



**I
N
A
O
E**

**CARACTERIZACIÓN DE SPIN-ON-GLASS COMO
DIELÉCTRICO DE COMPUERTA EN DISPOSITIVOS
MOS Y COMO MATERIAL VEHÍCULO
PARA EL DEPÓSITO DE HfO_2**

Por

Ana Luz Muñoz Rosas

Tesis sometida como requisito parcial para
obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS EN LA ESPECIALIDAD
DE ELECTRÓNICA**

en el

**Instituto Nacional de Astrofísica,
Óptica y Electrónica
Tonantzintla, Puebla
Febrero de 2010**

Supervisada por:

**Dr. Alfonso Torres Jácome
Dr. Joel Molina Reyes**

©INAOE 2010

Derechos Reservados

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



*A mi padre a mi familia
y amigos.*

AGRADECIMIENTOS

Al pueblo de México que con sus contribuciones ha hecho posible la realización de este trabajo, y de muchos otros en beneficio de la ciencia y desarrollo de este país.

A todo el personal que forma el Instituto nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica, por su amable disposición y trato.

Al CONACyT por ser el vehículo de apoyo económico, proporcionando la beca del padrón de excelencia.

A mis asesores Dr. Alfonso Torres Jácome y Dr. Joel Molina Reyes, por su valiosa asesoría y guía durante el desarrollo de esta tesis.

A mis sinodales Dr. Pedro Rosales Quintero, Dr. Carlos Zúñiga Islas y Dr. Wilfrido Calleja Arriaga por sus comentarios y sugerencias acerca de este trabajo.

A todo el personal del Laboratorio de microelectrónica por el conocimiento que de ellos pude aprender, especialmente al Ing. Pablo Alarcón y Sr. Mauro Landa.

A los doctores Claudia Reyes Betanzos y Francisco Renero Carrillo por el tiempo invertido en las mediciones con microscopio interferométrico.

A todas las personas que he tenido el placer de conocer durante mi estancia en esta Institución y a las amistades sembradas.

A todos mi más sincero agradecimiento.

RESUMEN

En los últimos 15 años la reducción del espesor del dióxido de silicio (SiO_2) como dieléctrico de compuerta en transistores de efecto de campo, ha permitido un escalamiento y mejoramiento en la funcionalidad de los dispositivos [1]. Sin embargo, el límite de escalamiento del espesor del SiO_2 es alrededor de 7\AA , correspondiente a alrededor de solo dos capas atómicas debajo del cual la banda prohibida del aislante no se forma. Espesores tan delgados permiten que los portadores de carga puedan fluir a través del dieléctrico de compuerta por tuneleo directo, provocando gran corriente de fuga en la compuerta. Una alternativa a tal problemática es el empleo de dieléctricos de alta constante dieléctrica (alta-k) que permitan mantener la misma capacitancia utilizando espesores mayores que el SiO_2 . Por tanto, se espera que espesores mayores puedan disminuir la corriente de fuga de compuerta.

En este trabajo, se realiza la caracterización de spin-on-glass para el depósito de películas delgadas como dieléctrico de compuerta en dispositivos metal-óxido-semiconductor (MOS), utilizando el método de depósito sol-gel. Con el objetivo de disminuir el espesor de las películas sin perder sus propiedades dieléctricas se diluye el material de spin-on-glass en diferentes solventes. Las películas se analizan física, química y eléctricamente a través de elipsometría, espectroscopía en el infrarrojo y curvas C-V e I-V respectivamente.

Una vez conocidas las propiedades de las películas de spin-on-glass, se explora la viabilidad de emplear este material para el depósito de películas de HfO_2 en una solución coloidal, utilizando la técnica sol-gel de depósito. Para realizar lo anterior se experimenta la solubilidad de HfO_2 en diferentes solventes. Por último, los resultados se analizan química y eléctricamente.

ÍNDICE

CAPÍTULO I.....	1
<i>Introducción.....</i>	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Objetivo de este trabajo.....	4
1.3 Organización del trabajo.....	5
CAPÍTULO II.....	6
<i>Propiedades requeridas de los dieléctricos de compuerta.....</i>	6
2.1 Propiedades físicas y electrónicas.....	7
2.1.1 Permitividad dieléctrica.....	7
2.1.2 Banda prohibida.....	8
2.2 Propiedades eléctricas y de conducción.....	9
2.2.1 Sistema Metal Óxido Semiconductor (MOS).....	9
2.2.2 Cargas en el óxido.....	11
2.2.3 Mecanismos de conducción a través de películas dieléctricas.....	12
2.3 Materiales de alta-k como sustitutos del SiO ₂ de compuerta.....	13
2.3.1 Óxido de hafnio (HfO ₂).....	15
CAPÍTULO III.....	17
<i>Caracterización básica de materiales y fabricación de capacitores MOS.....</i>	17
3.1 Caracterización óptica por elipsometría.....	17
3.2 Caracterización química por espectroscopia en el infrarrojo.....	18
3.3 Caracterización eléctrica.....	19
3.3.1 Curvas capacitancia-voltaje en altas frecuencias.....	19
3.3.2 Curvas corriente-voltaje.....	20
3.4 Métodos de depósito de materiales.....	22
3.4.1 Deposito químico en fase vapor (CVD).....	22
3.4.2 Depósito de capas atómicas (ALD).....	23
3.4.3 Pulverización catódica (Sputtering).....	24
3.4.4 Sol-gel utilizando spin-on-glass.....	25

3.5 Fabricación de capacitores MOS.....	28
3.6 Equipo de caracterización.....	32
CAPÍTULO IV.....	34
<i>Resultados experimentales</i>	34
4.1 Procedimiento de caracterización de películas de spin-on-glass (SOG)...	34
4.1.1 Proceso de fabricación de capacitores MOS con SOG.....	34
4.1.2 Dilución de SOG en 2-propanol y agua deionizada.....	39
4.1.3 Proceso de fabricación de capacitores MOS con SOG diluido.....	43
4.1.4 Crecimiento de óxido térmico.....	49
4.2 Experimentos de solubilidad de HfO ₂	52
4.2.1 Experimentación de concentraciones de HfO ₂	53
4.2.2 Proceso de fabricación de capacitores con películas de HfO ₂	55
CAPÍTULO V.....	62
<i>Conclusiones</i>	62
Lista de figuras.....	65
Lista de tablas.....	66
Referencias.....	68

CAPÍTULO I

Introducción

1.1 Antecedentes

La ley de Moore ha anticipado el crecimiento exponencial del número de transistores de efecto de campo (MOSFET's) integrados en un chip [1]. En los últimos 15 años la reducción del espesor del dióxido de silicio (SiO_2) como dieléctrico de compuerta ha permitido un escalamiento y mejoramiento en la funcionalidad de los dispositivos. Algunas cualidades del dióxido de silicio amorfo es que puede ser térmicamente crecido sobre silicio con excelente control en espesor y uniformidad, además forma una interfaz muy estable con el sustrato de silicio, con una baja densidad de defectos en la interface. El dióxido de silicio presenta excelente estabilidad térmica y química, lo que es requerido para la fabricación de transistores que incluyen pasos de procesos a temperaturas mayores a 1000°C . Por último, la banda prohibida del SiO_2 (~ 8.9 eV) proporciona buen aislamiento eléctrico al material, así como unas barreras de energía formadas tanto con la banda de conducción, como con la banda de valencia del silicio [2].

El límite de escalamiento del espesor del dióxido de silicio como dieléctrico de compuerta es alrededor de 7Å [1], debajo del cual la banda prohibida del aislante no se forma debido a que este espesor corresponde a alrededor de solo dos capas atómicas. Tales espesores son tan delgados que los portadores de carga pueden fluir a través del dieléctrico de compuerta por un mecanismo de tuneleo directo, resultando en alta corriente de fuga en la compuerta, lo cual es un problema especialmente para aplicaciones de bajo consumo de potencia y aplicaciones de alto rendimiento.

Nodo de tecnología (nm)	Año de producción	EOT (nm)	
		Transistores de alto rendimiento	Transistores de bajo consumo de potencia
150	2001	1.3-1.6	2.0-2.4
130	2002	1.2-1.5	1.8-2.2
107	2003	1.1-1.4	1.6-2.0
90	2004	0.9-1.4	1.4-1.8
80	2005	0.8-1.3	1.2-1.6
70	2006	0.7-1.2	1.1-1.5
65	2007	0.6-1.1	1.0-1.4
50	2010	0.5-0.8	0.8-1.2
25	2016	0.4-0.5	0.6-1.0

Tabla 1.1 EOT para futuras generaciones de MOSFET's basados en silicio [3].

El Mapa de Tecnología Internacional para Semiconductores (ITRS) establece que la próxima generación de MOSFET's basados en silicio requerirán dieléctricos de compuerta con espesores menores a 1.5 nm como se ilustra en la tabla 1.1, esto con la finalidad de aplicaciones lógicas de alto rendimiento así como de bajo consumo de potencia [3].

Conforme las longitudes de compuerta han disminuido hasta 90 nm y menores, otros efectos no deseados tales como el agotamiento del polisilicio (causado cuando el MOSFET es encendido y el polisilicio es agotado en la interfaz polisilicio/ SiO₂) han tomado relevancia. Por lo que ha sido necesario utilizar materiales metálicos, así como experimentar con nuevos dieléctricos que provean la misma capacitancia con espesores mayores.

Las figuras 1.1a y 1.1b muestran el límite de corriente de fuga en el dieléctrico de compuerta, y rango de espesor de óxido equivalente (EOT) para los próximos años respectivamente. Por tanto, el escalamiento del espesor de la capa de SiO₂ está limitado a las especificaciones de la corriente de fuga.

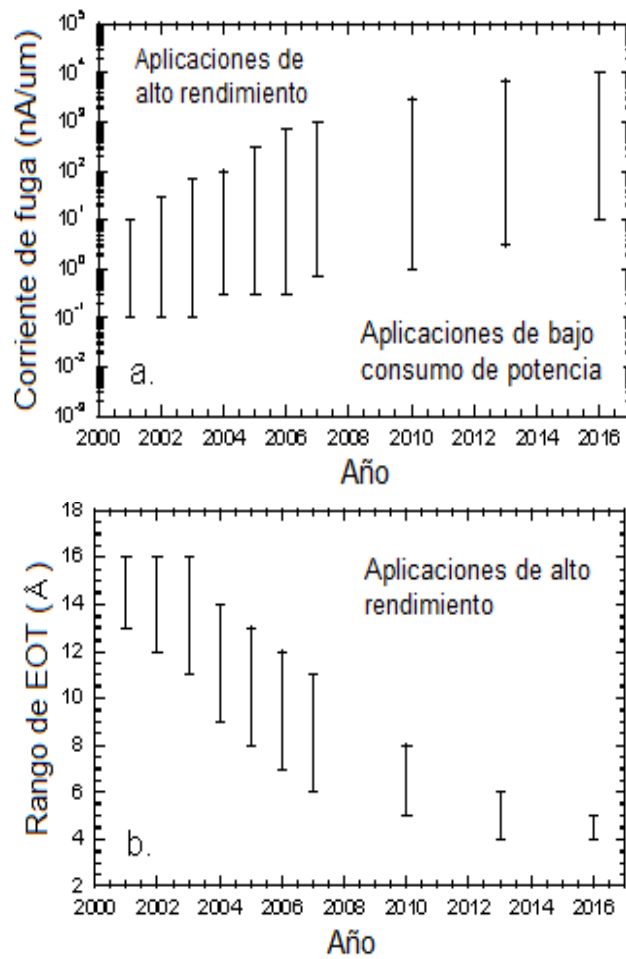


Figura 1.1 (a) Límite de corriente de fuga aceptable para transistores de alta operación lógica y baja potencia de operación. (b) Rango de EOT para aplicaciones de alta operación lógica [4]

Disminuir el espesor del dieléctrico ha permitido incrementar la capacitancia y por tanto incrementar el número de cargas en el canal para un valor fijo de voltaje de compuerta. Sin embargo, el límite de escalamiento del dióxido de silicio ha llevado a la búsqueda de nuevos aislantes con constante dieléctrica mayor a éste. El espesor del óxido equivalente (EOT) de un material es definido como el espesor de la capa de SiO₂ que sería requerido para lograr la misma capacitancia que el material de alta-k en consideración [2]. El EOT está dado por:

$$EOT = \frac{t_{alta-k}}{\epsilon_{r,alta-k}} \epsilon_{r,SiO2} \quad 1.1$$

Donde t_{alta-k} y $\epsilon_{r,alta-k}$ son el espesor y la permitividad del material de alta-k respectivamente, y ϵ_{r,SiO_2} es la permitividad del dióxido de silicio. El estudio de materiales de alta constante dieléctrica ha estado en intensa investigación con el objetivo de encontrar un reemplazo para el SiO_2 . Por tanto, se espera que un material de alta-k proporcione la misma capacitancia aun cuando este sea físicamente de mayor espesor con el objeto de reducir el flujo de corriente de fuga a través del dieléctrico de compuerta.

1.2 Objetivo de este trabajo

En este trabajo se realiza la caracterización de spin-on-glass como dieléctrico de compuerta en dispositivos metal-óxido-semiconductor (MOS) depositado mediante la técnica sol-gel. Posteriormente se experimenta su uso como material dispersante para el depósito de películas de un material de alta-k (HfO_2).

Particulares:

- ❖ Establecer la metodología necesaria para obtener películas delgadas de spin-on-glass de calidad comparada a la de SiO_2 crecido térmicamente, depositadas mediante la técnica sol-gel.
- ❖ Optimizar el depósito de películas de HfO_2 , mediante la experimentación de su solubilidad en spin-on-glass y otros solventes.

1.3 Organización del trabajo

Esta tesis está organizada de la siguiente forma:

El capítulo uno es una breve explicación de la motivación de este trabajo y objetivos. En el capítulo dos se presentan las propiedades físicas y eléctricas requeridas para que un material sea considerado sustituto del dióxido de silicio como dieléctrico de compuerta. Este capítulo introduce el concepto de óxido de alta-k y da un resumen de las características del óxido de hafnio empleado en esta investigación. El capítulo tres habla sobre las técnicas de caracterización básicas utilizadas para la determinación de propiedades de las películas, así como de otros métodos de depósito y una descripción del proceso de fabricación de capacitores MOS. El capítulo cuatro muestra los resultados obtenidos del procedimiento de caracterización de spin-on-glass y la experimentación de los depósitos de películas con óxido de hafnio. Por último, el capítulo cinco presenta las conclusiones de los resultados obtenidos en este trabajo.

Propiedades requeridas de los dieléctricos de compuerta

Algunas de las características físicas y eléctricas requeridas de los materiales de alta-k como dieléctricos de compuerta son listadas a continuación:

Características físicas del material:

- Alta constante dieléctrica (>15).
- Estabilidad termodinámica sobre silicio.
- Alta temperatura de cristalización.
- Compatibilidad con el material de electrodo de compuerta.
- Amplia banda energética prohibida.
- Barrera para prevenir difusión de impurezas.
- Debe ser un material selectivamente grabable.
- Espesor físico delgado (nm).

Características eléctricas del material:

- Espesor de óxido equivalente (EOT) escalable a 7\AA .
- Baja densidad de corriente de fuga en la compuerta.
- Histéresis capacitancia-voltaje (C-V) despreciable ($<20\text{mV}$).
- Densidad de estados en la interfase (D_{it}) comparable a SiO_2 .
- Movilidad de portadores en el canal comparable a lograda con SiO_2 .

Como se puede observar, son muchos los requerimientos para que un material dieléctrico pueda ser considerado como sustituto del dióxido de silicio. En ésta tesis se da especial importancia a características eléctricas tales como las obtenidas de curvas capacitancia-voltaje y corriente-voltaje para la determinación de la calidad de un dieléctrico, así como a las características físicas y químicas.

2.1 Propiedades físicas y electrónicas

2.1.1 Permitividad dieléctrica

La capacitancia se define como la capacidad de almacenar carga por unidad de área. La ecuación del capacitor con aire como dieléctrico es:

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad 2.1$$

Donde ϵ_0 es la permitividad en el vacío, A el área de las placas y d la separación entre ellas. Si se coloca un material entre las placas la capacitancia incrementa por un factor ϵ_r (constante dieléctrica o permitividad relativa) debido a la polarización del medio, en el cual, cargas positivas y negativas son desplazadas con respecto a sus posiciones de equilibrio. La constante dieléctrica de un material depende de su composición y estructura cristalina vía su polarizabilidad; así mismo se dice que un átomo o una molécula están polarizados cuando éstos poseen un momento dipolar efectivo, esto es, si existe una separación entre los centros de distribución de carga positiva y negativa. Han sido identificados tres mecanismos de polarización que contribuyen a la permitividad relativa: polarización eléctrica, iónica y orientacional o dipolar los cuales pueden ser estudiados en la referencia [5].

La constante dieléctrica estática es un efecto de polarización bajo condiciones de dc ó muy baja frecuencia (<1kHz). Cuando el voltaje aplicado a través de un capacitor de placas paralelas es una señal senoidal, entonces la polarización del medio bajo condiciones de ac conduce a una constante dieléctrica ac generalmente diferente que el caso estático. Al ser la polarizabilidad función de la frecuencia existe un término imaginario que da origen a la constante dieléctrica compleja resultando:

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad 2.2$$

Donde ϵ_r' es la parte real y ϵ_r'' es la parte imaginaria, ambos siendo dependientes de la frecuencia. La figura 2.1 muestra las características generales de la dependencia en frecuencia de ϵ_r' y ϵ_r'' . Puede observarse que la polarizabilidad electrónica contribuye significativamente en frecuencias cercanas al ultravioleta lo que significa que éste mecanismo de polarización tiene influencia en el índice de refracción del material.

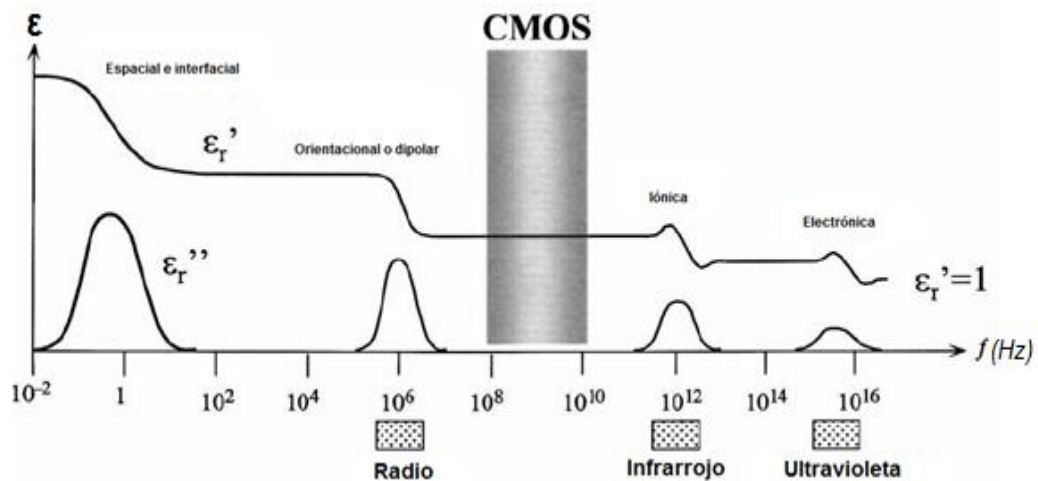


Figura 2.1 Esquema de la dependencia en frecuencia de las partes real e imaginaria de la permitividad dieléctrica. Los mecanismos de polarización y la región de interés para dispositivos CMOS modernos también son mostrados [5].

2.1.2 Banda prohibida

En contraste con la tendencia general del incremento de permitividad con el incremento de número atómico en un óxido metálico, la banda prohibida de óxidos metálicos tiende a decrecer particularmente dentro de un grupo de elementos en la tabla periódica. La figura 2.2 presenta una comparación de esta dependencia para un número de óxidos actualmente bajo investigación para la próxima generación de compuertas CMOS a nanoescalas. Una explicación intuitiva para este fenómeno es que los correspondientes orbitales de enlace y anti-enlace del metal, y átomos de oxígeno forman una banda de valencia y de conducción respectivamente. La presencia de orbitales parcialmente llenos, los cuales tienen estados disponibles para ser ocupados por electrones puede disminuir la banda prohibida de estos óxidos [6].

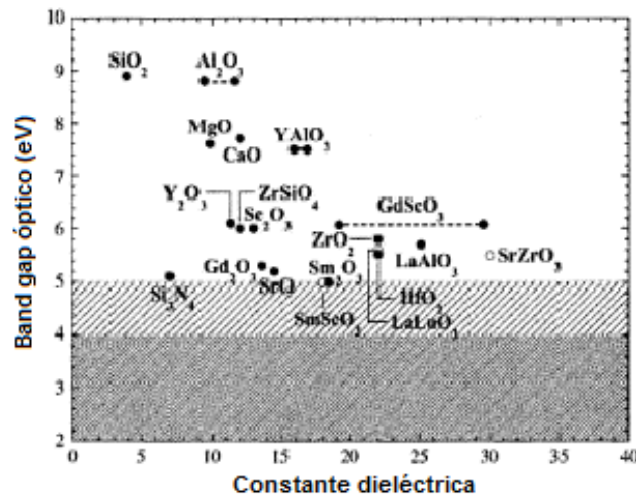


Figura 2.2 Banda prohibida óptica y constante dieléctrica para un número de materiales óxidos, mostrando una relación inversa entre estas propiedades [6].

Cuando se determinan las barreras de energía entre materiales particulares, debe examinarse la barrera de energía tanto para la banda de conducción como para la de valencia de los dos materiales en cuestión. Una idea precisa de la habilidad de un material para conducir o aislar puede ser conocida si las barreras de energía de ambos tipos de portadores son examinadas. Aunque una banda prohibida igual o mayor a 8.9 eV es ideal para un dieléctrico, ha sido establecido en la literatura que 4 eV como ancho de banda prohibida es el requerimiento mínimo para considerar a un material de alta-k como sustituto del SiO_2 [6]. También es posible modificar la banda prohibida del material formando silicatos. Realizando lo anterior es posible llegar a hacer materiales con banda prohibida más parecida al del dióxido de silicio que poseen una menor constante dieléctrica.

2.2 Propiedades eléctricas y de conducción

2.2.1 Sistema Metal Óxido Semiconductor (MOS)

La estructura metal-óxido-semiconductor (MOS), es una de las estructuras más utilizadas para caracterizar las propiedades eléctricas de los materiales. Debe destacarse que la denominación MOS está reservada para la tecnología dominante metal- SiO_2 -Si. Para identificar

estructuras de dispositivos similares compuestas por un aislante diferente a SiO_2 y un semiconductor que no es Si, se utiliza la designación más general de metal-aislante-semiconductor (MIS por sus siglas en inglés). El capacitor MOS es un dispositivo simple de dos terminales separados por un dieléctrico. Los materiales más comunes de la placa superior son el aluminio ó el silicio policristalino altamente dopado. Una segunda capa metálica presente en la parte opuesta al dieléctrico en el semiconductor, hace el contacto eléctrico en el sustrato de silicio [7].

Si se considera que inicialmente las interfaces entre los materiales y el óxido son ideales y se encuentran libres de carga, entonces en el momento en que estos tres materiales entran en contacto en condiciones de equilibrio (polarización cero), los electrones del metal los cuales tienen mayor energía que los que se encuentran en el silicio, pasan al semiconductor tratando de llevar al equilibrio el sistema. El nivel de Fermi y el nivel de vacío son continuos. Cuando el dispositivo MOS ideal es polarizado con voltaje positivo o negativo, pueden existir tres casos en la superficie del semiconductor *acumulación*, *agotamiento* o *inversión*.

El *voltaje de banda plana* es el voltaje necesario para compensar la carga acumulada en la superficie del semiconductor, con lo cual las bandas de energía se aplanan. En el dispositivo MOS no ideal existe una carga neta normalmente en el aislante, relacionada con enlaces sueltos o rotos cerca de la interfase. Los tipos de carga identificados en el sistema MOS se presentan en el siguiente apartado. Considerando el número de cargas por unidad de área, el voltaje de banda plana puede representarse de la siguiente forma:

$$V_{FB} = \phi_{MS} - \frac{Q'_{ss}}{C'_{ox}} \quad 2.3$$

Donde ϕ_{MS} es la función de trabajo metal-semiconductor, Q'_{ss} y C'_{ox} son la densidad de carga y capacitancia en el óxido por unidad de área, respectivamente. El voltaje de banda plana está directamente relacionado

al *voltaje de umbral o encendido* de un transistor, cuando el potencial superficial es igual a dos veces el potencial en el cuerpo del semiconductor y la región de carga espacial alcanza su ancho máximo.

2.2.2 Cargas en el óxido

El dispositivo MOS real tiene defectos dentro del óxido debido a enlaces sueltos e impurezas de otros materiales. Además, se tiene una interfase imperfecta con enlaces rotos debido a que las celdas básicas del silicio y el SiO_2 no tienen el mismo tamaño y, por lo tanto, no se pueden enlazar perfectamente. Estos defectos introducen cargas en el óxido y estados en la interfase. El efecto de las cargas modifica el comportamiento ideal del dispositivo MOS, principalmente en el voltaje de encendido. Estas cargas están siempre presentes aún cuando pueden ser reducidas mediante tratamientos térmicos y su cuantificación es importante para conocer la confiabilidad de los dispositivos. El estudio de la estructura SiO_2 -Si ha permitido determinar la existencia de cuatro tipos de cargas (figura 2.3) experimentalmente: la carga atrapada en la interfase (Q_{it}), la carga fija en el óxido (Q_f), la carga atrapada en el óxido (Q_{ox}) y la carga móvil en el óxido (Q_m). Una descripción más detallada de este tipo de cargas puede consultarse en la referencia [8].

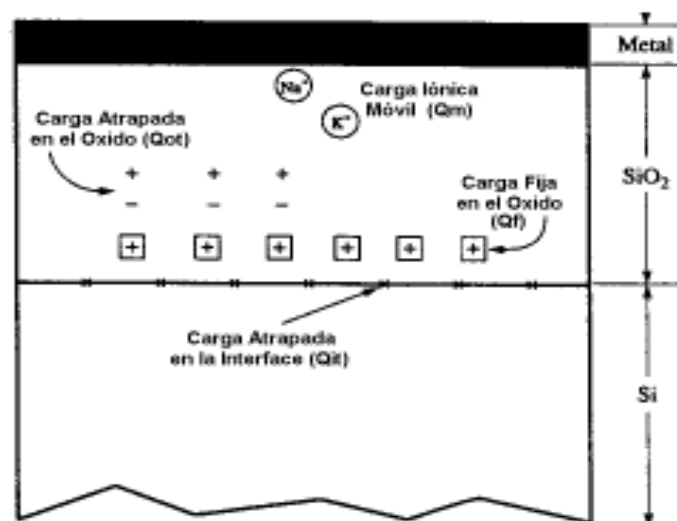


Figura 2.3 Cargas en el óxido e interfase SiO_2 -Si estudiadas en el sistema MOS [8].

2.2.3 Mecanismos de conducción a través de películas dieléctricas

El elemento más importante en un dispositivo MOS (metal-óxido-semiconductor) es su dieléctrico de compuerta. A temperaturas elevadas y/o a campos eléctricos suficientemente altos, los aislantes reales muestran una conducción apreciable de portadores de carga, lo que puede provocar su ruptura dieléctrica ocasionando daños irreversibles al material. La densidad de corriente de fuga ocurre mediante tres mecanismos principales de transporte: emisión termoiónica, tuneleo Fowler-Nordheim y tuneleo directo.

Emisión termoiónica.- Es una corriente de portadores mayoritarios y esta siempre asociada con una barrera de potencial, donde el parámetro crítico es la altura de la barrera y no su forma. En una unión metal-semiconductor, la densidad de electrones arriba del borde de la banda de conducción para un sustrato tipo n, decrece exponencialmente como una función de su energía. A cualquier temperatura diferente de cero, la densidad de portadores con una determinada energía tampoco es cero. Los portadores encontrados arriba de la altura de la barrera no son confinados mas por ésta, por lo que contribuyen a la corriente por emisión termoiónica (Figura 2.4a).

Tuneleo Fowler-Nordheim (FN).- El tuneleo FN representa el flujo de electrones a través de una barrera de potencial triangular (Figura 2.4b). Un electrón incidente sobre una barrera con algunos nanómetros de grosor tiene una alta probabilidad de transmitirse al ser acelerado por el campo existente en el dieléctrico [8].

Tuneleo directo.- Este mecanismo ocurre cuando el espesor del dieléctrico es escalado a rangos menores de 40Å. El tuneleo directo es el flujo de electrones a través de la película de óxido entre compuerta y sustrato, ilustrado en la figura 2.4c.

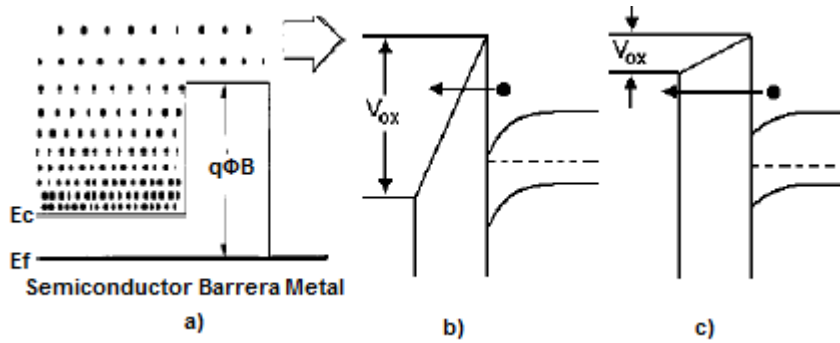


Fig. 2.4 Diagrama de bandas de energía para los mecanismos de conducción por a) emisión termiónica, b) túnelo Fowler-Nordheim y c) túnelo directo [8].

2.3 Materiales de alta-k como sustitutos del SiO_2 de compuerta

Hace una década fue descubierto que la introducción de nitrógeno en SiO_2 térmico a través de compuestos como NO , N_2O , NH_3 resultaba en mejoras para óxidos de compuerta delgados menores a 4nm [9]. Algunos de los beneficios logrados incluyen mayor resistencia a la penetración de boro, mayor resistencia a daños por radiación, menor densidad de corriente en la compuerta y mejora en la habilidad de soportar grandes esfuerzos en memorias flash. Entre algunas desventajas se encuentran el incremento de carga fija y densidad de estados en la interfaz así como reducción de movilidad de portadores en el sustrato. Sin embargo el escalamiento para oxinitruros está limitado a $\sim 10\text{\AA}$ debido a su baja constante dieléctrica, por lo que su uso está limitado para los requerimientos futuros de baja potencia y escalabilidad. El nitruro de silicio (Si_3N_4) obtenido por nitridación térmica a través de la reacción de NH_3 con silicio (donde $k\sim 7$), fue también considerado como dieléctrico de compuerta, no lográndose los objetivos propuestos para éste, y actualmente es utilizado como material de sacrificio en la tecnología MOS.

La mayoría de los sistemas de óxidos metálicos de alta-k investigados como dieléctricos de compuerta tienen interfaces inestables con silicio, lo que significa que estos óxidos reaccionan con el silicio bajo condiciones de equilibrio para formar una capa no deseada en la interfase; por lo anterior es necesario entender la termodinámica de estos sistemas e

intentar controlar la interfase con silicio. Recientes trabajos han mostrado que películas depositadas de óxidos metálicos tales como Al_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 y ZrO_2 , pronosticados ser termodinámicamente estables, se ven afectadas por una capa en la interfaz probablemente de un silicato o SiO_2 , recalcando la necesidad de considerar la reacción cinética del sistema durante el proceso de depósito [9].

Material	Constante dieléctrica	Banda prohibida E_g (eV)	ΔE_c (eV) a Si	Estructura cristalina (400-1050°C)
SiO_2	3.9	8.9-9	3.2-3.5	Amorfa
Si_3N_4	7	4.8-5.3	2.4	Amorfa
Al_2O_3	9	6.7-8.7	2.1-2.8	Amorfa
ZrO_2	22	5.5-5.8	1.2-1.4	Mono., tetrag., cubica
HfO_2	22	5.5-6	1.5-1.9	Mono., tetrag., cubica
La_2O_3	30	2	2.3	Hexag., cubica
Ta_2O_5	23	4.6	0.3	Ortorrónica
TiO_2	80	3.05-3.3	~0.05	Tetrag. (rutilo, anatasa)
ZrSiO_4	12	6-6.5	1.5	Tetragonal
HfSiO_4	12	6.5	1.5	Tetragonal
HfAlO_3	10-18	5.5-6.4	2-2.3	Tetragonal
LaAlO_3	25	5.7	-	Tetragonal
HfSiON	12-17	6.9	2.9	Amorfa

Tabla 2.1 Comparación de propiedades relevantes para materiales candidatos de alta-k [6]. (mono.=monoclínica, tetrag.=tetragonal, hexag.=hexagonal)

La tabla 2.1 presenta una compilación de materiales incluyendo óxidos, silicatos y aluminatos. Es importante notar que la mayoría de los óxidos metálicos de alta-k, incluyendo al que estudiaremos para su aplicación como dieléctrico de compuerta, cristalizan a temperaturas relativamente bajas (500-600°C). Un material de excepción es Al_2O_3 , donde la cristalización de películas delgadas se ha observado en $T \sim 800^\circ\text{C}$ [6].

Entre los materiales considerados con valores de k y banda prohibida altos se encuentran ZrO_2 , HfO_2 y La_2O_3 .

En otra clasificación se encuentran los materiales de ultra alta- k (constante dieléctrica entre 30-200), tal como el titanato de estroncio bario (BST) investigado para aplicaciones en memorias DRAM en sistemas metal-aislante-metal (MIM). Sin embargo, fue descubierto que el EOT en capacitores metal-aislante-semiconductor (MIS) es mucho más grande que en un sistema MIM debido a la formación de una capa interfacial entre sustrato y aislante, por lo que finalmente fue concluido que el titanato de estroncio bario no es termodinámicamente estable con silicio. Aunque muchas investigaciones originalmente suponen, que seleccionar un dieléctrico de compuerta con $k > 25$ es primordial para reemplazar al SiO_2 , la consideración más relevante es si la operación deseada del dispositivo puede ser obtenida sin producir altas corrientes de fuga cuando el dispositivo está apagado, baja degradación de la movilidad y alta confiabilidad, lo cual es un problema de integración típico donde los compromisos en las propiedades de varios materiales deben ser considerados cuidadosamente. Por tanto, es importante considerar dieléctricos que proporcionen un incremento en k , pero que también produzcan una barrera a la corriente de tuneleo suficientemente alta y una interfase con silicio de buena calidad.

2.3.1 Óxido de hafnio (HfO_2)

El trabajo realizado sobre materiales dieléctricos basados en hafnio, principalmente silicatos de hafnio y óxido de hafnio domina la literatura reciente, la cual menciona propiedades útiles para el escalamiento de circuitos integrados por debajo del nodo de 20 nm [10].

El óxido de hafnio es un compuesto inorgánico también llamado hafnia, y es uno de los derivados más comunes y estables del hafnio, con banda prohibida de $\sim 5.5\text{-}6$ eV [6]. El óxido de hafnio es un importante candidato para reemplazar al dióxido de silicio en transistores de efecto de campo

por cumplir con varias de las características ya mencionadas requeridas para estos materiales. Exhibe un valor de alta-k y es nominalmente estable con silicio aunque cristaliza a relativamente bajas temperaturas ($\sim 450^\circ\text{C}$). Debido a su alta constante dieléctrica, el HfO_2 puro es considerado ser más escalable que silicatos de hafnio. Por otro lado, los silicatos de hafnio pueden producir menor corriente de fuga que el HfO_2 con el mismo espesor de SiO_2 equivalente (EOT) [10]. Algunas de las características comparativas más importantes entre el óxido de silicio y hafnio se encuentran en la tabla 2.2:

Propiedad del material	SiO_2	HfO_2
Constante dieléctrica	3.9	15-26
Banda prohibida	$\sim 8.9-9$	$\sim 5-6$
Barrera para electrones ΔE_c	3.5 eV	1.5 eV
Barrera para huecos ΔE_v	4.4 eV	3.4 eV
Índice de refracción	1.46	1.8-2.3
Masa molar	60.09 g/mol	210.49 g/mol
Densidad	2.27 g/cm ³	9.68 g/cm ³
Punto de fusión	$\sim 1600^\circ\text{C}$	2758°C
Grabado	Acido fluorhídrico (HF)	Acido fluorhídrico (HF)

Tabla 2.2 Datos comparativos entre óxido de silicio y óxido de hafnio [6,11]

Como puede observarse de la tabla anterior, existe una diferencia considerable entre las constantes dieléctricas de ambos materiales, siendo mucho mayor la perteneciente al óxido de hafnio. Sin embargo, la banda prohibida y barreras para portadores son mucho menores para este material, lo que físicamente resulta en mayor probabilidad de corriente a través del óxido de hafnio comparada a la que atravesaría al óxido de silicio para determinado espesor.

Caracterización básica de materiales y fabricación de capacitores MOS

3.1 Caracterización óptica por elipsometría

Mediante esta técnica óptica no destructiva se puede determinar el grosor y el índice de refracción de una o varias capas de material. La elipsometría mide el cambio en la polarización de la luz que es reflejada de una muestra. Un haz monocromático (típicamente $\lambda=632.8\text{nm}$) de luz polarizada se hace incidir en un sistema óxido-silicio, este haz sufre los fenómenos de reflexión y transmisión dentro del óxido. El óxido se considera transparente a la longitud de onda del haz y por lo tanto no existe dispersión. El haz reflejado regresa al medio 1, típicamente aire, con un índice $N_1=1$. Los valores medidos son representados como Ψ y Δ , que están relacionados a los coeficientes de reflexión total paralelo y perpendicular al plano de incidencia R_p y R_s respectivamente. De las anteriores variables resulta la ecuación fundamental de la elipsometría:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan\Psi e^{i\Delta} \quad 3.1$$

donde Ψ es el ángulo cuya tangente es la razón de las magnitudes de los coeficientes de reflexión total y varía entre 0 y 90 grados; Δ se define como el cambio en la diferencia de fase del haz incidente al reflejado y puede variar entre 0 y 360 grados. Las mediciones por elipsometría son muy precisas y reproducibles, aunque pueden ser aun más precisas si son usados diferentes ángulos de incidencia [12].

3.2 Caracterización química por espectroscopia en el infrarrojo

Este tipo de espectroscopia trabaja en la zona de radiación infrarroja (IR) del espectro electromagnético y está limitada por las regiones del espectro visible y microondas. En la tabla 3.1, se distinguen tres zonas del espectro IR, siendo el infrarrojo medio el que hasta el momento actual tiene mayor aplicación analítica [13].

Denominación del rango espectral	Intervalo ν (cm^{-1})	Intervalo λ (μm)
Infrarrojo próximo	12500-4000	0.8-2.5
Infrarrojo medio	4000-660	2.5-15.15
Infrarrojo lejano	660-50	15.15-200

Tabla 3.1 Rango de zonas determinadas del espectro infrarrojo [13].

La espectroscopia infrarroja aprovecha el hecho de que las moléculas tienen frecuencias específicas de rotación o vibración correspondientes a niveles discretos de energía. Las frecuencias de resonancia son determinadas por la forma de la superficie de energía potencial molecular, la fuerza de enlaces entre átomos y la masa molecular. El espectro de infrarrojo de absorción de una molécula, se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación exterior absorbida para cada longitud de onda que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas absorciones características de energía se corresponde con un movimiento vibracional de los átomos en la molécula. En moléculas sencillas es posible definir el tipo de vibraciones que tienen lugar entre los distintos átomos enlazados e identificar la radiación electromagnética que es absorbida para modificar su estado vibracional. En moléculas complejas esta posibilidad es más difícil tanto por el elevado número de vibraciones como por las interacciones entre los distintos centros vibratoriales que se producen. Existen dos clases de vibraciones básicas o fundamentales, de *tensión* o *alargamiento* y de *deformación* o *flexión*. Las *vibraciones de tensión* producen un cambio continuo de la distancia entre los átomos sin abandonar el eje de enlace. Las *vibraciones de deformación* o *flexión* se

caracterizan por un cambio en el ángulo de dos enlaces y se clasifican en cuatro tipos: de *tijera*, de *oscilación en el plano o balanceo*, de *sacudida fuera del plano o cabeceo* y de *torsión fuera del plano o trenzado*.

3.3 Caracterización eléctrica

3.3.1 Curvas capacitancia-voltaje en altas frecuencias

Esta técnica se basa en la medición del cambio de carga con la variación del voltaje aplicado. La capacitancia en alta frecuencia se determina superponiendo una pequeña señal de voltaje alterno (ac) sobre un voltaje directo (dc). El voltaje ac típicamente varía a frecuencias desde 10KHz a 1MHz con una amplitud de 10 a 20 mV; el voltaje en dc puede ser suministrado por un generador de barrido o una fuente de voltaje dc de amplitud variable [8]. Dos parámetros influyen en la medición de capacitores MOS: densidad de estados en la interfaz y carga fija. Cuando se forma la región de inversión o acumulación al aplicar un voltaje determinado de compuerta, todo incremento de voltaje (carga en el electrodo externo) se compensa por un incremento de carga en la superficie del semiconductor. Una señal de voltaje ac de alta frecuencia es suficiente para que los portadores minoritarios en el sustrato no puedan seguir las variaciones de dicha señal en el tiempo, pero sí a la señal de polarización cuya frecuencia se fija suficientemente baja. La región de inversión está determinada por el tiempo de generación-recombinación de los portadores minoritarios y la región de acumulación por el tiempo de relajación de los portadores mayoritarios.

Si la variación de la señal que se utiliza para polarizar el dispositivo, es suficientemente rápida para no dar tiempo a la generación de portadores minoritarios necesarios para formar la región de inversión, esta región no se forma y la curva C-V se desplaza al modo de empobrecimiento profundo, debido a que cada nuevo incremento de voltaje produce un aumento en el ancho de la región de carga espacial para poder compensar el incremento de carga en el electrodo exterior y por lo tanto la

capacitancia disminuye todo el tiempo. Esto ocurre hasta que se produce la ruptura del dieléctrico por efecto de campo (Figura 3.1).

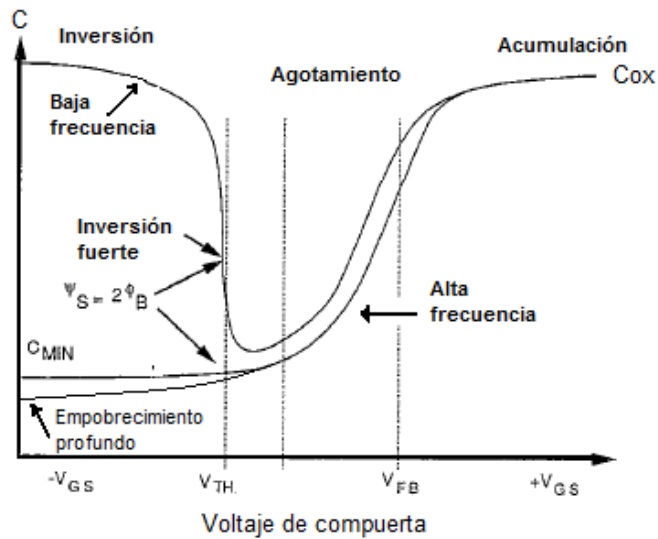


Figura 3.1 Características capacitancia-voltaje de un capacitor MOS tipo n [14].

Como se mencionó anteriormente, los principales factores que afectan a una curva C-V son los estados en la interfase y la carga fija. Mientras la carga fija ocasiona un cambio lateral en el eje del voltaje (generalmente negativo), la carga en la interfase distorsiona la curva desde acumulación a inversión estirándola. Por otro lado la carga en la interfase también puede resultar en un corrimiento lateral de la curva. Minimizar la carga atrapada en la interfase resulta en una caída más abrupta desde acumulación a inversión de la curva C-V y voltaje de banda plana cercano a cero.

3.3.2 Curvas corriente-voltaje

Como se mencionó anteriormente, existen diferentes mecanismos de conducción de carga a través de un dieléctrico. El análisis de curvas corriente-voltaje (I-V) es uno de los métodos de caracterización de dispositivos MOS más importantes, usado para determinar el campo de ruptura de un dieléctrico y densidad de corriente de fuga. El método consiste fundamentalmente en aplicar un voltaje variable al aislante en el sistema mediante una rampa o paso a paso, y monitorear la corriente en función del voltaje y la temperatura, hasta llegar incluso a la ruptura del

dieléctrico. Dependiendo del espesor, óxidos térmicos de calidad tienen un rompimiento del dieléctrico de entre 8 y 10 MV/cm. Una regla recomendable en la medición de curvas I-V es ejecutar barridos separados, en capacitores diferentes para la densidad de corriente positiva y negativa, y para el rompimiento del dieléctrico. Si lo anterior no es posible, es importante realizar primero la medición de corriente de fuga comenzando los barridos desde cero, y que estos voltajes sean por debajo del voltaje de ruptura del material [8].

Existen dos regiones típicas encontradas en una curva I-V como puede observarse en la figura 3.2. En la primera región denominada *región de corriente de desplazamiento* la corriente medida es debida principalmente al reacomodo de dipolos eléctricos en función del voltaje aplicado y es igual a $I = C_{ox}(dV/dt)$. Posteriormente domina la *corriente a través del dieléctrico*, la cual es debida a uno o más mecanismos de conducción de carga a través del dieléctrico.

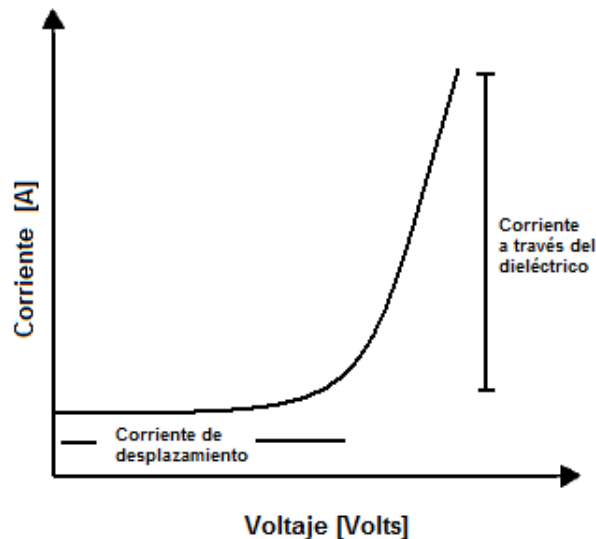


Figura 3.2 Curva característica corriente-voltaje [8].

La generación de estados superficiales en la interface SiO₂-Si y el atrapamiento de carga positiva en el dióxido de silicio han sido reportados como los principales causantes de mecanismos de conducción a través de dieléctricos, lo que deteriora su rendimiento y limita su vida útil [15].

Los efectos causados por estas cargas en las curvas I-V proporcionan información acerca del mecanismo de transporte en el sistema MOS.

3.4 Métodos de depósito de materiales

Los métodos de depósito de películas delgadas sobre obleas típicamente de silicio en la industria de semiconductores son muy diversos y varios de ellos de gran complejidad. Algunos de estos métodos se describen a continuación.

3.4.1 Depósito químico en fase vapor (CVD)

El depósito químico en fase vapor (CVD por sus siglas en inglés), es definido como la formación de una película sólida sobre un sustrato por la reacción de químicos en fase vapor que contienen los constituyentes requeridos. Los gases reactantes son introducidos dentro de una cámara de reacción y son descompuestos cuando alcanzan una superficie suficientemente caliente para formar la película delgada. Las reacciones químicas pueden ocurrir por *pirólisis* cuando el sustrato se calienta hasta una temperatura lo suficientemente alta para provocar la descomposición de los compuestos gaseosos. Sobre el sustrato se depositan los compuestos no volátiles. Los compuestos químicos utilizados para depositar por este mecanismo son generalmente halogenuros metálicos o hidruros metálicos, como por ejemplo el silano (SiH_4). La otra forma de reacción química es la *reducción de hidrógeno*, en la cual la reacción tiene lugar a alta temperatura por reducción, en presencia de hidrógeno, de un gas. Los compuestos más frecuentemente utilizados son los halogenuros como Cl_4Si [16].

Cuando se depositan dieléctricos de alta-k mediante CVD, los precursores metálicos son llevados a una superficie caliente la cual causa su descomposición y el posterior depósito del dieléctrico de alta-k. En CVD, la geometría del reactor, temperatura y gradientes de flujo afectan drásticamente la velocidad de depósito y la composición de la película depositada. Las películas de alta-k depositadas por CVD tienen

típicamente impurezas de carbón incorporadas dentro de la película, las cuales son usualmente policristalinas. Es común tener capas interfaciales en este método debido a la temperatura de depósito. Estas capas son usualmente 1-2 nm de espesor, y tienen una constante dieléctrica de 5-6 [17]. Las películas de alta-k depositadas por CVD muestran constantes dieléctricas relativamente altas de alrededor de 17, tienen muy baja densidad de estados en la interfase, baja densidad de corriente de fuga y poca histéresis. Por otro lado, una ventaja de utilizar este tipo de depósito es que es menos costoso en comparación a métodos como pulverización catódica y depósito de capas atómicas los cuales son descritos a continuación.

3.4.2 Depósito de capas atómicas (ALD)

Al igual que CVD, el depósito de capas atómicas (ALD por sus siglas en inglés) es un método químico de depósito de capas delgadas en fase gaseosa. La característica distintiva de ALD es que la película es crecida a través de reacciones saturadas en la superficie, que siguen una secuencia introduciendo dos o más precursores dentro de la cámara alternadamente, uno a la vez, separados por pasos de purga o evacuación [2]. La secuencia de reacciones saturadas hace que el crecimiento de la película sea auto-limitada lo que asegura que en cada ciclo se deposita la misma cantidad de material en toda la superficie independientemente de la dosis del precursor recibida, y solo si la dosis es lo suficientemente alta para saturar las reacciones. Los espesores de la película son precisamente controlados por el número de ciclos de depósitos aplicados; lo anterior hace a este tipo de depósito adecuado para una composición a nivel de capa atómica. Cada secuencia de reacción es compuesta de cuatro interacciones gas-superficie: adsorción de las moléculas precursoras sobre la superficie, reacción en la superficie, saturación, y desorción de los productos de la reacción gaseosa. Usualmente ALD es un proceso a baja temperatura, lo que ayuda a prevenir una capa interfacial entre el substrato de silicio y la película

depositada. Es común obtener mediante este tipo de depósito, constantes dieléctricas mayores a 20, al mismo tiempo que baja densidad de estados en la interfase [17]. El depósito ALD para óxidos de alta-k es un método de depósito ampliamente estudiado por las características que ofrece, tales como: excelente uniformidad en grandes áreas, interfaces de gran calidad, control a nivel atómico de la composición de la película y por tanto control de espesor. Estas ventajas hacen al método ALD muy atractivo para el crecimiento de heteroestructuras complejas, super-redes y aleaciones semiconductoras, lo que era logrado con equipamientos de alto costo como el de epitaxia de haces moleculares (MBE) y el depósito químico en fase vapor asistido con compuestos metalorgánicos (MOCVD).

3.4.3 Pulverización catódica (Sputtering)

El depósito por pulverización catódica o sputtering involucra el bombardeo de un blanco con iones de alta energía. Generalmente los iones son formados a partir de un gas de argón. El blanco en el sistema es un disco sólido el cual sirve como la fuente del material a depositar y es eléctricamente aterrizado mientras el gas de argón es introducido a la cámara y ionizado a una carga positiva. Estos iones cargados positivamente son atraídos al blanco aterrizado lo cual causa su aceleración hacia éste hasta que finalmente chocan en el blanco. Cuando los iones golpean el blanco, la transferencia de momentum provoca que los átomos del blanco sean desplazados y dispersos dentro de la cámara entera con algún depósito sobre las obleas dentro la cámara. Las características de la película pueden ser fácilmente controladas en un proceso con sputtering ajustando parámetros de depósito tales como presión, potencia y temperatura del sustrato. El método de sputtering permite depositar metales y dieléctricos siendo necesario en este último caso, el uso de un plasma de radiofrecuencia. Entre sus ventajas principales se encuentran:

- 1.No requiere gases tóxicos.
- 2.Permite el control de espesores muy finos y repetibilidad en los procesos.
- 3.Permite depositar capas a baja temperatura.
- 4.Pueden depositarse tanto capas del material del cátodo como de compuestos químicos complejos, cuando se usa el depósito reactivo.
- 5.Permite depositar capas de componentes químicos sin variar la composición.

Si se introducen gases reactivos, como el oxígeno o el nitrógeno, con un cátodo de silicio pueden depositarse nitruro de silicio u óxido de silicio. En este caso se dice que tiene lugar un sputtering reactivo, siendo un proceso de depósito donde predomina el efecto físico de erosión catódica, aunque combinado con la reacción del material que se desprende del cátodo con el gas que se introduce en la cámara. Entre las desventajas se encuentran la necesidad de preparar cátodos del material a depositar, con la suficiente pureza y diámetro requerido para garantizar la uniformidad de la capa en toda la oblea, además el equipo utilizado para pulverización catódica es de muy alto costo [18].

3.4.4 Sol-gel utilizando spin-on-glass

La tecnología de depósito sol-gel es aceptada como un método para el depósito de películas delgadas y cubrimientos. Comparada con otros métodos de depósito este proceso es simple, se prepara una solución conteniendo el óxido deseado y es aplicada a un sustrato mediante centrifugado, inmersión o spray. El proceso es capaz de aplicar cubrimiento al centro y periferia de formas geométricas complejas simultáneamente. Las películas son típicamente unos cientos de nanómetros de espesor, uniformes sobre grandes áreas y con buena adherencia. El equipo que se requiere para el depósito de estas películas no es caro comparado con cualquier otra técnica de depósito que se utilice vacío. Los cubrimientos pueden ser aplicados a metales, plásticos y cerámicas, típicamente a temperatura ambiente aunque la mayoría

necesitan ser recocidos y densificados por temperatura. También pueden ser obtenidas películas o cubrimientos amorfos y cristalinos [19]. Existen muchas aplicaciones útiles de la tecnología sol-gel tal como cubrimientos empleados en el área óptica y electrónica, sensores, abrasión, barreras y protección. En algunos casos la calidad de los cubrimientos obtenidos es limitada comparativamente a técnicas como oxidación, evaporación o sputtering. Además, la caducidad de las soluciones varía entre 6 a 12 meses. En la industria de semiconductores el método sol-gel es frecuentemente usado para depositar dióxido de silicio, lo cual es conocido como el método spin-on-glass (SOG). Los materiales de spin-on-glass han sido ampliamente usados como fuente de difusión de impurezas y como dieléctrico de planarización para metalización multinivel en la fabricación de circuitos integrados. Las soluciones de spin-on-glass son en general polímeros de red Si-O disueltos en solventes orgánicos, y preparados a través de la reacción de hidrólisis-condensación que implica la técnica sol-gel. Los materiales de spin-on-glass pueden ser divididos en tres grupos: 1) compuestos basados en silicatos, 2) compuestos silicio-orgánicos y 3) compuestos dopante-orgánicos [19].

El proceso sol-gel es un proceso que involucra una solución o dispersión coloidal que sufre una transición sol-gel. En la transición la sustancia depositada llega a ser una masa rígida y porosa por desestabilización, precipitación o supersaturación. La mayoría de los cubrimientos presentan la transición sol-gel a partir un sistema en fase líquida a un sistema de dos fases, sólida y poros llenos de solvente. La transición sol-gel en este caso no es reversible. La mayoría de materiales de spin-on-glass necesitan ser almacenados en refrigerador y antes de ser aplicados al sustrato deben permanecer algunas horas a temperatura ambiente. Generalmente se utiliza un centrifugador para depositar el material. El sustrato que usualmente es una oblea de silicio debe pasar por el procedimiento de limpieza antes del cubrimiento, posteriormente es colocado sobre el centrifugador donde cerca de 1ml de la solución se

aplica sobre el centro del sustrato. Inmediatamente después el sustrato es rotado con una velocidad de miles de ciclos por segundo (Figura 3.3). En la mayoría de los casos, el espesor de la película resultará entre 50 y 500 nm. El espesor de la película puede controlarse cambiando la velocidad del centrifugador o cambiando la viscosidad de la solución. Típicamente la viscosidad es de 3-10 mPa-s y la tensión superficial es de $30-50 \times 10^{-3}$ N/m. Después del depósito, la película debe ser secada resultando en pérdida de peso y volumen. La temperatura de secado debe ser aproximadamente 250°C para liberar solventes. La película posteriormente debe ser sometida a un tratamiento a más alta temperatura para conseguir densificación, eliminación de porosidad y a la temperatura adecuada estequiometría. El agua ó solvente restante se evaporan a través de poros interconectados los cuales permanecen abiertos en la superficie. La microporosidad de la película no es removida enteramente hasta densificaciones del orden de 1000°C, pero ésta puede comportarse a menores temperaturas como una barrera para portadores de carga en aplicaciones como dieléctrico intermetal o un cubrimiento para pasivación [19].

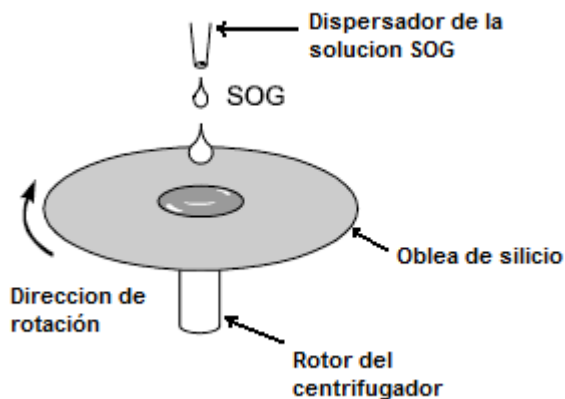
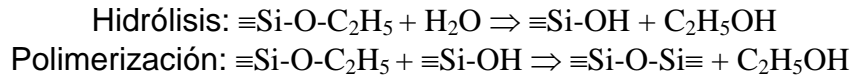


Figura 3.3 Esquema del método sol-gel para el depósito de spin-on-glass [19].

El entendimiento de los materiales de spin-on-glass y la tecnología de fabricación sol-gel es muy importante para sus aplicaciones. Generalmente se utiliza el método alcóxido para producir silicatos de spin-on-glass. Los materiales de inicio son un alcóxido de silicio

(tetraetilortosilicato-TEOS o $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), agua, isopropanol y ácido clorhídrico. Las principales reacciones son:



Debido a que TEOS y agua no son miscibles, las reacciones sólo comienzan cuando el solvente isopropanol se adiciona. Las reacciones toman lugar a 82°C, la temperatura de ebullición del isopropanol. La velocidad de reacción puede ser controlada incorporando ácido clorhídrico como catalizador. Un parámetro importante en la reacción sol-gel es la relación molar (r) de la cantidad de agua y la cantidad de TEOS. Debido a que el agua es un subproducto de la reacción de condensación, un valor de r igual a 2 es suficiente para completar la hidrólisis y condensación.

3.5 Fabricación de capacitores MOS

El proceso llevado a cabo para la fabricación de capacitores MOS es básicamente el utilizado en el laboratorio de microelectrónica del INAOE, y cuyas condiciones han mostrado ser las más eficientes para la obtención de estos dispositivos. Sin embargo, hay algunos cambios en algunos pasos de proceso dependiendo si el material utilizado como dieléctrico de compuerta es depositado mediante la técnica sol-gel o es crecido térmicamente. Lo anterior se describe más detalladamente con la siguiente secuencia de fabricación.

Los sustratos utilizados son obleas de silicio de 2", orientación (100), tipo N. Todas las pruebas ópticas son realizadas en obleas piloto de las mismas características tipo N o P. La resistividad de las obleas utilizadas en cada proceso de fabricación se comprobó mediante la técnica de cuatro puntas en las obleas piloto, resultando en $\rho=5-8 \text{ } \Omega\text{cm}$, correspondiente a una concentración aproximada en el sustrato de $N_D=4.5-7 \times 10^{14}$.

1. Procedimiento de limpieza inicial de obleas

- Grabado de óxido nativo en solución 7:1:1 ($\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$) hasta comprobar hidrofobia. Enjuague en agua DI, secado.
- Desengrasado inicial con TCE 10 min en vibrador ultrasónico. Acetona 10 min en vibrador ultrasónico. Enjuague en agua DI.
- Grabado de óxido nativo en solución 7:1:1 ($\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$), hasta comprobar hidrofobia. Enjuague DI, secado.
- Limpiezas RCA
RCA1: $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$ en proporciones 7:1:1 durante 17 min a $\sim 75^\circ\text{C}$. Enjuague en agua DI (3 veces). RCA2: $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2+\text{HCl}$ durante 17 min a $\sim 75^\circ\text{C}$. Enjuague en agua DI (3 veces).
- Enjuague en equipo super Q hasta alcanzar la resistividad de 17 $\text{M}\Omega$, posterior secado en equipo de centrifugado.

2. Depósito de SOG mediante la técnica sol-gel

El spin-on-glass empleado para el depósito de películas, es de la marca Filmtronics (700B). Este material es puesto a temperatura ambiente un día anterior a su uso. Si éste requiere ser diluido, se prepara la mezcla una hora antes del depósito. Se utiliza un equipo de centrifugación de velocidad controlable y mediante un gotero se deposita el material sobre el sustrato. El tiempo que generalmente se mantiene al centrifugador con la velocidad elegida es de 20 seg.

3. Tratamiento térmico inicial

Las películas depositadas son sometidas a un pre-cocido para la eliminación inicial de solventes. Este pre-cocido se realiza en un horno con flujo de nitrógeno (30ss) a 200°C , durante 5 ó 10 min.

4. Tratamiento térmico de curado o densificación de las películas depositadas

El curado puede ser realizado posterior al pre-cocido en un horno convencional utilizado para crecer óxido térmico. Antes del ingreso

de las obleas depositadas, se realiza limpieza al horno con vapor de agua durante una hora para oxidar impurezas, y posteriormente se hace pasar solo flujo de N₂ durante otra hora (30ss) para arrastrarlas afuera. La temperatura de tratamiento es diferente para algunos procesos y se especificará en el siguiente capítulo, donde se presentarán los resultados para diferentes depósitos y procesos de este material.

5. Metalización

Se realiza la metalización en ambas caras de la oblea, depositando primero aluminio (Al) con espesor de 1µm en la parte superior donde se encuentra el material dieléctrico. Posteriormente se realiza la limpieza del lado no pulido aplicando 7:1:1 (NH₄F:HF:H₂O) con cotonete y sumergiendo en nítrico fumante 10 min, con su respectivo enjuague. Una vez seca la oblea, se depositan 0.7 µm de Al en el lado no pulido.

6. Fotolitografía para la definición de patrones geométricos de compuerta.

PR (+) 1225	5000 rpm	30 seg
Pre-cocido:	85°C	15 min
Exposición:	10 seg	
Revelado:	15 seg	
Re-cocido:	110°C	15 min

7. Grabado de Al con Al-etch a 40°C durante aproximadamente 11 min. Enjuague en agua DI. Limpieza de resina en acetona, 2 veces durante 5 min, cada una con enjuague en agua DI.

8. Aleación en formingas a 450°C durante 20 min.

H₂: 40 s.s. Flujo simultaneo

N₂: 60 s.s.

Para el crecimiento de óxido térmico de compuerta se sigue el siguiente procedimiento:

Óxido de compuerta con espesor ~ 600Å

Temperatura de crecimiento: 1000°C

O₂= 44ss durante 5 min

O₂/TCE= 115ss durante 85 min. Densificado a 1000°C por 30 min.

Óxido de compuerta con espesor ~ 200Å

Temperatura de crecimiento: 850°C

O₂= 44ss durante 5 min

O₂/TCE= 115ss durante 115 min. Densificado a 850°C por 30 min.

Se utilizaron dos áreas diferentes de la mascarilla CIR-PRU II para la definición geométrica de las áreas de compuerta (Figura 3.4). La primera área A es utilizada para la fabricación de capacitores para el proceso de caracterización de SOG como dieléctrico de compuerta. La segunda área B es empleada en la fabricación de capacitores utilizando como dieléctrico de compuerta la película depositada con la suspensión preparada de HfO₂.

Área A	13.34x10 ⁻⁴ cm ²
Área B	6.78x10 ⁻⁴ cm ²

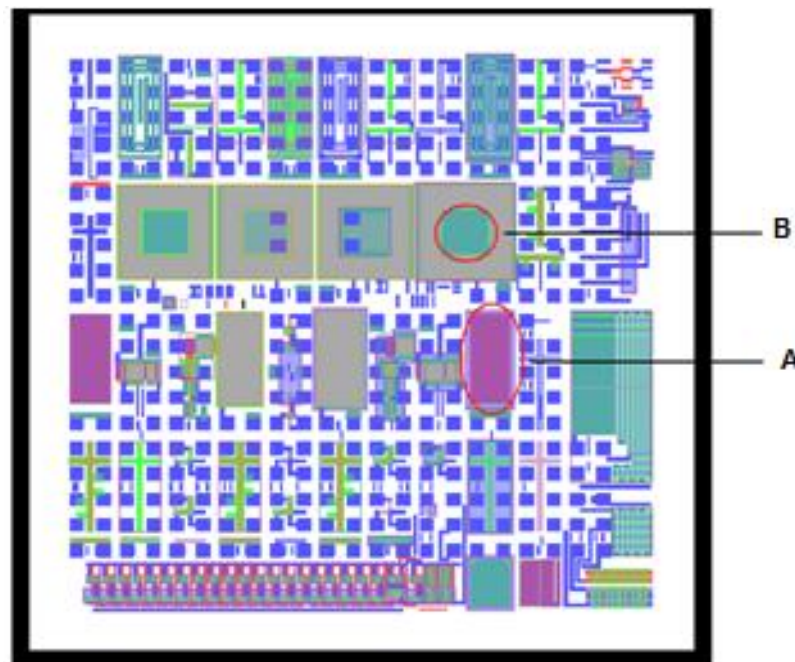


Figura 3.4 Layout del circuito de pruebas CIR-PRU II.

3.6 Equipo de caracterización

Las características del equipo utilizado para la determinación de algunas propiedades de las películas depositadas se detallan a continuación:

- Para la determinación de espesor e índice de refracción de las películas basadas en spin-on-glass, se utilizó el elipsómetro nulo manual Gaertner con láser de He-Ne con longitud de onda de 6328Å. En cada muestra se midieron al menos 5 puntos.
- El análisis FTIR se llevó a cabo con el equipo Vector 22 marca Bruker, para la determinación de enlaces químicos de las moléculas presentes en el material. La humedad y temperatura dentro de la cámara de medición son controladas mediante el flujo de N₂ en la cámara 30 min antes y durante la medición. La fuente utilizada es una lámpara MIR con un rango de 7500-350 cm⁻¹. El rango de medición para las muestras es de 4000 a 400 cm⁻¹.
- El sistema utilizado para la medición de curvas C-V fue el equipo Keithley win32 simultáneo de alta-baja frecuencia. La frecuencia para la obtención de curvas de alta frecuencia es 100kHz. El sistema es controlado por computadora mediante el programa ICS. El rango de voltaje se estableció de -4 a 4 Volts, desde acumulación a inversión, aunque se realizaron varias pruebas variando el rango de voltaje dependiendo de las características de la muestra. El paso de barrido es de 50mV, con tiempos de paso de 100ms y 1seg ajustados nuevamente según requerimientos de las muestras. Todas las mediciones se realizaron en oscuridad. Los resultados obtenidos de las curvas C-V permitieron el análisis cualitativo de parámetros como voltaje de banda plana, voltaje umbral, densidad de estados en la interfase y dispersión de capacitancia máxima. Se realizaron al menos 6 mediciones en diferentes puntos en toda el área de la oblea.

- Las mediciones corriente-voltaje se llevaron a cabo con el equipo electrómetro Keithley modelo 6517A, configurado como fuente de voltaje y medidor de corriente. El electrómetro es controlado con el programa K6517BARRIDO.LLB. Los barridos fueron realizados a diferentes capacitores desde 0 a -4 y 0 a 4 volts. El paso de barrido fue de 50mV, el tiempo de paso para altas densidades de corriente de compuerta fue de 100ms, y para bajas densidades de corriente fue de 1seg. Las mediciones se realizaron en oscuridad al menos a 6 dados diferentes en toda el área de la oblea.

Resultados experimentales

Este capítulo desarrolla el procedimiento experimental y resultados de la caracterización efectuada a películas de spin-on-glass, para posteriormente mostrar la parte de experimentación de solubilidad de óxido de hafnio y los resultados obtenidos.

4.1 Procedimiento de caracterización de películas de spin-on-glass (SOG)

Como se refirió anteriormente el spin-on-glass es un material alcóxido que forma una película de red Si-O y cuyas propiedades pueden llegar a ser con apropiado tratamiento muy similares a las del SiO₂ térmico. La primera parte de este trabajo se enfocó a la obtención de películas de spin-on-glass de suficiente calidad física y eléctrica, con el objetivo de que este material en su estado líquido pudiera servir como solvente para la dispersión de partículas de óxido de hafnio, y facilitar el entendimiento de lo que cada material pudiera producir en los resultados. Para lograr lo anterior fueron experimentadas diversas temperaturas de tratamiento a las películas de SOG, así como diluciones que permitieran mejorar su calidad física-química. El procedimiento llevado a cabo para conseguir lo planteado anteriormente se detalla en los siguientes puntos.

4.1.1 Proceso de fabricación de capacitores MOS con SOG

De acuerdo con las especificaciones del fabricante de SOG utilizado en esta tesis, este material es principalmente empleado para efectos de planarización o aislamiento entre las vías de metal en un circuito. El fabricante recomienda un pre-cocido a la película a temperaturas secuenciales desde 75°C a 240°C, y curado a temperaturas entre 425°C y

1000°C dependiendo de la aplicación. Así mismo, muestra una grafica de variación de espesor con respecto a la velocidad de centrifugación (rpm), cuyo espesor mínimo obtenido es de 1820Å a 425°C una hora. Conociendo lo anterior, el primer paso consistió en probar diferentes temperaturas de tratamiento de curado para las películas, con el fin de analizar las características físicas y eléctricas de cada una y establecer las temperaturas de tratamiento más favorables.

El primer proceso de caracterización designado como P_{SOG1} utilizó cuatro sustratos, cuyas características fueron ya descritas en el capítulo tres. Cada oblea contó con sus respectivos pilotos, de los cuales se obtuvieron parámetros tales como espesor y espectro FTIR. Las películas tuvieron tratamientos térmicos de pre-cocido para la eliminación de solventes y posteriormente de curado para la densificación de las mismas. El área del capacitor fue designada previamente como área A. Las características de depósito y tratamiento térmico para cada muestra se observan en la tabla 4.1.

Muestra	Velocidad de centrifugado (rpm)	T de Pre-cocido (°C)	Tiempo de pre-cocido	T de curado (°C)	Tiempo de curado
A1	7000	200	5 min	450	1 hr
A2	7000	200	5 min	600	30 min
A3	7000	200	5 min	800	30 min
A4	7000	200	5 min	1000	30 min

Tabla 4.1 Datos del proceso P_{SOG1} para las películas depositadas de SOG.

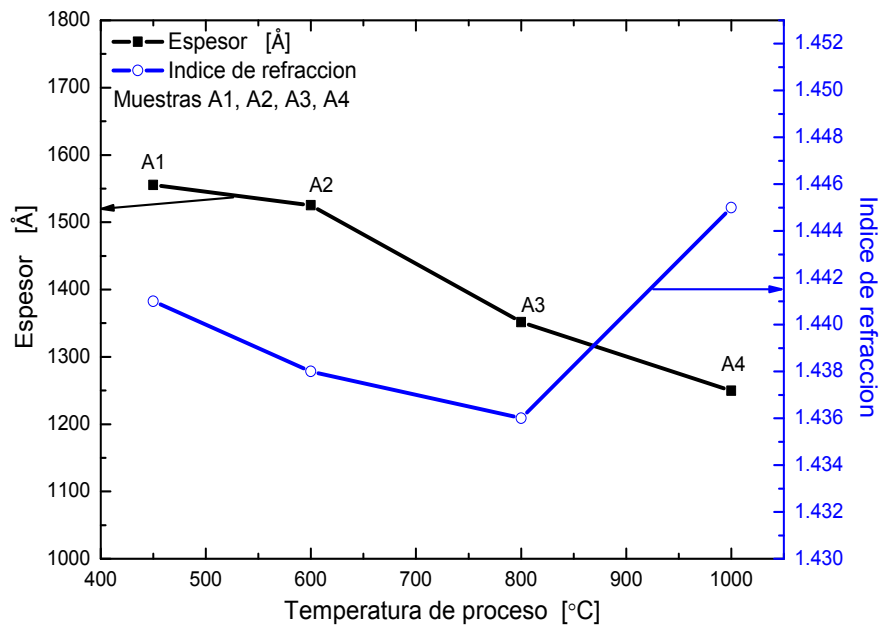
Resultados de espesor e índice de refracción del proceso P_{SOG1}

Figura 4.1 Resultados de espesor e índice de refracción de las películas del proceso P_{SOG1}.

En la figura 4.1 pueden observarse los resultados de espesor e índice de refracción (n) de las cuatro muestras del proceso. Como se esperaba, el espesor de la película disminuyó conforme incrementó la temperatura de curado, siendo el espesor mínimo de 1249Å. La mayor reducción de espesor se encontró entre las muestras A2 y A3. El índice de refracción no muestra ninguna tendencia clara. Aunque pudiera suponerse mayor porosidad en las películas con menores temperaturas de tratamiento, la muestra A1 tiene mayor valor de n que las muestras A2 y A3; la muestra A4 con mayor densificación tiene el valor más alto de n .

Resultados de espectros FTIR

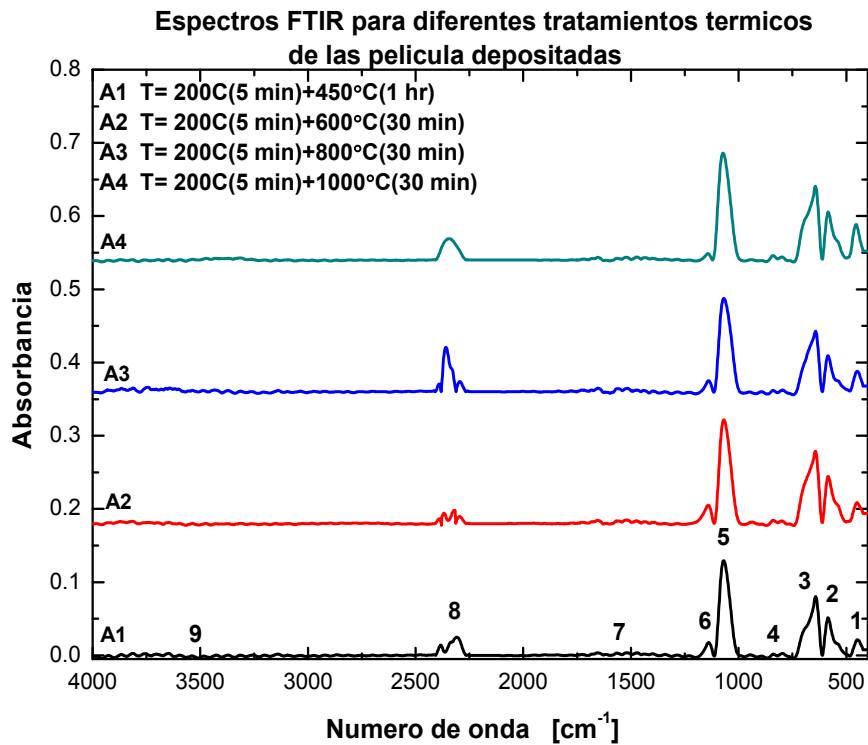


Figura 4.2 Resultados del espectro FTIR para cada una de las muestras del proceso P_{SOG1}.

La figura 4.2 presenta los resultados del espectro FTIR para cada una de las muestras con diferentes tratamientos térmicos. Los números en el primer espectro en negro de la muestra A1 denotan el tipo de enlace encontrado en cada película y enumerados en la tabla 4.2. Puede advertirse en cada espectro la presencia de enlaces Si-O de diferente intensidad correspondiente a los picos 1,4 y 5. Algunas referencias atribuyen los picos 2 y 3 a deformación de anillos ciclosiloxanos intrínsecos a la síntesis de geles [20]. Los picos 7 y 9 de menor intensidad, denotan la presencia de diferentes tipos de impurezas no deseadas en la película. Por otro lado, otro tipo de enlace muy probablemente debido al material orgánico en el que se encuentra diluido el polímero de red Si-O del spin-on-glass, se presenta en el pico 6 producido por enlaces C-H, OH. Puede observarse la disminución de este pico en el espectro de la muestra A4 comparado principalmente con las muestras A1 y A2, lo que resulta importante considerando que la

presencia de impurezas orgánicas de este tipo deteriora la calidad de las películas y por tanto también sus características eléctricas.

No. de pico	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Número de onda (cm^{-1})	450	584	642	800	1072	1139	1500-1675	2346	3000-3800
Enlaces	Si-O Balanceo	Anillos ciclosiloxanos	Anillos ciclosiloxanos	Si-O Flexión	Si-O Estiramiento	C-H, O-H C-O Alcohol, ésteres	C=C, C=N Alqueno Grupo aromático	CO ₂ Dióxido de carbono	O-H Grupos hidroxilos

Tabla 4.2 Descripción del tipo de enlaces químicos encontrados en las películas de spin-glass.

Resultados de curvas C-V e I-V

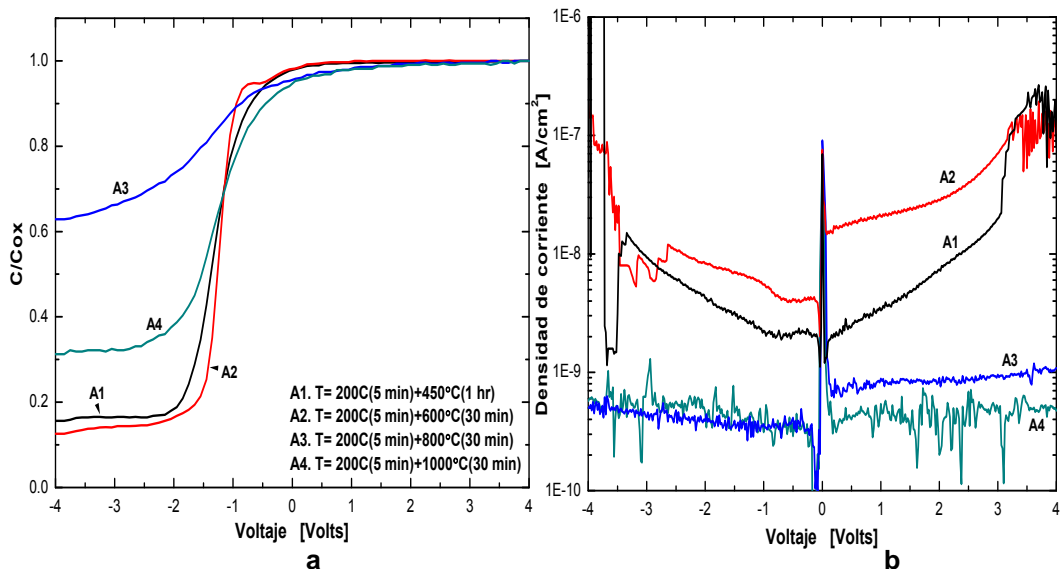


Figura 4.3 (a) Curvas C-V normalizadas de los capacitores fabricados en el proceso P_{SOG1}. (b) Densidad de corriente contra voltaje de los capacitores fabricados.

Mediante las curvas C-V normalizadas de todas las muestras (figura 4.3a), se buscó identificar cualitativamente características tales como corrimiento de banda plana y estados en la interfase. Todas las curvas tienen un corrimiento negativo en el eje de voltaje denotando carga positiva en el óxido. La muestra A3 también sugiere la presencia de alta densidad de estados en la interfase. De la figura 4.3b se advierte menor densidad de corriente en las películas más densificadas a mayor

temperatura A3 y A4. Las características eléctricas pueden correlacionarse indirectamente con la disminución del pico 6 correspondiente a enlaces C-H, O-H y otros enlaces conteniendo carbono, y su influencia en las propiedades del material dieléctrico.

Del proceso de fabricación P_{SOG1} se concluyó que la temperatura más favorecedora para el tratamiento térmico de las películas fue la utilizada para la muestra A4, correspondiente a un curado de 1000°C durante media hora. Los datos de esta muestra mostraron menor espesor y densidad de corriente, comparados con los resultados de las demás muestras, aunque el corrimiento de banda plana fue similar para todas.

4.1.2 Dilución de SOG en 2-propanol y agua deionizada

En el proceso de fabricación P_{SOG1} se logró determinar un tratamiento de curado eficiente entre varias temperaturas experimentadas para las películas de SOG depositadas. Sin embargo, probar un método de depósito diferente para películas de alta-k requiere lograr un EOT escalable del dieléctrico. Por lo tanto, el siguiente paso en la caracterización de SOG buscó disminuir el espesor de las películas sin perder calidad eléctrica o de ser posible mejorarla. Para lograr lo propuesto se diluyó SOG en diferentes solventes y proporciones realizando solo pre-cocido a las películas.

El primer solvente propuesto fue 2-propanol que ha sido anteriormente empleado para diluir SOG para diferentes aplicaciones. El segundo solvente propuesto fue agua deionizada (DI), debido a que ha sido investigado que algunas cantidades de H_2O en geles puede reducir el contenido orgánico de la solución [20]. Los datos del depósito denominado D1 se observan en la tabla 4.3.

Dilución	Velocidad de centrifugado (rpm)	T de Pre-cocido (°C)	Tiempo de pre-cocido
2-propanol	7000	200	10 min
Agua DI	7000	200	10 min

Tabla 4.3 Datos del proceso de depósito D1.

La figura 4.4 muestra los resultados de tres diferentes porcentajes 50%, 66% y 80% de SOG diluido en los dos solventes propuestos. Se advierte que las rectas de espesores de las películas con ambos solventes se separan apreciablemente en porcentajes de dilución de SOG de 50% y 66% lográndose menor espesor con diluciones hechas en agua DI. El índice de refracción para todos los porcentajes de ambas rectas es muy similar. La diferencia en los resultados de espesor obtenidos se atribuyó principalmente a la reducción de viscosidad conseguida con la dilución de SOG en agua.

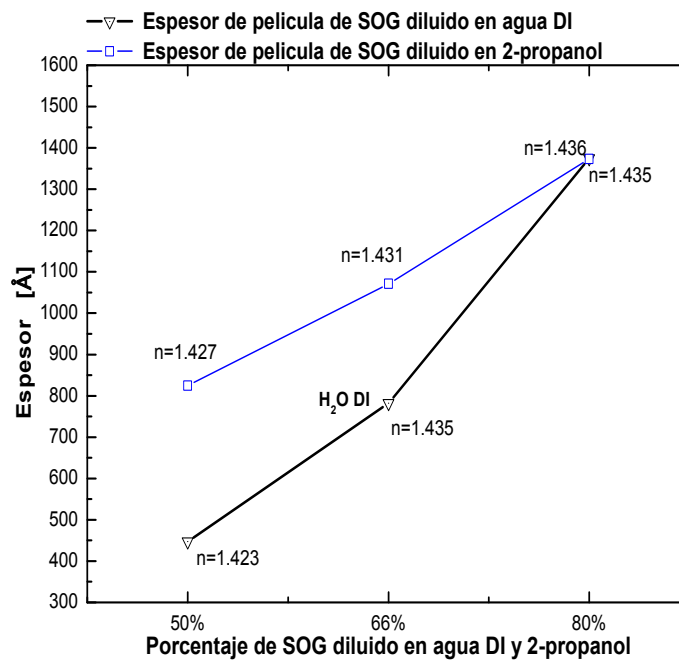


Figura 4.4 Resultados de espesor e índice de refracción de las películas de SOG diluido del depósito D1.

Considerando que es posible lograr menor espesor de película con diluciones de SOG en agua, y así mismo baja rugosidad comparada con las películas de SOG no diluido y las diluidas en 2-propanol observadas

en microscopio óptico, el siguiente paso consistió en realizar el procedimiento de pre-cocido y curado con las condiciones ya establecidas para medir el espesor final. Los datos del depósito denominado D2 y resultados, pueden observarse en la tabla 4.4 y figura 4.5 respectivamente.

Velocidad de centrifugado (rpm)	T de Pre-cocido (°C)	Tiempo de pre-cocido	T de curado (°C)	Tiempo de curado
7000	200	10 min	1000	30 min

Tabla 4.4 Datos de proceso del depósito D2 de SOG diluido en agua DI.

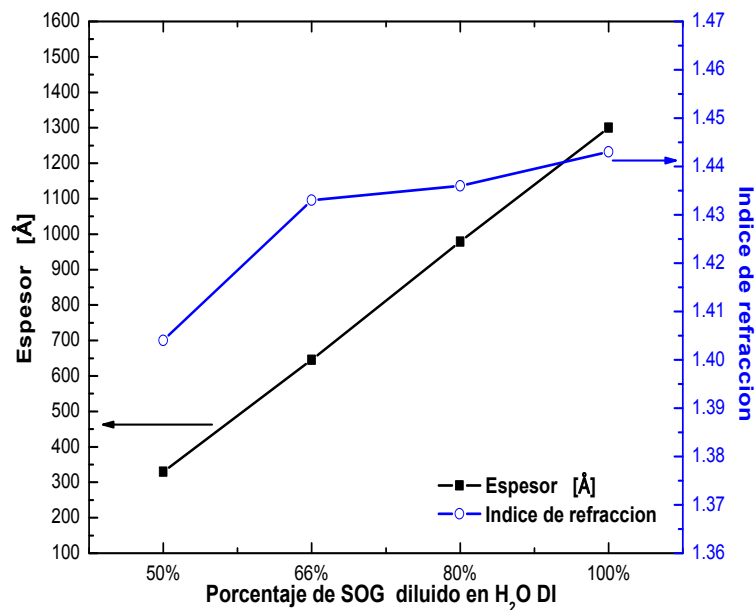


Figura 4.5 Resultados de espesor e índice de refracción del depósito D2; SOG diluido en agua DI.

La figura 4.5 muestra tres diferentes porcentajes de SOG diluido en agua DI y uno al 100% o no diluido. Se observa gran linealidad en la gráfica de espesor, indicando incrementos cercanos conforme el porcentaje de SOG aumenta en la solución. Con respecto al depósito D1 de películas con solo pre-cocido, los índices de refracción permanecen muy próximos después del curado para los porcentajes de 66% y 80%. El espesor mínimo logrado con el porcentaje de 50% de SOG diluido en agua es de 330Å.

En el espectro FTIR de la figura 4.6 pueden observarse los espectros de dos muestras al 50% de SOG diluido en agua, una con solo pre-cocido y

la otra con pre-cocido y curado. Es importante destacar el efecto que el curado tiene en la desintegración de picos de enlaces de impurezas como por ejemplo el correspondiente a alcoholes (C-H, O-H). Algunos autores explican lo anterior argumentando que razones molares de $H_2O/(\text{precursor-solvente})$ mayores a uno promueven la hidrólisis causando el reemplazo de grupos alcóxilo por grupos hidróxilo [20], los cuales puede suponerse que son eliminados a temperaturas de 1000°C .

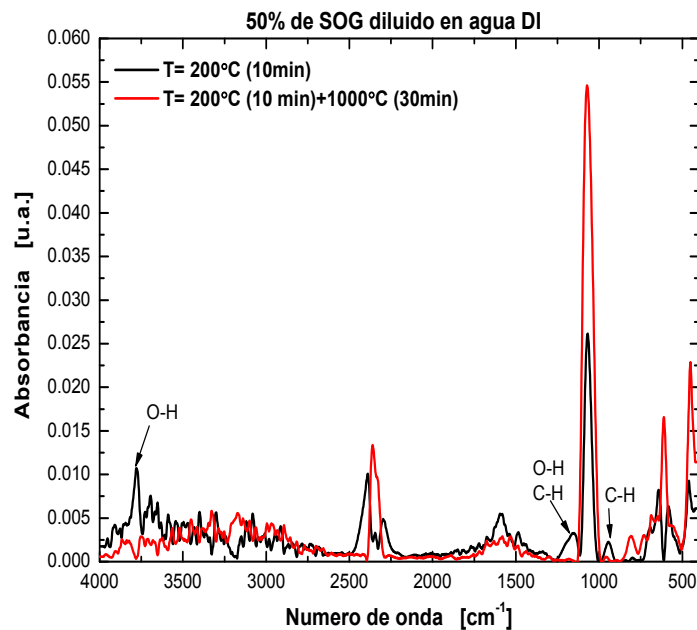


Figura 4.6 Espectro FTIR de dos muestras diluidas al 50% de SOG con diferente tratamiento térmico.

Por último, la figura 4.7 muestra las imágenes en microscopio óptico de dos películas de SOG con tratamiento de curado a 1000°C , una no diluida del proceso P_{SOG1} y otra película con 50% de SOG diluido en agua del depósito D2. La diferencia en rugosidad debida a la viscosidad de las soluciones al ser depositadas aun después del curado es notable a baja amplificación del objetivo (X10).

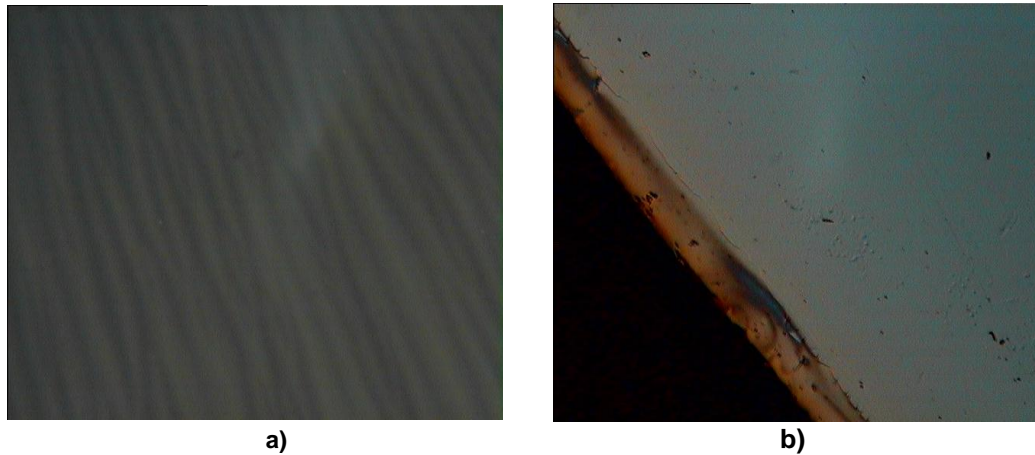


Figura 4.7 a) Película de SOG no diluido del proceso P_{SOG1} muestra A4, b) Película con 50% de SOG diluido en agua DI del depósito D2.

4.1.3 Proceso de fabricación de capacitores MOS con SOG diluido

El segundo proceso de fabricación utilizó como dieléctrico de compuerta a las películas de SOG diluidas en agua, debido a los buenos resultados de espesor y espectro FTIR obtenidos. El proceso ocupó dos sustratos tipo n con las mismas características del proceso anterior y sus respectivos pilotos. El área del capacitor fue nuevamente el área A. Los porcentajes que se prepararon fueron el 50% de SOG ya experimentado y se decidió probar un porcentaje menor de 33% de SOG, ambos diluidos en agua.

Un punto importante para este proceso fue la inmersión de las obleas después de la limpieza estándar en peróxido de hidrogeno caliente ($\sim 75^{\circ}\text{C}$) durante 15 min, con el objetivo de crecer una delgada capa de SiO_x no estequiométrico para mejorar la interfaz $\text{SiO}_2\text{-Si}$, dando uniformidad a toda el área de la oblea. Este proceso fue nombrado P_{SOG2} y las características del depósito y temperaturas de proceso se muestran en la tabla 4.5.

Muestra	Porcentaje de SOG disuelto en agua DI	Velocidad de centrifugado (rpm)	T de precocido (°C)	Tiempo de precocido	T de curado (°C)	Tiempo de curado
A5	33%	7500	200	10 min	1000	30 min
A6	50%	7500	200	10 min	1000	30 min

Tabla 4.5 Datos del proceso de fabricación P_{SOG2}.

Resultados de espectros FTIR

Los espectros FTIR de películas de SOG no diluido y con diferentes porcentajes de dilución en agua DI se muestran en la figura 4.8.

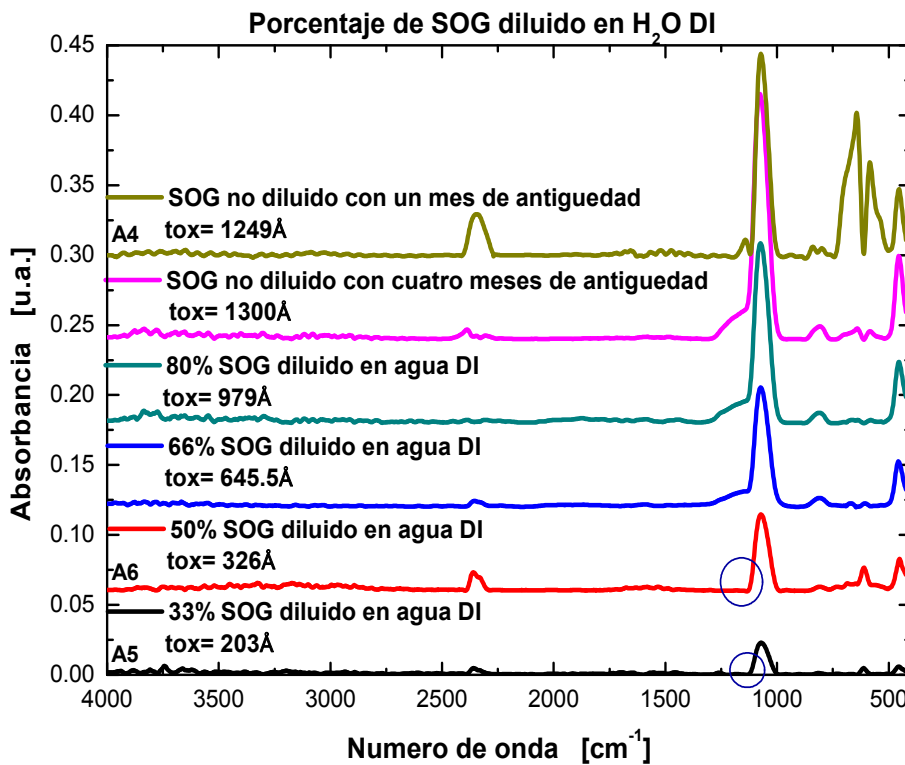


Figura 4.8 Espectros FTIR de SOG no diluido y diluido en agua DI.

Los dos primeros espectros de arriba a abajo corresponden a la muestra A4 y el segundo a la película de SOG no diluido del depósito D2. La importancia de mostrar estas dos graficas radica en la aparente desintegración de los picos 2 y 3 del segundo espectro, correspondientes a anillos ciclosiloxanos inherentes al material, lo cual demuestra la continuidad de las reacciones en el SOG a temperatura ambiente probablemente cuando es manipulado. Ésto cambia su estructura, por lo

que un SOG de más de seis meses dará resultados muy diferentes a uno reciente. Por otro lado, en los espectros de las películas de SOG diluido en agua DI en diferentes proporciones, se destaca el hecho de que los dos porcentajes con mayor dilución en agua DI (33% y 50% de SOG) observaron mayor disminución del pico 6 correspondiente a especies carbón.

Resultados de curvas C-V e I-V

Las figuras 4.9 a) y b) corresponden a las muestras A5 y A6 con 33% y 50% de SOG diluido en agua. Puede observarse en la muestra A5 poca dispersión de capacitancia máxima para el grupo de curvas, lo que puede atribuirse a buena uniformidad de espesor en el área de la oblea, sin embargo la dispersión para la muestra A6 es ligeramente mayor probablemente debido a alguna imprecisión durante el proceso. El voltaje de banda plana para ambas muestras es cercano a cero y la capacitancia mínima se estabiliza prontamente al llegar a inversión. La muestra A5 denota una caída más abrupta desde acumulación a inversión, pero en general se observa para ambas muestras baja densidad de estados en la interfaz.

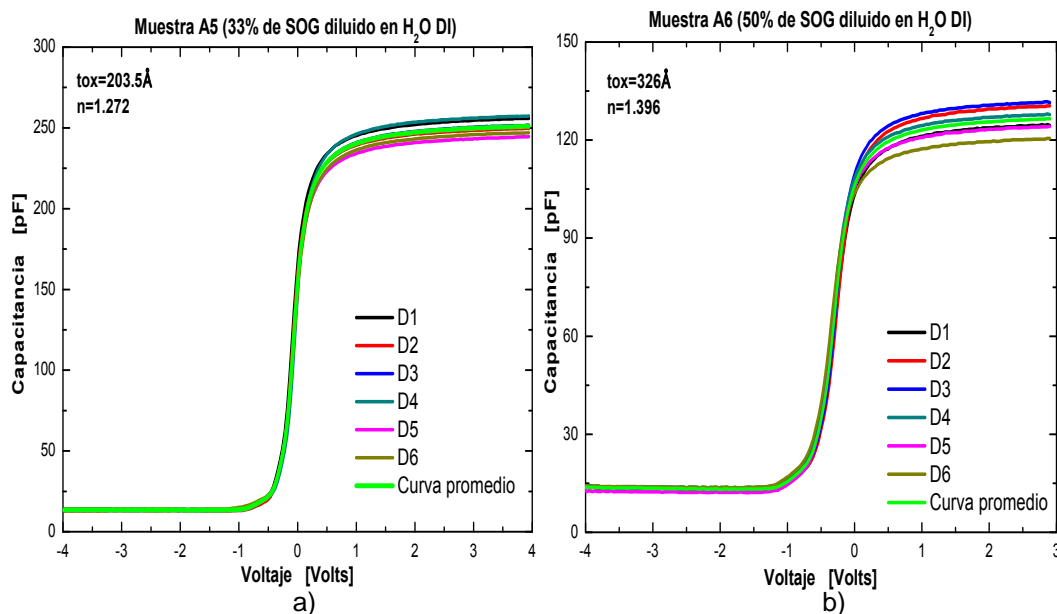


Figura 4.9 a) Curva C-V de la muestra A5 (33% SOG) del proceso P_{SOG2} b) Curva C-V de la muestra A6 (50% SOG) del proceso P_{SOG2}.

Como se esperaba la capacitancia en el óxido es mayor para la película más delgada, los resultados de este proceso se muestran en la tabla 4.6.

Muestra	Espesor[Å]	Índice de refracción (n)	Cox[pF]	Constante dieléctrica (k)
A5	203.5	1.272	234	4
A6	326	1.396	120	3.31

Tabla 4.6 Resultados de espesor, n, Cox y k del proceso P_{SOG2}.

La constante dieléctrica ideal para el dióxido de silicio es alrededor de 3.9, sin embargo debe considerarse un porcentaje de error para los resultados de constante dieléctrica de las muestras A5 y A6, ya que éstos son calculados mediante otros datos medidos como espesor, capacitancia en el óxido y área del capacitor.

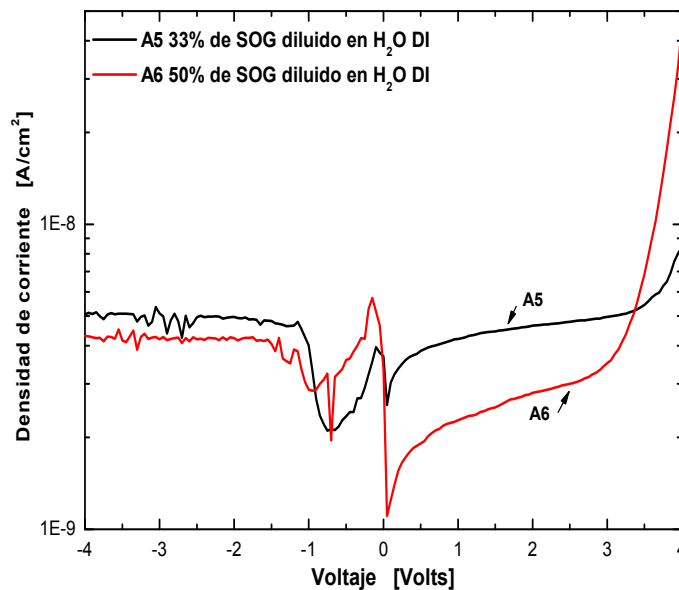


Figura 4.10 Densidad de corriente de las muestras A5 y A6 del proceso P_{SOG2}.

La figura 4.10 advierte para ambas muestras la misma magnitud de densidad de corriente en la región de inversión, sin embargo en la región de acumulación las curvas se separan siendo menor la densidad de la muestra A6 en un rango, hasta que incrementa un orden de magnitud en alrededor de 4V. Aun con este incremento la densidad de corriente no es alta considerando los espesores de las películas.

La figura 4.11 muestra una comparación de la densidad de corriente en un rango de -8V a 8V para la muestra A4 del proceso P_{SOG1} con SOG no diluido, y la muestra A5 con 33% de SOG diluido en agua DI cuyo espesor fue el menor obtenido. Puede observarse para la muestra A5 un incremento abrupto en inversión en alrededor de -7V lo cual corresponde a un campo eléctrico de ~ 3.4 MV/cm. La muestra A4 de mayor espesor se mantiene en el mismo orden de magnitud para este rango de voltaje.

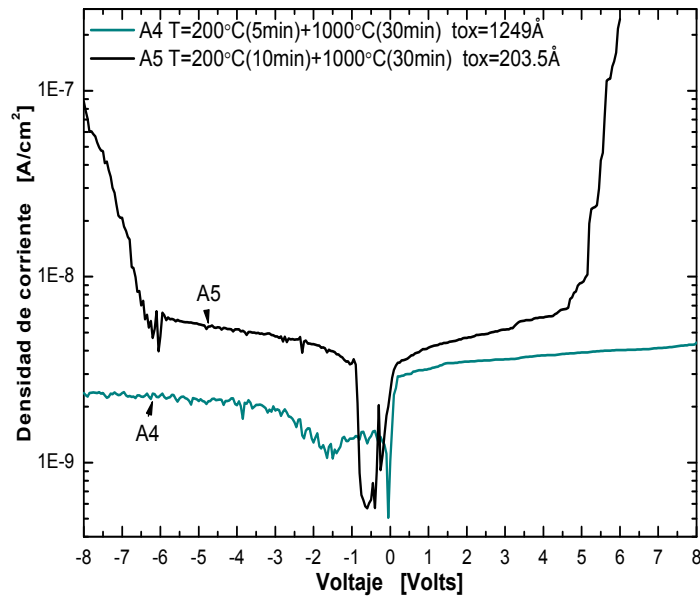


Figura 4.11 Densidad de corriente de la muestra A4 con SOG no diluido y la muestra A5 con 33% de SOG diluido en agua DI.

Repetibilidad del método de depósito de SOG diluido en agua DI

La repetibilidad del método de obtención de películas de SOG diluido en agua DI fue comprobada al realizar una segunda fabricación de capacitores, depositando como dieléctrico de compuerta 33% de SOG diluido. Para este proceso se utilizó otro horno de oxidación convencional caracterizado a 1000°C, al que se realizó la limpieza descrita en el proceso de fabricación de capacitores del capítulo tres. Los parámetros de depósito son iguales a los de la muestra A5 en la tabla 4.5. Los resultados de espesor e índice de refracción para la muestra A5 y la segunda muestra fabricada con la misma proporción de SOG diluido denominada A5-2 se muestran en la tabla 4.7.

Muestra	Espesor[Å]	Índice de refracción (n)
A5	203.5	1.272
A5-2	218.8	1.276

Tabla 4.7 Resultados comparativos de espesor e índice de refracción de dos muestras con 33% de SOG diluido en agua DI.

Puede observarse que la variación de espesor es menor a 20Å y el índice de refracción varía por milésimas, por lo que estos parámetros resultaron con buena repetibilidad.

Resultados de curvas C-V e I-V

El resultado eléctrico de curvas C-V (Figura 4.12a), mostró mayor dispersión de capacitancia máxima para la muestra A5-2 en comparación con la muestra A5 de la figura 4.9a, así como corrimiento de banda plana a la derecha del eje de voltaje, lo cual aparentemente podría ser debido a carga negativa en el óxido y cuya causa no se comprueba en esta tesis. Además, puede observarse también distorsión en la capacitancia mínima para algunas de las curvas en alrededor de -4V. Por otro lado, la comparación de curvas I-V para las muestras A5 y A5-2 de la figura 4.12b, presentó densidades de corriente del mismo orden de magnitud para ambas muestras.

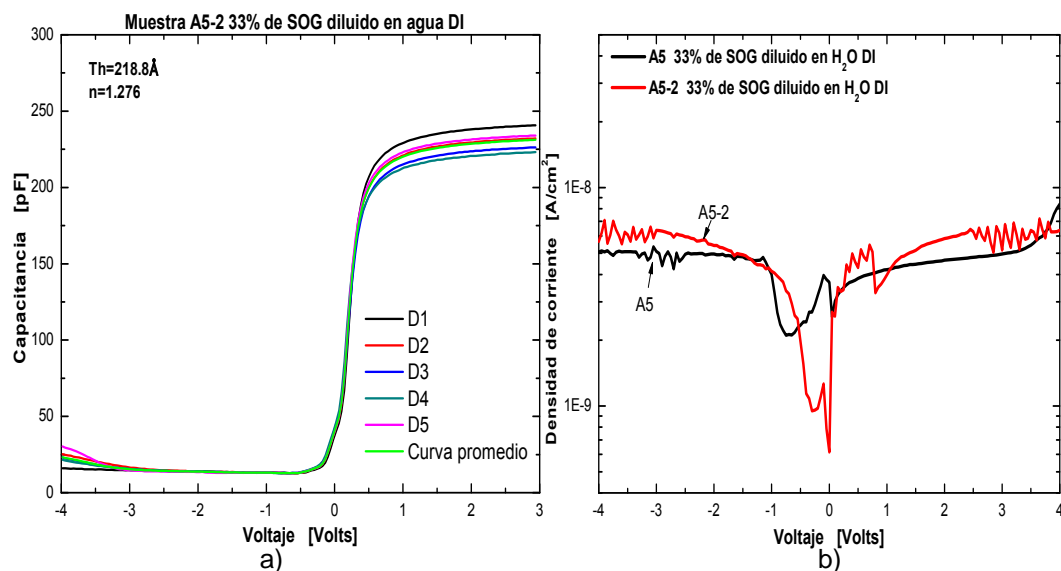


Figura 4.12 Resultados eléctricos a) Curvas C-V de la muestra A5-2 b) Comparación de las curvas I-V de las muestras A5 y A5-2.

4.1.4 Crecimiento de óxido térmico

Se realizaron dos procesos de crecimiento térmico de SiO₂ usando oxidación seca. Los datos de fabricación pueden encontrarse en el paso 5b en la descripción de proceso del capítulo tres. Dos diferentes espesores fueron crecidos para comparar características físico-químicas con las películas de SOG. Finalmente, se utilizó solo un espesor para fabricar capacitores en el proceso llamado P_{TERMICO}. Los sustratos usados tienen las mismas características de los sustratos de procesos anteriores. El área para la determinación de patrones también es la misma. Los resultados de espesor e índice de refracción para cada muestra se observan en la tabla 4.8.

Muestra	Temperatura de crecimiento(°C)	Espesor (Å)	Índice de refracción (n)
AT1	1000	610	1.446
AT2	850	233.33	1.325

Tabla 4.8 Resultados de espesor e índice de refracción de óxidos térmicos.

Resultados de espectros FTIR

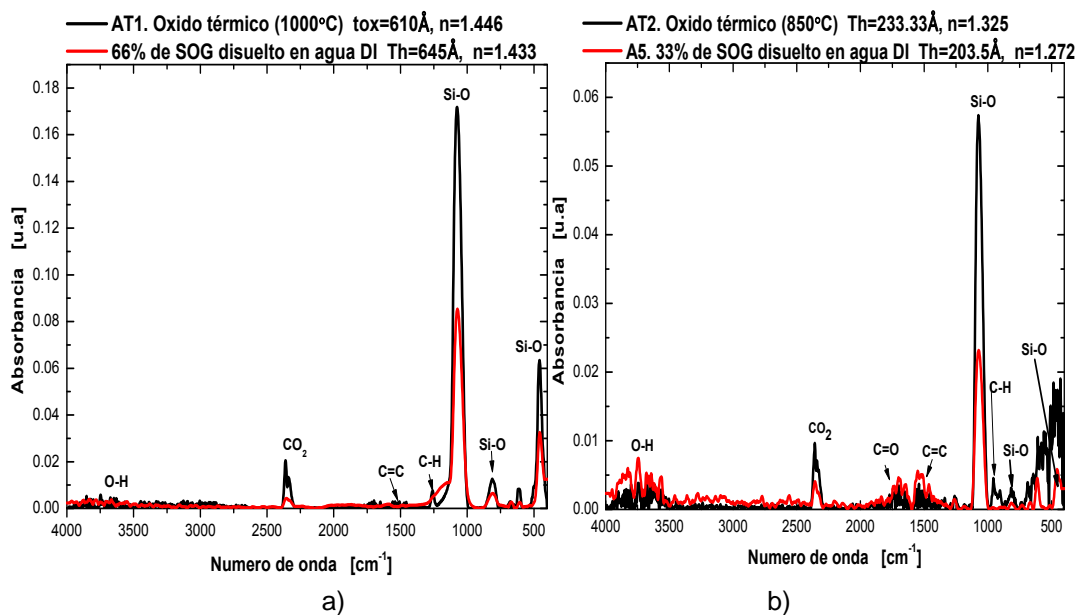


Figura 4.13 Comparación de espectros FTIR de óxidos térmicos y películas de SOG diluido.

Las graficas de la figura 4.13 hacen una comparación de espectros FTIR de películas de espesor aproximado, crecidas térmicamente y depositadas con SOG diluido. La figura 4.13a corresponde a espesores cercanos a 600Å donde puede observarse la presencia de enlaces Si-O para ambos espectros, así como enlaces de impurezas de baja intensidad como los debidos a enlaces O-H y C=C, el tratamiento térmico para ambas películas de SiO₂ usando diferentes métodos de obtención fue de 1000°C. La figura 4.13b) muestra los espectros de películas con espesor de ~200Å. En ambos se encuentran presentes los enlaces Si-O, y también se observan enlaces O-H, C=C. Existen enlaces C-H identificados en el óxido térmico que pueden no ser disminuidos a 850°C como en el caso de la película crecida a 1000°C. Aunque cabe aclarar que estas condiciones de tratamiento han sido anteriormente experimentadas para el crecimiento de óxidos delgados de calidad [21], puede suponerse que la presencia de tales impurezas en la película deteriore las características eléctricas.

Relación de curvas C-V

Se realizó una compilación de curvas C-V de las muestras A4, A5, A6 y AT1. La figura 4.14a expone el grupo de curvas obtenido de estos procesos, donde puede observarse la relación de capacitancia máxima con el espesor y dispersión de la misma en cada muestra. La figura 4.14b presenta la capacitancia normalizada de las curvas promedio. Puede compararse cualitativamente la diferencia de la densidad de estados en la interfaz de cada muestra. Se observa que la muestra A4 con película de SOG no diluido es la curva con mayor presencia de carga en la interfaz. Mientras que la calidad de la interfaz de las muestras A5 y A6 es comparable a la de la muestra AT1 de óxido térmico.

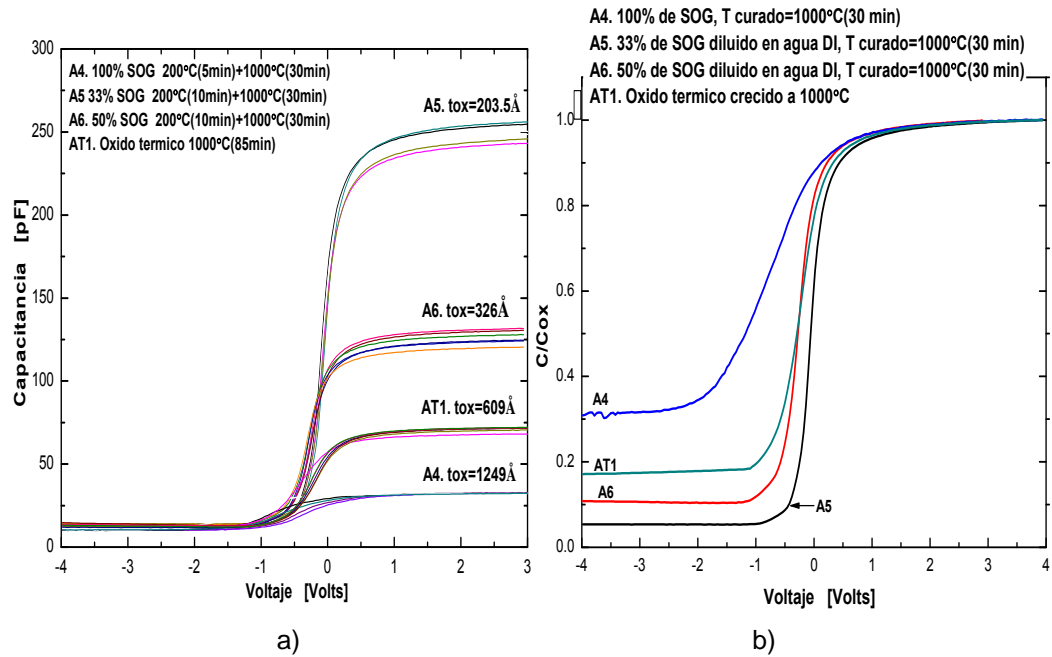


Figura 4.14 a) Grupo de curvas C-V de los procesos A4, A5, A6 y AT1 b) Capacitancia normalizada de las curvas.

La tabla 4.9 presenta los resultados de las cuatro muestras fabricadas:

Muestra	Velocidad de centrifugador (rpm)	n	Espesor [Å]	Cox _{avg} (pF)	k	Observaciones
A4	7000	1.445	1249	35.9	3.79	Horno de oxidación convencional
A5	7500	1.272	203.5	234	4	Horno de oxidación convencional
A6	7500	1.396	326	120	3.31	Horno de oxidación convencional
AT1 Óxido térmico	—	1.446	609	70	3.74	Horno de oxidación convencional

Tabla 4.9 Resultados generales de las muestras A4, A5, A6 y AT1 fabricadas.

4.2 Experimentos de solubilidad de HfO₂

En la segunda parte de este trabajo se realizaron pruebas de solubilidad del óxido de hafnio en diferentes solventes para realizar el depósito de películas de una dispersión coloidal. Los datos generales más importantes relacionados con el procedimiento de depósito y fabricación se dan a continuación:

- El material de óxido de hafnio empleado fue de la marca American elements PN HF: OX-03-NP con 99.9% de pureza. Según datos del fabricante el tamaño granular del material es de 100nm.
- Los solventes utilizados fueron spin-on-glass 700B, agua DI y ácido acético grado reactivo (CH₃COOH).
- Los procesos de fabricación utilizaron el mismo tipo de sustrato que los procesos anteriores y cuyas características fueron descritas en el capítulo tres. El área de los capacitores MOS fue la denominada área B encontrada en el mismo capítulo.
- Los tratamientos térmicos para todas las películas depositadas fueron los utilizados anteriormente: pre-cocido a 200°C (10min) y curado a 1000°C (30min) ambos en ambiente de N₂ en horno de oxidación convencional.
- Debido a su propiedad de absorber humedad, la manipulación de óxido de hafnio fue llevada a cabo en ambiente de N₂ con humedad relativa menor al 25%.
- Las mediciones de peso del HfO₂ se realizaron en una balanza analítica de rango fino AG285 marca Mettler Toledo con capacidad de lectura de 0.1mg.

4.2.1 Experimentación de concentraciones de HfO₂

Las primeras películas hechas con HfO₂ se experimentaron utilizando diferentes concentraciones del material en dispersión coloidal con SOG. Se utilizó SOG no diluido debido a las limitaciones que impuso el tamaño granular dado por el fabricante, y por otro lado se conocía por el trabajo hecho previamente la contribución de características químicas, físicas y eléctricas que este material ahora como solvente podía tener en las películas con las condiciones de temperatura probadas. Las concentraciones de HfO₂ en suspensión no saturada se obtuvieron de la siguiente ecuación [22]:

$$\%Soluta = \frac{\text{Peso del soluto (gr)}}{\text{Volumen de la disolución(ml)}} \quad 4.1$$

- ❖ Concentración 1:50 mg de HfO₂ en 1 ml de SOG correspondiente a ~5% de soluto.
- ❖ Concentración 2:100 mg de HfO₂ en 1 ml de SOG correspondiente a ~10% de soluto.
- ❖ Concentración 3:149 mg de HfO₂ en 1 ml de SOG correspondiente a ~15% de soluto.

Los datos del depósito y designación de las muestras se presentan en la tabla 4.10.

Muestra	% de HfO ₂ en suspensión	Velocidad de centrifugado (rpm)	T de Pre-cocido (°C)	Tiempo de pre-cocido	T de curado (°C)	Tiempo de curado
BC1	5	7000	200	10 min	1000	30 min
BC2	10	7000	200	10 min	1000	30 min
BC3	15	7000	200	10 min	1000	30 min

Tabla 4.10 Datos de depósito para la prueba de concentraciones de HfO₂.

Resultados de espectros FTIR

Trabajos realizados sobre HfO_2 establecen que las bandas pertenecientes a enlaces Hf-O en el espectro IR de este material se encuentran en las posiciones 505 y 750 cm^{-1} [23]. Aunque se enfatiza el hecho de que otros trabajos reportan bandas en números de onda por debajo de 505 cm^{-1} y esto se explica en parte debido al método de depósito empleado y parámetros utilizados.

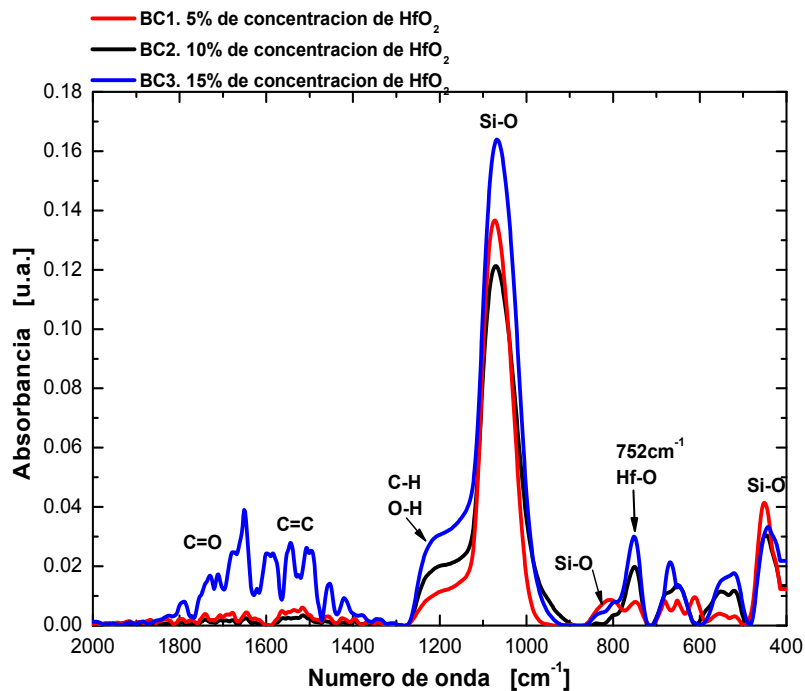


Figura 4.15 Espectros FTIR de las películas con diferentes concentraciones de HfO_2 .

La figura 4.15 presenta los espectros de las películas con las concentraciones de HfO_2 experimentadas. Se advierte la presencia de las bandas correspondientes a enlaces Si-O, así como de especies conteniendo carbón. Debe destacarse la variación de amplitud de la banda de estiramiento Si-O, siendo más ancha para las concentraciones de 10% y 15% de HfO_2 , además de tener un ligero corrimiento con respecto a la de 5% en 1072 cm^{-1} a 1068 cm^{-1} . El cambio en la forma y posición de este pico en la banda de absorción, puede asociarse a cambios estructurales en el SiO_2 . Se hace presente solo una banda de enlaces Hf-O en 752 cm^{-1} de acuerdo con la referencia antes citada.

Como se esperaba la intensidad de esta banda aumenta conforme aumenta la concentración de HfO_2 en la película.

Se utilizó elipsometría como un indicativo de espesor de las películas, pero debe tenerse en cuenta que el programa utilizado calcula el espesor de la película a través de trayectorias elipsométricas para el SiO_2 , por lo que los resultados deben considerarse solo como una tendencia que pudiera relacionarse con las características y condiciones de tratamiento de cada película y no como un valor exacto. La tabla 4.11 muestra los resultados obtenidos por elipsometría.

Muestra	Espesor [Å]	Índice de refracción (n)
BC1 (5%)	993.7	1.565
BC2 (10%)	843.5	1.609
BC3 (15%)	967	1.897

Tabla 4.11 Datos indicativos de espesor e índice de refracción de las películas con HfO_2 .

Pudo observarse por microscopio óptico, la acumulación de partículas de HfO_2 en toda el área de la oblea que produjeron alta rugosidad. Estas partículas fueron material de HfO_2 aparentemente cristalizado, lo que es posible ya que según la referencia [6] la temperatura de cristalización del HfO_2 es de $\sim 450^\circ\text{C}$. Dado los materiales utilizados en la dispersión y sus altas temperaturas de fusión, puede suponerse que la película después del tratamiento térmico está formada por cristales de HfO_2 en una matriz amorfa.

4.2.2 Proceso de fabricación de capacitores con películas de HfO_2

Conociendo que la temperatura más eficiente para obtener películas de SOG de mejor calidad fue 1000°C , continuó usándose esta temperatura para el tratamiento de curado. Sin embargo, para lograr mejorar la calidad en las películas, debió mejorarse la solubilidad del HfO_2 en la suspensión mediante su dilución en diferentes solventes. Las características eléctricas fueron probadas con la fabricación de cuatro capacitores. La

tabla 4.12 presenta un resumen del procedimiento de solubilidad empleado y la concentración de HfO_2 utilizada para el depósito de las películas. Cabe aclarar que anterior a la fabricación, se realizaron numerosos experimentos de solubilidad del HfO_2 en diferentes solventes, obteniéndose mejores resultados con los solventes descritos en la tabla.

Muestra	Solventes	Soluto	Procedimiento de solubilidad	% de HfO_2 en la dispersión
B1	1ml de SOG	149 mg de HfO_2	La dispersión se prepara unas horas antes al deposito	15%
B2	Solvente 1: 0.5 ml de H_2O +0.5 ml de CH_3COOH Solvente 2: 1 ml de SOG	100 mg de HfO_2	El solvente 1 se preparó con HfO_2 un día antes y fue calentado a 70°C dos horas en baño maría.	5%
B3a	Solvente 1: Solución final ~2 ml Solvente 2: 1ml de SOG	200 mg de HfO_2	Inicialmente:0.3ml de H_2O +0.5 ml de CH_3COOH Las soluciones se calentaron 2 hrs a 80°C en baño maría un día antes del depósito. Se agregan 3ml de H_2O el día del depósito y es vuelta a calentar 3 hrs a ~ 85°C .	~6.6%
B3b	Solvente 1: 0.5ml de la fase líquida no precipitada Solvente 2: 1 ml de SOG	200 mg de HfO_2	Inicialmente:0.3ml de H_2O +0.5 ml de CH_3COOH Las soluciones se calentaron 2 hrs a 80°C en baño maría un día antes del depósito. Se agregan 3ml de H_2O el día del depósito y es vuelta a calentar 3 hrs a ~ 85°C . La solución es precipitada 30 min en ultrasonido.	-

Tabla 4.12 Datos del proceso de solubilidad del HfO_2 , para su uso en el depósito de películas como dieléctrico de capacitores MOS.

La muestra B1 utiliza como solvente solo SOG y tiene la mayor concentración de HfO_2 por lo que se observa en microscopio mayor aglomeración de partículas no distribuidas uniformemente. La muestra B2 incorpora como solventes agua DI y ácido acético, esta dispersión mostró mejor solubilidad con menor concentración de HfO_2 , aunque todavía fue evidente la precipitación de partículas de mayor tamaño en el contenedor. Las muestras B3a y B3b llevaron inicialmente el mismo procedimiento de dilución descrito en la tabla 4.12; la cantidad de ácido fue ligeramente mayor y el calentamiento de la suspensión fue por tiempos más prolongados a mayor temperatura. En esta dispersión se observó la mejor solubilidad. Para el depósito de la película de la muestra B3b, se utilizó la fase líquida de la dispersión precipitada.

Resultados de espectros FTIR

La figura 4.16 presenta los espectros de las muestras de la tabla 4.12. Nuevamente se identifica el pico de enlaces Hf-O en 752 cm^{-1} para todas las muestras. En la muestra B3b, la banda de enlaces Hf-O es de menor intensidad pero existente y a una escala apropiada más apreciable. Debe considerarse que el empleo del ácido acético grado reactivo incorporó a la película impurezas en partes por millón que pudieron no ser identificadas en el rango del espectro analizado.

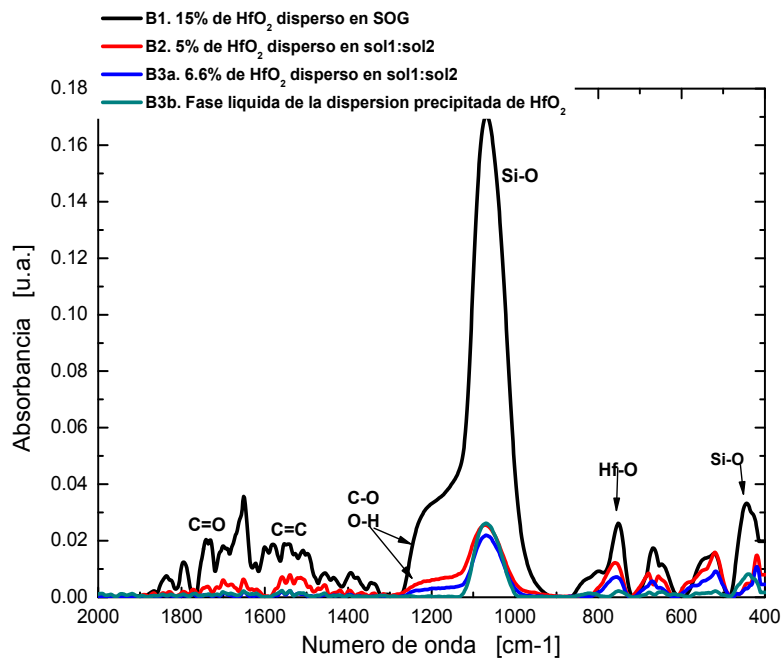


Figura 4.16 Espectros FTIR de las películas de las muestras del proceso de capacitores.

Resultados de curvas C-V e I-V

Los resultados de las curvas C-V promedio de cada muestra se presentan en la figura 4.17a. Aunque la muestra B1 tiene la mayor concentración de HfO_2 , su capacitancia es la menor de todas, con gran corrimiento negativo de banda plana y estados en la interfaz. La muestra B2 con 5% de HfO_2 presenta mayor capacitancia que B1, menor corrimiento de banda plana y estados en la interfaz. La muestra B3a con 6.6% de HfO_2 , observa la mayor capacitancia de todas las muestras, aunque se advierte un pico de origen desconocido en la curva en su transición de acumulación a agotamiento.

Debido a una distribución más uniforme de partículas en la dispersión utilizada en la muestra B3b, se espera de ella mejores características eléctricas, sin embargo la curva C-V mostró gran corrimiento negativo de banda plana y deformación de la curva desde inversión a agotamiento, lo que se interpreta como alta densidad de estados en la interfaz.

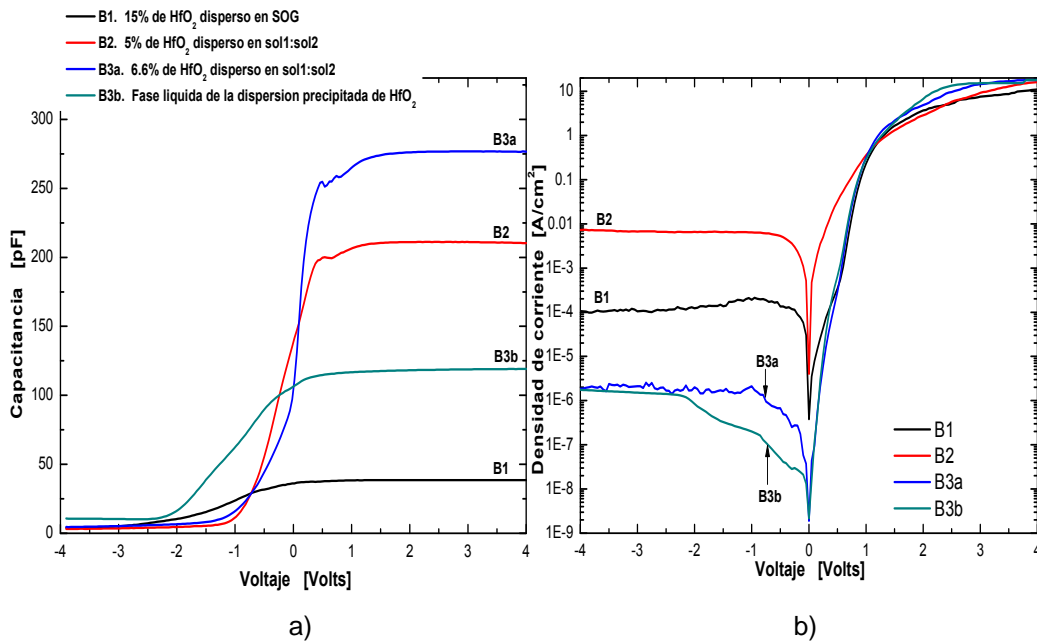


Figura 4.17 Características eléctricas de los capacitores fabricados con películas de óxido de hafnio.

La figura 4.17b presenta los resultados I-V de las muestras fabricadas. Se observa para todas las curvas alta densidad de corriente en acumulación. Las muestras B1 y B2 advierten la mayor densidad de corriente en inversión, por otro lado en las muestras B3a y B3b disminuye en ambas al mismo orden de magnitud, lo que podría deberse a la mejor solubilidad lograda en la dispersión empleada.

Muestra	Velocidad de centrifugado (rpm)	n	Espesor [Å]	Cox avg (pF)	k
B1	7000	1.897	967	38.65	6.22
B2	7000	1.459	670.5	210	23.4
B3a	7000	1.516	518.5	276	23.84
B3b	7000	1.529	516	119	10.23

Tabla 4.13 Resultados indicativos de espesor, n, Cox y ϵ_r de las muestras B1, B2, B3a y B3b.

Algunos datos indicativos de las propiedades físicas de las películas, se obtienen de las mediciones de elipsometría en la tabla 4.13. Las muestras B3a y B3b presentan los valores más bajos de espesor, probablemente debido a menor aglomeración de partículas y su mejor

distribución en la oblea. El valor de constante dieléctrica para las muestras B2 y B3a con concentraciones de HfO_2 de 5% y 6.6% respectivamente fue ~ 23 , lo que concuerda con su concentración. Sin embargo, todos los datos de la tabla deben ser comprobados, midiendo el espesor de las películas con otro equipo de caracterización.

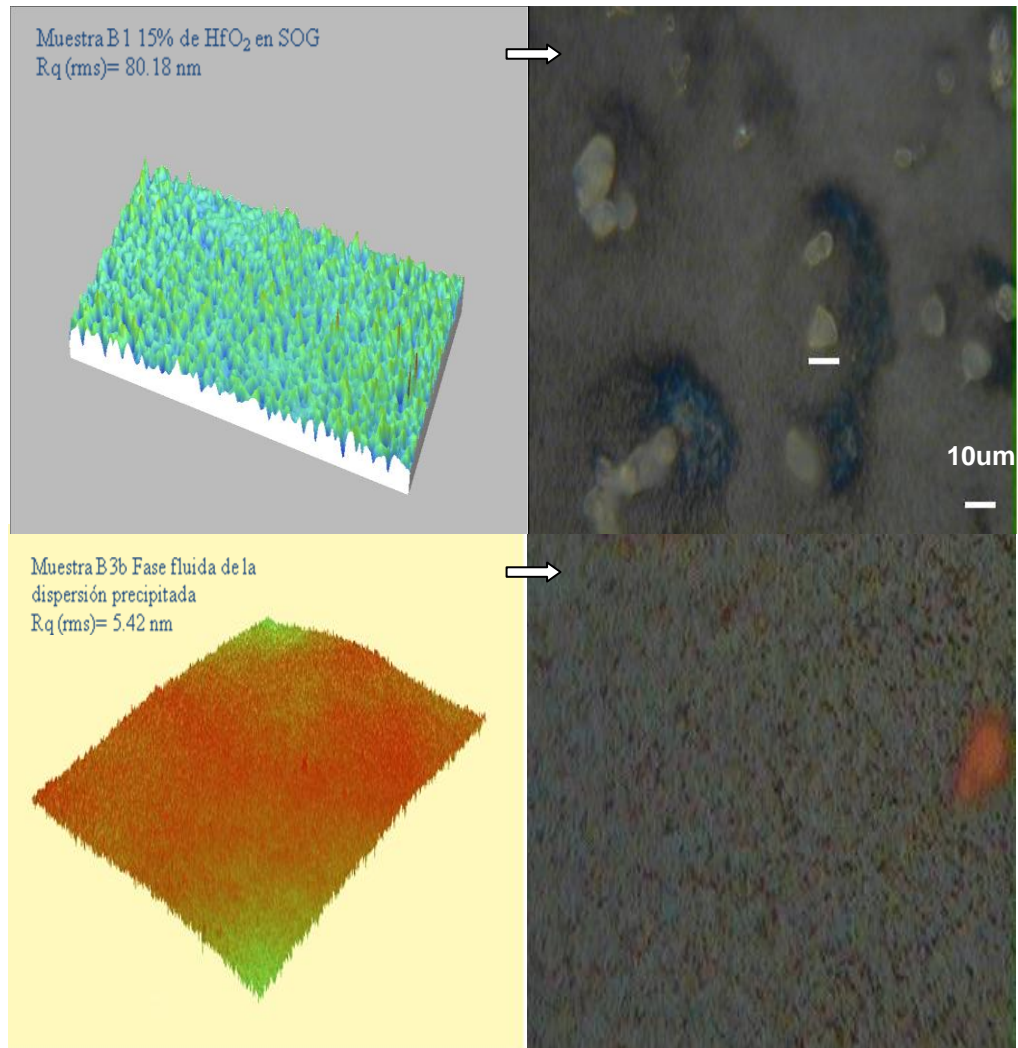


Figura 4.18 Rugosidad medida con microscopio interferométrico e imágenes de las muestras B1 y B3b.

La figura 4.18 presenta los resultados de rugosidad realizados con microscopio interferométrico y fotografías en microscopio óptico (objetivo X50) de las muestras B1 y B3b. En la muestra B1 es evidente la gran rugosidad provocada por la aglomeración de partículas aparentemente cristalizadas en la película. Sin embargo, la muestra B3b donde se utilizó la fase fluida de la dispersión precipitada y la solubilidad es considerablemente mejor, no presenta aglomeración de partículas y por tanto su rugosidad es menor, siendo el tamaño límite granular 100nm especificados por el fabricante.

Conclusiones

El trabajo realizado en la presente tesis está dividido en dos partes principales. En la primera parte se realizó la caracterización de SiO_2 en solución spin-on-glass como dieléctrico de compuerta, depositado mediante la técnica sol-gel y caracterizado mediante resultados físicos, químicos y eléctricos. La segunda parte, exploró la viabilidad de utilizar este método de depósito para la obtención de películas de HfO_2 , mediante su suspensión o dispersión coloidal en spin-on-glass y otros solventes.

Conclusiones Primera Parte

El objetivo principal de esta parte del trabajo, fue establecer una metodología eficaz para la obtención de películas delgadas de SiO_2 basadas en soluciones SOG, mediante su caracterización física, química y eléctrica. Puede decirse que lo anterior se cumplió en cierta medida, destacando las siguientes conclusiones:

- Fueron establecidas las condiciones de tratamiento térmico de pre-cocido y curado más eficaces para el depósito de películas de spin-on-glass que dieron como resultado películas más densificadas y con menor cantidad de especies carbón, especialmente enlaces O-H, C-H.
- Se encontró que la mezcla de spin-on-glass con agua DI produce una dilución menos viscosa que con n-propanol, manteniendo sus propiedades y logrando películas mucho más delgadas del orden de 200Å comparadas con $\sim 1200\text{Å}$ para SOG no diluido.
- Pudo comprobarse que la incorporación de agua DI al material de spin-on-glass reduce el contenido orgánico de especies O-H y C-H pertenecientes a alcoholes en la banda 1139cm^{-1} del espectro

infrarrojo. Lo anterior para porcentajes de 33% y 50% de spin-on-glass diluido en agua DI.

- Las características eléctricas de curvas C-V e I-V para las películas diluidas al 33% y 50%, mostraron relativamente poca dispersión de capacitancia máxima, baja densidad de estados en la interfase, corrimiento de banda plana cercano a cero y baja densidad de corriente; es decir, fue logrado disminuir el espesor de las películas y mejorar al mismo tiempo su calidad eléctrica.
- La normalización de curvas C-V de las películas diluidas y de óxido crecido térmicamente mostraron características de banda plana y densidad de estados en la interfase relativamente comparables.

Conclusiones Segunda Parte

Esta parte del trabajo tuvo como objetivo realizar la experimentación de solubilidad del HfO_2 en diferentes solventes, para estudiar la posibilidad de usar la técnica sol-gel para su depósito como película de alta-k.

- Se identificaron las especies Hf-O en películas de HfO_2 disperso en spin-on-glass, cuya intensidad de banda aumentó conforme fue mayor la concentración de HfO_2 en la película. El depósito de las primeras películas usando como solvente solo spin-on-glass mostró la aglomeración de partículas de HfO_2 en toda el área de la oblea, que puede ser indicativo de la cristalización de este material.
- Se encontró que la solubilidad del óxido de hafnio mejora con solventes como ácido acético y agua. Lo anterior se complementa con tratamientos térmicos en baño maría y dejando reposar la suspensión al menos un día antes del depósito.
- No obstante la visible mejora de solubilidad de la dispersión usando ácido acético. Las curvas I-V mostraron corrientes elevadas en acumulación para todas las curvas y una ligera disminución de densidad de corriente en inversión del orden de $1 \times 10^{-6} \text{ [A/cm}^2\text{]}$ para las películas con dispersiones más solubles.

- Los valores obtenidos mediante elipsometría fueron solo considerados un indicativo del espesor físico relacionado con las características y condiciones de proceso de las películas. Según estos datos y los valores de capacitancia obtenidos, las muestras B2 y B3a con 5% y 6.6% de concentración de HfO_2 respectivamente presentan una constante dieléctrica de ~ 23 , cuyo valor debe ser corroborado midiendo espesor con otro equipo de medición adecuado para estas películas.
- La muestra B3b utilizó solo la fase fluida de una dispersión precipitada, lográndose reducir la rugosidad de la película a un valor de 5.42nm. Sin embargo, esta muestra también presentó valores altos de densidad de corriente y deformación de la curva C-V desde acumulación a inversión denotando alta densidad de estados interfaciales.
- Los experimentos anteriores sirvieron para establecer algunas características que podrán servir para mejorar la calidad de películas de HfO_2 por este método de depósito. Tales como la utilización de químicos de alta pureza, centrifugación y filtración de la dispersión, y temperaturas de tratamiento térmico compatibles con la calidad de spin-on-glass y HfO_2 .

Lista de figuras

Fig.	Pág.
1.1 (a) Límite de corriente de fuga aceptable para transistores de alta Operación lógica y baja potencia de operación. (b) Rango de EOT para aplicaciones de alta operación lógica [4].....	3
2.1 Esquema de la dependencia en frecuencia de las partes real e imaginaria de la permitividad dieléctrica. Los mecanismos de polarización y la región de interés para dispositivos CMOS modernos también son mostrados [5].....	8
2.2 Banda prohibida óptica y constante dieléctrica para un número de materiales óxidos, mostrando una relación inversa entre estas propiedades [6].....	9
2.3 Cargas en el óxido e interfase SiO ₂ -Si estudiadas en el sistema MOS [8].....	11
2.4 Diagrama de bandas de energía para los mecanismos de conducción por a) emisión termiónica, b) tuneleo Fowler-Nordheim y c) tuneleo directo [8].....	13
3.1 Características capacitancia-voltaje de un capacitor MOS tipo n [14].....	20
3.2 Curva característica corriente-voltaje [8].....	21
3.3 Esquema del método sol-gel para el depósito de spin-on-glass [19].....	27
3.4 Layout del circuito de pruebas CIR-PRU II.....	31
4.1 Resultados de espesor e índice de refracción de las películas del proceso P _{SOG1}	36
4.2 Resultados del espectro FTIR para cada una de las muestras del proceso P _{SOG1}	37
4.3 (a) Curvas C-V normalizadas de los capacitores fabricados en el proceso P _{SOG1} . (b) Densidad de corriente contra voltaje de los capacitores fabricados.....	38
4.4 Resultados de espesor e índice de refracción de las películas de SOG diluido del depósito D1.....	40
4.5 Resultados de espesor e índice de refracción del depósito D2; SOG diluido en agua DI.....	41
4.6 Espectro FTIR de dos muestras diluidas al 50% de SOG con diferente tratamiento térmico.....	42
4.7 a) Película de SOG no diluido del proceso P _{SOG1} muestra A4, b) Película con 50% de SOG diluido en agua DI del depósito D2.....	43
4.8 Espectros FTIR de SOG no diluido y diluido en agua DI.....	44
4.9 a) Curva C-V de la muestra A5 (33% SOG) del proceso P _{SOG2} b) Curva C-V de la muestra A6 (50% SOG) del proceso P _{SOG2}	45
4.10 Densidad de corriente de las muestras A5 y A6 del proceso P _{SOG2}	46
4.11 Densidad de corriente de la muestra A4 con SOG no diluido y la muestra A5 con 33% de SOG diluido en agua DI.....	47

4.12	Resultados eléctricos a) Curvas C-V de la muestra A5-2	
	b) Comparación de las curvas I-V de las muestras A5 y A5-2.....	48
4.13	Comparación de espectros FTIR de óxidos térmicos y películas de SOG diluido.....	49
4.14	a) Grupo de curvas C-V de los procesos A4, A5, A6 y AT1	
	b) Capacitancia normalizada de las curvas.....	51
4.15	Espectros FTIR de las películas con diferentes concentraciones de HfO ₂	54
4.16	Espectros FTIR de las películas de las muestras del proceso de capacitores.....	58
4.17	Características eléctricas de los capacitores fabricados con películas de óxido de hafnio.....	59
4.18	Rugosidad medida con microscopio interferométrico e imágenes de las muestras B1 y B3b.....	60

Lista de tablas

Tabla	Pág.
1.1 EOT para futuras generaciones de MOSFET's basados en silicio [3].....	2
2.1 Comparación de propiedades relevantes para materiales candidatos de alta-k [6]. (mono.=monoclínica, tetrag.=tetragonal, hexag.=hexagonal).....	14
2.2 Datos comparativos entre óxido de silicio y óxido de hafnio [6,11].....	16
3.1 Rango de zonas determinadas del espectro infrarrojo [13].....	18
4.1 Datos del proceso P _{SOG1} para las películas depositadas de SOG.....	35
4.2 Descripción del tipo de enlaces químicos encontrados en las películas de spin-on-glass.....	38
4.3 Datos del proceso de depósito D1.....	40
4.4 Datos de proceso del depósito D2 de SOG diluido en agua DI.....	41
4.5 Datos del proceso de fabricación P _{SOG2}	44
4.6 Resultados de espesor, n, Cox y k del proceso P _{SOG2}	46
4.7 Resultados comparativos de espesor e índice de refracción de dos muestras con 33% de SOG diluido en agua DI.....	48
4.8 Resultados de espesor e índice de refracción de óxidos térmicos.....	49
4.9 Resultados generales de las muestras A4, A5, A6 y AT1 fabricadas.....	51
4.10 Datos de depósito para la prueba de concentraciones de HfO ₂	53
4.11 Datos indicativos de espesor e índice de refracción de las películas con HfO ₂	55
4.12 Datos del proceso de solubilidad del HfO ₂ , para su uso en el depósito de películas como dieléctrico de capacitores MOS.....	56
4.13 Resultados indicativos de espesor, n, Cox y ε _r de las muestras B1, B2, B3a y B3b.....	59

Referencias

- [1] S. Thompson, P. Packan, M. Bohr, "MOS Scaling: Transistor Challenges for the 21st Century," Intel Technology Journal, 1998.
- [2] M. Houssa, Series in Materials Science and Engineering-High-K Gate Dielectrics, Institute of Physics Publishing, pp.5-29, 2004.
- [3] International Technology Roadmap for Semiconductors, 2001 edition. Semiconductor Industry Association, 2001.
- [4] Renee Elizabeth Nieh, "An evaluation of the electrical, material, and reliability characteristics and process viability of ZrO₂ and ZrO_xNy for future generation MOS gate dielectric", PhD Thesis, University of Texas at Austin, 2002.
- [5] S.O. Kasap, "Principles of Electronic Materials and Devices", Mc Graw Hill, pp.507-587.
- [6] R. Wallace, O. Auciello, "Science and technology of high dielectric constant (k) thin films for next generation CMOS", University of Texas Dallas, Department of Electronic Engineering, Chapter 3.
- [7] R. Pierret, "Dispositivos de efecto de campo", Addison-Wesley Iberoamericana, pp. 29-37.
- [8] Schroder Dieter, "Semiconductor Material and Devices Characterization", John Wiley & Sons, pp.337-377.
- [9] M. Estrada del Cueto, A. Escobosa, "Procesos Tecnológicos de Fabricación de Microcircuitos: aspectos básicos", Sección de Electrónica del Estado Sólido, Departamento de Ingeniería Eléctrica, CINVESTAV.
- [10] K.J. Hubbard and D.G Schlom, "Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon," Journal of Materials Research, vol. 11, no. 11, p. 2757, 1996.
- [11] S. Dueñas, H Castán, H. García, "Electrical characterization of hafnium oxide and hafnium-rich silicate films grown by atomic layer deposition", Universidad de Valladolid, 2004.
- [12] The Merck Index, pp. 4610.
- [13] H.G. Tompkins, "A User's Guide to Ellipsometry", Academic Press, Inc., pp.1-31.

[14] ETSI de Montes y EUIT Forestales. Universidad Politécnica de Madrid. Tema 9 Espectroscopia de absorción en el infrarrojo.

[15] Keithley Model 82-DOS Simultaneous Instruction Manual. Section 4, Analysis.

[16] F.H. Salas, C. Falcony, "Generación de estados de superficie y atrapamiento de carga en películas de SiO₂", Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, 1985.

[17] S. Wolf, R.N. Tauber, "Silicon Processing for the VLSI era", Volume 1, Lattice press, pp.149-223.

[18] D.J. Jaeger, "Investigation of Sputtered Hafnium Oxides for Gate Dielectric Applications in Integrated Circuits", Master Thesis, Rochester Institute of Technology, 2006.

[19] N. Nhu Toan, "Spin-on glass Materials and Applications in Advanced IC Technologies", PhD Thesis, Twente University, 1999.

[20] J.R. Martínez, F. Ruiz, "Mapeo estructural de silica xerogel utilizando espectroscopia infrarroja", Revista Mexicana de Física, No. 002, marzo 2002.

[21] R. Rodríguez, "Caracterización del óxido y su interfase con silicio en superficies de alto índice cristalino", Tesis de maestría, INAOE, Puebla, 2003.

[22] R. Chang, W. College, "Química", McGRAW-Hill, 2002.

[23] M. Frabk, S. Sayan, S. Dormann, "Hafnium oxide gate dielectrics grown from alcoxide precursor: structure and defects", Materials Science and Engineering , 2004, vol.109, pp.6-10.