Este siliciuro presenta una resistividad de $14 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, lo que lo hace muy atractivo para su aplicación en la formación de contactos. No obstante, por causa de su baja estabilidad térmica, no es una opción ideal para su uso en etapas de interconexión. Por lo cual, la comprensión adecuada de las necesidades requeridas durante los procesos de fabricación dará la elección del siliciuro viable para su aplicación en tecnologías VLSI y ULSI [9].

Tabla 2. Propiedades de los siliciuros que favorecen su aplicación en CI's [8].

i. Estabilidad a altas temperaturas (siliciuros refractarios).	ii. Posibilidad de grabado para generar patrones. (siliciuros refractarios).
iii. Fácil formación.	iv. Baja resistividad (todos).
v. Estabilidad en ambientes oxidantes (siliciuros refractarios).	vi. Buena capacidad de adhesión (todos).
vii. Estrés bajo (todos).	viii. Suavidad de la superficie (todos).
ix. No debe contaminar dispositivos, sustratos o aparatos de trabajo (todos).	x. Buenas características del dispositivo y tiempos de vida (todos).
xi. Estabilidad durante todo el procesamiento incluyendo: sinterizado a altas temperaturas, pasivación, oxidación seca y húmeda, metalización (siliciuros refractarios).	xii. Para contactos de ventana: baja resistencia de contacto, penetración mínima de unión (todos).

Entre la amplia variedad de siliciuros estudiados en los últimos años, destaca el siliciuro de titanio (TiSi_2), un esquema de metalización robusto utilizado para la fabricación de dispositivos de alto rendimiento. Este siliciuro es un candidato ideal debido a muchas de sus propiedades útiles. El TiSi_2 puede formarse fácilmente al hacer reaccionar una película delgada rica en titanio (Ti) sobre un sustrato de Si a través de un tratamiento térmico de recocido, formando así un siliciuro estable con una baja resistividad de $\sim 15\mu\Omega \cdot \text{cm}$ y una estructura cristalina denominada C54 [7]. En cambio, esta facilidad de formación no se encuentra en otros siliciuros de metal refractario, como el disiliciuro de tungsteno (WSi_2). Durante su etapa de formación, es fácil grabar selectivamente el Ti que no reaccionó sin afectar directamente la capa del TiSi_2 . Sin embargo, otros

siliciuros formador por metales nobles como el cobalto (Co), níquel (Ni) y paladio (Pd) no ofrecen la misma facilidad de grabado selectivo [6].

Una consideración importante en la selección de un siliciuro para su uso en compuertas e interconexiones es su estabilidad al ser formado sobre óxido de silicio (SiO_2), polisilicio o en ambientes oxidantes. Se ha encontrado que el TiSi_2 muestra las siguientes características:

- i. Excelente estabilidad en ambientes oxidantes.
- ii. Puede dar paso a una formación de un siliciuro auto-alineado sobre Si, Si dopado o polisilicio. A esto se le conoce como salicidación [9], [10].
- iii. Al tratarse de un siliciuro de metal refractario tiene una buena estabilidad térmica a altas temperaturas.

Las características mencionadas anteriormente hacen del TiSi_2 un material atractivo para la formación de interconexiones en compuerta, fuente y drenaje de dispositivos CMOS. Pues otros siliciuros como el disiliciuro de tungsteno y molibdeno (WSi_2 y MoSi_2 , respectivamente), no pueden ser opciones a considerar, ya que se descomponen durante la oxidación [6].

Finalmente, desde los primeros siliciuros preparados sistemáticamente gracias al desarrollo del horno eléctrico por Moissan [6], hasta la etapa actual de su formación a través de hornos convencionales, persisten limitaciones para satisfacer las necesidades derivadas del rápido avance de la miniaturización de las dimensiones de los CI's. Esto ha motivado a la búsqueda de nuevos procesos donde sea posible minimizar el presupuesto térmico general de la fabricación de dispositivos de tecnologías VSLI y ULSI. Es por ello que la industria de la microelectrónica se ha adaptado y renovado conforme a las tendencias del sector, y es a través del procesamiento térmico rápido (RTP, por sus siglas en inglés), una técnica de fabricación de una sola oblea, que se caracteriza por exposiciones cortas de tiempo (cuestión de segundos o minutos) a altas temperaturas, que se ha tratado de dar respuesta a estas demandas impuestas.

Se ha observado que el TiSi_2 formado a través de RTP, en comparación con los tratamientos de recocido convencionales, reducen la posible redistribución

no deseada de dopantes, y su implementación incrementa la velocidad de producción para el procesamiento de obleas de Si individuales [10]. Además de eso, los procesos térmicos rápidos ofrecen un medio superior de formación de siliciuros, ya que el único sustrato procesado por corrida constituye toda la masa, lo que permite un aumento y disminución rápida de la temperatura. Como consecuencia, es posible un control más preciso en la temperatura de recocido, en el tiempo del proceso y en el establecimiento de las rampas de incremento y decremento de temperatura [11]. Otra gran ventaja es el tamaño relativamente pequeño de la cámara, que reduce considerablemente el gasto de gases utilizados en las etapas de purga y en la generación de una atmósfera inerte. Aunado a ello, el control de impurezas no deseadas puede ser logrado con este tipo de cámaras de reacción. Estas características de los RTP dan fundamentos claros de su contribución para la formación de siliciuros óptimos que puedan satisfacer las demandas impuestas por los esquemas de metalización.

Capítulo II

Siliciuros

2.1. Introducción.

En la tecnología de semiconductores, los siliciuros son una clase de materiales compuesto formados por la reacción entre un metal y silicio a una temperatura específica. La reacción, llevada a cabo en estado sólido, es producida al someter a una película metálica depositada sobre un sustrato de silicio o polisilicio a un tratamiento térmico de recocido. Este proceso de temperatura controlada promueve la difusión de las especies entre los límites en contacto de la superficie del sustrato y la película metálica recién depositada, originando un material con características y propiedades atractivas para su aplicación en la fabricación de CI's. Concretamente, en la tecnología CMOS, la formación de siliciuros a través del proceso de salicidación³ ha demostrado tener la capacidad de reducir la resistencia en las regiones de fuente-drenaje y compuerta, así como la resistencia de contacto, mejorando el rendimiento de los dispositivos, particularmente en aquellos dispositivos de uniones poco profundas y de canal corto [12]. Por lo tanto, los siliciuros metálicos son, en términos generales, buenos conductores eléctricos con resistividades equiparables a la de los esquemas metálicos y aleaciones metal-metal. Consecuentemente, aplicables a estas tecnologías.

En el desarrollo de este capítulo se abordan aspectos importantes sobre la tecnología de siliciuros, desde su clasificación hasta sus aplicaciones más relevantes. La revisión de este estado del arte es decisiva para comprender qué siliciuros cumplen con los requisitos necesarios para solventar algunas de las necesidades más importantes dentro de la industria de los semiconductores, y, por ende, determinar por qué son buenos candidatos para dichas aplicaciones.

³ Proceso de formación auto-alineada de un siliciuro (self-aligned silicide, término en inglés) sobre un sustrato de silicio o polisilicio, donde las áreas que no reaccionan son grabadas selectivamente.

2.2. Clasificación de los siliciuros.

Existe una amplia variedad de elementos metálicos en la tabla periódica que pueden reaccionar con el silicio para formar siliciuros metálicos. No obstante, son sólo aquellos siliciuros compatibles con los procesos de fabricación los que son de gran interés para la industria de dispositivos semiconductores. Por lo cual, en las últimas décadas, se han estudiado ampliamente y se han clasificado en dos grupos:

- i. Siliciuros de metales refractarios.
- ii. Siliciuros de metales nobles.

Esta clasificación se ha realizado de acuerdo al grupo al que pertenece el elemento metálico que reaccionó para formar el siliciuro. La **Tabla 3** compara los dos grupos, enlistando las propiedades y características que hacen único a cada grupo. Con la observación de las propiedades reunidas en la **Tabla 3** es posible determinar qué grupo de siliciuros es apropiado para ser aplicado dentro de la tecnología CMOS. Por ejemplo, los siliciuros formados con metales refractarios son ideales para su uso en esquemas de metalización de compuerta, fuente y drenaje dado que exhiben una mayor estabilidad a altas temperaturas en comparación con los siliciuros de metales nobles. En contraste, los siliciuros de metales nobles son útiles para la formación de contactos, ya que su baja estabilidad térmica no se ve comprometida en etapas tempranas de fabricación, pues la formación de contactos es una de las etapas finales del proceso de fabricación. Otra clasificación importante de los siliciuros es la que se muestra a continuación:

- i. Siliciuros ricos en metal (M_2Si).
- ii. Monosiliciuros (MSi).
- iii. Disiliciuros ricos en silicio (MSi_2).

Esta categorización es valiosa, puesto que los clasifica en tres grupos de siliciuros por características y propiedades similares, tales como: cinética, energía y temperatura de formación. Adicionalmente, esta clasificación facilita la identificación de las condiciones experimentales favorables para su obtención.

Tabla 3. Comparación de siliciuros de metales nobles y refractarios [6].

Propiedad	Metales noble	Metales refractarios
	Grupo VIII	Grupos (IV-A, V-A, VI-A)
Resistividad de los metales	Casi la misma para todos los metales: $7.5 \pm 2.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$	Decrece con el número atómico en un periodo y en un grupo
Resistividad de los siliciuros	Casi la misma para todos los siliciuros: $25 \pm 10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Sin correlación con el número atómico	Aumenta con el número atómico en un periodo, y en un grupo
Estructura cristalina del siliciuro	Sin correlación con el número o grupo atómico	La misma para todos los metales en un grupo; cambia con el número atómico del metal
Altura de la barrera Schottky (Si tipo n)	Más de la mitad de la energía de la banda prohibida del Si: incrementa con el número atómico	Todos tiene valores similares: $0.55 \pm 0.05 \text{ eV}$
Temperatura de formación	200 – 600°C	> 600°C
Elemento de difusión dominante	Metal (M)	Si
Distancias interatómicas	$D_{M-M} < D_{M-Si} < D_{Si-Si}$	$D_{M-M} > D_{M-Si} > D_{Si-Si}$
Estabilidad a altas temperaturas $\geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$	Pobre	Buena
Posible aplicación	Contactos	Interconexiones

En la **Tabla 4** se agrupan las principales diferencias y se identifica cómo cada una de estas clases de siliciuros muestra un rango particular de energía y temperatura de formación. También, es posible identificar la difusión de las especies en cada grupo. Por ejemplo, la difusión de átomos metálicos desempeña el rol principal durante la formación de siliciuros ricos en metal, mientras que la difusión del Si domina en los dos grupos restantes, correspondientes a monosiliciuros y disiliciuros.

Tabla 4. Clasificación de Siliciuros metálicos

	Siliciuros ricos en metal	Monosiliciuros	Disiliciuros ricos en silicio
Siliciuros	Ni ₂ Si, Pd ₂ Si, Pt ₂ Si, Mg ₂ Si, Co ₂ Si	PtSi (fase final), PdSi (fase final), CoSi, FeSi, TiSi	TiSi ₂ , MoSi ₂ , CoSi ₂ , WSi ₂ , HfSi ₂ , TaSi ₂
Energía de formación	1.5 eV	1.6 - 2.5 eV	1.7 - 3.2 eV
Temperatura de formación	T _f ≥ 200°C	350°C ≤ T _f ≤ 600°C	T _f ≥ 600°C
Cinética de crecimiento	t ^{1/2}	t ^{1/2}	t y t ^{1/2}

t=cinética de crecimiento lineal; t^{1/2}= cinética de crecimiento parabólico

2.3. Técnicas de formación de siliciuros.

La fabricación de dispositivos semiconductores comprende una gran cantidad de etapas de procesamiento. Por esta razón, los siliciuros deben ser estables a largo de estos pasos de fabricación, esencialmente cuando estén sujetos a varios tratamientos térmicos. Por lo tanto, la fabricación de los siliciuros ha sido orientada a ser compatible con los procesos actuales de fabricación de tecnologías VLSI y ULSI. Se han investigado diversas técnicas de formación las cuales incluyen:

- i. Depósito simultaneo de metal y silicio (realizada a partir de dos fuentes independientes o a través de una aleación promovida por una alta temperatura).
- ii. Reacción térmica de un metal con silicio (comúnmente utilizada para tecnología de salicidación).
- iii. Mezcla inducida por haz de iones.
- iv. Formación de capas enterradas mediante implantación de iones de metal (mesotaxia).
- v. Deposición química de vapor.
- vi. Haz molecular o epitaxia en fase sólida.

De las técnicas mencionadas anteriormente, las dos primeras son las más utilizadas: el depósito simultáneo es implementado en la formación de tecnologías de polisiliciuros, mientras que la reacción térmica es empleada para la formación auto-alineada de siliciuros. A continuación, se describen brevemente las ventajas y desventajas que conlleva hacer uso de cada una de las técnicas. Esto con la finalidad de proporcionar un panorama general que brinde una idea para realizar la selección adecuada de la técnica que se adapte más a los propósitos que se desean lograr. Se pondrá especial interés en la segunda técnica correspondiente a la reacción térmica entre un metal y silicio, pues es esta técnica es la utilizada en el desarrollo de esta investigación.

2.3.1. Depósito simultáneo de silicio y metal.

La formación de siliciuros de metales refractarios normalmente demanda condiciones de altas temperaturas y esta propensa a sufrir un bloqueo en la difusión de las especies ($M_{\text{refractario}}$ o Si) por la existencia de un óxido nativo en el silicio. Por lo cual, son depositadas 3 películas delgadas de metales refractarios (Ti, W, Ta, Mo, etc.) sobre el silicio a través de evaporación de haz de electrones, pulverización catódica o deposición química en fase vapor, lo que resulta en películas no estequiométricas. Frecuentemente, las películas depositadas a partir de blancos duales (aquellos que contienen tanto silicio como metal) presentan una composición no uniforme. En consecuencia, es necesario someterlas a un tratamiento térmico de recocido, que tiene los siguientes objetivos:

- i. Facilitar la difusión de las especies para alcanzar una composición homogénea.
- ii. Cristalizar la película depositada en una fase deseada del siliciuro con mayor conductividad, ya que las películas suelen ser amorfas y presentar una resistencia superficial más alta que las películas recocidas.
- iii. Permitir una difusión adecuada, ya sea utilizando el sustrato de Si como fuente o sumidero, para propiciar una película estequiométrica de una sola fase en la parte superior del sustrato [13].

Asimismo, el tratamiento térmico reduce la resistencia de capa, se han observado reducciones más significativas en películas depositadas sobre silicio que en aquellas depositadas sobre óxido [6]. En la **Figura 2** se observa el comportamiento descrito anteriormente, donde se realizó un recocido por un lapso de 30 minutos a diferentes temperaturas para formar un disiliciuro de tungsteno. En dicha figura es posible observar la disminución de la resistencia de capa cuanto mayor es la temperatura del tratamiento térmico. Este comportamiento es atribuido a que, gracias al recocido, se permitió la difusión de las especies para dar paso a una composición más homogénea y una fase más estable del WSi_2 .

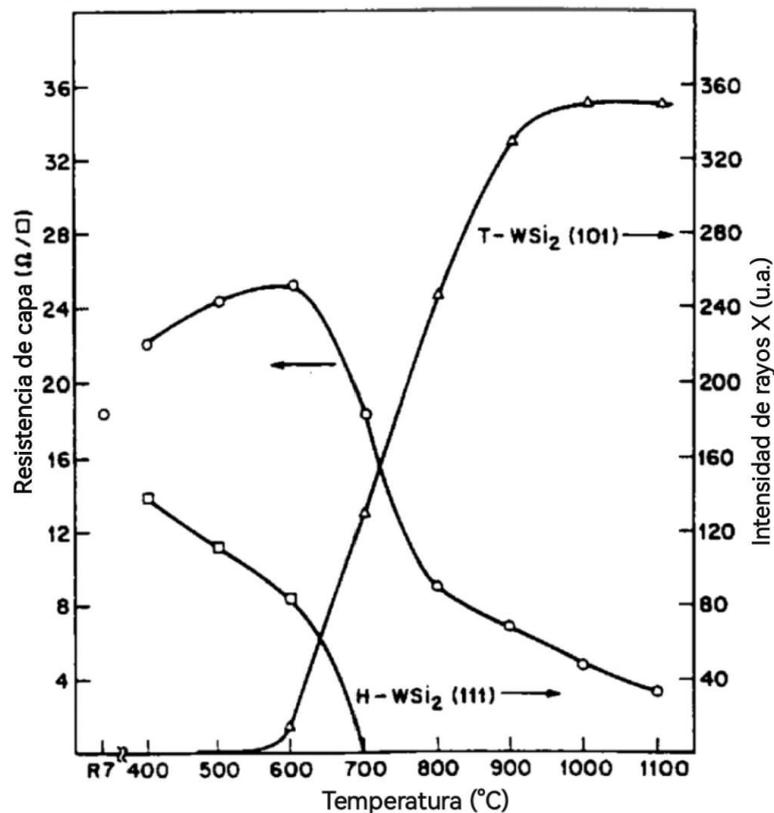


Figura 2. Efecto de un tratamiento térmico de recocido de 30 minutos sobre la resistencia de capa y la intensidad de difracción de rayos X, tanto para la fase hexagonal como tetragonal del WSi_2 (Tomada de [13]).

2.3.2. Reacción térmica de metal y silicio.

A través de la reacción directa de un metal en contacto con silicio monocristalino, es posible formar siliciuros. Especialmente, los metales como Ti, Co, Pt, Pd y Ni pueden reaccionar directamente. Estos metales no solo tienen la

capacidad de reaccionar con silicio monocristalino, sino también con policristalino o incluso amorfo. Para ponerlos en contacto directo, el metal es evaporado o depositado sobre el silicio, de esta manera la película resultante se somete a un recocido que promueva la formación del siliciuro deseado. Este procedimiento también puede ser llevado a cabo con estructuras de patrones geométricos, con la finalidad que el metal reaccione únicamente con las área en contacto con el silicio, y el material metálico que no reaccionó sea removido selectivamente mediante un grabado químico.

Normalmente, el metal es eliminado de regiones con óxido que son usadas como capas de sacrificio y para evitar la creación de puentes entre la compuerta y la fuente/drenaje de dispositivos CMOS. El proceso completo de formación se lleva de forma auto-alineada y es la técnica ya mencionada de “salicidación”. En la **Figura 3** es observado el proceso completo para la salicidación de las terminales de un dispositivo CMOS.

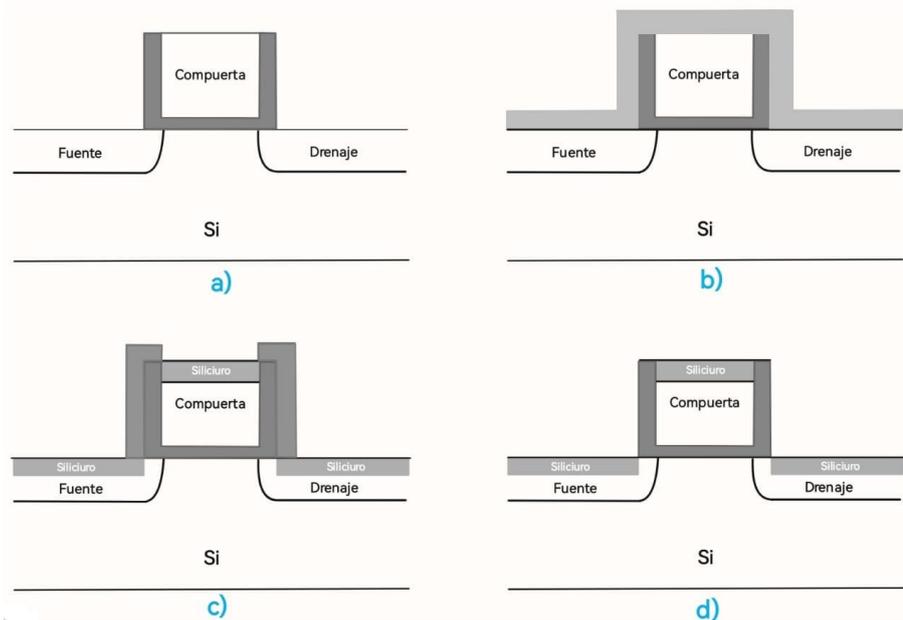


Figura 3. Proceso de salicidación: a) estructura típica de un dispositivo MOS, b) depósito de una película delgada metálica sobre fuente, drenaje y compuerta del dispositivo, c) promoción de la formación del siliciuro a través de un proceso térmico y d) grabado selectivo de la capa metálica sin reaccionar.

2.3.3. Mezcla inducida por haz de iones.

Al igual que la primera técnica ya mencionada, donde existen problemas derivados por la presencia de una capa de óxido nativo para la formación del siliciuro, se ha desarrollado una técnica que utiliza el bombardeo iónico para promover una “inter-mezcla” entre el metal y el silicio antes de un tratamiento térmico de recocido [14]. En esta técnica, es implantado un ion pesado (como germanio o arsénico) con una energía determinada para que el pico de la dosis ocurra en la interfaz o incluso más profundamente que la interfaz original metal-silicio. Si las especies dopantes se implantan profundamente pueden pasar a formar parte de la mezcla y formar simultáneamente una unión debajo del siliciuro. Este proceso es llamado implantación a través del metal (ITM, por sus siglas en inglés). Una vez formada la inter-mezcla y eliminada la interrupción de cualquier óxido nativo, se lleva a cabo un recocido en horno para promover la reacción de silicidación. La principal desventaja en esta técnica radica en el posible desprendimiento del metal en el silicio que puede producir un daño cristalino o la creación de centros de generación-recombinación que afectan seriamente la fuga de la unión [13].

2.3.4. Formación de capas enterradas mediante implantación de iones de metal.

El objetivo de optimizar el control de los procesos de formación de los siliciuros para producir películas de grano más grande y más suaves que mejoren la estabilidad térmica tanto como en silicio como en polisilicio, ha llevado a la búsqueda de otros métodos. La formación de capas de siliciuros enterradas dentro de un sustrato de silicio es una alternativa viable, en esta técnica se implanta una dosis muy alta de iones metálicos. La implantación se realiza bajo condiciones de altas temperaturas con el propósito de recocer de manera dinámica los daños ocasionados por las colisiones de los iones metálicos implantados, y de esta forma, dar paso a la capa de siliciuro. Con esta técnica, también conocida como mesotaxia, se ha reportado la producción de capas epitaxiales tanto en silicio $\langle 111 \rangle$ como en $\langle 100 \rangle$ [15].

2.3.5. Deposición química de vapor.

La técnica de deposición química en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés) ha despertado interés para la formación de siliciuros de metales refractarios, especialmente para depositar películas de W y formar WSi_2 sobre silicio para su aplicación en interconexiones dentro de la tecnología VLSI [16], [17]. En la **Tabla 5** se muestran algunas de las reacciones empleadas normalmente en la descomposición de un haluro metálico y silano:

Tabla 5. Reacciones de descomposición entre haluros de metales refractarios y silano para formar siliciuros.

$M_{\text{Refractario}}$	Reacción de formación
W	$WF_6 + 2SiH_4 \rightarrow WSi_2 + 6HF + H_2$
Mo	$MoF_5 + 2SiH_4 \rightarrow MoSi_2 + 5HF + \frac{3}{2}H_2$
Ti	$TiCl_4 + 2SiH_4 \rightarrow TiSi_2 + 4HCl + 2H_2$

Sin embargo, hay varias complicaciones asociadas con la técnica de CVD de siliciuros, que van desde un diseño adecuado y cuidadoso de las reacciones para lograr la formación del siliciuro de fase única, hasta la posible erosión del sustrato debido a una reacción de desproporción, como se muestra en la **Tabla 6**:

Tabla 6. Reacciones no deseadas durante proceso de formación a través de la técnica CVD.

Fase deseada	Reacción de desproporción
$TiSi_2$	$4TiCl_4 + Si \rightarrow 4TiCl_3 + SiCl_4$
WSi_2	$4WF_4 + Si \rightarrow 4WF_5 + SiF_4$

Además, existen reacciones que pueden ocurrir y consumir el silicio del sustrato para formar depósitos de siliciuro o metal. Este fenómeno de desplazamiento ha sido empleado como base para depositar selectivamente el siliciuro sobre silicio. Esta reacción puede realizarse siempre y cuando sea posible evitar la erosión del sustrato .

2.3.6. Haz molecular o epitaxia en fase sólida.

Finalmente, la técnica de epitaxia por haces moleculares ha sido empleada especialmente para formar siliciuros epitaxiales de Co (CoSi_2) sobre Si orientado $\langle 100 \rangle$ [18]. El depósito de las capas epitaxiales puede ser lograda incluso al calentar el sustrato en condiciones de ultra-alto vacío. Asimismo, la formación puede ser posible haciendo reaccionar una capa muy delgada de Co con el Si subyacente, seguido de una evaporación y reacción de Co adicional.

2.3.7. Formación de siliciuros a través de procesos térmicos rápidos – RTP.

Los procesos térmicos rápidos son una técnica de procesamiento de una sola oblea que responden de manera eficiente a la demanda de tecnologías cada vez más especializadas, donde son requeridos CI's con un mayor rendimiento, con altas velocidades de operación, con mejor rentabilidad y, principalmente, una disminución considerada del gasto energético de sus procesos de fabricación. El ejemplo más destacado de la incursión de los RTP dentro de la tecnología de CI's se encuentra en la sustitución de los tratamientos térmicos de recocidos realizados en hornos convencionales por recocidos térmicos rápidos (RTA, por sus siglas en inglés) para la formación de siliciuros. De las técnicas de formación de siliciuros mencionadas anteriormente, las primeras cuatro permiten la utilización de un RTP como parte del proceso [19]–[21].

Actualmente, la producción de siliciuros y el procesamiento térmico rápido se han vuelto sinónimos, ya que el éxito de cada tecnología depende en gran medida de la otra [13]. El uso de RTA tiene varias aplicaciones muy favorables para la tecnología de fabricación de siliciuros, de las cuales destacan:

- i. Pueden ser utilizados para homogeneizar espacialmente los depósitos simultáneos de metal y silicio, los cuales frecuentemente no son depositados uniformemente en toda la película.
- ii. Ser empleados para reaccionar las películas depositadas y promover la fase estequiométrica deseada.

- iii. Al implementar el RTA, se reducen los ciclos térmicos, lo que se traduce en una reducción directa en el presupuesto térmico y se logra preservar la integridad del siliciuro.
- iv. Finalmente, y sin duda la aplicación más utilizada de RTA, su uso para reaccionar directamente metal (más a menudo Ti o Co) con un sustrato de silicio con patrones geométricos para formar siliciuros auto-alineados.

Los primeros experimentos realizados para la formación de siliciuros a través de procesos térmicos rápidos demostraron que era necesario un tiempo de procesamiento de unos cuantos segundos para obtener un control preciso de los procesos involucrados en la formación. No obstante, es necesario considerar las implicaciones que esta técnica conlleva en comparación con los tratamientos térmicos convencionales, ya que los tiempos cortos de procesamiento pueden producir un régimen de calentamiento transitorio, el cual puede afectar directamente en el crecimiento, la composición de la fase, la estructura y el comportamiento de las impurezas en la producción de siliciuros si no se tiene un control adecuado del proceso. Por lo tanto, es importante entender los procesos de calentamiento a los que están sujetos los sustratos al recibir un pulso de calentamiento corto. En la **Tabla 7** se reúnen los regímenes existentes, los cuales dependen directamente de la duración del pulso de calentamiento y de la fuente de radiación. Se centrará la atención en el régimen de equilibrio térmico, ya que corresponde al intervalo de tiempo durante el cual se somete el sustrato para la formación de siliciuros ($t_{\text{pulso}} > 10^{-2}$ s).

Además, el procesamiento térmico transitorio en el régimen de equilibrio térmico ha sido ampliamente aplicado debido a su implementación técnica simple a través de sistemas con lámparas de arco o halógenas y los gradientes mínimos de temperatura en sustratos semiconductores [22], [23]. En este régimen, los mecanismos de pérdida de calor por convección y radiación influyen en la temperatura del sustrato, así como también en su evolución durante el ciclo de calentamiento [24].

Tabla 7. Comparación de regímenes de operación presentes en procesos térmicos.

Duración del pulso (s)	Fuente emisoras de calentamiento	Régimen	Representación esquemática	Características
10^{-12} $< t_{\text{pulso}}$ $< 10^{-6}$	Lámpara de destello, barrido de láser de onda continua y haz de electrones	Adiabático		Producido en pulsos muy cortos. La energía absorbida se conserva en la capa absorbente lo que produce un rápido incremento de la temperatura provocando que la capa superficial se funda. Las pérdidas por radiación y convección son insignificantes, y la profundidad del derretimiento depende de la densidad de energía.
10^{-6} $< t_{\text{pulso}}$ $< 10^{-2}$	Láser pulsado, haces de electrones e iones	Flujo térmico		Los perfiles de temperatura se determinan por la difusión de calor desde la región absorbente de radiación. Hay un gradiente de temperatura-profundidad en la oblea y se producen gradientes laterales cuando se emplea una fuente puntual o lateral. Las pérdidas de calor de la oblea por radiación y difusión comienzan a jugar un rol importante cuanto mayor es el tiempo del pulso, pero la convección sigue siendo poco significativa.
t_{pulso} $> 10^{-2}$	Lámparas de arco y halógenas, calentadores de grafito, haz de electrones, plasma, hornos	Equilibrio térmico		Toma lugar cuando la duración del pulso de radiación es suficiente como para lograr una profundidad de temperatura y una distribución lateral uniforme en la oblea. La temperatura de la oblea incrementa permanentemente con el incremento del tiempo de radiación. Aquí, los mecanismos de pérdida de calor ya influyen sobre la temperatura de la oblea.

Hay dos fases a diferenciar dentro del régimen de equilibrio térmico, las cuales corresponden a:

- i. Fase transitoria.
- ii. Fase en estado estable.

En el modo transitorio inicial, la densidad de potencia absorbida es mayor que aquella consumida por los mecanismos de pérdida de calor, sin embargo, se va produciendo un equilibrio térmico instantáneo. Por lo regular, el incremento de temperatura en la oblea es debido al tiempo de irradiación, lo que aumenta la pérdida de calor por radiación en una relación de T^4 [22]. Es posible alcanzar un equilibrio térmico entre la energía cedida por la fuente y aquella perdida por los mecanismos del sustrato, obteniendo así, un equilibrio térmico en estado estacionario. Esto es conocido como modo isotérmico y se caracteriza por una temperatura constante sobre toda la oblea irradiada.

Este último modo es dominante en los tratamientos de recocido realizados en hornos convencionales para la formación de siliciuros, pues estos son llevados a cabo en periodos de tiempo prolongados que superan las decenas de minutos hasta un par de horas. En la **Figura 4** se muestra la comparación de las trayectorias de temperatura de los procesos de formación de siliciuros llevados a cabo mediante RTP (gráfica superior) y a través de hornos convencionales (gráfica inferior). Los procesos realizados en sistemas RTP exhiben rampas de incrementos de temperatura específicos y estados estables asociados con ellos [23]. La trayectoria puede ser segmentada en tres regiones: rampa de calentamiento (1), estado estable (2) y rampa de enfriamiento (3). En las regiones donde se encuentran las rampas, los sistemas RTP, generalmente, tienen la capacidad de controlar incrementos-decrementos de temperatura a una tasa de respuesta de entre 20-200°C/s.

El estado estable corresponde al tiempo efectivo durante el cual se lleva a cabo el proceso y se considera una vez se ha alcanzado la temperatura de formación (T_f) del siliciuro. Por el contrario, la trayectoria para un proceso realizado en un horno convencional muestra una temperatura constante a lo largo de todo el proceso, donde no hay cambios rápidos de temperatura. En este proceso

se considera sólo una fase estacionaria, tratándose de un proceso totalmente isotérmico, donde las transformaciones microestructurales ocurren a una velocidad lenta y constante.

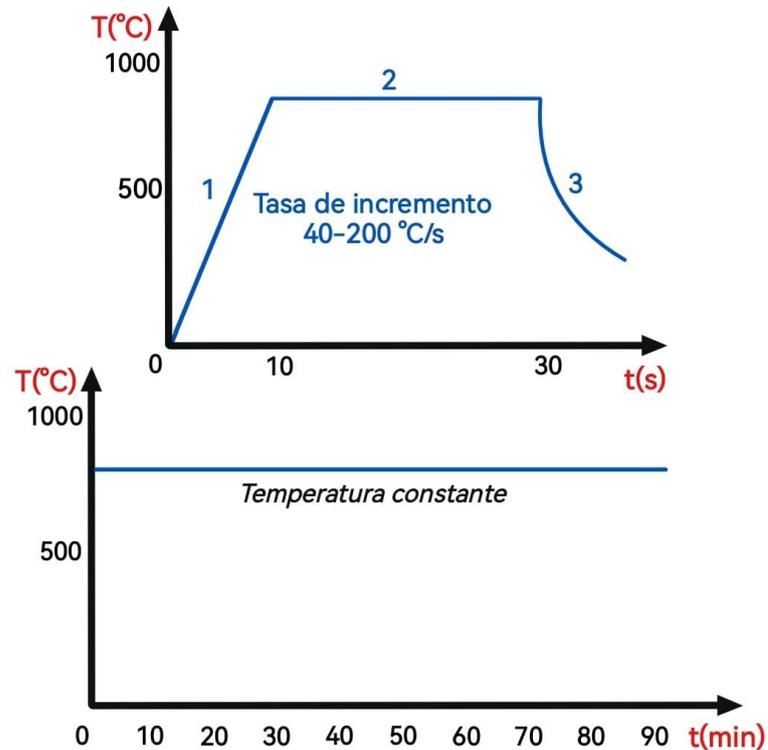


Figura 4. Comparación de procesos térmicos para la formación de siliciuros. La parte superior corresponde a la trayectoria de temperatura característica de procesos térmicos rápidos, donde: 1) representa la rampa de incremento de temperatura, 2) el estado estable y 3) la rampa de enfriamiento. La parte inferior muestra una trayectoria a temperatura constante característico de un proceso convencional, también conocido como modo isotérmico.

2.3.7.1. Descripción de la interacción del sistema RTP con el material semiconductor.

Generalmente, resulta complicado modelar con precisión todos los procesos de interacción de una energía incidente que es irradiada por lapsos cortos de tiempo, ya sea a través de lámparas de arco o halógenas, haces de electrones o iones, con un material semiconductor. Sin embargo, es posible considerar únicamente los fenómenos relacionados con el calentamiento provocado por la

radiación de un sustrato semiconductor para tener un entendimiento adecuado del proceso. La interacción de fotones, electrones y haces de electrones con sólidos produce un amplio rango de fenómenos físicos y químicos, los cuales dependen de la naturaleza del material irradiado, así como también de las características de la radiación [24]. Considerando una radiación incidente sobre una muestra de espesor finito, cómo se observa en la **Figura 5**, la radiación será parcialmente reflejada por la superficie, absorbida y transmitida a través de la muestra. Por lo tanto, el balance de radiación incidente será representado por:

$$W_I = W_R + W_A + W_T \quad (1)$$

W_R :	Densidad de potencia Reflejada
W_A :	Densidad de potencia Absorbida
W_T :	Densidad de potencia Transmitida

Donde la cantidad de fracción absorbida (W_A) contempla la reflectividad (R) y la transmitancia τ^* , y es representada como:

$$W_A = W_I(1 - R - \tau^*) \quad (2)$$

De este modo, la energía incidente de fotones se convierte en energía térmica a través de los mecanismos de excitación y relajación de los electrones dentro del sólido semiconductor. Esta excitación de los electrones resulta en un incremento de la temperatura de la red cristalina del material. El tiempo en el que se lleva a cabo este proceso ocurre en un periodo de $10^{-10} - 10^{-14}$ s, por lo que se considera un evento instantáneo.

En su mayoría, la evolución de los procesos térmicos en el material semiconductor está en función de la difusión de calor a través de la muestra y de las pérdidas de energía. De tal forma que el balance de energía absorbida involucra la energía transportada por la evaporación térmica (w_e), perdidas por radiación térmica (w_t), convección (w_c), consumo y liberación de energía en reacciones químicas y transición de fases (w_r) [24]. La energía transportada por los átomos en la red comienza a ser evaporada y muestra dos componentes:

- i. Componente de energía cinética de los átomos saliendo de la superficie de la muestra.
- ii. Componente de energía potencial de los enlaces interatómicos.

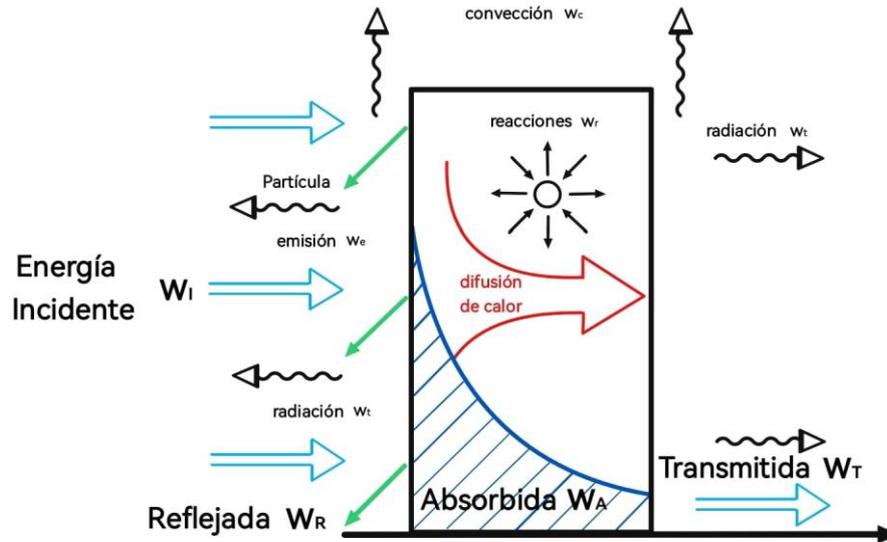


Figura 5. Representación de la distribución de energía incidente en una sustrato semiconductor sujeto a un calentamiento transitorio por radiación a través de un proceso térmico rápido (Tomado y modificado de [24]).

Las pérdidas de calor por radiación toman lugar en la superficie de la muestra y son descritas por la ley de Stefan-Boltzmann:

$$w_t = \sigma \epsilon_e (T^4 - T_s^4) \quad (3)$$

σ = Constante Stefan – Boltzmann

ϵ_e = Emisividad efectiva

T_s = Temperatura de las superficies circundantes involucradas en el intercambio de radiación

Mientras que las pérdidas de calor por convección son proporcionales a la diferencia entre la temperatura en la muestra (T), y la temperatura del ambiente circundante (T_a):

$$w_c = h_c (T - T_a) \quad (4)$$

h_c = Coeficiente de convección

Otro de los fenómenos transcendentales en este tipo de procesos es la naturaleza de las reacciones o transiciones de fases, ya que estas pueden tanto consumir o liberar energía térmica. Esta energía está determinada por:

$$w_r = \omega_r(T) N_r E_r \quad (5)$$

$\omega_r(T)$ = Tasa de reacción

N_r = Concentración de los componentes de reacción

E_r = Calor específico de la nueva fase formada

Es posible deducir que la eficiencia de los diferentes mecanismos de pérdida de calor presenta una fuerte dependencia con la duración de la irradiación, debido a su influencia sobre la redistribución de energía absorbida. Además, la difusión de la energía radiada absorbida, la cual es convertida en calor, ocurre cuando la duración del pulso es mayor que 10^{-6} s. Asimismo, las pérdidas de calor por radiación y convección comienzan a jugar un rol importante en la definición de la distribución de la temperatura. Por lo que, para un sustrato semiconductor que es irradiado uniformemente, la conducción de calor en una dimensión toma lugar [25].

2.4. Aplicaciones de siliciuros.

La mayor parte de la investigación de siliciuros se llevó a cabo desde principios del siglo pasado hasta la década de los 60's, cuando estos materiales eran producidos a través de técnicas metalúrgicas en polvo. Fue la tecnología CMOS, con sus especificaciones y requerimientos técnicos lo que motivó al desarrollo e innovación de nuevas arquitecturas de dispositivos y la búsqueda de materiales novedosos para satisfacer las necesidades de dicha tecnología. Por ello, el estudio de los siliciuros se enfocó primordialmente en la investigación de propiedades como:

- i. Resistividad eléctrica.
- ii. Estabilidad a altas temperaturas.
- iii. Resistencia a la corrosión.
- iv. Química cristalina.
- v. Diagramas de fases metal-silicio.

Estas propiedades fueron observadas especialmente en siliciuros de película delgada, por lo que surgió el interés de su aplicación en la fabricación de contactos óhmicos, barreras Schottky, en esquemas de metalización de compuerta e interconexiones y como barreras de difusión entre la metalización del aluminio y silicio [26].

La primera vez que un siliciuro se utilizó en la tecnología de dispositivos semiconductores fue como contacto. Particularmente, se trató de un contacto de barrera Schottky para dispositivos bipolares, tal y como se observa en la **Figura 6** [13]. Esto fue posible debido a que se aprovechó el uso de la altura de la barrera metal-semiconductor del siliciuro de platino (PtSi), que favoreció la formación de un diodo de barrera Schottky en paralelo con la unión colector-base de un dispositivo bipolar *npn*.

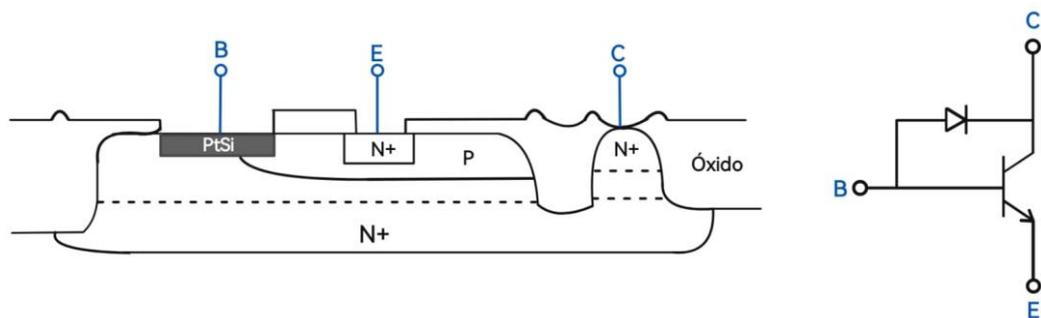


Figura 6. Diodo de barrera Schottky en un dispositivo bipolar npn hecho con *PtSi* (Tomada y modificada de [13]).

De manera similar, se empleó exitosamente un siliciuro rico en paladio (Pd_2Si) para generar una barrera de difusión contra la penetración del Al en las uniones del dispositivo, el cual al mismo tiempo actuaba como un contacto de baja resistencia. Más tarde, a finales de la década de 1970, se logró transferir patrones geométricos con una resolución de aproximadamente $1\mu\text{m}$, lo que permitió el desarrollo de la tecnología de polisiliciuros⁴ [15]. Finalmente, a principios de los años de 1980, con el desarrollo del proceso de formación de siliciuros auto-alineados se reforzó la exploración de siliciuros metálicos para su aplicación en la tecnología CMOS. La aplicación de los siliciuros ha sido extensa dentro de esta tecnología y en la **Figura 7** se muestra el progreso de su uso.

⁴ Polisiliciuro (“Polycide”, por su término en inglés) es una técnica de fabricación que permite el crecimiento de un siliciuro depositado sobre polisilicio con la finalidad de obtener una mejor conducción y reducir la resistividad.

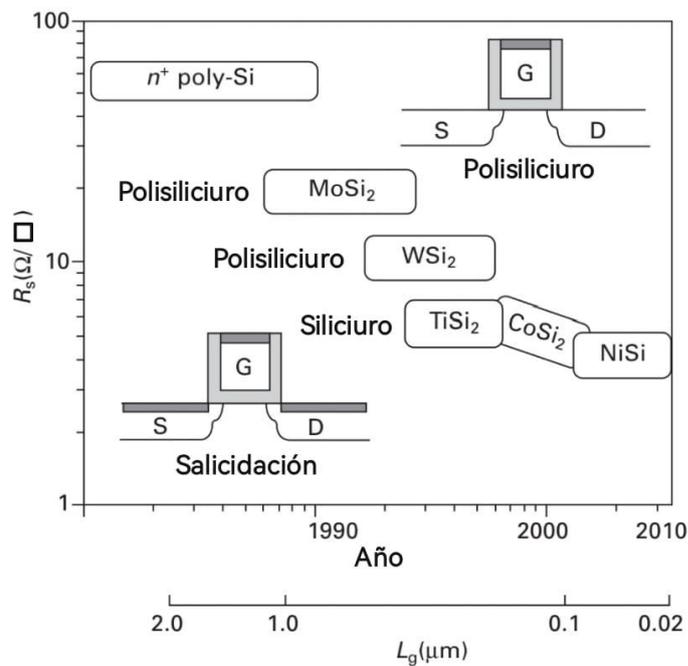


Figura 7. Migración exitosa a siliciuros metálicos en la tecnología CMOS, desde la implementación de un polisiliciuro como electrodo de compuerta hasta la aplicación de siliciuros auto-alineados en las tres terminales de un dispositivo CMOS (Tomada y modificada de [3]).

A continuación, se hace un descripción de las aplicaciones más habituales desarrolladas hasta ahora, las cuales por las características y propiedades de los siliciuros los hacen ideales para dicho trabajo y aún más importante, son compatibles para ser introducidas en los procesos de fabricación de los CI's.

2.4.1. Formación de contactos.

La formación de buenos contactos es crucial para el funcionamiento de dispositivos semiconductores. Se considera que un contacto es bueno cuando no altera las características del dispositivo y exhibe una excelente estabilidad eléctrica y mecánica. El uso de siliciuros metálicos como contactos ha evolucionado de la mano con las demandas tecnológicas, comenzando con el mejoramiento de la integridad del contacto en diodos, luego con su aplicación en dispositivos MOSFET para derivar las altas resistencias en serie de sus tres terminales, y finalmente para disminuir la resistencia de contacto en las terminales fuente/drenaje de tecnologías CMOS [3], [6].

La formación de siliciuros en las ventanas de contacto mediante la reacción directa entre el sustrato de silicio y capas metálicas delgadas permite formar contactos con las resistencias de contacto menores y ofrece la ventaja de preservar uniones poco profundas. Además, estos contactos, muestran propiedades confiables y reproducibles, ya que la formación de siliciuros por interacción metal-Si libera la interfaz siliciuro-Si de imperfecciones superficiales y de contaminación. Dentro de los siliciuros metálicos más destacados para esta aplicación se encuentra el monosiliciuro de níquel (NiSi), el disiliciuro de cobalto (CoSi₂) y el disiliciuro de titanio (TiSi₂) [27].

2.4.2. Barreras Schottky.

Cuando un metal entra en contacto con un material semiconductor los niveles de Fermi se alinean y se forma una barrera de potencial al flujo de carga. Esta barrera, comúnmente referida como barrera Schottky, se origina debido a la diferencia en la función de trabajo entre el metal y el semiconductor. Esta diferencia puede calcularse, y a través del valor obtenido, es posible predecir el comportamiento del metal sobre la estructura semiconductor [6]. Por lo tanto, la formación de siliciuros a través de la interacción metalúrgica entre la película de un metal puro y silicio lleva a la conformación de barreras Schottky. La altura de la barrera de varios siliciuros sobre silicio puede ser controlada por varios factores, como, por ejemplo:

- i. Por la función de trabajo del metal ϕ_M .
- ii. Por la estructura cristalina o amorfa en la interfaz metal-Si.
- iii. La habilidad de los átomos del metal para difundirse a través del silicio para actuar como trampas para electrones o huecos y de este modo participar en el proceso de transporte de corriente.
- iv. A la configuración electrónica de la capa de valencia de los átomos metálicos.

En la **Tabla 8** se presentan datos obtenidos de alturas de barrera Schottky de diferentes grupos de siliciuros formados sobre silicio tipo n. Estos datos proporcionan información relevante para aplicaciones viables. Por ejemplo, los

disiliciuros muestran la altura de la barrera más baja y una menor dependencia sobre la función de trabajo a comparación de los siliciuros ricos en metal.

Por otra parte, es posible predecir el comportamiento de estas barreras considerando la diferencia entre la función de trabajo del metal y la del semiconductor. Si la función de trabajo del metal (ϕ_m) es mayor que la función de trabajo del semiconductor (ϕ_s), los contactos formados actuarán como rectificador. De lo contrario, si ϕ_m es menor que ϕ_s , el contacto será óhmico.

Tabla 8. Altura de barrera Schottky para diversos siliciuros formados sobre un sustrato de silicio tipo n.

Disiliciuros	ϕ_B (eV)	Monosiliciuro	ϕ_B (eV)	Siliciuro rico en metal	ϕ_B (eV)
TiSi₂	0.6	PtSi	0.87	Pt₂Si	0.78
MoSi₂	0.55	MnSi	0.76	Pd₂Si	0.74
NiSi₂	0.7	NiSi	0.7	Ni₂Si	0.7
CoSi₂	0.64	CoSi	0.68		

Algunos de los materiales frecuentemente utilizados para la formación de barreras Schottky son el Ti, Pt, Al, Pd, debido a que estos metales cuentan con una baja función de trabajo. Los siliciuros formados con estos metales exhiben una baja resistividad y buena estabilidad térmica, lo que los convierte en candidatos ideales para su uso en dispositivos semiconductores. En general, la metalización de contactos de dispositivos CMOS ha estado enfocada tradicionalmente en la formación de contactos óhmicos sobre sustratos de silicio fuertemente dopados en las uniones $p^+ - n$ y $n^+ - p$ [3].

2.4.3. Fuentes de difusión.

La formación previa de siliciuros antes de la formación de la unión en procesos donde el siliciuro actúa como una fuente de difusión o para la segregación de dopantes inducida por siliciuros (SADS y SIDS por sus siglas en inglés, respectivamente), ofrece una alternativa a los métodos convencionales para la formación de uniones poco profundas [28], [29]. En estos procesos, las

profundidades de implantación se ven reducidas por la interacción de frenado de la capa metálica en la superficie del sustrato con las especies dopantes, provocada por su mayor peso atómico o por la película del siliciuro. Por ello, estas técnicas proporcionan la capacidad de reducir la profundidad de implantación del dopante. En la **Figura 8** se muestran esquematizados estos dos procesos.

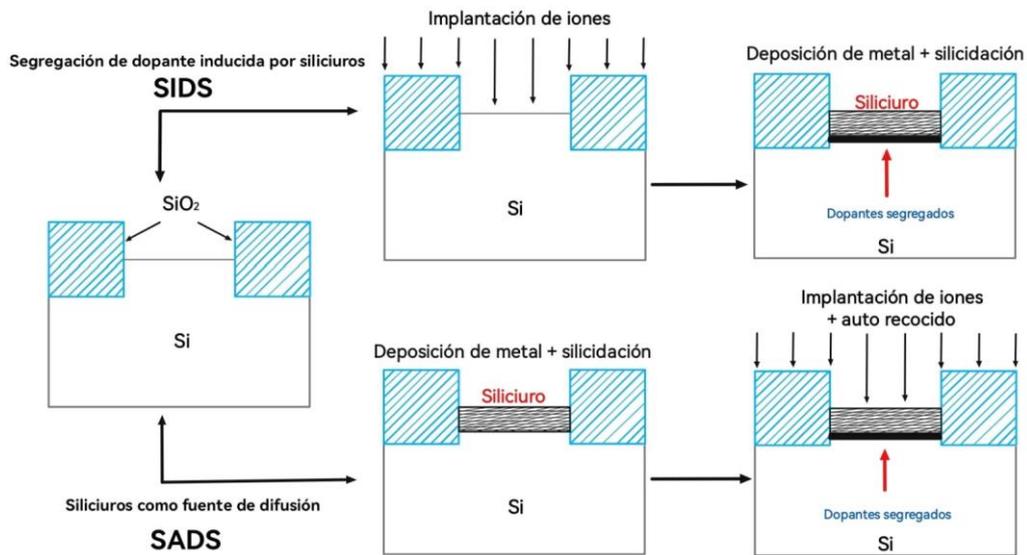


Figura 8. Proceso SADS (parte inferior) y SIDS (parte superior) para la formación de uniones poco profundas. Tomada y modificada de [3].

Adicionalmente, el daño ocasionado por la implantación estará contenido en la película siempre y cuando la profundidad de implantación sea menor a su grosor. Esto promoverá un gasto mínimo en el presupuesto térmico, ya que no será necesario eliminar el daño debido a la implantación ni será requerida una redifusión de la unión más allá de la región dañada. Por lo tanto, estas ventajas resultan en uniones más superficiales a diferencia de aquellas obtenidas por métodos convencionales [3], [13].

2.4.4. *Compuertas silicidadas.*

El revestimiento de compuertas con siliciuros se ha convertido en un proceso exitoso y confiable gracias al desarrollo de la tecnología de polisiliciuros. La aplicación de esta tecnología va enfocada principalmente en las siguientes áreas:

- i. Control de la formación del siliciuro para obtener bajas resistencias y estructuras estequiométricas.
- ii. Incremento de la ruptura dieléctrica de óxidos finos debajo de las compuertas polisilicidadas.
- iii. Grabado de estructuras apiladas de siliciuro/poli-Si, para obtener paredes más verticales sin socavar el poli-Si durante el sobre grabado para la limpieza de la compuerta sobre los escalones del óxido.
- iv. Obtención de cambios significativos en el voltaje de umbral (V_T) de los transistores de compuertas polisilicidadas en comparación con el V_T de compuerta poli-Si. Normalmente, se obtienen V_T de 10-40 mV diferentes (típicamente más positivos) que los dispositivos poli-Si, ya que este depende de la ϕ_B metal-semiconductor, de la carga de óxido, y del nivel de dopado en el silicio subyacente [13], [30].

2.4.5. Interconexiones.

Otra aplicación relevante de los siliciuros en tecnologías de dispositivos semiconductores es su uso en interconexiones. Una de las ventajas más importantes es la capacidad de interconectar compuertas con áreas de difusión a través de capas de siliciuros en regiones de aislamiento de óxido, o para conectar difusiones o compuertas cercanas entre sí. La tecnología de interconexión proporciona un nivel adicional de alambrado con capacidades similares a una capa de alambrado de tungsteno o incluso a un nivel de aluminio, gracias a que no se presentan limitaciones topológicas propias del proceso de salicidación [31]. Una ventaja adicional presente es que las interconexiones forman contactos autoalineados en las regiones de compuerta y difusión. Además, la superficie de contacto puede ser incluso más pequeña que el tamaño mínimo de características litográficas [13]. Por lo que, esta característica puede significar en un ahorro en el área de contacto y una mejora en el rendimiento de los CI's en consecuencia de la reducción de la capacitancia parásita asociada con el área reducida, y las longitudes de alambrado se acortan gracias a la compactación del diseño.

Para concluir este capítulo relacionado a todos los aspectos sobre siliciuros, en la **Tabla 9** se reúne información sobre diversos siliciuros, incluidas

sus principales características, la técnica de formación habitualmente empleada, así como también, su temperatura de formación y sus aplicaciones.

Tabla 9. Resumen de características y aplicaciones de diferentes siliciuros metálicos.

Siliciuro	Propiedades	Técnica de formación		T _f (°C)	Aplicación
TiSi₂	Siliciuros con la menor resistividad 15 – 20 μΩ · cm	Reacción térmica del metal		600	Revestimiento de compuerta y unión
	Estable en ambientes oxidantes	Depósito simultáneo			Interconexiones
	Grabado selectivo	Mezcla inducida por haz de iones			Fuente de difusión
WSi₂	Térmicamente estable	Depósito simultáneo		650	Fuente de difusión
	Baja resistividad	Mezcla inducida por haz de iones			Recubrimiento de compuerta
MoSi₂	Térmicamente estable	Depósito simultáneo		525	Fuente de difusión
	Baja resistividad	Mezcla inducida por haz de iones			Recubrimiento de compuerta
NiSi	Baja resistividad	Reacción térmica del metal		350	Fuente de difusión
	Crecimiento epitaxial sobre Si con el menor desacoplamiento de red de 0.4%				Recubrimiento de compuerta
CoSi₂	Baja resistividad	Mezcla inducida por haz de iones	Reacción térmica del metal	550	Fuente de difusión
	Crecimiento epitaxial sobre Si con un mismatch de red de 1.4%.				Recubrimiento de compuerta y unión
	Térmicamente estable				
Pt₂Si	Térmicamente estable	Reacción térmica del metal		200	Barrera Schottky
	Baja resistividad				Fuente de difusión
	Barrera Schottky al silicio de 0.55 eV				Recubrimiento de compuerta y unión
Pd₂Si	Baja resistividad	Reacción térmica del metal		100	Barrera de difusión
	Barrera Schottky al silicio de 0.55 eV				Fuente de difusión

Capítulo III

Obtención del siliciuro de titanio $TiSi_2$

3.1. Introducción.

El siliciuro de titanio ha generado un gran interés en el campo de la microelectrónica debido a sus propiedades que lo convierten en un material ideal para su uso en tecnologías VLSI y ULSI. Su excelente estabilidad térmica y su baja resistividad son un ejemplo de estas características que destacan de este material. Posee dos estructuras cristalinas relativamente diferentes: una estructura ortorrómbica centrada en la base, denominada C49, que tiene una alta resistividad de $\sim 60 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, y una estructura ortorrómbica centrada en la cara, conocida como C54, que presenta una menor resistividad de aproximadamente $15 - 20 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ [32]. En particular, esta última fase del siliciuro es ampliamente aplicada en esquema de metalización, como interconexiones y formación de contactos [6], [7], [30], así como también en barreras de difusión para impedir crecimientos laterales durante su formación sobre ventanas de óxido de silicio (SiO_2) [33].

En este apartado se describirá el proceso de formación del $TiSi_2$, retomando los métodos expuestos en el capítulo anterior y destacando información valiosa sobre ellos. Se prestará especial atención a aspectos como la cinética de crecimiento, las fases de formación, y las variables experimentales involucradas, como la influencia de la atmósfera durante la formación y la importancia de la pasivación de la superficie, entre otras consideraciones. El objetivo es comprender la dinámica e influencia de estos procesos y lograr una formación favorable del siliciuro de titanio con una estructura C54 durante la experimentación en esta investigación.

3.2. Formación del $TiSi_2$.

El siliciuro de titanio es uno de los pocos siliciuros de metales refractarios que puede formarse por medio de la reacción en contacto directo entre el silicio y el metal, mediante un tratamiento térmico que promueve la difusión de las especies. Para lograr el contacto directo entre el silicio y el titanio, se emplea

comúnmente la técnica de evaporación por haz de electrones en alto vacío para depositar la película delgada sobre el sustrato de Si.

3.2.1. Depósito de película delgada de Titanio mediante técnica de PVD.

En términos generales, la evaporación por haz de electrones es una técnica de deposición física en fase vapor (PVD, por sus siglas en inglés). En esta técnica se genera, a través de un filamento, un haz de electrones que es dirigido hacia el material objetivo mediante un arreglo de campos magnéticos. Las especies sublimadas por el calentamiento del haz son transportadas hacia el sustrato a través de una región de presión reducida, donde la presión alcanza rangos de vacío de $10^{-5} - 10^{-1}$ Pa. Una vez cerca del sustrato se condensan y forman la película delgada [34]. Es importante destacar que en esta técnica no se producen reacciones químicas durante la formación de la película delgada. La **Figura 9** representa el proceso descrito anteriormente.

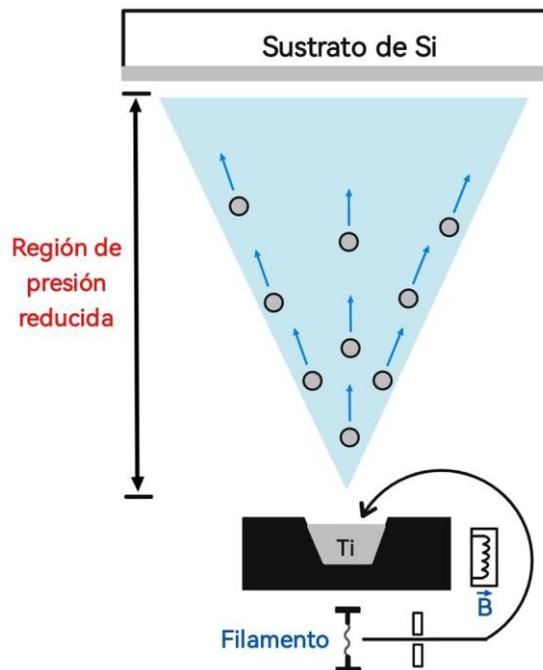


Figura 9. Representación esquemática del proceso de evaporación por haz de electrones para el depósito de una película delgada de titanio sobre un sustrato de silicio.

3.2.2. Pasivación de la superficie.

Un aspecto clave en la tecnología de siliciuros, antes de establecer el contacto directo con el depósito de titanio sobre el Si, es la limpieza interfacial del sustrato de Si para la eliminación del óxido nativo. El crecimiento de óxido nativo ocurre en superficies de Si expuestas al aire o ambientes ricos en oxígeno o humedad, sin importar la clase de control que se tenga [35]. Por lo tanto, prevenir el crecimiento del óxido nativo es extremadamente importante en los procesos de fabricación. Específicamente, en la formación de siliciuros, es primordial eliminar este óxido nativo, ya que se ha reportado que su presencia entre la interfaz Si-Ti impide la difusión de las especies para el crecimiento del siliciuro, provocando una formación mínima o incluso nula [33].

La eliminación del óxido nativo puede llevarse a cabo a través de un proceso húmedo en el que el sustrato de Si se sumerge por un periodo de tiempo corto (del orden de los segundos) en una solución diluida de ácido fluorhídrico (HF) en agua desionizada (DI). Este método, denominado pasivación, se realiza con este buffer debido a que el HF tiene la capacidad de disolver óxidos nativos y otros contaminantes de la superficie de Si, logrando obtener una superficie limpia y reactiva [36]. En la **Figura 10** se muestra un ejemplo de una superficie pasivada en comparación con una sin pasivar.

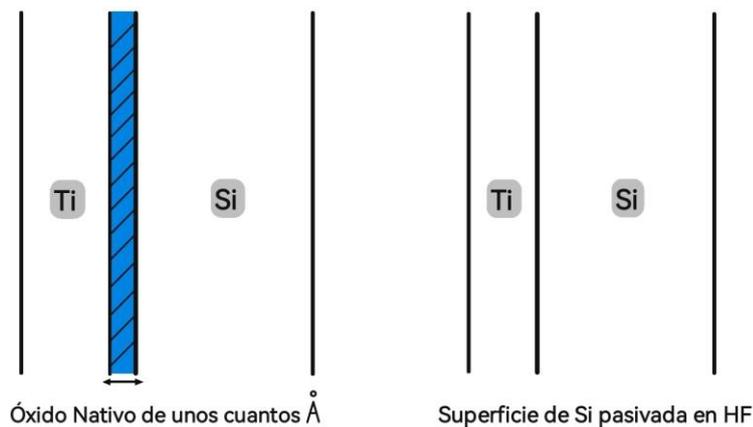


Figura 10. Representación esquemática de una película delgada de Ti sobre una capa de óxido nativo presente en un sustrato de Si (lado derecho); mientras que el lado izquierdo representa una capa de metal depositada en una superficie de Si pasivada mediante una solución de HF.

La eliminación de la barrera impuesta por el óxido nativo entre la interfaz Si-Ti representa una mejora en la formación del siliciuro, ya que promoverá una mayor difusión de las especies, necesaria para la formación del siliciuro. Adicionalmente, otros trabajos realizados reportan que la presencia del óxido nativo en la interfaz representa un aumento de la T_f para el crecimiento de los siliciuros, ya que es demandada una mayor cantidad de energía para promover la difusión de las especies y dar paso a la formación de las fases de siliciuros más estables [10], [33], [37].

3.2.3. Características de formación de siliciuros de película delgada durante un calentamiento transitorio.

Como se discutió en el capítulo dos, el uso de RTP para la formación de siliciuros ha sido una herramienta muy útil en los últimos años que ha reemplazado a los métodos tradicionales que emplean hornos convencionales para promover la formación a través de tratamientos térmicos estacionarios. Concretamente, el método de formación de siliciuros a través de la reacción térmica entre el metal y el Si puede hacer esta sustitución de técnicas, utilizando un RTP durante el tratamiento térmico, sometiendo a la película delgada a un calentamiento transitorio. Este calentamiento transitorio en estructuras de películas delgadas metálicas sobre Si está controlado por dos factores principales [24]:

- i. El primero corresponde a las diferencias en los parámetros ópticos y termofísicos del Si y los metales, pues la dinámica de calentamiento de las películas depende de las características del material, de la radiación, de la reflectividad superficial, y consideraciones como qué lado del sustrato es sometido a la radiación.
- ii. La segunda corresponde a factores relacionados a condiciones prácticas que pueden ser deducidas durante experimentos en equipos RTP como:
 - a. Vacío.
 - b. Ambientes con contenido de Ar o N_2 .

- c. Y cuando diferentes tipos de material son utilizados, tales como: Si amorfo o cristalino, polisilicio, SiO_2 , entre otros.

3.2.3.1. Efecto de la atmósfera en la formación.

El control de la atmósfera presente durante la obtención del siliciuro de titanio es un parámetro experimental crucial, ya que impacta directamente en las propiedades eléctricas del material. Como se ha venido explicando, la formación de siliciuros a través de métodos convencionales se realiza mediante un tratamiento térmico donde la capa metálica depositada sobre Si se encuentra expuesta a una atmósfera con presencia de impurezas oxidantes. Esta exposición promueve una oxidación, produciendo así una competencia entre el consumo del metal para formar óxido y para formar el siliciuro (interfaz Si-Metal). Esta sensibilidad a la presencia de impurezas durante estos procesos es la razón principal por la cual se debe tener un control adecuado de la atmósfera dentro de la cámara [13].

Afortunadamente, los equipos de RTP ofrecen una solución a estos efectos. A diferencia de los hornos convencionales, donde el nivel de oxígeno en un tubo de horno difusión típico suele ser bastante alto y se produce una mayor tasa de oxidación, las cámaras de proceso de sistemas RTP cuentan con un tamaño menor. Esto reduce el consumo de gases para el desplazamiento del volumen contenido dentro de la cámara y permite un mayor control en la entrada y salida de gases, logrando así un desplazamiento eficiente de las especies oxidantes evitando su recirculación.

Para la formación del TiSi_2 a través de tratamientos de recocidos en sistemas RTP se han estudiado diversas condiciones, utilizando principalmente gases como Argón (Ar) y Nitrógeno (N_2), con la finalidad de crear atmósferas controladas que favorezcan el consumo exclusivo del metal para la formación del siliciuro metálico y así obtener propiedades eléctricas más favorables, como una menor resistividad y resistencia de capa [10], [33], [38], [39].

3.3. Cinética de formación.

El crecimiento de una capa de siliciuro durante un tratamiento térmico implica que tanto una o ambas especie, ya sean átomos de Ti o Si, se transporten a través de la interfaz Si-Metal. La identificación de la especie dominante durante la formación de siliciuros de titanio se puede realizar a través del estudio de la cinética de reacción entre estos dos materiales. Hasta el momento, se han identificado tres cinéticas de reacción para la formación general de siliciuros: difusión, nucleación y una tercera categoría que incluye reacciones que no se ajusta claramente a ninguna de las dos primeras. A través de experimentos realizados con marcadores, donde son depositadas pequeñas cantidades de átomos de gas inerte (argón o xenón) en la superficie del Si, se ha encontrado que en la formación de la primera fase del siliciuro de titanio domina la difusión de especies de átomos de Si [40].

En la **Figura 11** se muestra la dinámica de estos experimentos. En ella se observa que, si la especie que se difunde son los átomos metálicos, el marcador se desplazará hacia la parte superior de la película. Por lo contrario, si predomina el desplazamiento de átomos de Si, el marcador se desplazará profundamente hacia dentro de la muestra debido a las vacancias dejadas por las especies desplazadas, las cuales son ocupadas por el marcador. En el caso donde ambas especies se desplacen, el marcador no sufrirá un desplazamiento significativo de su posición original donde fue depositado [41].

Se ha identificado otro mecanismo de formación de siliciuros de titanio, donde se describe una cinética dominada por la nucleación. Los estudios indican que la primera fase de formación del siliciuro de titanio (TiSi_2) es una estructura denominada C49, la cual es metaestable. Se ha registrado que la formación de dicha fase ocurre en un intervalo de temperatura de entre 600-700°C [37], [42]. Con esta energía, se promueve la difusión del Si hacia la interfaz Si-Ti, obteniendo una cinética de crecimiento lineal, característica de los disiliciuros. Una vez formada esta fase y al proporcionar una mayor temperatura (700-800°C), ocurre una transformación a una fase del disiliciuro más estable, identificada como una estructura C54 [10], [43]–[45]. La formación de esta fase ocurre a

través de un mecanismo de nucleación, donde la fase C49 actúa como una fase precursora de la estructura C54.

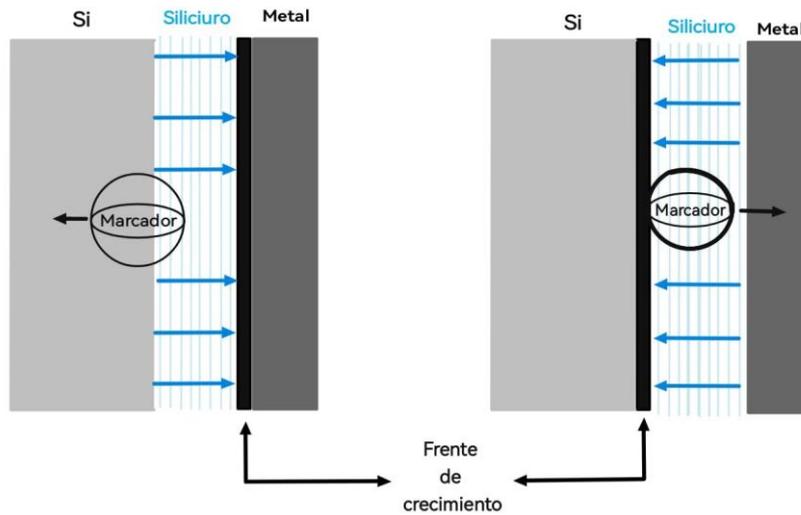
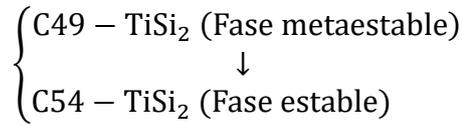


Figura 11. Representación esquemática del movimiento generado por la difusión de un marcador en una interfaz Silicio-Siliciuro. El esquema de la parte izquierda representa la difusión dominada por Sí, mientras que la parte de la derecha muestra la difusión dominada por la especie de átomos metálicos. Tomada y modificada de [41]

Las diferencias relacionadas a la resistividad y estabilidad entre las fases del TiSi_2 están relacionadas con sus estructuras cristalinas y cómo estas afectan a la movilidad de los portadores de carga. En la **Figura 12** se muestran las diferencias entre ambas estructuras cristalinas. Como se observa, la estructura cristalina de la fase C49 presenta una disposición atómica con una menor simetría, lo que provoca una distorsión en la red cristalina y origina potenciales eléctricos que afectan el desplazamiento de los electrones dentro de la estructura cristalina. Esto incrementa la resistividad debido a la dispersión de los electrones en regiones menos ordenadas de la estructura. En cambio, la fase C54 exhibe una estructura más simétrica y un empaquetamiento atómico más eficiente, lo que permite una mayor movilidad de los portadores de carga. De esta manera, los electrones perciben un menor potencial de dispersión en una red más ordenada, reduciendo la resistividad.

Desde el punto de vista de estabilidad, la fase C49 se considera metaestable, ya que no es la fase de menor energía del sistema. Su estructura tiende a formarse fácilmente a bajas temperaturas o bajo un menor control energético, pero es termodinámicamente desfavorable [46]. Por ello, tiende a nuclearse a la fase C54, más estable, cuando se le suministra una mayor energía. Esta estabilidad se debe a la mayor eficiencia de empaquetamiento de los átomos dentro de la red cristalina, lo que minimiza la energía total del sistema. Generalmente, las estructuras más simétricas y ordenadas presentan mayor estabilidad debido a su menor energía interna [47]. En consecuencia, las propiedades eléctricas y la estabilidad de la estructura C54 destacan sobre la estructura C49, lo que la convierte en la fase deseada durante la formación del $TiSi_2$, siendo óptima para su aplicación en tecnologías CMOS.

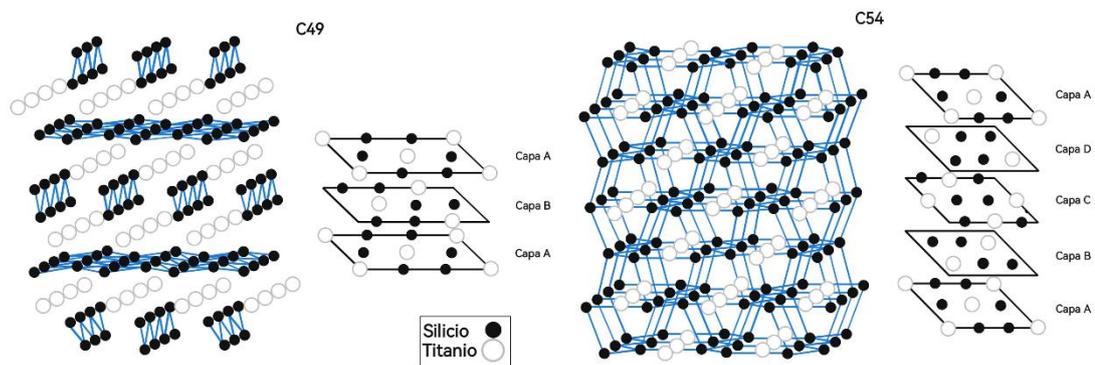


Figura 12. Estructuras cristalinas y arreglos atómicos correspondientes a las fase C49 y C54 del $TiSi_2$ (Tomada y modificada de [48]).

3.4. Caracterización del $TiSi_2$.

3.4.1 Método de cuatro puntas - Obtención de resistencia de capa.

De los métodos ampliamente utilizados para la medición de la resistencia de capa (R_s) en dispositivos semiconductores se encuentra el método de prueba de cuatro puntas. La medición de este parámetro es crítico debido a que contribuye a la resistencia en serie, a la capacitancia, al voltaje de umbral, y a la degradación de portadores calientes de dispositivos CMOS [49]. El método de prueba se realiza al hacer circular una corriente constante entre las dos puntas externa y

midiendo la caída de voltaje a través de las puntas internas de un arreglo de cuatro puntas colineales. En la **Figura 13** se representa esquemáticamente esta prueba.

A través de una selección adecuada de la separación de las puntas, la corriente aplicada, y la lectura del voltímetro es posible determinar la resistencia de capa, dada en Ω/\square , de la película del material. Al obtener este valor se puede determinar la resistividad relacionando el espesor de la película del material (t), de este modo se tiene que:

$$\rho = R_s \cdot t$$

Obteniendo directamente de la prueba de cuatro puntas el parámetro de la R_s a través de la siguiente relación:

$$R_s = 4.532 \frac{V}{I}$$

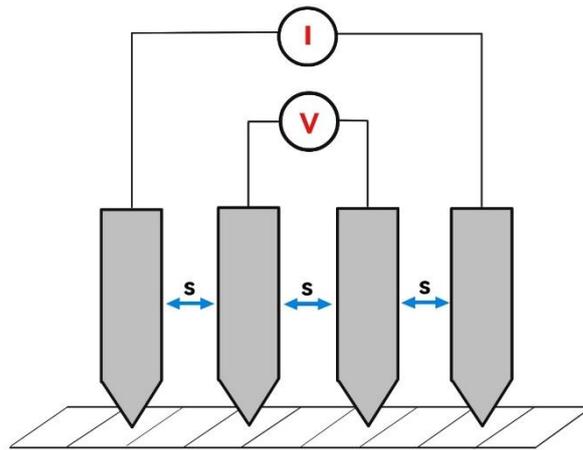


Figura 13. Arreglo de prueba de cuatro puntas para la obtención de la resistencia de capa en dispositivos semiconductores.

Se ha llevado a cabo un extenso estudio sobre la medición de resistividad en siliciuros, tanto antes como después de ser sometidos a tratamiento térmicos, con el propósito de determinar su influencia en la resistividad. Un estudio realizado por Murarka sobre la formación de siliciuro de titanio mostró que la resistividad de aleaciones de titanio sobre silicio sin tratamientos térmicos fue significativamente mayor que aquellas que eran procesadas térmicamente [6].

Concluyendo que los tratamientos térmicos llevan a la obtención de estructuras de siliciuros más estequiométricas con una menor resistividad.

Por ello, en este trabajo será indispensable realizar este método de prueba de cuatro puntas para determinar bajo qué condiciones experimentales se obtiene el siliciuro de titanio con la menor resistencia de capa, la cual es una característica ideal para su aplicación en interconexiones locales o para la formación de contactos. El análisis se realizará mediante el equipo de cuatro puntas modelo Lucas-Signatone Four Point Probe.

3.4.2 Espectroscopia Raman - Determinación de la fase del siliciuro de titanio.

Una parte esencial en este trabajo de investigación es la determinación de la fase promovida a través de los procesos RTP. Siendo la fase C54 la estructura deseada, ya que, de las dos fases reportadas, esta muestra la resistencia de capa mínima del siliciuro de titanio. Esta información se obtendrá mediante el análisis de espectroscopía Raman debido a que ha demostrado ser una técnica útil para el estudio de las vibraciones del materiales, tanto de semiconductores como de aislantes.

Las propiedades de los modos vibracionales pueden utilizarse para identificar fases y composiciones, estructuras cristalinas o amorfas, tensiones, configuraciones debidas a impurezas y hasta propiedades de superred [50]. En el experimento de dispersión Raman, se hace incidir luz láser monocromática en la superficie del semiconductor. Dado que la luz utilizada es visible y el material semiconductor es opaco, la luz retrodispersada es recogida y analizada. Por esta razón, la geometría de dispersión, determinada por las condiciones experimentales, es la configuración de retrodispersión [50].

Los modos vibracionales de un sólido reflejan la unión atómica del material, por lo que la técnica se emplea como una sonda sensible a la estructura. Aunque la dispersión Raman se considera un efecto débil, ya que aproximadamente ocurre un evento de dispersión por cada 10^8 fonones incidentes, los resultados han sido satisfactorios y se ha aplicado tanto a películas

delgadas como a materiales amorfos. El análisis para determinar la fase del siliciuro de titanio formado mediante procesos RTP en esta experimentación se realizará con el instrumento alpha300R – Raman Imaging Microscope, que cuenta con un láser con una longitud de onda de 532 nm.

3.4.3. Microscopía electrónica de barrido - Determinación de uniformidad en el espesor del $TiSi_2$ formado.

El método de microscopía electrónica de barrido (SEM, por su siglas en inglés) ofrece la ventaja de obtener imágenes de alta resolución de la superficie de la muestra. En términos generales, para obtener una imagen mediante este método, se enfoca un haz de electrones (o iones) muy fino sobre la superficie de la muestra sólida. El haz realiza un recorrido por toda la muestra guiado por una trama de bobinas de barrido. Durante este proceso, se producen varias señales desde la superficie de la muestra analizada, incluidos electrones retrodispersados, secundarios y Auger, así como fotones resultantes de la fluorescencia de rayos X, y otros fotones de diversas energías. No obstante, son solo los electrones retrodispersados y secundarios los que se emplean para la construcción de la imagen [51]. Los electrones retrodispersados se originan de interacciones inelásticas de los electrones primarios con los átomos del material, proporcionando información sobre la composición y la topografía de la muestra. Los electrones secundarios, por otro lado, se generan por interacciones elásticas de electrones primarios con los átomos superficiales de la muestra, ofreciendo imágenes de alta resolución de la superficie.

El interés en el uso de este método en esta investigación se centra en determinar la uniformidad del espesor crecido bajo diferentes condiciones experimentales. Por lo tanto, el método SEM es ideal para estos propósitos, ya que brinda la libertad de analizar la muestra desde casi en cualquier perspectiva. Este análisis será realizado en un equipo SEM de doble columna de emisión de campo, de ultra-alta resolución, modelo Scios de la marca FEI. La primera columna es una columna de emisión de campo de electrones, mientras que la segunda es una columna de iones [53]. A través de la columna de iones, se empleará la técnica de

haz de iones focalizados (FIB, por sus siglas en inglés), que permitirá realizar microsecciones sobre la superficie para observar en modo transversal.

Capítulo IV

Discusión de resultados

4.1. Introducción.

Dentro de los principales objetivos planteados en esta investigación fue la obtención de una metodología apropiada para la formación de siliciuros de titanio en el LIMEMS del INAOE. Asimismo, se buscó determinar las mejores condiciones experimentales para obtener siliciuros de titanio con la menor resistencia de capa, priorizando la obtención de procesos uniformes y reproducibles con la intención de caracterizar el sistema de tratamientos térmicos rápidos con el que cuenta el LIMEMS. Por ello, en el desarrollo de este capítulo se abordará la metodología experimental desarrollada, destacando la importancia de cada etapa que contribuyó a conseguir procesos de fabricación uniformes y reproducibles. Además, se reportan los resultados obtenidos de las diferentes condiciones experimentales utilizadas. Los resultados son sustentados a través de caracterizaciones de microscopía, espectroscopia y mediciones de características eléctricas.

4.2. Experimentación para la obtención del $TiSi_2$.

4.2.1. Características del sustrato de Si.

En el desarrollo de esta experimentación se utilizaron sustratos de Si tipo n dopados con fósforo (P), los cuales presentaban una resistividad de 1-10 $\Omega \cdot \text{cm}$, una orientación (100) y un diámetro de 4". Es importante mencionar que no existe alguna razón específica con respecto a la selección de las características del sustrato, se han realizado estudios donde se han comparado experimentaciones relacionadas al crecimiento de siliciuros en sustratos con diferentes características, tales como: tipo de dopado y orientación. En ellos, se encontró que existen pocas diferencias con lo que respecta al espesor del siliciuro formado en sustratos tipo n o p. Esto representa una ventaja favorable en la tecnología de siliciuros y su aplicación a la tecnología CMOS, ya que se pueden obtener propiedades muy similares de siliciuros tanto en sustratos de silicio tipo n como tipo p [10], [54],

[55]. No obstante, se ha identificado que la orientación del sustrato contribuye a la reducción de la tasa de formación del siliciuro y puede aumentar la temperatura final de formación [37], [38]. Como se observará, esto no afecta la obtención final de un espesor uniforme sobre todo la superficie del sustrato, sino que influye directamente en condiciones experimentales. Afortunadamente, y de acuerdo a los resultados experimentales citados, la orientación elegida (100) no representa estos inconvenientes.

4.2.2. Proceso de limpieza del sustrato de Si.

Una etapa transcendental para la fabricación de cualquier dispositivo semiconductor en un ambiente controlado, como es el caso de cuartos limpios, es la limpieza inicial del sustrato. La constante manipulación física y traslados hacia diversas áreas, donde ocurre su procesamiento, expone a los sustratos de Si a una gran cantidad de contaminantes y a un ambiente oxidante. Por lo tanto, los procesos de limpieza cumplen las siguientes funciones [36]:

- i. Dejar la superficie libre de partículas y microrugosidades.
- ii. Eliminar los contaminantes orgánicos y metálicos.
- iii. Eliminar el óxido nativo al dejar una superficie pasivada.

Esta limpieza superficial es un medio que potencializa la obtención de procesos uniformes y reproducibles, lo cual es deseable dentro de las tecnologías VLSI y ULSI. A continuación, se describen los procesos de limpieza del sustrato que se llevaron a cabo en este trabajo.

4.2.2.1 Limpieza con solución piraña.

La solución piraña, como comúnmente se le conoce, es un método de limpieza ampliamente utilizado como primer paso para el desengrasado y la eliminación de partículas abrasivas de la superficie del sustrato de Si. Se trata de una solución altamente reactiva compuesta por peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y ácido sulfúrico (H_2SO_4). Esta solución fue preparada en una relación 3:7 de $H_2O_2:H_2SO_4$. En ella, el sustrato fue sumergido durante un lapso de diez minutos. La mezcla de esta solución provoca una reacción exotérmica que alcanza temperaturas de hasta $120^\circ C$; por lo tanto, se debe contar con una extracción y ventilación adecuada durante su manipulación. Transcurrido el tiempo de

inmersión, el sustrato se enjuagó bajo un flujo continuo de agua desionizada (DI) y posteriormente fue secado en un flujo de N_2 , con el propósito de eliminar cualquier residuo de la solución piraña sobre el sustrato.

4.2.2.2 Limpiezas RCA I y RCA II.

El siguiente paso complementario a la limpieza con solución piraña es el conocido método de limpiezas RCA, introducido exitosamente por Werner Kern en los laboratorios Radio Corporation of America. Estos ciclos de limpieza son muy efectivos para remover tres de los contaminantes clásicos presentes en sustratos de Si o cualquier otro sustrato utilizado para la fabricación de CI's: impurezas orgánicas, partículas y metales [36]. Este proceso se divide en dos etapas las cuales corresponden a RCA I y RCA II.

La primera etapa, RCA I, consistió en la formación de una solución alcalina compuesta por hidróxido de amonio, peróxido de hidrógeno y agua desionizada ($NH_4OH:H_2O_2:DI$) en un relación 1:1:5. Esta mezcla fue calentada a una temperatura de entre 70-80°C con la finalidad de aumentar su eficiencia de eliminación de contaminantes y mejorar la reactividad de la solución química. Al alcanzar esta temperatura, el sustrato se sumergió durante quince minutos, para después ser enjuagado con DI y secado bajo un flujo constante de N_2 . En esta primera etapa, el H_2O_2 actúa como un agente oxidante y forma una capa de óxido sobre la superficie de la oblea. De este modo, las partículas orgánicas oxidadas son grabadas por el NH_4OH y se desprenden debido a la repulsión eléctrica generada entre las partículas y el sustrato durante la limpieza.

En la segunda etapa, RCA II, se formó una solución compuesta por ácido clorhídrico, peróxido de hidrógeno y agua desionizada ($HCl:H_2O_2:DI$) con una relación 1:1:5, la cual también se llevó a una temperatura de entre 70-80°C. En esta limpieza se siguieron los mismos pasos y el manejo del sustrato que en la etapa anterior. La importancia del uso de esta solución radica en que los objetivos de limpieza son metales alcalinos presentes sobre el sustrato. El HCl proporciona iones Cl^- capaces de complejar los iones metálicos presentes en la superficie del sustrato, volviéndolos solubles en agua para su eliminación. El H_2O_2 , por su parte,

participa en la conversión de iones metálicos a su estado de oxidación más alto, promoviendo la formación de complejos solubles [36].

4.2.2.3. Pasivación de la superficie – HF Buffer.

El último proceso de limpieza realizado tuvo la finalidad de eliminar el óxido nativo mediante la pasivación de la superficie del sustrato con el uso de un buffer compuesto de ácido fluorhídrico altamente diluido en agua desionizada (HF: DI) en un relación 1:100. Esta etapa se realizó a temperatura ambiente y el sustrato fue sumergido durante un lapso de 30 a 60 segundos para que el sustrato saliera complemente hidrofóbico. Como se mencionó en la sección 3.2.2, la relevancia de este etapa es decisiva dentro de la tecnología de siliciuros, ya que tiene como objetivo principal dejar una interfaz libre de óxido para no obstaculizar la difusión de las especies durante la formación del siliciuro de titanio.

4.2.3. Depósito de Titanio sobre el sustrato de Si.

Después de realizar las etapas de limpieza, cada sustrato fue introducido en un sistema de evaporación por haz de electrones en alto vacío. El depósito de Ti fue realizado una vez que se alcanzó una presión base por debajo de 5×10^{-6} Torr, disminuyendo generalmente hasta 2×10^{-7} Torr durante el depósito del metal. En cada experimento, se depositaron 50 nm de Ti a una razón de depósito de 1 Å por segundo, con el propósito de tener un control sobre la microestructura. Dado que se trata de una película delgada, una razón de depósito rápida puede promover la incorporación de defectos estructurales. Por lo tanto, controlar la razón de depósito favorece el crecimiento de cristales con una orientación y tamaño específicos, logrando uniformidad en las películas delgadas sobre toda la superficie del sustrato, así como buenas propiedades eléctricas y mecánicas.

La decisión de depositar un espesor de 50 nm de Ti se tomó debido a que, comúnmente, en los esquemas de metalización para tecnologías BiCMOS de 0.8µm, se utilizan espesores relativamente delgados, que van de los 50 a 200 nm en siliciuros [14], [33], [56], [57]. De acuerdo con las relaciones de consumo del volumen de las especies difundidas durante la formación del TiSi₂, se ha

registrado que la relación de consumo Si:Ti es 2:1 [58]. Por lo que, se espera obtener una capa de siliciuro mayor al espesor de Ti depositado inicialmente. Además, se ha demostrado que para lograr la nucleación de la estructura C54 del TiSi_2 , existe una limitante cuando se depositan espesores menores a 30 nm [37]. El estudio muestra que, para espesores menores a 30 nm, la transición de la fase C49 a la C54 requiere un mayor gasto térmico, y para espesores de Ti entre 5 y 10 nm, la transición de fase no ocurre. Por este motivo, el rango óptimo de espesores de Ti que favorece la obtención del TiSi_2 con mejores características eléctricas y con menor gasto energético comienza a partir de los 40 nm.

4.2.3.1. *Medición de espesor de Titanio.*

La determinación de la uniformidad del espesor de Ti depositado sobre el sustrato de Si se realizó utilizando la técnica de perfilometría. Durante los primeros depósitos de Ti, se emplearon sustratos de Si de prueba para crear escalones, utilizando una máscara de sombra⁵ con patrones similares a los que se muestran en la **Figura 14**.

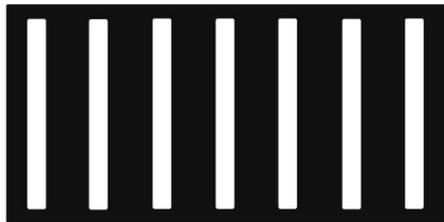


Figura 14. Mascara de sombra (Shadow Mask) utilizada para formar escalones durante el depósito de titanio.

Creados los patrones geométricos, se realizaron mediciones de la altura del escalón para ajustar la lectura del espesor real de la película depositada mediante un parámetro del equipo de depósito denominado *tooling factor*. Este parámetro corrige las diferencias entre el espesor medido y el espesor depositado, garantizando así la precisión en el control del espesor durante el proceso de depósito de la película delgada de Ti. A través de esta calibración, se asegura la

⁵Esta técnica, denominada “Shadow Mask”, se utiliza en la industria de semiconductores. Consiste en colocar una plantilla con patrones entre la fuente de depósito y el sustrato, formando diseños precisos sobre la superficie del sustrato.

uniformidad en el espesor de Ti obtenido. Una vez calibrado el equipo, se obtuvieron mediciones aceptables del escalón de Ti, con una variación de $\pm 5\text{\AA}$ con respecto a los 500\AA deseados. En la **Figura 15** se observa uno de los resultados de las mediciones realizadas mediante perfilometría.

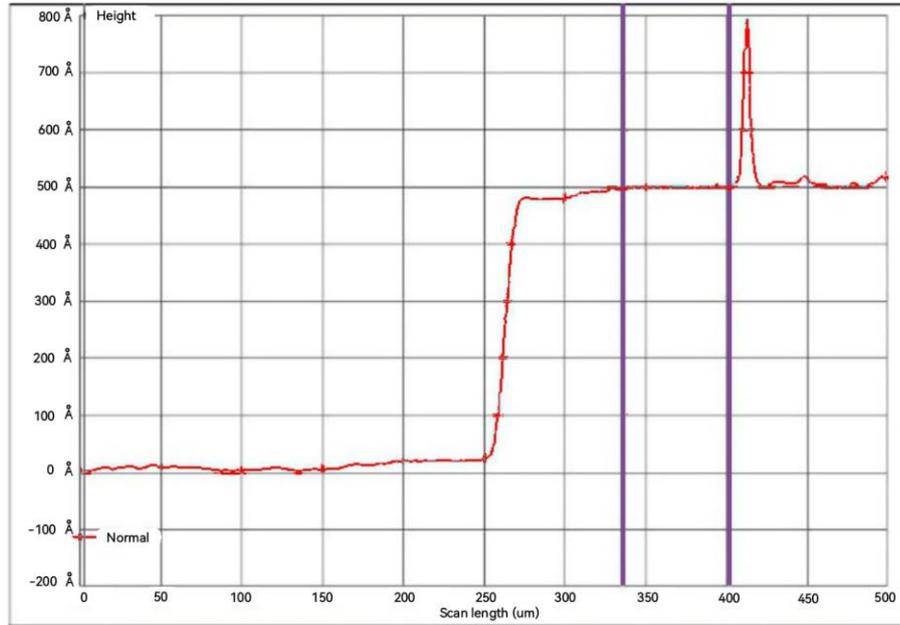


Figura 15. Medición de la altura del escalón para la determinación del espesor de Ti. Para esta muestra la altura del escalón medido fue de 495\AA .

4.2.4. Formación del TiSi_2 a través de procesos RTP.

Una vez que se formó el contacto directo entre el metal y el Si mediante el depósito de Ti por sublimación, se procedió a la formación del siliciuro de titanio a través de un proceso térmico rápido. Este proceso se realizó en un equipo RTP annealing furnace modelo CY-RTP-H6, que utiliza un arreglo de lámparas halógenas como fuente de radiación. La potencia aplicada a las lámparas se controlada mediante un sistema PID que emplea un pirómetro como elemento de sensado, el cual mide la radiación térmica emitida por el sustrato de silicio.

Para el proceso de formación del siliciuro de titanio se propusieron diferentes condiciones experimentales con el motivo de conseguir procesos de formación uniformes y reproducibles. Las variables que fueron modificándose son las siguientes:

- i. Temperatura de formación (T_f).
- ii. Tiempo de formación (t_f).
- iii. Atmósfera durante el proceso de formación (N_2 o Ar).

En la **Tabla 10** se muestran los bloques de experimentos realizados en este trabajo. En cada bloque se llevaron a cabo corridas experimentales con lotes que contenían de tres a cuatro sustratos de Si. Como se observa, cada bloque presenta diferentes variables experimentales, las cuales se fueron ajustando en función de los resultados obtenidos. Adicionalmente, tras la experimentación, fue posible caracterizar el equipo y determinar condiciones importantes, tales como el tiempo de purga de la cámara (obtenido en relación al volumen de la cámara) y las rampas de incremento-decremento de temperatura adecuadas para el proceso. Se ajustó para cada experimento una tasa de incremento y decremento de temperatura de 20°C/s , con el objetivo de evitar fluctuaciones bruscas que pudieran comprometer la uniformidad del proceso y la calidad del $TiSi_2$ obtenido. Esta elección se fundamenta en estudios previos que reportan que la implementación de tasas de incrementos rápidos de temperatura puede generar estrés térmico durante el proceso de formación [23].

Tabla 10. Resumen de experimentos realizados para la formación del $TiSi_2$ en un sistema RTP con la variación de condiciones.

Bloques de experimentos	t_f (s)			T_f ($^\circ\text{C}$)	Atmósfera	
B1	15	30	45	800	N_2	
B2	60	80	100	120	800	N_2
B3	80	100	120	900	N_2	
B4	80	100	120	800	Ar	
B5*	80	100	120	900	Ar	

*Se repitió el bloque de experimentos con la finalidad de comprobar la reproducibilidad del proceso de formación.

Las primeras condiciones experimentales (B1) fueron seleccionadas en base a información registrada en la literatura para la formación de siliciuros, y los experimentos fueron realizados bajo una atmósfera de N_2 utilizando un flujo continuo de 1 slpm (litros estándar por minuto). Según estos registros, la

formación del siliciuro de titanio mediante procesos térmicos rápidos ocurre a partir de una $T_f = 750\text{ °C}$ y con un t_f mínimo de hasta 15s [10], [59]. Por lo tanto, se hicieron diferentes experimentos a una $T_f = 800\text{ °C}$, variando el t_f en cada corrida experimental. La trayectoria típica del proceso RTP utilizada en esta experimentación se muestra en la **Figura 16**.

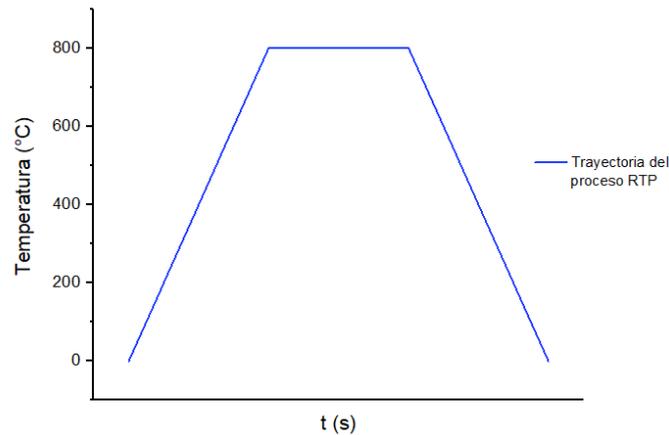


Figura 16. Trayectoria típica de procesos RTP implementada en estas experimentaciones para la obtención del $TiSi_2$.

Tras realizar la primera ronda experimental, no se observó ningún cambio de aspecto en la superficie del Ti depositado sobre el Si. Esto indicó que el t_f no fue suficiente como para promover la difusión de especies en la interfaz Si-Ti, limitando la conversión de Ti inicial a siliciuro. En consecuencia, se optó por aumentar el t_f durante los procesos RTP, originando el lote **B2**. Efectuada la experimentación de este lote, se observó un cambio en el aspecto visual de la superficie de cada sustrato, tal y como se muestra en la **Figura 17**. El sustrato *B2-120s* de dicha figura mostró evidencia de un mayor consumo de Ti para la formación del $TiSi_2$. Sin embargo, aunque el incremento del t_f permitió una mayor difusión de especies, no se logró un proceso uniforme bajo estas condiciones, ya que la superficie del sustrato no mostró un color uniforme en su totalidad.

Analizados los resultados del lote B2, se propuso modificar la T_f a 900 °C . El aumento de la temperatura podría facilitar la formación del siliciuro de titanio, ya que se proporcionaría una mayor energía que favorecería a una mayor difusión

de átomos a través de la interfaz Si-Ti, permitiendo obtener una reacción más homogénea y logrando un proceso más uniforme. Se realizó la experimentación con el lote **B3** y se obtuvo el mejor resultado con un $t_f = 120s$. Evidentemente, hubo una mejora en el sustrato procesado a 120s y a una $T_f = 900\text{ }^\circ\text{C}$, en comparación con aquel que fue procesado bajo el mismo t_f pero a una $T_f = 800\text{ }^\circ\text{C}$.

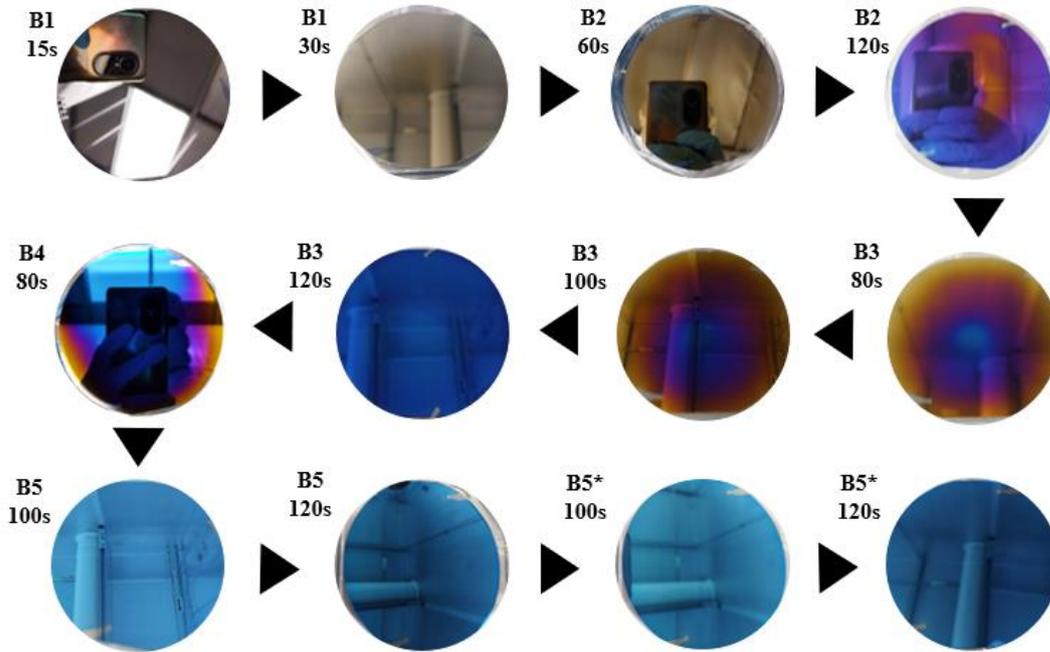


Figura 17. Evolución de resultados bajo diversas condiciones experimentales.

En la **Figura 18** se observa que la condición experimental propuesta mejoró el proceso de formación, logrando que el sustrato B correspondiente al lote B3 obtuviera una mayor uniformidad. Esto indica una mayor promoción de la difusión de especies en la interfaz Si-Ti, posiblemente consumiendo una mayor cantidad de Ti y resultando en una mayor formación del TiSi_2 . No obstante, aunque se observó una mejoría en la uniformidad, existieron zonas en el sustrato donde el aspecto no era homogéneo. Esto trajo consigo varias implicaciones importantes a considerar, tales como:

1. **Variaciones en el espesor del siliciuro:** Las diferentes tonalidades (colores) sobre la superficie del sustrato pueden indicar variaciones en el espesor de la capa del siliciuro formado. Los colores de interferencia

óptica pueden variar con el grosor de la capa, representando una formación no uniforme del siliciuro.

2. **Composición no uniforme:** La variación de colores puede reflejar diferencias en la composición de la fase del siliciuro de titanio a lo largo de toda la superficie. Esto puede ser atribuido a una reacción no uniforme, resultando en diferentes fases o compuestos del $TiSi_2$ en distintas zonas del sustrato.
3. **Diferencia en el gradiente de temperatura:** Durante el proceso de formación en el sistema RTP, pueden presentarse diferentes gradientes de temperatura en la superficie del sustrato, lo que origina diferencias en la tasa de reacción, y, por ende, en la cinética de formación del siliciuro. Manifestándose como diferentes colores en la superficie.

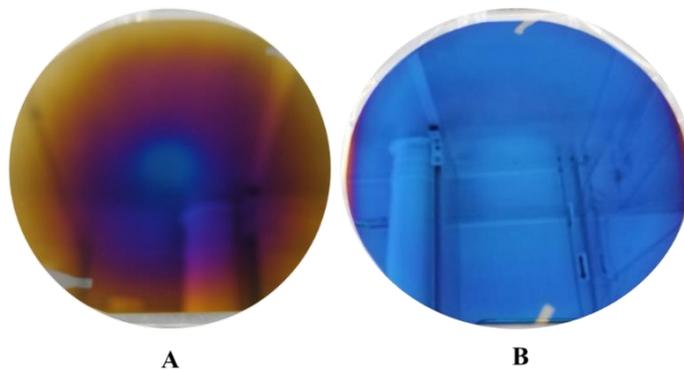


Figura 18. Comparación de resultados experimentales para la formación del $TiSi_2$. Sustrato A: formado bajo condiciones de $T_f = 800^\circ$ y $t_f = 120s$. Sustrato B: formado bajo condiciones de $T_f = 900^\circ$ y $t_f = 120s$.

Como se había mencionado previamente, la atmósfera durante la formación del siliciuro juega un papel importante. Se ha reportado en numerosos estudios que el crecimiento de siliciuros de titanio en presencia de N_2 da origen a una capa superficial de nitruro de titanio (TiN) [20], [39], [60], [61]. El TiN es un subproducto de la formación de $TiSi_2$ en presencia de N_2 . La reacción de nitruración compite directamente con la formación del siliciuro para el consumo de Ti , produciendo variaciones en el espesor debido a que las diferentes fases

formadas pueden tener diferentes tasas de crecimiento. Destacando que, en los primeros lotes experimentales, la atmósfera utilizada era rica en N_2 e identificando esta competencia entre las reacciones como el posible problema durante la formación del $TiSi_2$, se optó por usar Ar como el gas durante el proceso de reacción para generar una atmósfera inerte que inhibiera la nitruración y permitiera aprovechar una mayor conversión del Ti a $TiSi_2$.

El lote correspondiente a estas experimentaciones fue el **B4**. Se usó un flujo constante de 500 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto) de Ar para crear la atmósfera durante la formación del siliciuro, se emplearon los t_f que promovieron la mayor difusión de las especies en los lotes anteriores y se decidió bajar la temperatura de formación a $800^\circ C$.

Los resultados obtenidos demostraron que existió una mejor composición del siliciuro de titanio sobre la superficie, dando un color más uniforme. Sin embargo, la decisión de disminuir la T_f fue inadecuada, ya que no se permitió llevar a cabo una reacción completa sobre toda la superficie (**Figura 17** sustrato *B4-80s*). Por lo tanto, se realizó una nueva experimentación con un nuevo lote, denominado **B5**, ahora a una $T_f = 900^\circ C$. Los resultados fueron satisfactorios, logrando obtener una superficie con un aspecto de composición uniforme y permitiendo una reacción completa sobre toda la superficie del sustrato.

Una vez lograda la uniformidad del proceso, el siguiente paso fue asegurar la reproducibilidad de los resultados bajo las mismas condiciones experimentales. Para ello, el lote B5 se repitió en condiciones idénticas con el objetivo de verificar la reproducibilidad del sistema RTP para la formación de siliciuros de titanio. Este lote se denominó **B5***, y los resultados obtenidos fueron favorables. En la **Figura 19** se muestran dos sustratos procesados bajo las mismas condiciones experimentales, pero pertenecientes a diferentes lotes. En ambos casos, se observa que la inspección de aspecto fue similar, con una reacción uniforme en toda la superficie y un color homogéneo que evidencia la consistencia del proceso.

Obtenidos estos resultados e identificando las mejores condiciones experimentales para lograr procesos uniformes y reproducibles, surgió una cuestión respecto al tiempo necesario para alcanzar un proceso formación

uniforme de siliciuros. En la literatura, se reportan tiempos efectivos de formación en un rango de entre 15 y 45 segundos. Por lo tanto, se motivó a la búsqueda de la variable que influía en el proceso y hacía que se demandaran tiempos de formación mayores que iban desde los 80 hasta 120 segundos en esta investigación.

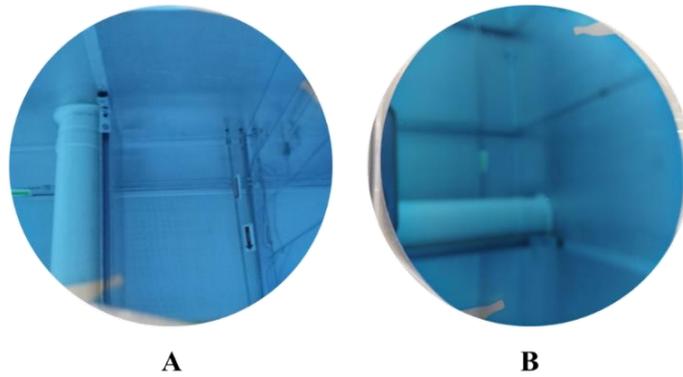


Figura 19. Comparación de resultados experimentales de formación del $TiSi_2$. Sustrato A: corresponde al lote B5 con una atmósfera de Ar, a una $T_f = 900^\circ C$ y un $t_f = 120s$. Sustrato B: corresponde al lote B5* realizado bajo las mismas condiciones del sustrato A.

Fue a través de la inspección visual de los sustratos donde no se consiguió un proceso uniforme que se observaron diferentes áreas con variaciones de color en la superficie, revelando la existencia de gradientes de temperatura que causaron distintas tasas de reacción para la formación del siliciuro. En la **Figura 20** se muestra este patrón. Comparando las áreas identificadas, es evidente que el centro del sustrato en T_1 logró la uniformidad observada en procesos anteriores. Pues se observa que el sustrato alcanzó primero la temperatura de formación deseada en esta área, iniciando la reacción de formación desde el centro hacia los bordes del sustrato. A partir de T_2 , la tasa de formación del siliciuro comenzó a disminuir debido a esta diferencia de temperatura. Este comportamiento fue atribuido al diseño del soporte del sistema RTP para los sustratos de Si, ya que este representó una gran masa térmica durante el proceso térmico rápido.

Esta masa térmica tenía un contacto casi total con el sustrato, excepto por un espacio libre diseñado para la lectura de la temperatura del sustrato mediante el

pirómetro del sistema. Se identificaron varios fenómenos consecuencia de esta masa térmica, los cuales fueron:

- i. ***Inercia térmica:*** La gran masa térmica representa una alta inercia térmica, esto implica que el tiempo del proceso se vea afectado debido a que la masa tardará más en calentarse y enfriarse. Esto dificulta la capacidad de alcanzar y mantener la temperatura deseada de manera rápida.
- ii. ***Distribución no uniforme de la temperatura:*** El área del sustrato en contacto directo con la masa térmica sufre un calentamiento lento y gradual en comparación con el área que no está en contacto (zona centro de lectura de temperatura). Por consecuencia, resulta en gradientes de temperatura significativos a lo largo de la superficie del sustrato, produciendo una tasa de formación no uniforme del siliciuro.
- iii. ***Ajuste del control de temperatura PID del sistema RTP:*** El sistema PID de control de temperatura también se ve afectado por esta capacidad térmica adicional. El control puede experimentar dificultades para ajustar de manera rápida la temperatura deseada, lo que ralentiza o incluso impide alcanzar la temperatura de formación ideal, disminuyendo así el tiempo efectivo de formación.
- iv. ***Tiempo de enfriamiento:*** Finalmente, algo muy notorio durante los procesos RTP realizados para la formación del siliciuro fue el tiempo requerido para enfriar el sustrato. Al encontrarse en contacto con esta masa térmica prolongó su tiempo de enfriamiento, aumentando el tiempo total del proceso y potenciando defectos en la microestructura y las propiedades del siliciuro resultante.

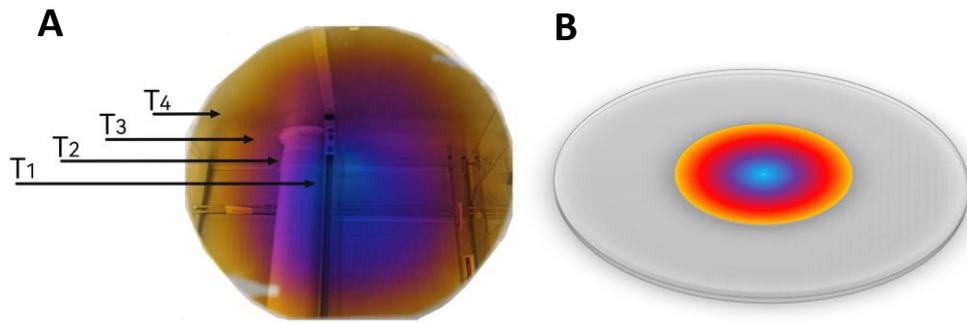


Figura 20. A) Patrón de gradientes de temperatura identificados en el sustrato debido a la masa térmica del soporte. B) Representación del soporte donde es colocado el sustrato de Si durante los procesos térmicos rápidos, se ilustran las desventajas identificadas: una masa térmica grande y un contacto casi total con el sustrato de Si.

Con estos factores identificados, se propuso cambiar el soporte por uno que representará una menor masa térmica y que minimizara el contacto directo con el sustrato para evitar los efectos descritos anteriormente. Por tal motivo, se diseñó un soporte como el que se muestra en la **Figura 21**.

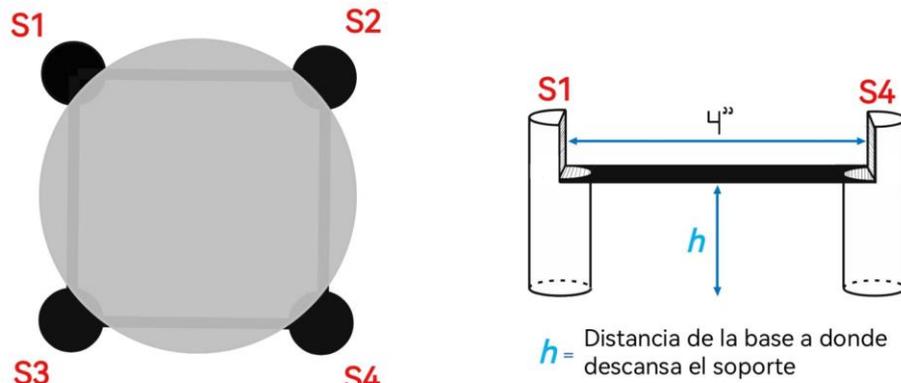


Figura 21. Soporte propuesto para disminuir el contacto y masa térmica con el sustrato de Si durante procesos en el sistema RTP.

Se llevaron a cabo los experimentos con un soporte piloto y bajo las condiciones experimentales que se muestran en la **Tabla 11**. Los resultados obtenidos fueron totalmente favorables, logrando promover la formación del TiSi_2 desde un tiempo de 15s. Aunado a ello, se consiguió reducir significativamente la

temperatura de formación de 900 a 800°C, representando una disminución importante en el gasto energético del proceso.

Tabla 11. Nuevas condiciones experimentales para la formación de $TiSi_2$.

Lote	t_f (s)				T_f (°C)	Atmósfera
B6*	15	30	45	60	800	Ar

*Repetición del bloque de experimentos para evaluar reproducibilidad del proceso de formación.

En la **Figura 22** se visualizan los resultados experimentales efectuados del lote B6*. En ella, se observa que para tiempos mayores a 30s de procesamiento en el sistema RTP, los proceso de formación del $TiSi_2$ resultaron completamente uniformes en toda la superficie. Este resultado mostró que 15 segundos de procesamiento son capaces de promover una formación uniforme. Por lo tanto, el rediseño del soporte del sistema RTP logró igualar el tiempo de formación mínimo registrado en la literatura.

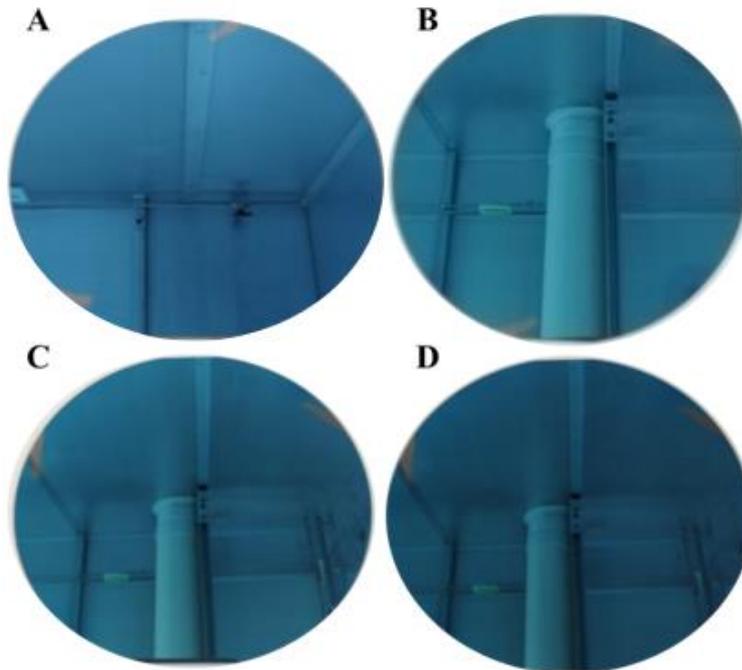


Figura 22. Resultados experimentales del lote B6 con diferentes tiempo de formación: A) $t_f = 15s$, B) $t_f = 30s$, C) $t_f = 45s$ y D) $t_f = 60s$.

Estos resultados demostraron de manera efectiva que la optimización del diseño del soporte con una menor masa térmica y con un contacto mínimo, no sólo mejoraron la obtención de procesos uniformes en un menor t_f , sino que también permitió la disminución de la T_f del siliciuro. Si bien los procesos térmicos rápidos, a diferencia de los tratamientos térmicos convencionales, aseguran la no redifusión de impurezas no deseadas por los tiempos cortos del procesos, con esta optimización y reducción de variables tan importantes como el t_f y T_f se garantiza no presentar problemas con esta clase de fenómenos indeseados en un proceso completo de fabricación, preservando así la integridad de características iniciales tales como profundidad de unión y evitando la formación de defectos cristalinos, el cambio de concentración de dopantes, etc.

Adicionalmente, durante los experimentos, fue notable la reducción del tiempo necesario para enfriar el sustrato, ya que el sustrato era extraído de la cámara a temperatura ambiente en un menor tiempo. Estas ventajas implican un progreso en la eficiencia de los procesos de formación de siliciuros de titanio en el sistema RTP y una reducción significativa en el tiempo de uso de un flujo de gas constante que contribuya al enfriamiento del sustrato.

4.3. Resultados de caracterizaciones de $TiSi_2$.

Descritos los resultados obtenidos en cada lote experimental y observando la evolución de los mismos, es crucial sustentar estos hallazgos mediante caracterizaciones relevantes que proporcione información importante como:

- i. Fase del siliciuro de titanio formado.
- ii. Medición de resistencia de capa.
- iii. Determinación de uniformidad.

Para ello, se describirán los resultados de caracterización obtenidos de aquellos sustratos que exhibieron mayor uniformidad de reacción superficial en cada lote experimental.

4.3.1. Identificación de fase de $TiSi_2$ – Análisis Raman.

Como ya se mencionó, los sustratos pertenecientes al lote B1 no mostraron visualmente un cambio en la superficie del sustrato, lo que indicó que el tratamiento térmico rápido realizado no promovió una difusión de los átomos de las especies en la interfaz Si-Ti, y, por lo tanto, no hubo un consumo del espesor inicial del Ti depositado. Esta suposición se comprobó mediante el análisis Raman del sustrato procesado a un $t_f = 15s$ y con una $T_f = 800^\circ C$.

Al hacer incidir el haz del láser sobre la muestra, se observó una intensa reflexión, de modo que la luz reflejada no interactuó de manera efectiva con la muestra, reduciendo la intensidad de la señal Raman obtenida. Esto se muestra en la **Figura 23**, donde se compara este análisis con el realizado sobre un sustrato de Si sin ningún proceso. En ella se aprecia que el pico Raman característico del Si en 510 cm^{-1} se atenúa como resultado de una menor cantidad de luz dispersada por la muestra debido a la reflexión del haz incidente por el aspecto de “espejo” que le da el Ti a la superficie.

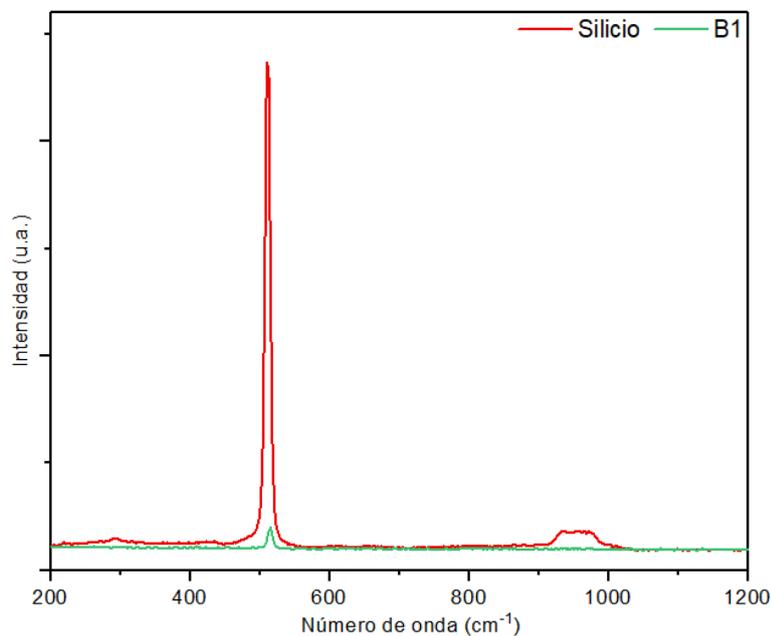


Figura 23. Comparación del análisis Raman del sustrato de Si sin procesos y el sustrato procesado bajo condiciones experimentales B1.

Conforme a la evolución de los resultados, se seleccionó para el análisis Raman el sustrato procesado bajo condiciones de una $T_f = 800^\circ C$ con un $t_f =$

120s del lote B2, y el correspondiente a una $T_f = 900\text{ °C}$ y un $t_f = 120\text{s}$ del lote B3. Los resultado de dicho análisis se reúnen en la **Figura 24**. Mediante este análisis Raman se identificó la mezcla de las dos fases del siliciuro de titanio (C49 y C54). Los picos Raman fueron identificados y comparados con estudios Raman similares reportados en la literatura [37], [54], [62], [63]. Se ha atribuido que los modos vibracionales Raman 270 , 293 y 333 cm^{-1} corresponden a la fase C49, mientras que los modos vibracionales en 196 , 209 , 247 y 304 cm^{-1} pertenecen a la estructura C54. Es importante resaltar que el modo vibracional observado en 304 cm^{-1} ha sido reportado como una aglomeración en la estructura del TiSi_2 [63].

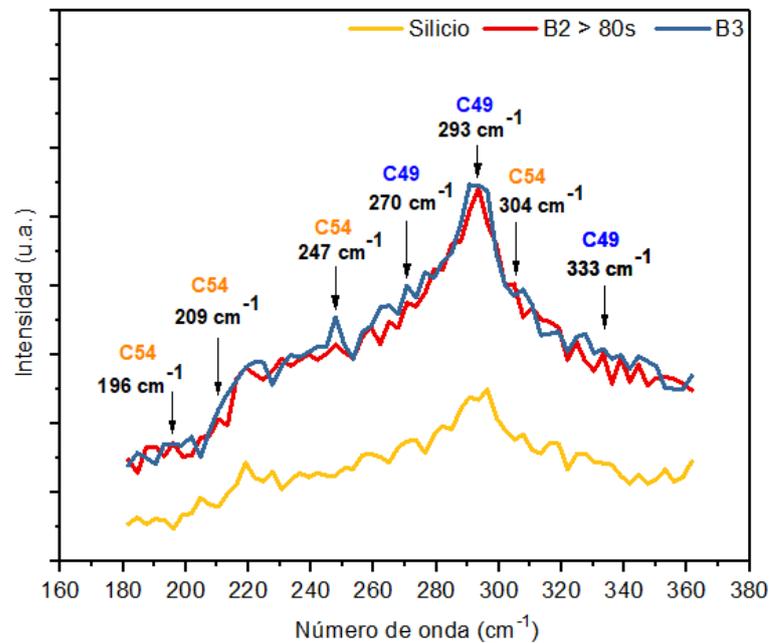


Figura 24. Identificación de la fase del TiSi_2 a través del análisis Raman de sustratos de Si procesados bajo condiciones experimentales B2 y B3.

La existencia de ambas fases y el hallazgo de una aglomeración en la estructura indican una nucleación incompleta de la fase C49 a la C54. Este proceso obstaculizado implica un factor determinante por el cual las condiciones experimentales B2 y B3 no resultaron en procesos uniformes. Especialmente, la atmósfera de N_2 desempeñó un rol crucial, ya que la reacción de nitruración del Ti pudo afectar directamente la cinética de formación debido a la competencia del

consumo de Ti, disminuyendo la formación de la fase metaestable del $TiSi_2$ e impidiendo la nucleación completa a la fase C54.

Los siguientes sustratos analizados fueron aquellos procesados en una atmósfera de Ar. Se seleccionaron los sustratos del lote B4 y B5 con un $t_f = 120s$. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 25**. En este análisis Raman se observó que bajo estas condiciones experimentales se produjo una mayor nucleación de la estructura C49 a la fase C54. Se identificaron dos elementos particulares que pueden brindar certeza de ello. En primer lugar, no se observó el pico Raman correspondiente al modo vibracional de 293 cm^{-1} de la fase C49, el cual fue muy notorio en el análisis Raman de los lotes B2 y B3, indicando que la vibración molecular asociada a este modo tenía una presencia alta. De tal forma que, su ausencia en este nuevo análisis Raman implica una menor tendencia a la formación de la fase C49. El segundo elemento, y quizá el más determinante, es también la ausencia del modo vibracional 303 cm^{-1} que involucraba una aglomeración en la estructura.

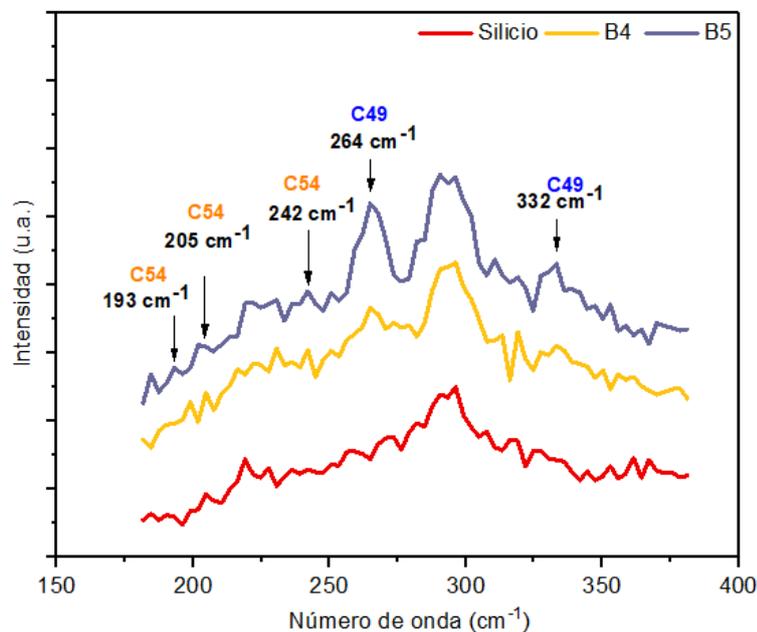


Figura 25. Identificación de la fase del $TiSi_2$ a través de análisis Raman de sustratos de Si procesados bajo condiciones experimentales B4 y B5.

Esta ausencia sugiere que se propusieron condiciones experimentales ideales para realizar un proceso que favoreciera una mayor transición a la fase

estable C54, logrando una reacción de formación uniforme sobre toda la superficie. Además, esto se corrobora con la obtención de modos vibracionales mayormente característicos de la fase C54. Por lo que, la atmósfera rica en Ar mejoró el consumo de Ti, favoreciendo meramente la reacción de silicidación, promoviendo una mejor cinética de formación del siliciuro sin el subproducto formado en una atmósfera de N₂.

Para finalizar el análisis de los resultados obtenidos por espectroscopia Raman, en la **Figura 26** se muestran los resultados obtenidos al realizar los experimentos del lote B6, llevados a cabo sobre el soporte rediseñado para los sustratos durante los procesos RTP. Como primer punto importante, se logró una mayor nucleación a la estructura C54 del TiSi₂ bajo estas condiciones experimentales.

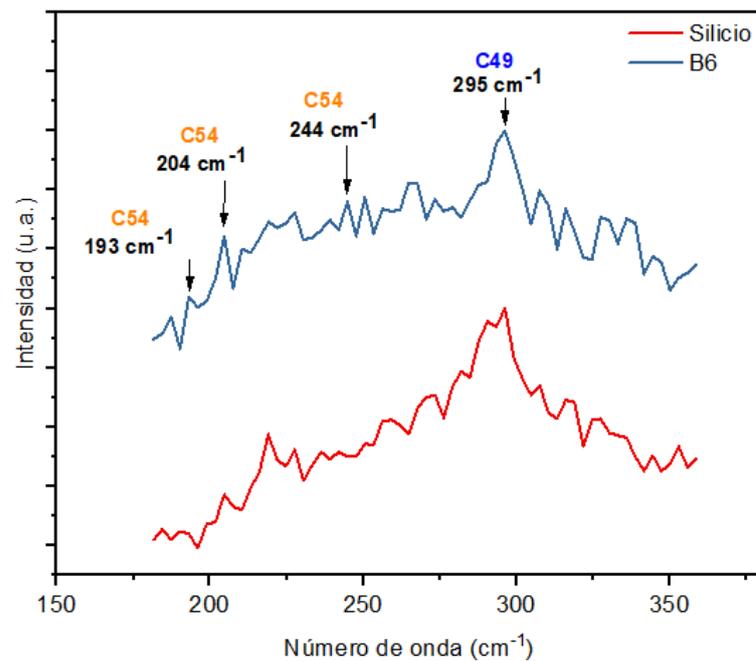


Figura 26. Identificación de la fase del TiSi₂ a través de análisis Raman de sustrato de Si procesado bajo condiciones experimentales B6.

En el análisis Raman se identificaron los principales picos Raman característicos de esta fase, presentándose únicamente el modo vibracional de 296 cm⁻¹, típico de la fase C49. Es importante destacar que esta nucleación se logró con un menor t_f y T_f, lo que indica que los problemas relacionados con la inercia

térmica, la diferencia en el gradiente de temperatura a lo largo de la superficie del sustrato, y la alteración en los tiempos de calentamiento y enfriamiento del mismo, derivaron en una cinética de formación y espesores variados del $TiSi_2$ en lotes previos. De este modo, los problemas atribuidos a la masa y contacto excesivo del soporte anterior con el sustrato de Si se resolvieron adecuadamente, proporcionando una solución efectiva a esta irregularidad experimental.

La recopilación de la información con respecto a los picos Raman identificados en las muestras analizadas y los reportados en la literatura se muestran en la **Tabla 12**. En ella, se observa claramente la mejora continua de la nucleación de la fase C49 a la fase C54 tras cada ajuste experimental realizado, mostrando el mejor resultado bajo las condiciones experimentales del lote B6.

Tabla 12. Comparación de los picos Raman de las fases del $TiSi_2$ identificados en los sustratos de los lotes experimentales analizados.

Reportados en la literatura (cm^{-1})		Identificados en experimentos (cm^{-1})		
C49	C54	B2-B3	B4-B5	B6
	193	196	193	193
	206	209	205	204
	243	247	242	244
269		270	264	
294		293		296
	303	304		
333		333	332	

4.3.2. Medición de la resistencia de capa mediante técnica de cuatro puntas.

El uso de esta técnica cumplió dos objetivos esenciales. El primero, y la razón principal por la que se utiliza ampliamente, fue la determinación de la resistencia de capa del $TiSi_2$ formado. En segundo lugar, la técnica permitió realizar un mapeo sobre toda la superficie del sustrato para comparar la distribución de los valores de resistencia de capa medidos y determinar si el proceso fue uniforme. Fue mediante la obtención de la desviación estándar (DE) de los valores medidos que se obtuvo una cantidad cuantificable útil para evaluar la uniformidad del proceso.

Para el mapeo, se dividió el sustrato en 31 zonas donde se midió la resistencia de capa. En cada mapeo se utilizó una corriente de prueba de 100 μA . Se propuso este valor ya que se esperaba que la capa superficial formada fuera altamente conductiva, y para esta clase de materiales se recomienda utilizar rangos de corriente de 10-100 μA para minimizar la caída de voltaje a través de la muestra y evitar efectos de calentamiento que pudieran influir en la precisión de las mediciones. En la **Tabla 13** se muestra el valor promedio de la resistencia de capa y la desviación estándar de estas mediciones obtenidas tras el mapeo de los sustratos.

Tabla 13. Datos obtenidos de medición de resistencia de capa a través de la técnica de cuatro puntas para sustratos más representativos de cada lote de experimentación.

Muestra	R_S promedio (Ω/\blacksquare)	Desviación estándar	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	t_f (s)	Atmósfera
Capa de Ti	32.845	0.69	-	-	-
B1	60.20	1.07	800	45	N_2
B2	129.29	5.90	900	100	N_2
B3	183.23	4.05	800	60	N_2
B4	63.64	0.96	800	80	Ar
B5	40.79	0.81	800	60	Ar
B6	17.36	0.66	800	30	Ar

Analizando los resultados, se esperaba observar que la tendencia de reducción de la R_S iniciará desde el sustrato del lote B1 hacia el lote B2. Sin embargo, esto no sucedió. La explicación radica en los resultados ya descritos anteriormente, donde se observó que las condiciones experimentales propuesta en B1 no fueron las adecuadas para promover una difusión en la interfaz Si-Ti, impidiendo un mayor consumo de Ti. Por ello, la R_S promedio medida resultó similar a la obtenida para el sustrato de Si medida después del depósito de Ti (32.84 Ω/\blacksquare), fortaleciendo de esta manera la observación hecha sobre un menor consumo de Ti. Es importante destacar que esto no fue en gran medida ocasionado por las condiciones establecidas en la primer ronda experimental, sino por como

ya se explicó, fue debido a la masa térmica del soporte lo provocó estos resultados.

A partir de los resultados obtenidos de los sustratos de los lotes B2 y B3 se observó una tendencia en la reducción de la R_S promedio. Sin embargo, la R_S promedio de estos sustratos fue particularmente alta. Este valor alto se asoció a una nucleación incompleta que produjo una mezcla de las fases del $TiSi_2$ y su aglomeración, información obtenida del análisis Raman. Además, la desviación estándar alta indicó una variabilidad significativa en las mediciones, lo que representó la falta de uniformidad descrita previamente en los resultados de los sustratos de estos lotes.

Por otra parte, una notoria reducción de la R_S promedio se observó en los sustratos correspondientes a los lotes B4 y B5, con valores de 63.64 y 40.79 Ω/\blacksquare , respectivamente. Estos valores son complementarios a los obtenidos mediante la técnica Raman, lo que asegura la hipótesis realizada respecto a un mejor proceso de nucleación logrado bajo las condiciones experimentales B4 y B5. La mejoría de la nucleación a la fase estable deseada se reflejó en la reducción de la R_S promedio de estos sustratos. Conjuntamente, esta desviación estándar baja indica que las mediciones de R_S promedio son muy similares entre sí, lo que sugiere que el proceso de formación del siliciuro de titanio fue uniforme sobre toda la superficie.

Con la mejora del soporte del sustrato se obtuvo la menor R_S promedio de todas las experimentaciones realizadas, logrando conseguir un valor promedio en todo el sustrato de 17.36 Ω/\blacksquare . Por lo tanto, la aglomeración generada por la mezcla de fases se evita con una mayor promoción de la nucleación a la fase C54 al no presentar diferentes gradientes de temperatura en toda la superficie del sustrato y evitando la inercia térmica aportada por el soporte original. Además, esto promovió una cinética de formación uniforme para la obtención de un espesor constante en toda la superficie. Y de igual forma, este resultado fue complementario al análisis Raman obtenido del lote B6, ya que la menor R_S indicó una mayor presencia de la fase estable C54 del $TiSi_2$.

En la **Figura 27** se visualiza de una mejor manera el comportamiento descrito de la R_S promedio de cada sustrato sometido a diferentes condiciones experimentales y es posible interpretar la desviación estándar de cada mapeo realizado. El valor más bajo de la R_S promedio se obtuvo en el sustrato procesado en un t_f de 30s, con un valor de $17.36 \Omega/\blacksquare$. No obstante, este valor sigue siendo elevado en comparación con los reportados en la literatura, donde se registran valores de R_S entre 1 y $5 \Omega/\blacksquare$ para la fase C54 [64]. Esto sugiere que, bajo estas condiciones experimentales, aún se encuentra la presencia de la fase C49, tal y como se observó en los análisis Raman de este lote experimental.

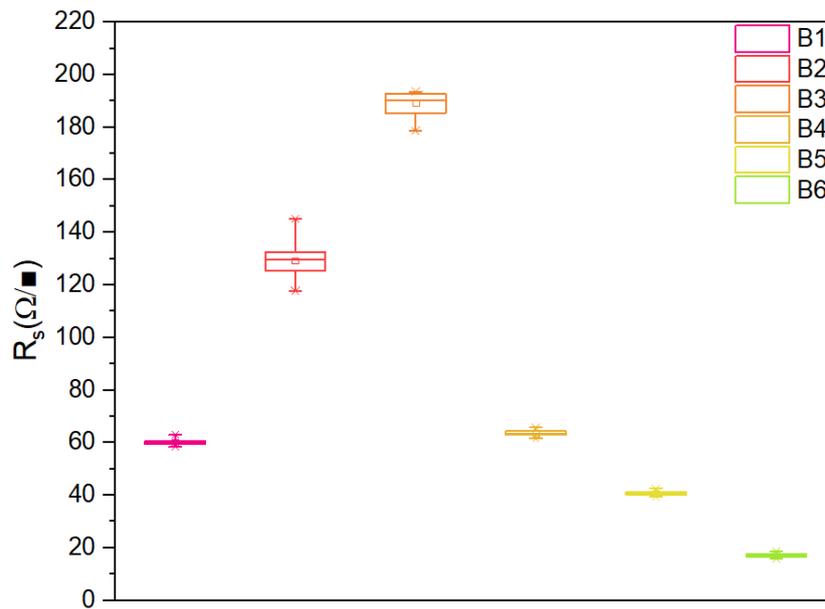


Figura 27. Evolución de la resistencia de capa de los sustratos procesados bajo diferentes condiciones experimentales

4.3.3. Análisis SEM para la formación del $TiSi_2$.

Fue posible hacer el análisis SEM a algunas de las muestras procesadas a lo largo de toda la experimentación y los datos obtenidos proporcionaron información que refuerzan las deducciones generadas mediante las otras técnicas de análisis. En la **Figura 28** se muestra una micrografía SEM de la sección transversal del sustrato correspondiente al lote B3, procesado a una T_f de $900^\circ C$, con un t_f de 100s y bajo una atmosfera de N_2 . En ella, se identifica una variación muy significativa en el espesor del $TiSi_2$. Esta no uniformidad en el espesor del $TiSi_2$ confirmó lo siguiente:

- i. El hallazgo de un valor alto de la R_s promedio en el sustrato, junto con una desviación estándar no aceptable para este tipo de procesos.
- ii. Una velocidad de reacción de formación distinta debido a diferentes gradientes de temperatura ocasionados por el soporte del sustrato original y provocando distintos espesores finales del $TiSi_2$.
- iii. Esta variación es responsable del aspecto superficial no homogéneo en el sustrato.

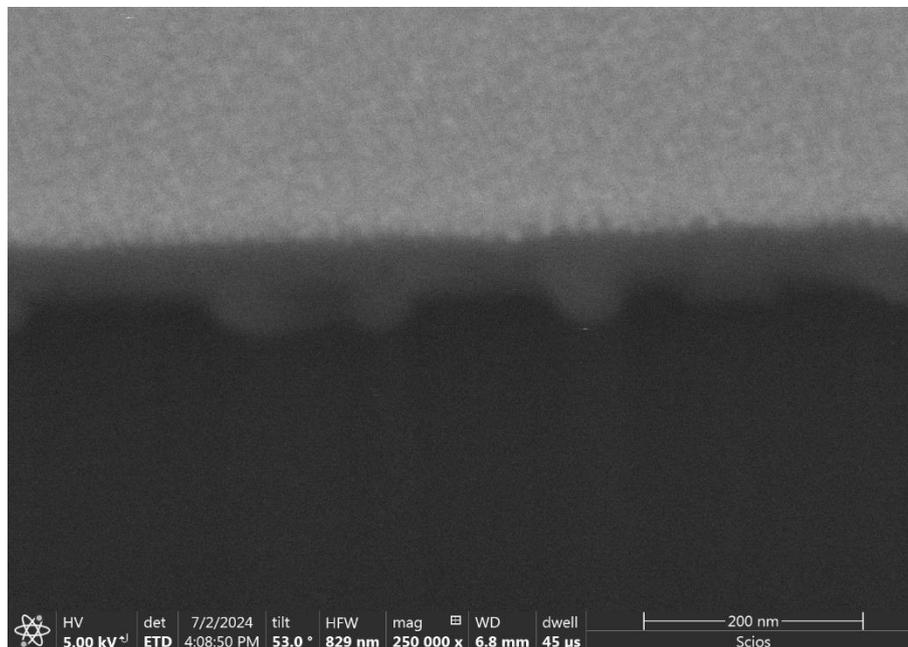


Figura 28. Micrografía SEM de la sección transversal de sustrato del lote experimental B3. Procesado a 100s, con una T_f de $900^\circ C$ y bajo una atmosfera rica en N_2 .

Por otra parte, en la **Figura 29** se muestra la micrografía SEM de un sustrato correspondiente al lote B6. Bajo estas condiciones, y tras el rediseño del soporte de los sustratos, se logró obtener un espesor uniforme del TiSi_2 .

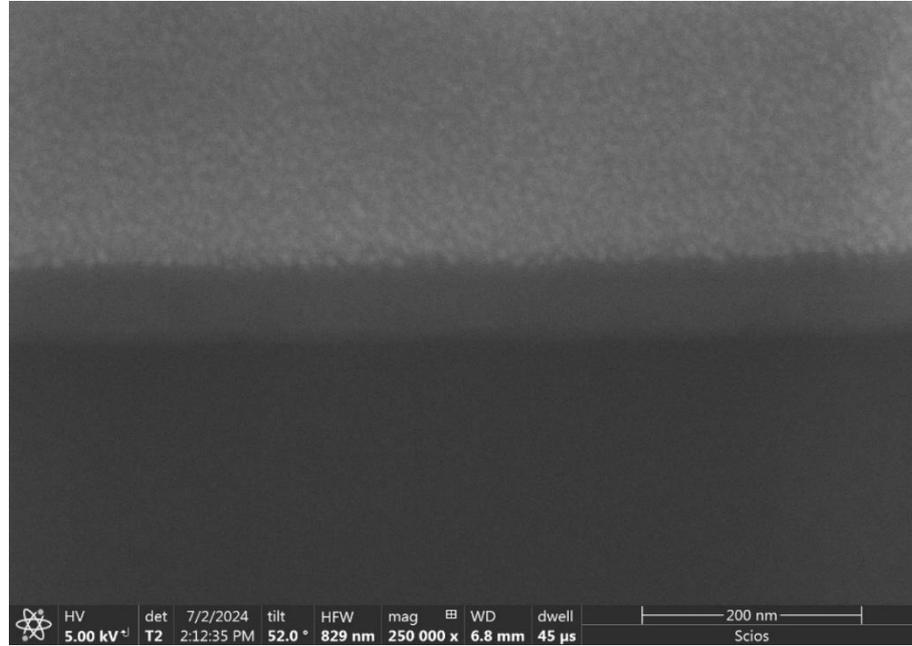


Figura 29. Micrografía SEM de la sección transversal de sustrato procesados a una T_f de 800 °C, un $t_f = 30\text{s}$ y bajo una atmosfera de Ar.

Esta uniformidad se reflejó en la desviación estándar de las mediciones realizadas de la resistencia de capa promedio en los sustratos, cuyos resultados se presentan en la **Tabla 14**.

Tabla 14. Resistencia de capa promedio de sustratos procesados bajo condiciones experimentales B6 y a una temperatura de formación de 800°C.

Muestra	t_f (s)	R_S promedio (Ω/\blacksquare)	Desviación estándar
1	15	21.03	0.60
2	30	17.36	0.66
3	45	25.42	0.70
4	60	29.1	0.78

4.4. Ajuste y calibración de temperatura del equipo RTP.

Los resultados obtenidos bajo las últimas condiciones experimentales, que aún muestran la presencia de la fase C49, generaron una duda importante. Al comparar estos resultados con experimentos registrados en la literatura [7], [10], [54], donde se logra la nucleación completa a la fase C54 en rangos de temperaturas de entre 750-800°C, surgió la interrogante sobre cuál era la temperatura real durante el proceso de formación del siliciuro de titanio en el sistema RTP del LIMEMS. Para resolver esta incertidumbre, se decidió utilizar un termopar de Platino-Rodio tipo S, altamente preciso y estable, ideal para medir altas temperaturas (hasta 1700°C). Este fue colocado en contacto directo con el sustrato de Si, permitiendo registrar con precisión la temperatura máxima a la que fue sometido. En la **Figura 30** se presenta el diseño experimental propuesto.

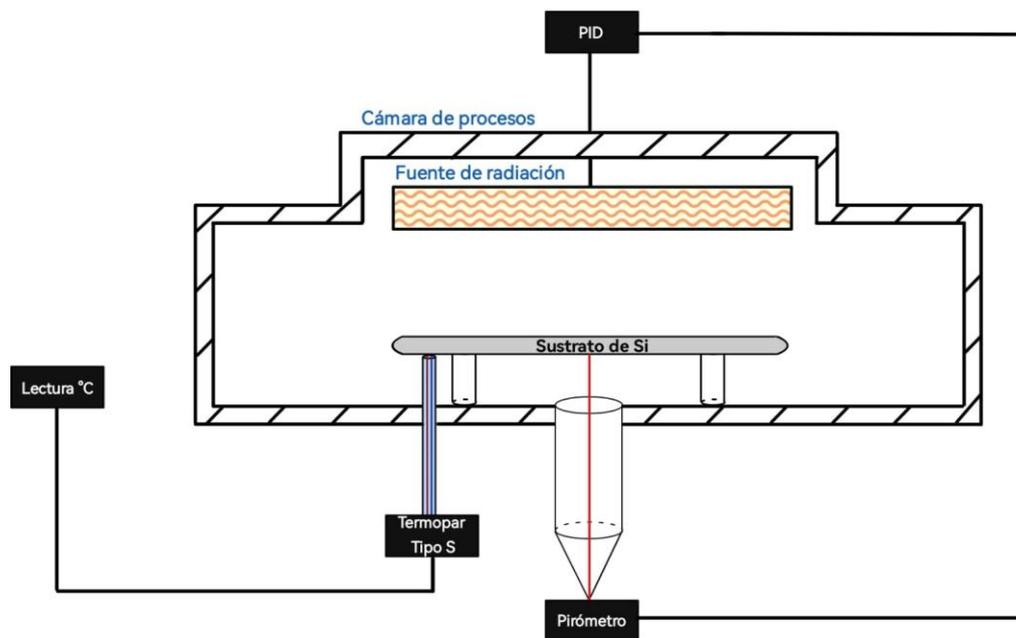


Figura 30. Diseño experimental para medir la temperatura del sustrato de Si durante el proceso de formación del $TiSi_2$ con ayuda de un termopar en contacto directo.

Los experimentos para el ajuste y calibración del sistema RTP se realizaron utilizando un sustrato de silicio oxidado, de manera que el óxido de silicio actuara como una barrera de difusión para evitar la interacción entre el platino del termopar y el silicio, interacción que podría ser promovida por las altas temperaturas alcanzadas dentro de la cámara. Las mediciones de la temperatura se

realizaron en un rango de 500-1000°C, con incrementos de 100°C, para comparar los valores registrados por el pirómetro y el termopar. Además, los experimentos se llevaron a cabo bajo diferentes atmósferas para evaluar posibles variaciones en la potencia aplicada al alcanzar la temperatura deseada. Los resultados de estos experimentos se resumen en la **Tabla 15**.

Tabla 15. Experimentos realizados para el ajuste y calibración de la temperatura del sistema RTP para la formación de $TiSi_2$.

No. Experimento	Programada en sistema RTP	Temperaturas (°C)				ΔT
		Lectura del Pirómetro (O ₂ , N ₂ , Ar)	Lectura del Termopar			
			O ₂	N ₂	Ar	
1	500	500	60	62	58	442
2	600	600	130	130	130	470
3	700	700	270	264	270	430
4	800	800	480	485	486	314
5	850	850	744	745	745	105
6	900	900	789	790	795	105
7	950	950	840	846	846	104
8	960	960	859	858	858	102
9	970	970	870	870	869	101
10	980	980	880	878	880	100
11	1000	1000	915	917	917	83

Al analizar los datos, se encontró la existencia de un delta de temperatura (ΔT) significativo entre la temperatura programa en el equipo (controlada a través de la lectura del pirómetro) y la temperatura medida por el termopar (considerada como la temperatura real al estar en contacto directo con el sustrato de silicio). Se identificaron dos comportamientos distintos en los rangos de temperatura. El primero, hallado entre 500-800°C, presentó un $\Delta T \geq 400^\circ\text{C}$, lo que indicó un control ineficaz de la temperatura en el sistema RTP. El segundo rango, entre 800-1000°C, mostró un ΔT de $100 \pm 5^\circ\text{C}$, evidenciando que, a mayor temperatura programada, el ΔT disminuía.

Este comportamiento permitió ajustar y calibrar el sistema de manera precisa en el rango de temperatura efectivo de 700-900°C, el cual coincide con el intervalo de temperatura adecuado para la formación de la fase C54 del TiSi₂. La **Figura 31** muestra la correspondencia real de la temperatura a la que fue sometido el sustrato de silicio durante los tratamientos térmicos rápidos. Gracias a la identificación de la no nucleación completa a la fase C54, se concluyó que existe un desajuste promedio total de 100 °C en todo este rango de temperatura.

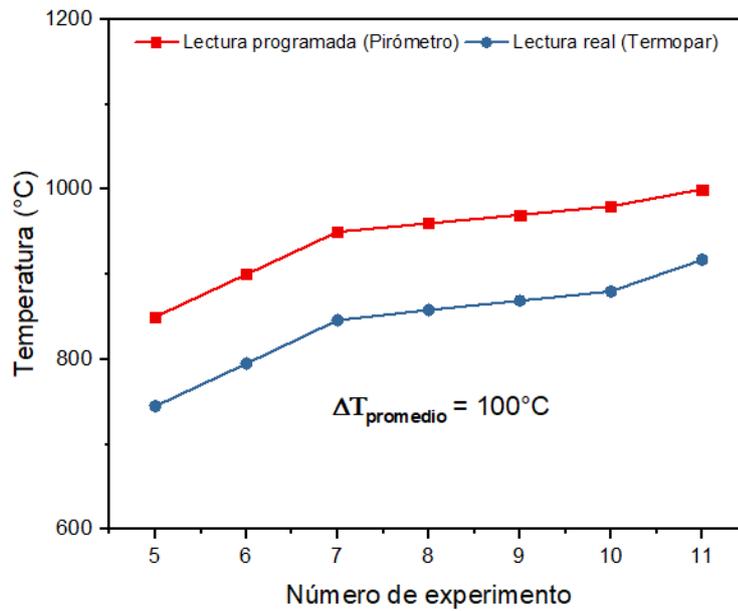


Figura 31. Segundo rango de temperatura identificado para calibración de temperatura de sistema RTP.

Con este ajuste de temperatura se propuso un lote adicional de experimentación. También, se decidió incrementar el espesor de titanio depositado para crear el contacto directo Metal-Silicio y así evaluar si existía una mayor nucleación a la fase C54. Los experimentos de formación fueron llevados a cabo usando las mismas rutinas de purga de la cámara, usando un tiempo de formación de 30s y variando la temperatura como se muestra en la **Tabla 16**.

Tabla 16. Condiciones experimentales seleccionadas para formación de TiSi₂.

Lote	t _f (s)	T _f (°C)			Atmósfera	
B7	30s	760	780	800	815	Argón

Efectuado el lote experimental, se realizaron observaciones para verificar el aspecto superficial de los sustratos y determinar la uniformidad del proceso. Los resultados mostraron que en todas las temperaturas de formación se obtuvieron procesos uniformes sobre toda la superficie. Cabe destacar que el color superficial cambió en función del espesor, lo que sugiere un aumento en el grosor de la capa. Esto se evidencia en los tonos verdes observados en la **Figura 32**, cuyo color en el espectro visible corresponde a una longitud de onda mayor en comparación con el tono azul obtenido en los lotes experimentales anteriores.

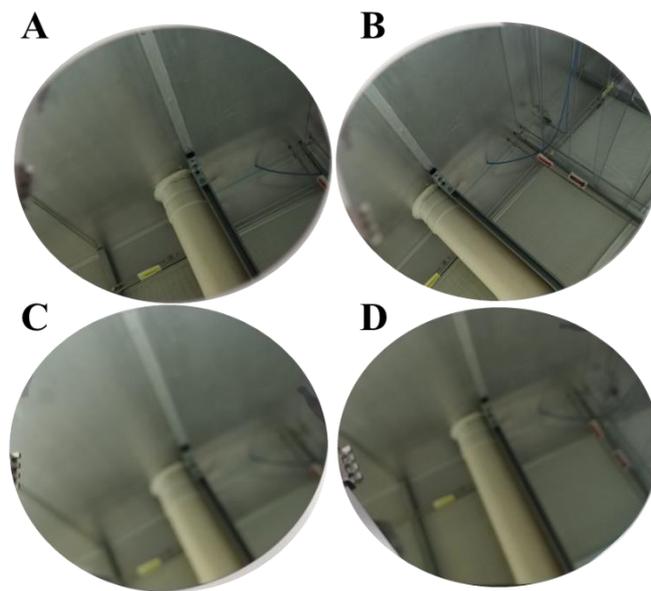


Figura 32. Resultados experimentales del lote B7, donde los sustratos fueron procesados a un tiempo de formación de 30s y variando la temperatura de formación: A) 760°C, B) 780°C, C) 800°C y D) 815°C.

Tras realizar la medición de la resistencia de capa mediante la técnica de cuatro puntas, se obtuvo una mejora significativa gracias a la calibración de la temperatura con el uso del termopar. Esto permitió trabajar con mayor precisión en el rango adecuado de temperatura para la formación de la fase deseada, logrando un valor promedio de $6.78 \Omega/\blacksquare$. Este valor corresponde más a los reportados en la literatura para la fase C54. Los resultados de las mediciones a través de la técnica de cuatro puntas para las muestras experimentadas bajo el lote B7 se presentan en la **Tabla 17**.

Tabla 17. Resultados de mapeo de resistencia de capa promedio obtenida para cada sustrato procesado bajo condiciones experimentales B7.

Muestra	R_S promedio (Ω/\square)	Desviación estándar
A	6.78	0.13
B	7.27	0.22
C	8.13	0.48
D	10.30	0.39

Esta evidencia hallada en la disminución de la resistencia de capa promedio tras el ajuste y calibración de la temperatura del equipo RTP fue reforzada mediante el análisis de los resultados Raman. En la **Figura 33** se muestran el análisis Raman para una de las muestra del lote B7, donde se observa la nucleación completa a la fase C54, al identificar únicamente los modos vibracionales característicos de esta fase. Resaltando que la nucleación completa fue promovida a una T_f de 760°C , coincidiendo con reportes de estudios ya señalados anteriormente.

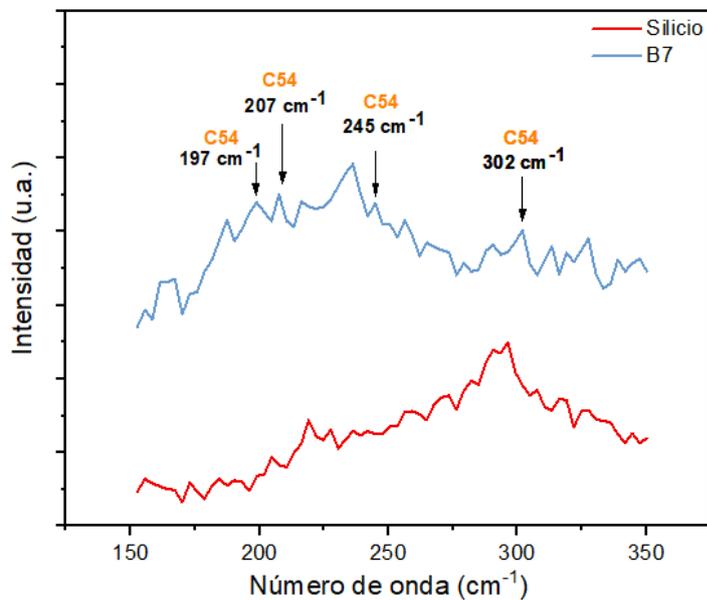


Figura 33. Identificación de nucleación completa a fase C54 del $TiSi_2$ a través del análisis Raman del sustrato de Si procesado bajo condiciones experimentales de un $t_f = 30s$ y una $T_f = 760^\circ\text{C}$.

Asimismo, a través del análisis SEM se constató de la formación uniforme del espesor final del $TiSi_2$ tal y como se muestra en la **Figura 34**.

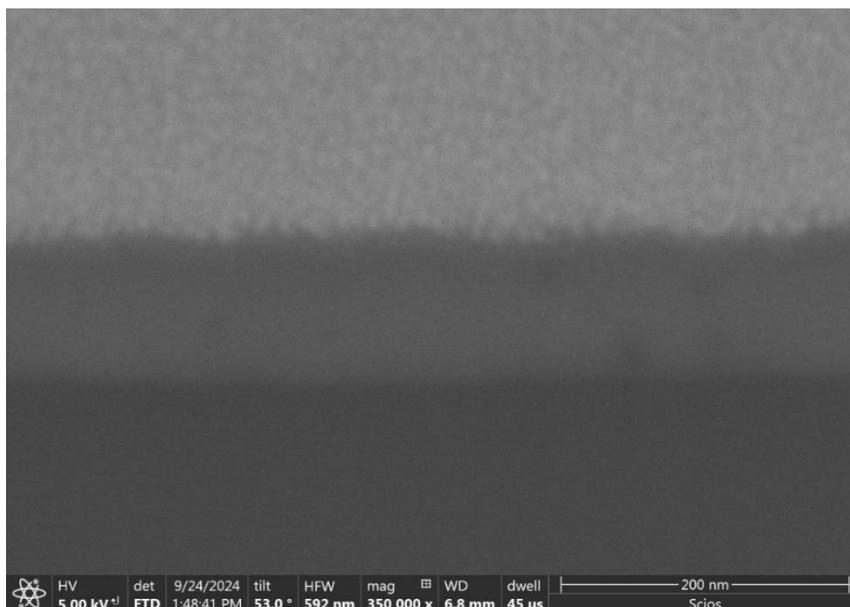


Figura 34. Micrografía SEM de sección transversal de sustrato procesado bajo condiciones experimentales B7.

Por último, se muestra en la **Figura 35** la evolución de los resultados de la resistencia de capa promedio obtenidos de todos los sustratos como consecuencia de todos los ajustes realizados tanto en el sistema RTP como en las variables experimentales.

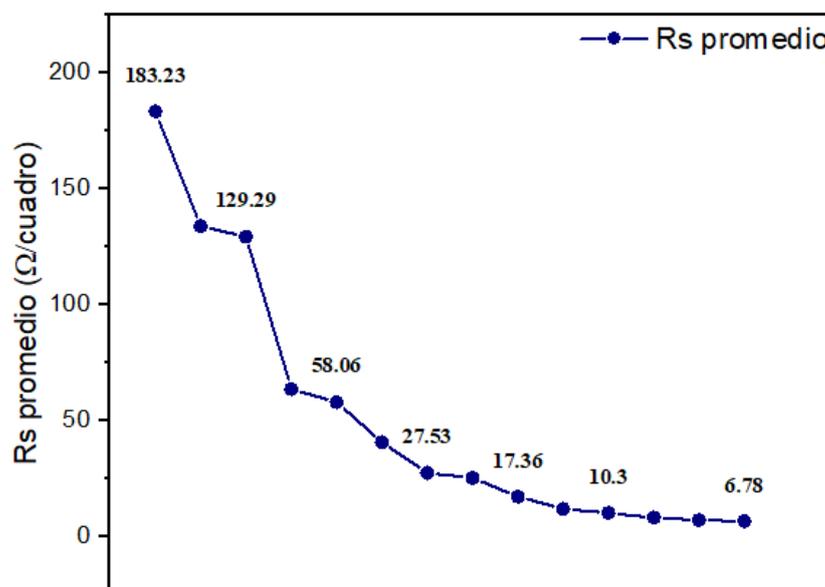


Figura 35. Tendencia de disminución de la R_S promedio tras realizar los ajustes y modificaciones de las condiciones experimentales para la formación del $TiSi_2$.

Capítulo V

Conclusiones

El desarrollo de esta tesis ha sido completamente enriquecedor, permitiendo combinar el conocimiento teórico con el trabajo experimental. Esta dualidad teórica-experimental propició la realización de contribuciones significativas al equipo de procesos térmicos rápidos del LIMEMS, logrando obtener procesos uniformes y reproducibles para la formación del TiSi_2 . A continuación, se presenta una descripción detallada de las conclusiones clave derivadas de esta investigación:

- Se desarrolló una metodología experimental adecuada para la obtención de siliciuros de titanio mediante procesos térmicos rápidos en el LIMEMS del INAOE.
- Al establecer y realizar una serie de experimentos para la formación de siliciuros, se identificaron las mejores condiciones experimentales para la formación del TiSi_2 en el sistema RTP del laboratorio. Cada lote experimental aportó información valiosa para la caracterización final del sistema.
- Se lograron procesos uniformes y reproducibles de oblea a oblea bajo la influencia de una atmósfera rica en argón.
- Las técnicas de caracterización seleccionadas fueron fundamentales para interpretar los resultados y optimizar tanto las variables experimentales como el mismo sistema RTP. Estas técnicas permitieron confirmar las propiedades y características deseadas en el TiSi_2 .
- Se comprobó que la modificación del soporte para los sustratos de Si fue exitosa, reduciendo la masa térmica y el contacto con el sustrato, lo que favoreció la uniformidad del proceso. Adicionalmente, la calibración de la temperatura mediante el termopar externo contribuyó a obtener una resistencia de capa en el TiSi_2 muy similar a la reportada en la literatura.

Esta investigación proporciona una base experimental sólida para el desarrollo de trabajos a futuro. En función de las capacidades del LIMEMS y de la caracterización del sistema RTP, se sugieren las siguientes líneas experimentales que podrían ser investigadas:

- i. Estudiar y caracterizar el proceso de formación del TiSi_2 sobre ventanas de óxido de silicio para determinar parámetros clave como la difusión lateral del Ti en el óxido.
- ii. Con el acondicionamiento del implantador de iones del LIMEMS, estudiar la formación del TiSi_2 en silicio altamente dopado (n^+ o p^+).

La incorporación de dos controladores de flujo másico (O_2 y N_2) al sistema RTP puede permitir investigar otros procesos, tales como:

- a. Difusión y reactivación de especies dopantes implantadas.
- b. Formación de capas delgadas de óxido de silicio como barreras dieléctricas o patrones de aislamiento.
- c. Nitruración de superficies de silicio para mejorar la resistencia a la oxidación o crear barreras de difusión.

Finalmente, se propone la adaptación final, y no parcial, de un termopar para garantizar una medición precisa de la temperatura durante todos los procesos realizados en el sistema RTP. Esto ofrecerá un control más riguroso de los experimentos efectuados.

La identificación de estas conclusiones refleja los alcances obtenidos y las posibles direcciones a futuro de esta investigación, logrando consolidar así la importancia y el impacto de este trabajo en el campo de los procesos térmicos rápidos y la formación de siliciuros de titanio.

Lista de figuras

Figura 1. Tendencia de los desarrollos tecnológicos que han dado respuesta a las limitaciones de la Ley de Moore para la obtención de dispositivos semiconductores cada vez más especializados (Tomada de [4]).	2
Figura 2. Efecto de un tratamiento térmico de recocido de 30 minutos sobre la resistencia de capa y la intensidad de difracción de rayos X, tanto para la fase hexagonal como tetragonal del WSi ₂ (Tomada de [13]).	15
Figura 3. Proceso de salicidación: a) estructura típica de un dispositivo MOS, b) depósito de una película delgada metálica sobre fuente, drenaje y compuerta del dispositivo, c) promoción de la formación del siliciuro a través de un proceso térmico y d) grabado selectivo de la capa metálica sin reaccionar.	16
Figura 4. Comparación de procesos térmicos para la formación de siliciuros. La parte superior corresponde a la trayectoria de temperatura característica de procesos térmicos rápidos, donde: 1) representa la rampa de incremento de temperatura, 2) el estado estable y 3) la rampa de enfriamiento. La parte inferior muestra una trayectoria a temperatura constante característico de un proceso convencional, también conocido como modo isotérmico.	23
Figura 5. Representación de la distribución de energía incidente en un sustrato semiconductor sujeto a un calentamiento transitorio por radiación a través de un proceso térmico rápido (Tomado y modificado de [24]).	25
Figura 6. Diodo de barrera Schottky en un dispositivo bipolar npn hecho con PtSi (Tomada y modificada de [13]).	27
Figura 7. Migración exitosa a siliciuros metálicos en la tecnología CMOS, desde la implementación de un polisiliciuro como electrodo de compuerta hasta la aplicación de siliciuros auto-alineados en las tres terminales de un dispositivo CMOS (Tomada y modificada de [3]).	28
Figura 8. Proceso SADS (parte inferior) y SIDS (parte superior) para la formación de uniones poco profundas. Tomada y modificada de [3].	31

Figura 9. Representación esquemática del proceso de evaporación por haz de electrones para el depósito de una película delgada de titanio sobre un sustrato de silicio.....	35
Figura 10. Representación esquemática de una película delgada de Ti sobre una capa de óxido nativo presente en un sustrato de Si (lado derecho); mientras que el lado izquierdo representa una capa de metal depositada en una superficie de Si pasivada mediante una solución de HF.	36
Figura 11. Representación esquemática del movimiento generado por la difusión de un marcador en una interfaz Siliciuro-Si. El esquema de la parte izquierda representa la difusión dominada por Si, mientras que la parte de la derecha muestra la difusión dominada por la especie de átomos metálicos. Tomada y modificada de [41]	40
Figura 12. Estructuras cristalinas y arreglos atómicos correspondientes a las fase C49 y C54 del TiSi ₂ (Tomada y modificada de [48])......	41
Figura 13. Arreglo de prueba de cuatro puntas para la obtención de la resistencia de capa en dispositivos semiconductores.....	42
Figura 14. Mascara de sombra (Shadow Mask) utilizada para formar escalones durante el depósito de titanio.	50
Figura 15. Medición de la altura del escalón para la determinación del espesor de Ti. Para esta muestra la altura del escalón medido fue de 495 Å.	51
Figura 16. Trayectoria típica de procesos RTP implementada en estas experimentaciones para la obtención del TiSi ₂	53
Figura 17. Evolución de resultados bajo diversas condiciones experimentales. .	54
Figura 18. Comparación de resultados experimentales para la formación del TiSi ₂ . Sustrato A: formado bajo condiciones de $T_f = 800^\circ$ y $t_f = 120s$. Sustrato B: formado bajo condiciones de $T_f = 900^\circ$ y $t_f = 120s$	55
Figura 19. Comparación de resultados experimentales de formación del TiSi ₂ . Sustrato A: corresponde al lote B5 con una atmósfera de Ar, a una $T_f = 900^\circ C$ y un $t_f = 120s$. Sustrato B: corresponde al lote B5* realizado bajo las mismas condiciones del sustrato A.....	57
Figura 20. A) Patrón de gradientes de temperatura identificados en el sustrato debido a la masa térmica del soporte. B) Representación del soporte donde es	

colocado el sustrato de Si durante los procesos térmicos rápidos, se ilustran las desventajas identificadas: una masa térmica grande y un contacto casi total con el sustrato de Si..... 59

Figura 21. Soporte propuesto para disminuir el contacto y masa térmica con el sustrato de Si durante procesos en el sistema RTP. 59

Figura 22. Resultados experimentales del lote B6 con diferentes tiempo de formación: A) $t_f = 15s$, B) $t_f = 30s$, C) $t_f = 45s$ y D) $t_f = 60s$ 60

Figura 23. Comparación del análisis Raman del sustrato de Si sin procesos y el sustrato procesado bajo condiciones experimentales B1..... 62

Figura 24. Identificación de la fase del $TiSi_2$ a través del análisis Raman de sustratos de Si procesados bajo condiciones experimentales B2 y B3..... 63

Figura 25. Identificación de la fase del $TiSi_2$ a través de análisis Raman de sustratos de Si procesados bajo condiciones experimentales B4 y B5..... 64

Figura 26. Identificación de la fase del $TiSi_2$ a través de análisis Raman de sustrato de Si procesado bajo condiciones experimentales B6..... 65

Figura 27. Evolución de la resistencia de capa de los sustratos procesados bajo diferentes condiciones experimentales 69

Figura 28. Micrografía SEM de la sección transversal de sustrato del lote experimental B3. Procesado a 100s, con una T_f de $900\text{ }^\circ\text{C}$ y bajo una atmosfera rica en N_2 70

Figura 29. Micrografía SEM de la sección transversal de sustrato procesados a una T_f de $800\text{ }^\circ\text{C}$, un $t_f = 30s$ y bajo una atmosfera de Ar. 71

Figura 30. Diseño experimental para medir la temperatura del sustrato de Si durante el proceso de formación del $TiSi_2$ con ayuda de un termopar en contacto directo. 72

Figura 31. Segundo rango de temperatura identificado para calibración de temperatura de sistema RTP..... 74

Figura 32. Resultados experimentales del lote B7, donde los sustratos fueron procesados a un tiempo de formación de 30s y variando la temperatura de formación: A) 760°C , B) 780°C , C) 800°C y D) 815°C 75

Figura 33. Identificación de nucleación completa a fase C54 del TiSi2 a través del análisis Raman del sustrato de Si procesado bajo condiciones experimentales de un $t_f = 30s$ y una $T_f = 760^\circ C$ 76

Figura 34. Micrografía SEM de sección transversal de sustrato procesado bajo condiciones experimentales B7..... 77

Figura 35. Tendencia de disminución de la RS promedio tras realizar los ajustes y modificaciones de las condiciones experimentales para la formación del TiSi2.. 77

Lista de tablas

Tabla 1. Propiedades que hacen de los metales materiales inadecuados para su aplicación en tecnologías VLSI y ULSI [6].	5
Tabla 2. Propiedades de los siliciuros que favorecen su aplicación en CI's [8].....	7
Tabla 3. Comparación de siliciuros de metales nobles y refractarios [6].	12
Tabla 4. Clasificación de Siliciuros metálicos	13
Tabla 5. Reacciones de descomposición entre haluros de metales refractarios y silano para formar siliciuros.	18
Tabla 6. Reacciones no deseadas durante proceso de formación a través de la técnica CVD.	18
Tabla 7. Comparación de regímenes de operación presentes en procesos térmicos.	21
Tabla 8. Altura de barrera Schottky para diversos siliciuros formados sobre un sustrato de silicio tipo n.	30
Tabla 9. Resumen de características y aplicaciones de diferentes siliciuros metálicos.....	33
Tabla 10. Resumen de experimentos realizados para la formación del TiSi ₂ en un sistema RTP con la variación de condiciones.....	52
Tabla 11. Nuevas condiciones experimentales para la formación de TiSi ₂	60
Tabla 12. Comparación de los picos Raman de las fases del TiSi ₂ identificados en los sustratos de los lotes experimentales analizados.	66
Tabla 13. Datos obtenidos de medición de resistencia de capa a través de la técnica de cuatro puntas para sustratos más representativos de cada lote de experimentación.....	67
Tabla 14. Resistencia de capa promedio de sustratos procesados bajo condiciones experimentales B6 y a una temperatura de formación de 800°C.	71
Tabla 15. Experimentos realizados para el ajuste y calibración de la temperatura del sistema RTP para la formación de TiSi ₂	73
Tabla 16. Condiciones experimentales seleccionadas para formación de TiSi ₂ . .	74

Tabla 17. Resultados de mapeo de resistencia de capa promedio obtenida para cada sustrato procesado bajo condiciones experimentales B7..... 76

Referencias

- [1] W. Aspray, “The Intel 4004 microprocessor: What constituted invention?,” *IEEE Ann. Hist. Comput.*, vol. 19, no. 3, pp. 4–15, 1997.
- [2] G. E. Moore, “Intel-Memories and the Microprocessor,” vol. 125, no. 2, 2002, pp. 55–80.
- [3] S. L. Zhang and Z. Zhang, *Metal silicides in advanced complementary metal-oxide-semiconductor (CMOS) technology*. Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [4] “INTERNATIONAL ROADMAP FOR DEVICES AND SYSTEMS 2022 EDITION EXECUTIVE SUMMARY,” *Inst. Electr. Electron. Eng.*, p. 86, 2022.
- [5] J. W. M. J. M. Poate, King-Ning Tu, *Thin Films: Interdiffusion and Reactions*, Ilustrada. University of Minnesota, 1978.
- [6] S. P. Murarka, *Silicides For VLSI Applications*, vol. 26, no. 11. 1983.
- [7] J. A. Kittl, W. T. Shiau, Q. Z. Hong, and D. Miles, “Salicides: Materials, scaling and manufacturability issues for future integrated circuits,” *Microelectron. Eng.*, vol. 50, no. 1–4, pp. 87–101, 2000.
- [8] A. Shah and P. Yang, “MOS technology: Trends and challenges in the ULSI era,” *Microelectron. Reliab.*, vol. 37, no. 9, pp. 1301–1307, 1997.
- [9] L. F. Viera Valencia and D. Garcia Giraldo, “RAPID THERMAL PROCESSING FOR SELF-ALIGNED SILICIDE TECHNOLOGY Y.,” *Angew. Chemie Int. Ed.* 6(11), 951–952., vol. 2, pp. 155–164, 2019.
- [10] A. V. Amorsolo, P. D. Funkenbusch, and A. M. Kadin, “A parametric study of titanium suicide formation by rapid thermal processing,” *J. Mater. Res.*, vol. 11, no. 2, pp. 412–421, 1996.
- [11] S. Zhang and M. Östling, “Critical Reviews in Solid State and Materials

- Sciences Metal Silicides in CMOS Technology : Past , Present , and Future Trends,” *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 28, no. 1, pp. 1–129, 2003.
- [12] F. Ling, “Formation of silicide films in advanced silicon devices using excimer pulsed laser annealing,” 2005.
- [13] C. M. Osburn, C . M . Osburn. 1993.
- [14] D. L. Kwong, D. C. Meyers, and N. S. Alvi, “Simultaneous Formation of Silicide Ohmic Contacts and Shallow p+-n Junctions by Ion-Beam Mixing and Rapid Thermal Annealing,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 6, no. 5, pp. 244–246, 1985.
- [15] K. J. Reeson et al., “Fabrication of High Quality Silicide Layers by Ion Implantation,” *MRS Proc.*, vol. 147, pp. 217–222, 1989.
- [16] T. Ohba, S. ichi Inoue, and M. Maeda, “Selective Cvd Tungsten Silicide for Vlsi Applications,” *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet.*, pp. 213–216, 1987.
- [17] K. C. Saraswat, D. L. Brors, J. A. Fair, K. A. Monnig, and R. Beyers, “Properties of Low-Pressure CVD Tungsten Silicide for MOS VLSI Interconnections,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 30, no. 11, pp. 1497–1505, 1983.
- [18] J. S. Byun, D. H. Kim, W. S. Kim, and H. J. Kim, “Epitaxial growth of CoSi₂ layer on (100)Si and facet formation at the CoSi₂/Si interface,” *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 3, pp. 1725–1730, 1995.
- [19] M. Natan, M. M. Laboratories, and S. K. Kwan, “COMPARISONS OF SILICIDE FORMATION BY RAPID THERMAL ANNEALING,” vol. 92, pp. 205–211, 1987.
- [20] M. Delfino, E. K. Broadbent, A. E. Morgan, B. J. Burrow, and M. H. Norcott, “Formation of TiN/TiSi₂/p +-Si/n-Si by Rapid Thermal Annealing (RTA) Silicon Implanted with Boron through Titanium,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 6, no. 11, pp. 591–593, 1985.

- [21] M. Bakli et al., "Towards development of a salicide WSi₂ process using RTA," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 38, no. 1–4, pp. 441–446, 1989.
- [22] V. E. Borisenko, V. V. Gribkovskii, V. A. Labunov, and S. G. Yudin, "Pulsed heating of semiconductors," *Phys. Status Solidi*, vol. 86, no. 2, pp. 573–583, 1984.
- [23] K. S. Balakrishnan and T. F. Edgar, "Model-based control in rapid thermal processing," *Thin Solid Films*, vol. 365, no. 2, pp. 322–333, 2000.
- [24] V. E. Borisenko and P. J. Hesketh, "Rapid Thermal Processing of Semiconductors," *Rapid Therm. Process. Semicond.*, 1997.
- [25] C. K. Chao, S. Y. Hung, and C. C. Yu, "Thermal stress analysis for rapid thermal processor," *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, vol. 16, no. 2, pp. 335–341, 2003.
- [26] Y. Stmusser, G. E. Mcguire, and L. E. Fitzpatrick, *IN SILICON PROCESSING*.
- [27] H. Kim, "Atomic layer deposition of transition metals for silicide contact formation: Growth characteristics and silicidation," *Microelectron. Eng.*, vol. 106, pp. 69–75, 2013.
- [28] V. Probst, H. Schaber, P. Lippens, L. Van Den Hove, and R. De Keersmaecker, "Limitations of TiSi₂ as a source for dopant diffusion," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 52, no. 21, pp. 1803–1805, 1988.
- [29] S. Solmi, R. Angelucci, and M. Merli, "Shallow junctions for ULSI technology," *Eur. Trans. Telecommun.*, vol. 1, no. 2, pp. 159–165, 1990.
- [30] D. Lévy et al., "Optimization of a Self-Aligned Titanium Suicide Process for Submicron Technology," *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, vol. 3, no. 4, pp. 168–175, 1990.
- [31] R. B. Fair, *Rapid Thermal Processing: Science and Technology*. 1993.
- [32] S. Zaima and O. Nakatsuka, "Silicide and germanide technology for interconnections in ultra-large-scale integrated (ULSI) applications,"

Silicon-Germanium (SiGe) Nanostructures, pp. 456–469, 2011.

- [33] K. Maex, “Silicides for integrated circuits: TiSi₂ CoSi₂,” *Mater. Sci. Eng. R*, vol. 11, no. 2–3, pp. 7–8, 1993.
- [34] S. Wolf, *Microship Manufacturing*. Sunset Beach, California: Lattice Press, 1990.
- [35] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada, “Growth of native oxide on a silicon surface,” *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 3, pp. 1272–1281, 1990.
- [36] R. E. Novak and J. Ruzyll, *CLEANING TECHNOLOGY IN SEMICONDUCTOR DEVICE MANUFACTURING*, vol. 94–7. 1988.
- [37] H. Jeon, G. Yoon, and R. J. Nemanich, “Dependence of the C49-C54 TiSi₂ phase transition temperature on film thickness and Si substrate orientation,” *Thin Solid Films*, vol. 299, no. 1–2, pp. 178–182, 1997.
- [38] Y. L. Corcoran, A. H. King, N. de Lanerolle, and B. Kim, “Grain boundary diffusion and growth of titanium silicide layers on silicon,” *J. Electron. Mater.*, vol. 19, no. 11, pp. 1177–1183, 1990.
- [39] Y. Matsubara, T. Sakai, T. Ishigami, K. Ando, and T. Horiuchi, “0.10 μm TiSi₂ technology utilizing nitrogen diffusion controlled RTA,” *Thin Solid Films*, vol. 270, no. 1–2, pp. 537–543, 1995.
- [40] A. P. Botha and R. Pretorius, “C02Si, CrSi₂, ZrSi₂ and TiSi₂ FORMATION STUDIED BY A RADIOACTIVE Si MARKER TECHNIQUE,” *Thin Solid Films*, vol. 93, pp. 127–133, 1982.
- [41] K. N. Tu, “Analysis of marker motion in thin-film silicide formation,” *J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 8, pp. 3379–3382, 1977.
- [42] G. Medeiros-Ribeiro, D. A. A. Ohlberg, D. R. Bowler, R. E. Tanner, G. A. D. Briggs, and R. S. Williams, “Titanium disilicide nanostructures: two phases and their surfaces,” *Surf. Sci.*, vol. 431, no. 1, pp. 116–127, 1999.
- [43] J. A. Kittl, Q. Z. Hong, H. Yang, N. Yu, S. B. Samavedam, and M. A.

- Gribelyuk, "Advanced salicides for 0.10 μm CMOS: Co salicide processes with low diode leakage and Ti salicide processes with direct formation of low resistivity C54 TiSi_2 ," *Thin Solid Films*, vol. 332, no. 1–2, pp. 404–411, 1998.
- [44] F. La Via, S. Privitera, M. G. Grimaldi, E. Rimini, S. Quilici, and F. Meinardi, "Determination of C54 nucleation site density in narrow stripes by sheet resistance measurements and μ -Raman spectroscopy," *Microelectronic Engineering*, vol. 50, no. 1–4, pp. 139–145, 2000.
- [45] G. Ottaviani et al., "Investigation of C49 – C54 TiSi_2 transformation kinetics," vol. 50, pp. 153–158, 2000.
- [46] M. G. Grimaldi et al., "Kinetics of the C49-C54 phase transition in TiSi_2 : New indications from sheet resistance, infrared spectroscopy and molecular dynamics simulations," *Vide Sci. Tech. Appl.*, vol. 53, no. 283 SUPPL., pp. 113–115, 1997.
- [47] R. W. Mann, L. A. Clevenger, and Q. Z. Hong, "The C49 to C54- TiSi_2 transformation in self-aligned silicide applications," *J. Appl. Phys.*, vol. 73, no. 7, pp. 3566–3568, 1993.
- [48] "C49-C54 Titanium Disilicide (TiSi_2)," *Practical Electron Microscopy and Database*. [Online]. Available: <http://www.globalsino.com/EM/>.
- [49] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. Arizona State University: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2006.
- [50] R. J. Nemanich, "Raman Spectroscopy for Semiconductor Thin Film Analysis," *MRS Proc.*, vol. 69, pp. 23–37, 1986.
- [51] O. I. Ramírez Medina, "Disminución de arsénico en agua mediante nanopartículas de óxido férrico soportadas en grafeno obtenido por radiación ultrasónica y campo magnético," *Universidad Autónoma de Querétaro*, 2022.
- [52] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, Sexta edic. Cengage Learning, 2009.

- [53] R. Valeria, “Laboratorio de Microscopía Electrónica,” INAOE, 2021. [Online]. Available: <https://www-elec.inaoep.mx/laboratorios/microscopia-electronica>.
- [54] I. C. Gau, Y. W. Chang, G. S. Chen, Y. L. Cheng, and J. S. Fang, “Process optimization of titanium self-aligned silicide formation through evaluation of sheet resistance by design of experiment methodology,” *Solid. State. Electron.*, vol. 215, no. February, p. 108879, 2024.
- [55] O. Toole, I. Trans, and E. Devices, “Self-Aligned Ti Silicide Formed by Rapid Thermal Annealing,” 1983.
- [56] Y. Taur, B. Davari, D. Moy, J. Y. C. Sun, and C. Y. Ting, “Study of Contact and Shallow Junction Characteristics in Submicron Cmos With Self-Aligned Titanium Silicide.,” *IBM J. Res. Dev.*, vol. 31, no. 6, pp. 627–633, 1987.
- [57] C. Y. Ting and M. Wittmer, “The use of titanium-based contact barrier layers in silicon technology,” *Thin Solid Films*, vol. 96, no. 4, pp. 327–345, 1982.
- [58] F. Coyotl Mixcoatl, “Obtención y caracterización de TiSi₂,” Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica, 2001.
- [59] E. Gerritsen, “Spike anneal: RTP processing at reduced thermal budget with applications to TiSi₂ formation towards 0.1- μ m linewidths,” *Microelectron. Eng.*, vol. 50, no. 1–4, pp. 147–151, 2000.
- [60] F. Wolf, A. Schopke, E. Wieser, I. Many, and V. E. B. E. Dresden, “Formation of Titanium Disilicide using different annealing methods,” vol. 44, pp. 127–131, 1990.
- [61] P. Revva, A. Kastanas, A. Travlos, and A. G. Nassiopoulou, “High crystalline quality titanium disilicides formed by sputter deposition of Ti/Si multilayers and annealing,” *Vacuum*, vol. 51, no. 3, pp. 335–337, 1998.
- [62] I. De Wolf et al., “Reliability study of titanium silicide lines using micro-Raman spectroscopy and emission microscopy,” *Annu. Proc. - Reliab.*

- Phys., vol. 37, no. 10, pp. 124–128, 1998.
- [63] E. H. Lim et al., “Characterization of titanium silicide by Raman spectroscopy for submicron IC processing,” *Microelectron. Eng.*, vol. 43–44, pp. 611–617, 1998.
- [64] A. Šatka et al., “Characterisation of titanium disilicide thin films,” *Microelectronics J.*, vol. 37, no. 11, pp. 1389–1395, 2006.
- [65] E. Swanson and M. Law, “15. Moore’s Law,” pp. 251–261, 2000.