

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Posgrado en Nanotecnología

Tesis

Caracterización eléctrica de capacitores de película delgada de estructura MIM con dieléctrico HfO_2 , fabricados sobre sustrato de polímero flexible con memoria de forma

Que para obtener el grado de:
Maestro en Nanotecnología

Presenta

Santiago Gonzalez Méndez

Hermosillo, Sonora

Agosto 2021

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

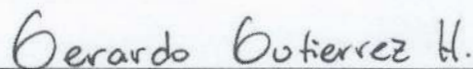
VOTOS APROBATORIOS

DR. MARIO ENRIQUE ÁLVAREZ RAMOS
Coordinador de Posgrado en Nanotecnología

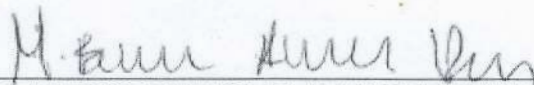
Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Jurado designado para revisar la Tesis de Maestría intitulada: "**Caracterización eléctrica de capacitores de película delgada de estructura MIM con dieléctrico HfO_2 , fabricados sobre sustrato de polímero flexible con memoria de forma**", presentada por:

SANTIAGO GONZÁLEZ MÉNDEZ

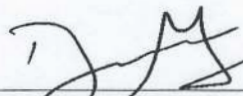
La han revisado y cada uno de los integrantes da su **VOTO APROBATORIO** ya que cumple con los requisitos para la obtención del Título de Grado de Maestría en Nanotecnología:



DR. GERARDO GUTIÉRREZ HEREDIA



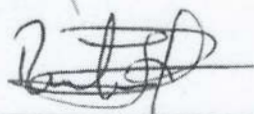
DR. MARIO ENRIQUE ALVAREZ RAMOS



DR. DAINET BERMAN MENDOZA



DR. ANTONIO RAMOS CARRAZCO



DR. ROSENDO LÓPEZ DELGADO
(EXTERNO)

A mi familia;

A mi padre Gregorio Gonzalez R., (QEPD), llevo su recuerdo.

A mi madre Gloria Méndez J., por sus bendiciones y apoyo en los
momentos más difíciles.

A mis hermanos Guadalupe G.M., Margarito G.M., Esteban G.M., por estar
ahí siempre incondicionalmente.

A ellos por ser la fuerza que me impulsa día a día.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento de la beca brindada a mi persona durante el periodo de realización de la maestría.

Al Dr. Gerardo Gutiérrez H., por su apoyo y dirección del presente trabajo de tesis y por el apoyo brindado durante su realización, así como también por impulsar mi desarrollo profesional y académico.

Al Dr. Mario Enrique Álvarez R., por la oportunidad y confianza para aceptarme en el programa de maestría, además de su aportación como parte del comité en este trabajo.

Al Dr. Dainet Berman., al Dr. Antonio Ramos C., y al Dr. Rosendo López D., por sus aportaciones como asesores en este trabajo. A mi director y miembros del comité, les agradezco todo el apoyo, conocimiento y paciencia para la conclusión de este trabajo de tesis.

A la Universidad de Sonora, a todos los Doctores y personal académico que me apoyo durante mi estancia de maestría y obtención de grado. A mis compañeros de maestría, con quienes compartí y disfruté una de las etapas más importantes de mi formación profesional y académica.

Al Ing. Miguel Ángel Ramírez R., que con su dedicación y entrega a su trabajo me motivo a continuar mi desarrollo profesional y académico.

A mis amigos Jorge Careaga V., José Carlos Herrera Mata, Luis O. Leyva Navarrín, por brindarme su amistad y que siempre han estado dispuestos para ayudarme.

Resumen

El óxido de hafnio ha sido previamente reportado como dieléctrico de compuerta en dispositivos electrónicos flexibles con enfoque a aplicaciones biomédicas, donde los transistores de película delgada (TFT) son los componentes principales de los circuitos. En este trabajo, se presenta el comportamiento eléctrico y la vida útil de capacitores metal-aislante-metal (MIM, por sus siglas en inglés) basados en óxido de hafnio (HfO_2). Los capacitores MIM se fabricaron sobre un polímero flexible con memoria de forma (SMP, por sus siglas en inglés) como sustrato mecánico mediante la técnica de depósito atómico de capas y procesos fotolitográficos, utilizando temperaturas máximas de procesamiento de hasta 200°C . Posteriormente, se analizó el comportamiento eléctrico de los dispositivos, mediante técnicas de caracterización de capacitancia-frecuencia, corriente-voltaje y ruptura dieléctrica dependiente del tiempo (TDDB, por sus siglas en inglés). Posteriormente, los condensadores se sometieron a diferentes temperaturas para comparar la relación entre las condiciones de temperatura y el rendimiento eléctrico.

La caracterización de capacitancia vs frecuencia demostró que tienen una alta densidad de carga, y que se mantiene estable su capacidad de almacenamiento de carga para un rango de frecuencias de entre 3 kHz a 3 MHz. Los valores de constante dieléctrica obtenidos son de 10.5 y 15.5 para los espesores de 30 nm y 50 nm, respectivamente. La caracterización de corriente vs voltaje determinó una corriente de fuga de entre 5 y 7 picoamperes. El análisis TDDB permitió establecer valores de voltaje y temperatura estimando una duración a 10 años para la capa de material dieléctrico en aplicaciones de capacitores de película delgada. El tiempo de vida estimado a una temperatura de 37.5°C , los dispositivos pueden operar a un voltaje máximo de 14 Volts y asegurar una vida útil de 10 años. Las características del sustrato de SMP confiere bajo peso y un radio de curvatura a los dispositivos, dotándolos de potencial para aplicaciones en el sector de la electrónica flexible, electrónica biomédica y la electrónica de consumo.

Abstract

Hafnium oxide have been previously reported as gate dielectric on flexible electronic devices towards biomedical applications, where thin-film transistors (TFTs) are the main circuitry component. In this work the electrical behavior and lifetime of hafnium oxide (HfO_2) -based metal-insulator-metal (MIM) capacitors are presented. The MIM capacitors were fabricated on top of a flexible and softening polymer, based on a shape memory polymer (SMP), as mechanical substrate by atomic layer deposition technique and photolithographic processes, at 200 °C. Then, the electrical behavior for capacitance-frequency, current-voltage, and time dependent dielectric breakdown (TDDB) were analyzed. Posteriorly, the capacitors were subjected to different temperatures in order to compare the relationship between temperatures conditions and electrical performance.

The CF characterization showed a high capacitance density, and the capacity remains stable for a frequency range between 3 kHz and 3 MHz. The dielectric constant values obtained are 10.5 and 15.5 for the thicknesses of 30 and 50 nm respectively. The IV characterization showed a leakage current of between 5 and 7 picoamperes. The TDDB characterization will establish voltage and temperature values estimated to last 10 years for the dielectric material layer for thin-film capacitor applications. The estimated lifetime at a temperature of 37.5 °C, temperature close to normal body temperature, these devices can operate at a maximum voltage of 14 Volts and ensure a useful life of 10 years. The SMP substrate properties compatible with low weight and a radius of curvature, giving the electronic devices the potential for applications in the flexible electronics, biomedical electronic and consumer electronic sectors.

Índice

Índice.....	v
Índice de figuras.....	viii
Glosario de términos.....	x
1. Introducción.....	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Problema	4
1.3. Justificación.....	5
1.4. Objetivos	6
1.4.1. Objetivo general	6
1.4.2. Objetivos específicos	6
1.5. Alcance del proyecto	6
2. Marco Teórico.....	8
2.1. Capacitores y transistores	8
2.1.1. Capacitancia	10
2.1.2. Dieléctricos y constante dieléctrica	10
2.1.3. Permitividad eléctrica	12
2.1.4. Corriente de fuga y ruptura del dieléctrico	13
2.1.5. Semiconductores	14
2.2. Capacitores y transistores de película delgada.....	16
2.2.1. Estructura MIM.....	16
2.2.2. Tipos de dieléctricos para capacitores de película delgada.....	17
2.2.3. Electrónica de películas delgadas.....	19
2.2.4. Electrónica flexible	20
2.2.5. Electrónica transparente	20
2.3. Técnicas de depósito y síntesis de películas delgadas.....	21
2.4. Técnicas Físicas.....	22
2.4.1. Sputtering.....	23
2.4.2. E-beam.....	24
2.5. Técnicas Químicas.....	25
2.5.1. CVD.....	25
2.5.2. ALD	31
2.6. Técnicas de procesamiento	33

2.6.1.	Fotolitografía	34
2.6.2.	Ataques Secos	35
2.6.3.	Ataques húmedos	36
2.6.4.	Fabricación de Capacitores y Transistores.....	36
2.7.	Técnicas de caracterización de materiales	39
2.7.1.	Elipsometría	39
2.7.2.	Espectroscopía UV-Vis	41
2.7.3.	Espectroscopía Raman.....	44
2.7.4.	AFM.....	47
2.7.5.	SEM	49
2.8.	Caracterización eléctrica	51
2.8.1.	Capacitancia vs. Voltaje.....	51
2.8.2.	Capacitancia vs. Frecuencia	51
2.8.3.	Voltaje vs. Corriente.....	52
2.8.4.	TDDDB	52
3.	Desarrollo Experimental	54
3.1.	Fabricación de Capacitores de película delgada de estructura MIM	54
3.1.1.	Limpieza de sustratos	54
3.1.2.	Síntesis de Polímero Flexible.....	54
3.1.3.	Fabricación de dispositivos	55
3.1.4.	Fabricación de capacitores de película delgada	56
3.2.	Caracterización eléctrica de capacitores de película delgada	57
3.2.1.	Keithley 4200A-SCS Parameter Analyzer.....	58
3.2.2.	Software y programación	58
3.2.3.	Estación de medición	59
4.	Resultados y discusión.....	62
4.1.	Caracterización Capacitancia contra Frecuencia (C-F).	62
4.1.1.	Análisis de datos	62
4.1.2.	Efectos del tratamiento térmico a capacitores de película delgada	65
4.1.3.	Constante dieléctrica.....	69
4.1.4.	Espesor de óxido equivalente del HfO ₂ (EOT).....	72
4.2.	Caracterización Corriente contra Voltaje (I-V).....	74
4.2.1.	Análisis de datos	74
4.3.	Caracterización TDDDB.....	78

4.4. Caracterizaciones ópticas	86
5. Conclusiones.....	87
Bibliografía.....	90

Índice de figuras

Figura 2.1 a) Arreglo de las placas del capacitor, b) vista lateral del campo eléctrico (E) [8].	8
Figura 2.2 Clasificación de transistores.	9
Figura 2.3 Clasificación de los semiconductores.	14
Figura 2.4 Tres tipos de estructura de bandas de energía [8].	16
Figura 2.5 Estructura de un capacitor MIM.	17
Figura 2.6 Banda prohibida en función de la constante dieléctrica de potenciales materiales aislantes [12].	19
Figura 2.7 Clasificación de las variantes del método PVD.	22
Figura 2.8 Diagrama general del método PVD.	24
Figura 2.9 Diagrama general del método CVD, a) sistema de suministro de precursores gaseosos, b) reactor de CVD y c) sistema de tratamiento de gases y subproductos residuales.	26
Figura 2.10 Clasificación del método CVD.	28
Figura 2.11 Ciclo de pasos de depósito del método ALD.	32
Figura 2.12 Diagrama general de un elipsómetro.	41
Figura 2.13 Esquema básico de un espectrofotómetro de UV-VIS de haz simple policromático.	43
Figura 2.14 Sistema de absorción de una película delgada sobre un sustrato transparente.	44
Figura 2.15 a) Diagrama energético, las líneas horizontales representan los estados de energía vibracionales y las líneas coloreadas representan las transiciones entre estados energéticos para los distintos tipos de dispersión de la luz. b) Bandas de espectro de dispersión de la luz, bandas Rayleigh, bandas Raman Stokes y bandas Raman anti-Stokes.	45
Figura 2.16 Unidades de energía para distintos rangos del espectro electromagnético. Las transiciones vibracionales que se observan en los espectros infrarrojos y Raman aparecen en la región del espectro electromagnético de $10^4 \sim 10^{12} \text{ cm}^{-1}$.	46
Figura 2.17 Esquema básico de equipo Raman de doble haz.	47
Figura 2.18 Diagrama general de un microscopio de sonda de barrido.	49
Figura 2.19 Esquema básico de instrumentación de un microscopio electrónico de barrido.	50
Figura 3.1 Muestra con transistores y capacitores de película delgada sobre sustrato polimérico. Cada pequeño punto corresponde a un dispositivo electrónico.	56
Figura 3.2 Etapas de fabricación de dispositivos de película delgada.	57

Figura 3.3 Equipo Keithley 4200A-SCS del Laboratorio de Nanofabricación de Dispositivos Electrónicos (nanoFAB) de la UNISON.....	58
Figura 3.4 Diagrama de pasos para caracterizaciones eléctricas de los capacitores de película delgada.....	59
Figura 3.5 Estación de puntas Laboratorio de Nanofabricación de Dispositivos Electrónicos (nanoFAB) de la UNISON.....	60
Figura 3.6 Acomodo de capacitor de película delgada en la estación de puntas.....	61
Figura 4.1 Muestras analizadas para caracterización capacitancia contra frecuencia.....	63
Figura 4.2 Grafica capacitancia contra frecuencia de capacitores con dieléctrico de 30 nm de espesor.....	64
Figura 4.3 Grafica capacitancia contra frecuencia de capacitores con dieléctrico de 50 nm de espesor.....	64
Figura 4.4 Tratamiento térmico a capacitores de película delgada de 30 nm de espesor.....	66
Figura 4.5 Grafica capacitancia contra frecuencia de capacitores con dieléctrico de 30 nm de espesor después del tratamiento térmico.....	67
Figura 4.6 Efecto de la frecuencia sobre las propiedades dieléctricas, la perdida dieléctrica es la más grande a las frecuencias en las cuales una de las contribuciones para lograr la polarización se pierde [10].....	68
Figura 4.7 Grafica constante dieléctrica contra frecuencia de capacitores con dieléctrico de 30 y 50 nm de espesor.....	71
Figura 4.8 Grafica constante dieléctrica contra frecuencia de capacitores con dieléctrico de 30 nm de espesor después del tratamiento térmico.....	72
Figura 4.9 Muestras analizadas para caracterización corriente contra voltaje.....	75
Figura 4.10 Grafica corriente contra voltaje de capacitores con dieléctrico de 30 nm de espesor.....	75
Figura 4.11 Grafica corriente contra voltaje de capacitores con dieléctrico de 50 nm de espesor.....	76
Figura 4.12 Grafica densidad de corriente contra voltaje de capacitores con dieléctrico de 30 nm de espesor.....	77
Figura 4.13 Grafica densidad de corriente contra voltaje de capacitores con dieléctrico de 50 nm de espesor.....	77
Figura 4.14 Muestras analizadas en pruebas de estrés eléctrico.....	79
Figura 4.15 Grafica de ruptura del dieléctrico HfO ₂ con espesor de 30 nm a 25°C.....	80

Figura 4.16 Grafica de ruptura del dieléctrico HfO ₂ con espesor de 30 nm a 50°C.	80
Figura 4.17 Grafica de ruptura del dieléctrico HfO ₂ con espesor de 50 nm a 25°C.	81
Figura 4.18 Grafica de ruptura del dieléctrico HfO ₂ con espesor de 50 nm a 37.5°C.	81
Figura 4.19 Grafica de ruptura del dieléctrico HfO ₂ con espesor de 50 nm a 50°C.	82
Figura 4.20 Grafica de tiempos de ruptura del dieléctrico HfO ₂ con espesor de 30 nm.....	83
Figura 4.21 Grafica de tiempos de ruptura del dieléctrico HfO ₂ con espesor de 50 nm.....	83
Figura 4.22 Interpolación en el tiempo para calcular vida útil del dieléctrico HfO ₂ con espesor de 30 nm.....	84
Figura 4.23 Interpolación en el tiempo para calcular vida útil del dieléctrico HfO ₂ con espesor de 50 nm.....	85
Figura 4.24 Micrografías obtenidas por SEM de la película del material dieléctrico HfO ₂ con espesor de 50 nm.	86

Glosario de términos

AFM Microscopía de Fuerza Atómica (*Atomic Force Microscope*)

ALD Depósito Atómico de Capas (*Atomic Layer Deposition*)

BJT Transistor de unión bipolar (*Bipolar Junction Transistor*)

C₄F₈ Octafluorociclobutano

CCD Dispositivo de Carga Acoplada (*Charge Coupled Device*)

CVD Depósito Químico de Vapor (*Chemical Vapor Deposition*)

E-beam Depósito por rayo de electrones (*Electron-Beam*)

E_g Energía de banda prohibida (*band gap, energy gap*)

EOT Espesor de Oxido Equivalente (*Equivalent Oxide Thickness*)

FET Transistor de Efecto de Campo (*Field effect transistor*)

HfO₂ Oxido de Hafnio

High-K Alta constante dieléctrica

IGZO Óxido de Zinc, Galio e Índio (*Indium Gallium Zinc Oxide*)

K Constante dieléctrica

LED Diodo Emisor de Luz (*Light Emitting Diode*)

MEMS Sistemas microelectromecánicos (*Microelectromechanical Systems*)

MIM Metal-Aislante-Metal (*Metal-Insulator-Metal*)

MOSFET FET de Metal-Oxido-Semiconductor (*Metal-Oxide-Semiconductor*)

OLED LED Orgánico (*Organic LED*)

PET Tereftalato de Polietileno

PVD Depósito Físico de Vapor (*Physical Vapor Deposition*)

SEM Microscopio Electrónico de Barrido (*Scanning Electron Microscope*)

SF₆ Hexafluoruro de azufre

SiO₂ Oxido de Silicio

SI Sistema Internacional de Unidades

SMP Polímero con memoria de forma (*Shape memory polymer*)

TDDB Rompimiento del Dieléctrico Dependiente del Tiempo (*Time Dependent Dielectric Breakdown*)

TFT Transistor de Película Delgada (*Thin Film Transistor*)

UV Ultravioleta

1. Introducción

1.1. Antecedentes

En la actualidad, resulta sencillo acceder a dispositivos tecnológicos que facilitan y hacen más cómoda la vida cotidiana. La proliferación de teléfonos móviles es un claro ejemplo de ello, estos son capaces de realizar distintas tareas que antes requerían de varios aparatos diferentes. Su uso habitual, hace pasar desapercibido el desarrollo de muchos años de la ciencia de materiales, la electrónica y el aporte de los visionarios que lo hicieron posible.

Desde la invención del transistor, a finales de los años 40's hasta la actualidad, la industria de la microelectrónica ha evolucionado; en la miniaturización de los componentes, el estudio de los materiales (tanto el silicio como compuestos de los grupos III-V), incremento en el rendimiento, perfeccionamiento de procesos, y extendiendo la variedad de aplicaciones en distintos sectores. El desarrollo del circuito integrado permitió unir muchos transistores en un circuito electrónico encapsulado en una pastilla cerámica, optimizando el espacio y reduciendo costos. En 1965, Gordon Moore, siendo director de los laboratorios de Fairchild Semiconductor, publicó un artículo a partir de haber observado una tendencia respecto al desarrollo de los circuitos integrados. La mejor conocida como la ley de Moore, enuncia; "el número de transistores por unidad de superficie en circuitos integrados se duplicará cada año" [1], lo cual trazaría la estrategia a seguir por los fabricantes de la industria de la microelectrónica. La ley de Moore indica el aumento de la cantidad de transistores que pueden colocar en un área determinada con el avance del tiempo. En 1975 se realizó una revisión al artículo actualizando que la densidad de transistores se duplicaría cada dos años. Además, señalo que los avances en fotolitografía, tamaño de la oblea y tecnología del proceso había permitido que su proyección se realizara [2]. La reducción de costos es uno de los grandes atractivos de la miniaturización de los componentes, y esta ventaja continúa aumentando a medida que la tecnología evoluciona. El poder fabricar un mayor número de transistores en un área determinada influye en el rendimiento y la eficiencia energética, así que, un proceso de litografía de mayor resolución implica que el procesador será más potente y eficiente.

El progreso de la electrónica se ha basado en el silicio debido a sus excepcionales propiedades eléctricas y de un aislante superior en combinación con el oxígeno; el óxido de silicio

(SiO₂), que es base de la tecnología de dispositivos a nanoescala. Sin embargo, la búsqueda de materiales semiconductores y aislantes que superen las prestaciones de la tecnología del silicio en la electrónica se ve motivada en la demanda de la tecnología actual, que exige dispositivos cada vez más pequeños, rápidos y eficientes. Las limitaciones tecnológicas del silicio mostradas con la reducción de espesor han propiciado el desarrollo de los materiales alternativos al silicio que permiten fabricar dispositivos más pequeños y mejorando el rendimiento.

El capacitor es un componente esencial en el diseño de la electrónica, existen en una amplia gama con diversas características que hacen que algunas tecnologías de capacitores sean particularmente adecuadas para aplicaciones específicas. Un procesador moderno es un circuito integrado complejo basado en millones de transistores y capacitores diminutos. Los capacitores de estructura Metal-Insulator-Metal (MIM, por sus siglas en inglés) son un componente básico en los actuales sistemas electrónicos. Los capacitores de estructura MIM de película delgada utilizan una fina capa como dieléctrico, las placas conductoras son dos finas capas de metal, una a cada lado de la película dieléctrica. El aislante utilizado determina las características del capacitor. Los capacitores de película delgada funcionan bajo el mismo principio que los capacitores tradicionales, al aplicar una diferencia de potencial el capacitor se carga eléctricamente, producto de los electrones que fluyen de un conductor a otro generando un campo eléctrico entre las placas. Las moléculas del material dieléctrico reorientan su momento dipolar debido al efecto del campo eléctrico aportando a la capacidad de carga del capacitor. Un material con una buena capacidad para polarizarse en presencia de un campo eléctrico presenta un valor elevado de constante dieléctrica. Otra característica que influye en la capacidad de carga es el espesor de la capa dieléctrica; al reducirse aumenta la capacitancia. Sin embargo, el alcanzar espesores de unos cuantos nanómetros acercándose a tamaños moleculares, aparecen efectos no lineales que aportan al aumento de la corriente de fuga y al calentamiento, lo que reduce la confiabilidad de los dispositivos. El óxido de silicio es un dieléctrico ampliamente usado en la electrónica por sus excelentes características eléctricas y mecánicas, pero su bajo valor de constante dieléctrica limita la reducción de su espesor en capas dieléctricas.

En la primera década del siglo XXI, la empresa Intel presentó los primeros dispositivos con la introducción de dieléctricos High-*K* complementando el óxido de silicio como aislante de compuerta. La combinación de estos materiales permite mejorar las propiedades aislantes con un menor espesor. Los materiales más estudiados han sido los óxidos metálicos de estructura amorfa, aunque su interfase con el silicio no es estable y fomenta la aparición de defectos que limitan el rendimiento eléctrico [3]. Los materiales High-*K* presentan un alto valor de constante

dieléctrica en comparación con el óxido de silicio, estos han sido desarrollados para permitir la continua miniaturización de los dispositivos electrónicos y ofrecer un mejor rendimiento. El óxido de hafnio (HfO_2) es un material cerámico caracterizado por su alta estabilidad térmica y química, alta constante dieléctrica, buena resistencia mecánica, propiedades catalíticas y baja conductividad eléctrica [4]. La constante dieléctrica del óxido de hafnio es de ~ 30 y su punto de fusión es de $\sim 2758^\circ\text{C}$. La banda prohibida del óxido de hafnio es de 5.8 eV y es compatible con la tecnología de procesamiento de polisilicio [5]. La constante dieléctrica está definida principalmente por las variables del método de síntesis de la película. La baja temperatura de procesamiento del óxido de hafnio lo hace compatible con el uso de sustratos de polímero.

El sustrato es la base donde se fabrican los dispositivos electrónicos, generalmente se utilizan obleas de silicio por su estabilidad mecánica y características eléctricas. En aplicaciones de electrónica flexible los sustratos de silicio se ven limitados principalmente por su rigidez. La implementación de sustratos poliméricos confiere a los dispositivos la capacidad de curvarse sin afectar su funcionamiento. Además, de otras características como distintas propiedades térmicas, químicas, mecánicas y eléctricas con respecto al silicio. Los polímeros basados en tiol-eno acrilato han sido ampliamente estudiados reportando una baja absorción de líquidos y una estabilidad mecánica apropiada en la interfaz con tejido humano. Sus propiedades térmicas son compatibles con las condiciones biológicas requeridas en la electrónica biomédica. Los sustratos de silicio muestran desajuste mecánico en la interfaz biológica, además de que su conducción eléctrica al exponerse a líquidos se ve modificada afectando la funcionalidad de los dispositivos. La electrónica flexible está basada en la fabricación de dispositivos electrónicos de película delgada sobre una base de polímero, que los dota de la capacidad de deformar su aspecto bajo un cierto radio de curvatura y recuperar su forma sin dejar de funcionar.

Por otra parte, el proceso de fabricación de dispositivos electrónicos se pueden identificar tres etapas importantes: la etapa de diseño, la de manufactura y la de caracterización eléctrica. En esta última, se estudian las propiedades dieléctricas y de conducción de los dispositivos y con los datos adquiridos se determinan las propiedades de la capa dieléctrica y de los capacitores.

La caracterización eléctrica de dispositivos electrónicos consiste en hacer mediciones sometiendo los dispositivos a variaciones de voltaje, corriente, frecuencia, temperatura; aproximando condiciones de operación y de estrés mecánico-eléctrico, para monitorear su comportamiento, y así mismo, ver su capacidad de respuesta ante estos estímulos. Los datos obtenidos resultan de importancia para considerar al material de estudio como opción para su implementación en aplicaciones comerciales. Un parámetro importante por equiparar en los

materiales de alta constante dieléctrica es el Espesor de Oxido Equivalente (EOT, por sus siglas en ingles), el cual guarda la relación entre el material de estudio y el óxido de silicio y está definido por la expresión; $EOT = (K_{SiO_2}/K_{high-k})d_{high-k}$. La finalidad es poder fabricar películas de material dieléctrico en aplicación de capacitores de película delgada que conserven la misma capacidad de carga con respecto al SiO₂, pero con mayor espesor.

Los capacitores y transistores construidos sobre sustratos poliméricos tiene potencial para aplicaciones en los sectores de la electrónica médica, de consumo, industrial y telecomunicaciones; permitiendo diseñar componentes flexibles y de bajo peso como; celdas solares, dispositivos emisores de luz, pantallas plegables, teléfonos inteligentes, interfases biomédicas, por mencionar algunos [6], [7]. La fabricación de circuitos electrónicos sobre sustratos flexibles se vuelve cada vez más importante a causa del auge de esta tecnología, debido a las prestaciones que ofrece en conjunto con el rendimiento electrónico de los semiconductores ofrecen la oportunidad de nuevas aplicaciones. Los avances en esta área facilitan innovadores desarrollos como pantallas flexibles y enrollables para diferentes aplicaciones de teléfonos celulares, soluciones en iluminación que pueden adaptarse a superficies complejas, o dispositivos electrónicos que se adaptan al cuerpo humano entre otras aplicaciones.

1.2. Problema

Los capacitores son elementos básicos en el diseño de la electrónica, sin embargo, los procesos de fabricación a alta temperatura limitan la utilización de sustratos de polímero o plástico. Los métodos de síntesis de películas delgadas, físicos o químicos, permiten crecer capas de excelente calidad, pero las temperaturas de procesamiento son elevadas. Los materiales poliméricos sufren la degradación de su estructura y de sus propiedades mecánicas al exponerse a temperaturas elevadas. Por ello, resulta de interés el estudio de materiales dieléctricos y semiconductores con diferentes procesos de fabricación a baja temperatura. La fabricación de dispositivos electrónicos sobre sustratos de polímero abre una posibilidad para nuevas aplicaciones para electrónica flexible, desechable y de bajo costo. Es necesario garantizar un funcionamiento adecuado de los dispositivos bajo condiciones de operación próximas a las reales, además de una vida útil suficiente.

1.3. Justificación

El HfO_2 es un material High- K que puede ser procesado a baja temperatura mostrando características eléctricas interesantes para aplicaciones en electrónica que demanden dispositivos de alto rendimiento. El HfO_2 procesado a una temperatura de 100°C presenta una estructura amorfa, además esta temperatura es compatible con sustratos de polímero con memoria de forma. El conjunto de estas características reunidas en los dispositivos electrónicos de película delgada los hace atractivos para su estudio por las posibles aplicaciones principalmente en el sector de la biomedicina y la electrónica transparente. La implementación de sustratos poliméricos les confiere a los dispositivos distintas propiedades térmicas, químicas y mecánicas que pueden ser aprovechadas para aplicaciones donde sustratos de silicio se ven limitados. Los dispositivos electrónicos fabricados sobre sustratos de polímero con memoria de forma muestran cualidades como; bajo peso, transparencia y flexibilidad; lo que les atribuye características atractivas para aplicaciones, además de la electrónica de consumo, en la electrónica médica. Las características dieléctricas del material aislante dependen principalmente de los defectos en su estructura, la temperatura de procesamiento, el precursor de oxígeno, el método de síntesis, entre otras.

El estudio de materiales que son prometedores para las próximas generaciones de dispositivos electrónicos resultan de interés por el constante aumento en el desarrollo aparatos que cada vez exigen un mejor rendimiento. El comportamiento eléctrico está relacionado con la estructura cristalina del material, procesamiento de este, el entorno al que el material se expone, por mencionar algunos. Una aplicación de estos dispositivos es principalmente en pantallas flexibles, donde los transistores están integrados en el panel, que por su minúsculo tamaño aumentan su densidad y mejoran la estabilidad de la imagen además de su bajo consumo de energía. Para hacer posible la introducción de capacitores de película delgada montados sobre sustratos de polímero flexible es necesario garantizar su fiabilidad para estas aplicaciones de alto desempeño. La electrónica flexible ofrece la posibilidad de crear dispositivos con circuitos electrónicos menos frágiles, de peso ligero, fiables y bajo costo de fabricación. Es por esto por lo que existe la necesidad de estudiar la viabilidad de los capacitores de película delgada con HfO_2 como dieléctrico, fabricados sobre sustrato flexible de polímero con memoria de forma. Una ventaja puntual de los capacitores estudiados en este trabajo es el hecho de utilizar un sustrato de polímero compatible con los procesos de fotolitografía estándar. También se ha reportado en la literatura la compatibilidad del polímero en aplicaciones de implantes en tejido, presentando baja absorción de fluidos corporales conductores, proporcionando así un sustrato no conductor

que aísla a los materiales de los dispositivos electrónicos, lo que atribuye relevancia a los dispositivos para aplicaciones de dispositivos biomédicos.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Analizar el desempeño eléctrico de capacitores de película delgada de estructura MIM, con óxido de hafnio como dieléctrico, fabricados sobre sustrato flexible de polímero con memoria de forma, con dos variantes de espesor de capa dieléctrica de 30 nm y 50 nm.

1.4.2. Objetivos específicos

a) Determinar los rangos de capacitancia en función de la frecuencia de los capacitores de película delgada, con la cual se determinará su capacidad de carga y la estabilidad del óxido de hafnio como aislante de compuerta, además de precisar la constante dieléctrica del material y el espesor de óxido equivalente.

b) Evaluar los valores de corriente versus voltaje, que será de utilidad para conocer la respuesta del material sometido a un voltaje con aumento gradual y observar sus efectos. Conocer el valor de corriente de fuga y su comportamiento en función del tiempo y del aumento de voltaje. Con esto, se establecerá la calidad del dieléctrico y confiabilidad en aplicaciones que requieren gran rapidez de conmutación y una mínima corriente de fuga.

c) Obtener el tiempo de vida de los dispositivos utilizando la técnica de rompimiento del dieléctrico dependiente del tiempo (TDDB, por sus siglas en inglés), que posibilitará conocer el tiempo de vida útil del material dieléctrico, a cierto rango de temperatura y voltajes de operación específicos en los cuales el dispositivo sea fiable y garantice una vida rentable.

1.5. Alcance del proyecto

Los dispositivos estudiados en este trabajo son capacitores de película delgada de estructura MIM con HfO_2 como capa aislante, con variantes de capacitores de 30 nm y 50 nm de espesor, procesado por el método ALD a 100°C y aplicado un tratamiento térmico post procesamiento a 200°C . Las placas metálicas fueron formadas por capas de oro crecidas por medio de evaporación térmica con un espesor de 100 nm, fabricados sobre sustrato de polímero con memoria de forma. Una vez fabricados los dispositivos, es necesario delimitar las

características dieléctricas del HfO_2 en la aplicación de capacitores de película delgada. La caracterización eléctrica resulta útil para; determinar la constante dieléctrica de la capa aislante de HfO_2 , obtener el valor de corriente de fuga de la capa aislante de HfO_2 en función del voltaje, analizar la capacidad de carga de los capacitores para un rango de frecuencias, estudiar en efecto de la temperatura en la capacitancia de los dispositivos y aproximar un tiempo de vida útil y un rango de voltaje de operación para los dispositivos.

2. Marco Teórico

2.1. Capacitores y transistores

Un capacitor es un dispositivo eléctrico que consiste en dos conductores separados por un medio aislante o dieléctrico. Para almacenar energía hay que transferir carga de un conductor a otro, de manera que uno tenga carga negativa y en el otro haya una cantidad igual de carga positiva. Cada extremo tiene inicialmente una carga neta cero, y los electrones son transferidos de una placa a otra, esta acción se le denomina cargar el capacitor. Debe realizarse trabajo para trasladar las cargas a través de la diferencia de potencial resultante entre los conductores, y el trabajo efectuado se almacena como energía potencial eléctrica. Un capacitor tiene carga Q , cuando tienen una diferencia de potencial entre sus placas con carga $+Q$, y la otra $-Q$ [8].

La forma más sencilla de un capacitor consiste en dos placas conductoras paralelas, cada una con área A , separadas por una distancia d que es pequeña en comparación con sus dimensiones (véase figura 2.1a). Cuando las placas tienen carga, el campo eléctrico está localizado casi por completo en la región entre las placas (como se aprecia en la figura 2.1b) [8].

Los capacitores tienen un gran número de aplicaciones prácticas en dispositivos. Por ejemplo, se usan como receptores de radio y televisión, en filtros de fuentes de energía eléctrica, para eliminar las chispas en los sistemas de encendido de los automóviles, láseres pulsados, sensores de bolsas de aire en automóviles y como dispositivos de almacenamiento de energía en unidades de destello electrónico.

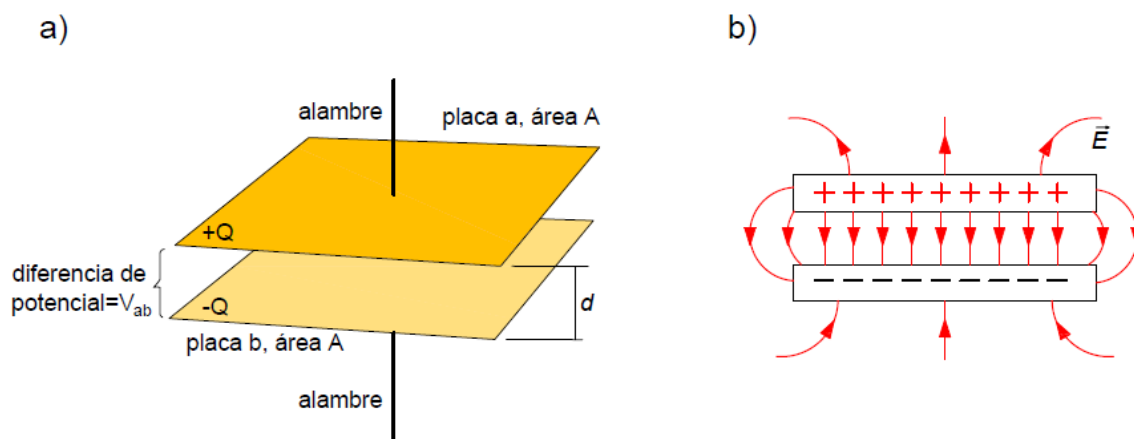


Figura 2.1 a) Arreglo de las placas del capacitor, b) vista lateral del campo eléctrico (E) [8].

Un transistor es un dispositivo semiconductor que regula la intensidad de corriente entre dos de sus terminales mediante el estímulo de una pequeña corriente aplicada en el tercer terminal. Los transistores operan de acuerdo con la intensidad de corriente de la señal en la base, y se pueden identificar tres zonas de funcionamiento, que son:

- Zona de corte: Al ser nula la corriente en la base, no hay flujo de corriente entre colector y emisor.
- Activo: Un pequeño aumento de corriente en la base permite un flujo de corriente proporcional, pero de mayor intensidad entre colector y emisor.
- Saturación: Hay un flujo de corriente máxima entre colector y emisor.

El transistor se utiliza fundamentalmente en circuitos electrónicos donde puede cumplir funciones de amplificador, oscilador, conmutador o rectificador. En la figura 2.2 se muestra la clasificación de los tipos de transistores existentes según su arquitectura y modo de funcionamiento.

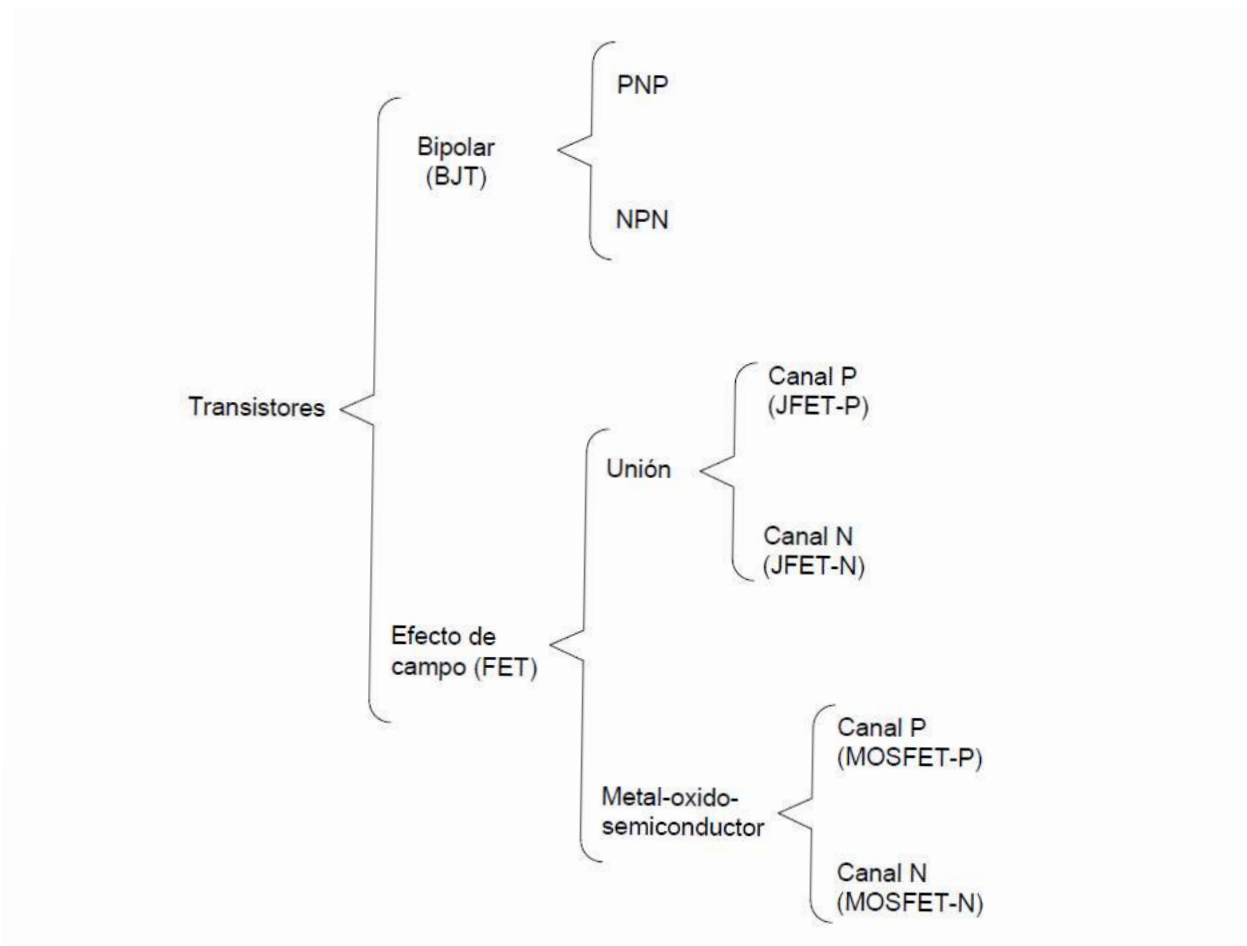


Figura 2.2 Clasificación de transistores.

2.1.1.Capacitancia

La capacitancia (C) de un capacitor se define como el cociente de la magnitud de carga en cualquiera de los conductores entre la magnitud de la diferencia de potencial entre los conductores.

$$C = \frac{Q}{V_{ab}} \quad (1)$$

donde:

Q = carga en un conductor

V = diferencia de potencial entre los conductores

La unidad del SI para la capacitancia es el *farad* (F).

$$\frac{\text{Coulombs}}{\text{Volts}} = \text{farads}$$

Un capacitor que almacena 1 C de carga con una diferencia de potencial de 1 V tiene una capacitancia de 1 F.

La capacitancia depende de las dimensiones, las formas de los conductores y del material aislante entre ellos. La capacitancia aumenta cuando está presente un material aislante entre los conductores. Esto sucede porque en el interior del material aislante ocurre una redistribución de la carga, llamada polarización. La energía almacenada en un capacitor con carga guarda relación con el campo eléctrico en el espacio entre los conductores.

El campo eléctrico en cualquier punto de la región entre los conductores es proporcional a la magnitud Q de carga en cada conductor. Por lo tanto, la diferencia de potencial V_{ab} entre los conductores también es proporcional a Q . Si se duplica la magnitud de carga en cada conductor, también aumenta proporcionalmente la densidad de carga en cada conductor y el campo eléctrico en cada punto, al igual que la diferencia de potencial entre los conductores; sin embargo, la razón entre la carga y la diferencia de potencial no cambia. Esta razón se llama capacitancia del capacitor [8].

2.1.2.Dieléctricos y constante dieléctrica

Un dieléctrico es un material que presenta una baja conductividad eléctrica. La mayoría de los capacitores tienen un material dieléctrico entre sus conductores. La inclusión de un dieléctrico entre un capacitor cumple tres funciones:

- Incrementa la capacitancia.

- Incrementa el voltaje máximo de operación.
- Proporciona un posible soporte mecánico entre las placas, lo que permite que estén más cerca una de la otra sin tocarse, así se reduce d y aumenta C .

Una constante dieléctrica pequeña impide la polarización, por lo que no se almacena carga localmente en el aislante. Para los dieléctricos utilizados en capacitores se requieren constantes dieléctricas elevadas.

Un capacitor de placas paralelas que, sin dieléctrico, tiene una carga Q_0 y una capacitancia C_0 . La diferencia de potencial entre las terminales del capacitor es $\Delta V_0 = Q_0/C_0$. Si se inserta un material dieléctrico entre las placas, el voltaje disminuye a un valor ΔV , la capacitancia C con el dieléctrico presente es mayor que C_0 . Los voltajes con y sin dieléctrico están relacionados mediante el factor K como sigue:

$$K = \frac{\Delta V_0}{\Delta V} \quad (2)$$

El factor adimensional K se llama constante dieléctrica del material, su magnitud varía de un material a otro. El cambio en la capacitancia, en términos de parámetros eléctricos, se debe a que la capacitancia aumenta en un factor K cuando el material dieléctrico llena por completo la región entre las placas [9].

La expresión de la capacitancia de un capacitor con material dieléctrico es:

$$C = K \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (3)$$

donde:

$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m, (permitividad eléctrica del vacío)

A = área de los conductores

d = distancia entre las placas

La ecuación (3) muestra que es posible obtener capacitancias muy elevadas con placas que tienen una gran área superficial A y están separadas por una distancia pequeña d por un dieléctrico con un valor de K muy elevado. En la práctica, el valor más pequeño de d se encuentra limitado por la descarga eléctrica que puede presentarse a través del medio dieléctrico que separa las placas. Para cualquier separación d conocida, el voltaje máximo que puede aplicarse a un capacitor sin causar una descarga depende de la resistencia dieléctrica (campo eléctrico máximo) del dieléctrico. Si la magnitud del campo eléctrico en el dieléctrico excede la resistencia dieléctrica, las propiedades aislantes fallan, y el dieléctrico empieza a conducir [9].

Cuando se inserta un material dieléctrico entre las placas de un capacitor al mismo tiempo que la carga se mantiene constante, la diferencia de potencial entre las placas disminuye en un factor K . Esta diferencia de potencial disminuye porque se reduce la magnitud del campo eléctrico entre las placas. Si E_0 es el valor del campo eléctrico con vacío y E es el valor con dieléctrico, entonces:

$$E = \frac{E_0}{K} \quad (4)$$

2.1.3. Permitividad eléctrica

Cuando un material dieléctrico reemplaza el vacío entre los conductores, puede presentarse la polarización en el dieléctrico, permitiendo que se almacenen cargas adicionales. Cuando se aplica una diferencia de potencial a las placas del capacitor se genera un campo eléctrico entre las placas. El campo eléctrico ejerce un momento de torsión sobre los dipolos moleculares del material dieléctrico, lo que provoca que se alineen parcialmente con el campo. A la redistribución de cargas susceptibles al campo magnético dentro del material dieléctrico se le llama polarización. La capacidad de los dipolos en el dieléctrico para polarizarse ante la aplicación de un campo eléctrico se le llama permitividad eléctrica (ϵ), que es una propiedad del material dieléctrico. La permitividad del material dieléctrico está relacionada con la constante dieléctrica del material y la permitividad eléctrica del vacío y esta denotada por:

$$\epsilon = K\epsilon_0 \quad (5)$$

La constante dieléctrica está relacionada con la polarización que puede alcanzarse dentro del material:

$$P = (K - 1)\epsilon_0\xi \quad (6)$$

donde ξ es la rigidez dieléctrica del material. Para materiales que se polarizan con facilidad, la constante dieléctrica y la capacitancia son grandes y, por tanto, se puede almacenar gran cantidad de carga.

En un capacitor, una alta permitividad eléctrica hace que la misma cantidad de carga eléctrica se almacene con un campo eléctrico menor y, por ende, a un menor voltaje, llevando a una mayor capacitancia de este. La unidad de la permitividad eléctrica en el SI es el F/m.

2.1.4. Corriente de fuga y ruptura del dieléctrico

Ningún dieléctrico real es un aislante perfecto, siempre hay cierta corriente de fuga entre los conductores con carga de un capacitor con dieléctrico. Esta corriente es resultado de electrones que se abren paso físicamente a través del medio dieléctrico, impulsados por la diferencia de potencial entre los conductores. Generalmente, la corriente de fuga se encuentra en el orden de nano amperes (μA) para capacitores de película delgada.

Para que el dieléctrico almacene carga, se debe impedir que los portadores de carga como iones y electrones se muevan de un conductor a otro a través del material. En consecuencia, los materiales dieléctricos tienen siempre una resistividad eléctrica muy alta.

Cuando un material dieléctrico se somete a un campo eléctrico suficientemente intenso, tiene lugar la ruptura del dieléctrico y entonces el dieléctrico se convierte en conductor. Esto ocurre cuando el campo eléctrico es tan intenso que arranca los electrones de sus moléculas y los lanza sobre otras moléculas, con lo cual se liberan más electrones. Esta avalancha de carga en movimiento, que forma una chispa o descarga de arco, suele iniciarse de forma repentina.[8]

La magnitud máxima de campo eléctrico a que puede someterse un material sin que ocurra la ruptura se denomina rigidez dieléctrica (ξ). Esta cantidad se ve afectada de manera significativa por la temperatura, las impurezas, las pequeñas irregularidades en los electrodos metálicos y otros factores que son difíciles de controlar. Si la magnitud del campo eléctrico en el aislante excede la tensión máxima permisible, las propiedades aislantes fallan, y el dieléctrico empieza a conducir. La rigidez dieléctrica por lo tanto fija el límite superior, tanto para C como para Q :

$$\xi_{m\acute{a}x} = \left(\frac{V}{d}\right)_{m\acute{a}x} \quad (7)$$

En los capacitores, el valor más pequeño de d se encuentra limitado por la descarga eléctrica que puede presentarse a través del medio dieléctrico que separa los conductores. Estos dispositivos tienen una especificación que se conoce mediante una gran diversidad de nombres, incluyendo voltaje de servicio, voltaje de ruptura y tensión nominal. Este parámetro representa el voltaje más elevado que se puede aplicar al capacitor sin exceder la resistencia dieléctrica del material dieléctrico en el capacitor [9].

Para un material dieléctrico, una resistividad elevada impide fugas de corriente; una resistencia eléctrica alta impide la ruptura catastrófica del aislante a altos voltajes. El aislante tendrá fallas internas si existen impurezas que provoquen niveles donadores o aceptantes que

permitan a los electrones excitarse y saltar hacia la banda de conducción. La falla externa es causada por el arco eléctrico a lo largo de la superficie del aislante, o bien a través de la porosidad interconectada dentro del cuerpo aislante [10].

2.1.5. Semiconductores

Un semiconductor es un material capaz de actuar como conductor eléctrico o como aislante eléctrico, dependiendo de las condiciones físicas a las que este expuesto, usualmente presión, temperatura, humedad, luz, o una combinación de estas.

Un semiconductor tiene una resistividad eléctrica intermedia entre las de los buenos conductores y las de los buenos aislantes. La importancia de los semiconductores en la electrónica se debe, en parte, al hecho de que sus propiedades eléctricas son muy sensibles a concentraciones muy pequeñas de impurezas. En la figura 2.3 se ilustra la clasificación de los semiconductores según su naturaleza y tipo.

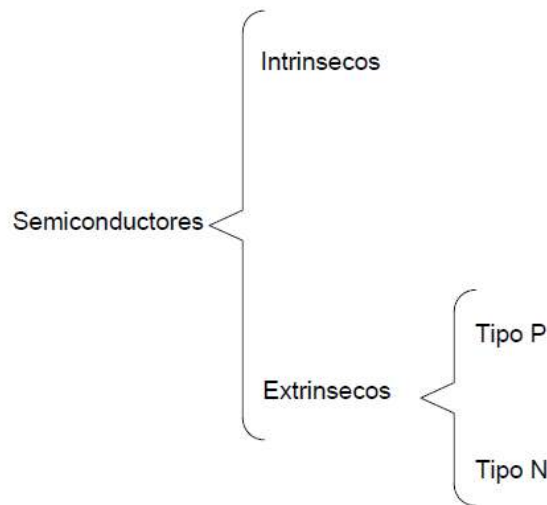


Figura 2.3 Clasificación de los semiconductores.

El silicio y el germanio son semiconductores intrínsecos, ambos tienen cuatro electrones en sus subcapas atómicas externas y ambos cristalizan en la estructura del diamante, con enlaces covalentes. Como los cuatro electrones externos intervienen en los enlaces, en el cero absoluto la estructura de bandas tiene una banda de conducción totalmente vacía (figura 2.4b). A temperaturas muy bajas los electrones no pueden saltar desde la banda de valencia llena hasta la banda de conducción, por lo que el silicio y el germanio son aislantes a dichas temperaturas. Tal distribución hace que estos materiales sean aislantes a temperaturas muy bajas [8]. En la

figura 2.4 se muestra la estructura de bandas de energía para los tres tipos de materiales; aislante, semiconductor y conductor.

A una temperatura $T = 0 \text{ K}$, todos los electrones en estos materiales están en la banda de valencia y no hay energía que los excite a cruzar la banda de energía. Por lo tanto, los semiconductores son malos conductores a temperaturas muy bajas. Porque la excitación térmica de los electrones al otro lado de la brecha angosta es más probable a temperaturas más altas, la conductividad de los semiconductores aumenta rápidamente con la temperatura. Esto contrasta claramente con la conductividad de los metales, que disminuye poco a poco al aumentar la temperatura [9].

Cuando un electrón adquiere la suficiente energía para moverse de la banda de valencia y entrar a la banda de conducción, deja tras de sí un sitio vacío, llamado hueco, en la banda de valencia que de otro modo estaría llena. Este hueco actúa como portador de carga en el sentido de que un electrón libre de un lugar cercano puede entrar en el hueco. Siempre que un electrón ingrese en un hueco, crea uno nuevo en el lugar que abandonó. Debido a eso, el efecto neto se puede ver como el hueco que emigra por el material en dirección opuesta a la del movimiento de electrones. así es como un semiconductor conduce la electricidad.

Cuando la conducción en un semiconductor es resultado de impurezas aceptoras o donadoras, el material se llama semiconductor extrínseco. Cuando se agregan impurezas a un semiconductor, la estructura de banda del semiconductor y su resistividad se modifican. El proceso de agregar impurezas, llamado adición de impurezas, es importante para controlar la conductividad del material. Los semiconductores a los que se agregan impurezas con átomos donadores se les denomina del tipo n, porque la mayoría de los portadores de carga son electrones que tienen carga negativa. Un semiconductor en estado impuro con impurezas trivalentes (aceptores) se les designa del tipo p porque la mayoría de los portadores de carga son huecos cargados positivamente [9].

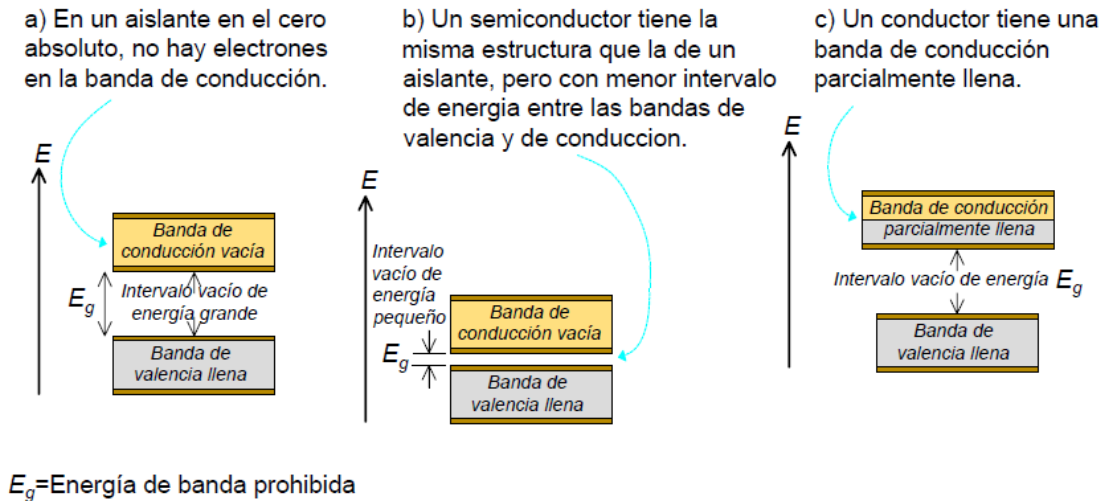


Figura 2.4 Tres tipos de estructura de bandas de energía [8].

2.2. Capacitores y transistores de película delgada

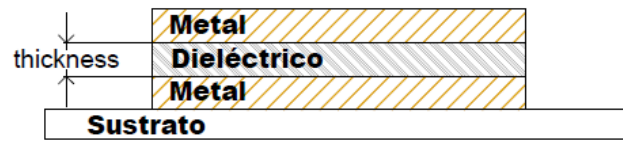
Las ventajas de transistores y capacitores de película delgada es que cuanto más pequeños sean, se tiene mayor densidad de capacitores y transistores sobre el sustrato, y por tanto serán más baratos de fabricar. Al ser más pequeños se necesitará menos corriente eléctrica para alimentarlo y va a generar menos temperatura. Además, que la longitud en los circuitos es menor, la corriente tardará menos tiempo en recorrerlo, por lo cual el dispositivo integrado también será más rápido.

2.2.1. Estructura MIM

La estructura de los transistores y capacitores de película delgada se basan en la construcción axial de capas de conductores, semiconductores y/o aislantes, crecidos de manera alterna con espesores en el orden de nanómetros.

Una característica de los capacitores de placas paralelas es que entre menor sea el espesor del dieléctrico, mayor será la capacitancia. Para fabricar y lograr la estructura de un capacitor de película delgada MIM, se realiza un complejo proceso donde se crecen las tres capas sobre un sustrato, en el cual primero se deposita una fina capa metálica, luego una capa del material dieléctrico y finalmente una capa de metal. Las capas metálicas forman las placas paralelas y le sobresalen los contactos del capacitor. La capa de dieléctrico en el medio aísla los metales superior e inferior. En la figura 2.5 se representa la estructura de un capacitor MIM.

a)



b)

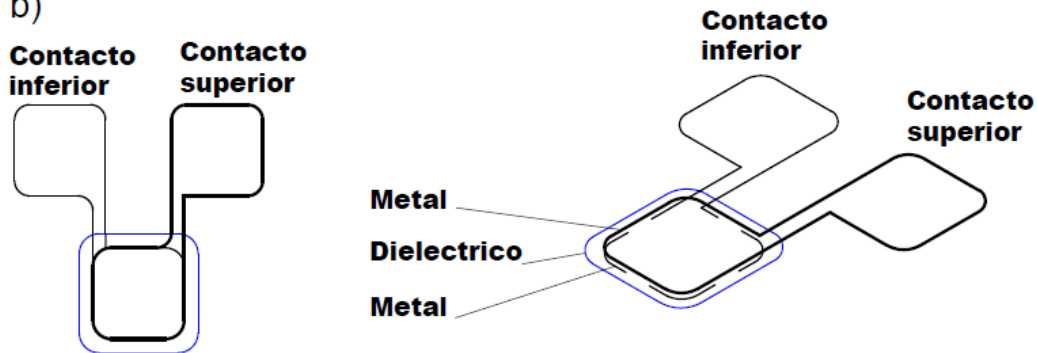


Figura 2.5 Estructura de un capacitor MIM.

Las capas metálicas forman las placas paralelas y están conectadas a los contactos del capacitor, la capa dieléctrica en el medio aísla la placa inferior y superior. Los capacitores de película delgada MIM, por su reducido tamaño, son comúnmente agrupados en arreglos de capacitores y transistores en procesadores.

2.2.2. Tipos de dieléctricos para capacitores de película delgada

Los capacitores de película delgada utilizan una fina película de material aislante, las placas conductoras se forman por dos finas capas metalizas, una a cada lado de la película dieléctrica. El material aislante determina las características eléctricas del capacitor.

La fabricación de dispositivos electrónicos está basada principalmente en silicio debido a sus características eléctricas y ópticas, y su producción económica. El dióxido de silicio (SiO_2) se ha utilizado como material dieléctrico porque permite un crecimiento de película de alta calidad y sin defectos.

Dado a la miniaturización del tamaño de los dispositivos microelectrónicos, el grosor del SiO_2 ha disminuido para mantener el rendimiento del dispositivo. Sin embargo, si la capa de SiO_2 se vuelve más delgada que ~ 1 nm, la corriente de fuga debido al efecto túnel empieza a dominar, lo que causa serios problemas en el consumo de energía y el rendimiento del dispositivo. Este obstáculo técnico se ha superado reemplazando el SiO_2 por materiales aislantes que poseen

altas constantes dieléctricas, llamados materiales de alta constante dieléctrica (High- K). Con los dieléctricos High- K el espesor de la capa aislante se puede disminuir con mismos valores de capacitancia, disminuyendo también la corriente de fuga [11].

En principio, se puede elegir de una gran variedad de elementos de la tabla periódica. Los requisitos de un nuevo óxido son [12]:

- Su valor K debe ser lo suficientemente alto.
- El óxido está en contacto con el Si, por lo que debe ser termodinámicamente estable con él.
- Debe actuar como aislante, teniendo compensaciones de banda con el Si de más de 1 eV para minimizar la inyección de portadores en sus bandas.
- Debe ser cinéticamente estable y poder procesarse a altas temperaturas compatibles con procesos del silicio.
- Debe formar una buena interfaz eléctrica con Si.
- Debe tener pocos defectos eléctricamente activos.

Además de un valor alto de constante dieléctrica, se requiere que el material dieléctrico tenga una banda prohibida amplia para minimizar la corriente de fuga. Por lo tanto, los materiales High- K ideales deben poseer valores altos de constante dieléctrica (K) y banda prohibida (E_g). En la gráfica de la figura 2.6 se muestran valores de E_g y K de óxidos bien conocidos. Se nota que no hay un material que satisfaga ambas condiciones simultáneamente.

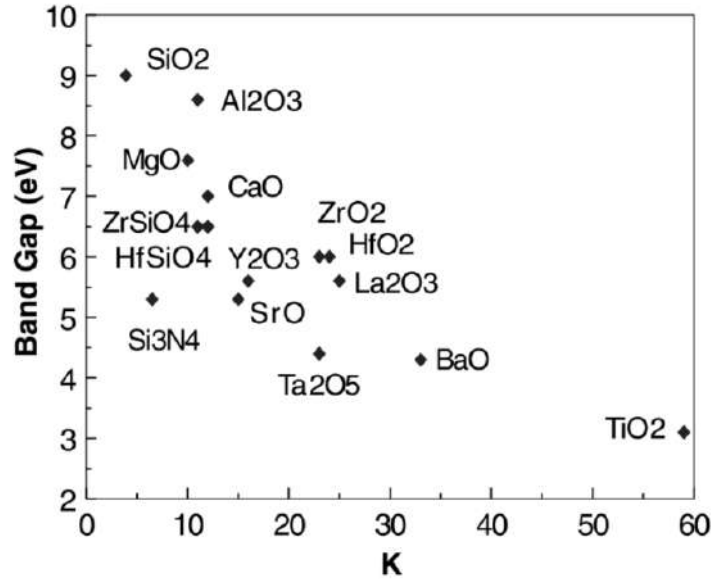


Figura 2.6 Banda prohibida en función de la constante dieléctrica de potenciales materiales aislantes [12].

2.2.3. Electrónica de películas delgadas

Las primeras aplicaciones de películas delgadas en la electrónica fueron en películas fotoluminiscentes con usos diversos en pantallas de dispositivos electrónicos. Su espesor era de algunos micrómetros y emiten luz al aplicarles una diferencia de potencial. El avance tecnológico y perfeccionamiento de las técnicas de manufactura han permitido fabricar películas delgadas de algunos nanómetros, alternando capas de diferentes materiales ampliando el rango de aplicaciones en la electrónica.

Por su reducido tamaño, las películas delgadas no necesitan volúmenes grandes y aparte que se pueden incorporar muchos dispositivos por unidad de área. Las capas de silicio amorfo son una variante del material en su forma no cristalina y es la tecnología más estudiada y desarrollada. En aplicaciones de películas delgadas en electrónica se han desarrollado otros materiales, principalmente óxidos metálicos, que de acuerdo con su estructura cristalina (amorfa, monocristalina, policristalina), y microestructura cristalina (tamaño del cristal, orientación cristalográfica), presentan distintas propiedades como:

- Características eléctricas (semiconductor, aislante)
- Características magnéticas (ferromagnético, antiferromagnético, paramagnético)
- Interacción con la luz (transparente, reflectante, absorbente)
- Características químicas (reactivo, inerte, biocompatible)

- Características mecánicas

Algunas de las aplicaciones de las películas delgada en la electrónica son tales como en medios magnéticos de grabación, pantallas electrónicas, leds, celdas solares, componentes electrónicos.

2.2.4. Electrónica flexible

Actualmente, los dispositivos electrónicos de uso común, además de tener componentes hechos con silicio, los sensores de las pantallas están montados sobre vidrio lo que los hace vulnerables a los golpes y caídas. Una característica evidente de las películas delgadas de semiconductores o aislantes es que debido a su pequeño espesor permite que sean flexibles. Los circuitos electrónicos flexibles tienen la particularidad de poder doblarse sin presentar perturbaciones eléctricas y sin perder sus propiedades eléctricas.

Para fabricar un circuito flexible se utilizan los mismos procesos fotolitográficos usados para fabricar sobre sustratos rígidos, pero se transfieren patrones sobre sustratos flexibles pudiendo ser PET, acetato u otros polímeros. Una limitación de fabricar sobre sustratos flexibles es la temperatura de fabricación, ya que los polímeros se deforman y rompen los enlaces a altas temperaturas.

Para que un dispositivo flexible pueda ser evaluado como potencial candidato para aplicaciones en electrónica es que su desempeño sea aceptable de acuerdo con condiciones de operación requeridas y que pueda llegar a ser comparable con las características del silicio.

Algunas características de la electrónica flexible, es que permite desarrollar dispositivos electrónicos de gran tamaño, de fácil portabilidad, resistente a golpes y caídas, además de ser más ligeros.

Otra aplicación de importancia de dispositivos flexibles está en el desarrollo de biosensores que se pretende se puedan adherir a la piel humana y medir ciertas variables del cuerpo. Además de que, al ser el sustrato de polímero les permite ser lavables y no reactivos con el cuerpo humano.

2.2.5. Electrónica transparente

La implementación de sustratos de polímero flexible junto con el desarrollo de materiales conductores, semiconductores y aislantes, de película delgada posibilitan el progreso a la electrónica flexible y electrónica transparente.

El avance en la electrónica transparente y creación de nuevos materiales a nanoescala con probable utilización en dispositivos de uso cotidiano da una sensación futurista, además que se busca hacer los dispositivos los hace menos voluminosos, más ligeros y eficientes.

La principal aplicación de la electrónica transparente es en la tecnología de pantallas transparentes. Los dispositivos electrónicos transparentes desarrollados en la actualidad están basados e indio, un elemento poco abundante, lo que encarece los dispositivos. Además, que aún no se ha logrado replicar prestaciones como las del silicio. En los últimos años, se continúa en la búsqueda de desarrollar materiales con elementos abundantes y baratos.

Las características y ventajas de la electrónica flexible dan la posibilidad de desarrollar dispositivos novedosos y atractivos.

2.3. Técnicas de depósito y síntesis de películas delgadas

La fabricación de dispositivos electrónicos de película delgada consta de una serie de procesos tecnológicos, complejos y delicados, que involucra materiales diferentes y reglas de diseño. Para la fabricación de capacitores de película delgada se requiere previamente tener un diseño de los dispositivos, para posteriormente construir la estructura sobre un sustrato, por medio de distintos métodos de síntesis de capas de materiales semiconductores y aislantes.

Las técnicas de depósito de capas se basan en métodos físicos y químicos. Según la técnica se pueden controlar distintos parámetros de la película como el tamaño, la forma, propiedades químicas, propiedades ópticas; para las diversas aplicaciones. Durante el proceso de síntesis se deben cuidar varios factores para obtener las características de capa deseada, estos factores son; la presión de la cámara, concentración de impurezas en la fase vapor, la energía cinética de las partículas incidentes, la velocidad de depósito y número de capas deseadas, la naturaleza del sustrato, la temperatura del sustrato, la limpieza de la superficie del sustrato y su microestructura.

Debido a las dimensiones de los capacitores de película delgada y la facilidad con que pueden ser contaminados durante su fabricación se necesita un ambiente de extrema limpieza. Los cuartos limpios son salas donde se mantienen condiciones de elevada limpieza, es un lugar parcialmente hermético, donde el aire que entra es filtrado constantemente para eliminar gran parte de las partículas suspendidas en una atmósfera ordinaria.

2.4. Técnicas Físicas

Los métodos físicos consisten en generar un vapor por ebullición o sublimación del material a crecer. El vapor generado es transportado y condensado sobre el sustrato sensibilizado consiguiendo una película sólida sobre la superficie.

El depósito físico de vapor (PVD, por sus siglas en inglés) es un método de depósito en vacío usado para producir capas delgadas sobre un sustrato. Básicamente, el PVD consiste en vaporizar átomos o moléculas de un material mediante un proceso físico, que a continuación será condensado sobre la superficie de un sustrato formando una capa de película delgada con espesor de algunos pocos átomos. El proceso se realiza en la cámara de un reactor con un grado de vacío del orden de 10 mbar, para evitar la interacción del vapor con la atmósfera [13]. La vaporización puede producirse por calentamiento del material o pulverización catódica.

En el proceso PVD se pueden identificar una secuencia de eventos que se pueden resumir de la siguiente forma [13]:

1. Formación de la fase vapor.
2. Transporte de los átomos de la fuente al sustrato.
3. Depósito de los átomos de la fuente al sustrato.
4. Crecimiento de los núcleos.

El método PVD se puede clasificar según su fuente de energía de pulverización del material a procesar como se muestra en la figura 2.7 [14].

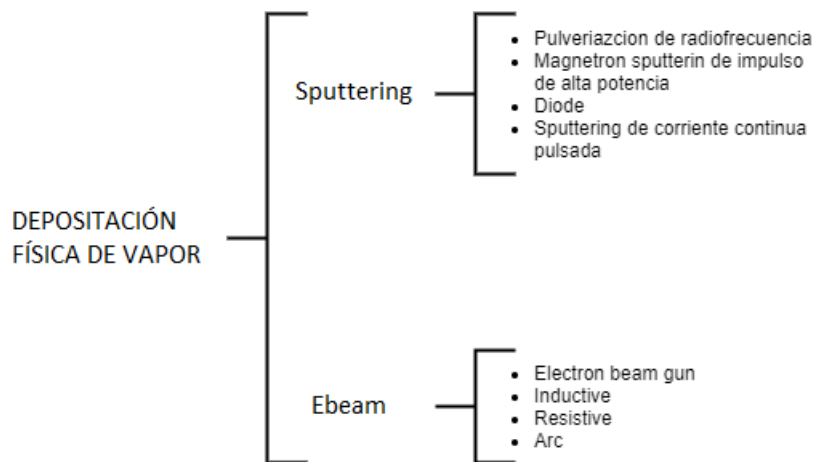


Figura 2.7 Clasificación de las variantes del método PVD.

2.4.1. Sputtering

En esta variante de la técnica PVD la muestra del material a procesar es bombardeada con un haz de iones extrayendo átomos de la superficie del material, los átomos son transportados hasta el sustrato donde se forma la película de capas atómicas. Frecuentemente, se utiliza una fuente de iones de argón para bombardear la superficie del material. También, se usan gases como el nitrógeno o el oxígeno, que en condiciones normales son estables e inertes, que en la cámara de vacío se ionizan y reaccionan con la nube de material objetivo, creando un compuesto molecular que luego se deposita en capas. Por ejemplo, un objetivo metálico pulverizado reacciona con oxígeno para producir una película de óxido metálico, o con nitrógeno para producir una película de nitruro metálico [15].

El sistema de vaporización catódica o sputtering utiliza una cámara de vacío donde se coloca un sustrato en el cual se desea crecer la película delgada, la cámara contiene un gas inerte, generalmente argón. La cámara en su interior cuenta un ánodo y un cátodo, una descarga eléctrica es generada entre los dos electrodos en un ambiente de baja presión controlada por el suministro de un gas. Los electrones libres del material adquieren energía debido a la diferencia de potencial, estos electrones impactan con la capa electrónica externa del gas inerte convirtiendo sus átomos en iones positivos que son atraídos por el material objetivo en el cátodo, a una alta velocidad colisionando con el material a procesar, el material es desintegrado por las moléculas ionizadas. Los átomos del material son expulsados en forma de nube que se condensan en las superficies circundantes en forma de una fina película. Los átomos expulsados son transportados hasta alcanzar la superficie de la cámara y del sustrato [15]. El número de átomos vaporizados del material se denomina rendimiento de pulverización catódica, y este puede controlarse mediante la energía de los iones de bombardeo, la masa relativa de los iones, la temperatura del sustrato, composición del gas y del material a depositar.

La pulverización por corriente continua pulsada se realiza aplicando una diferencia de potencial en el orden de cientos de volts al material objetivo colocado en el cátodo, y se aplica una carga positiva en el sustrato, conectado en el ánodo. Este tipo de pulverización es usada normalmente cuando se procesan metales o dieléctricos, es la más simple y tiene un costo relativamente bajo en el consumo de energía.

En la pulverización por radiofrecuencia se usa un flujo de corriente alterna en la frecuencia de las ondas de radio. Con la alternancia de la fuente eléctrica, cada fase del ciclo tiene el efecto de invertir la acumulación de cargas que puedan producir arcos eléctricos. Las velocidades de

depósito usando radiofrecuencia son más lentas que las de corriente directa y resulta en mayor costo de energía.

La pulverización por magnetrón de impulso de alta potencia utiliza un gran pico de voltaje para aumentar la ionización del objetivo. En comparación con otras fuentes de pulverización, los átomos ionizados adquieren energías más altas capaces de producir recubrimientos muy densos. Materiales con alto punto de fusión pueden ser usados para procesarse tan fácilmente como uno de bajo punto de fusión.

En la figura 2.8 se muestra un diagrama general del método PVD con las diferentes fuentes de pulverización [15].

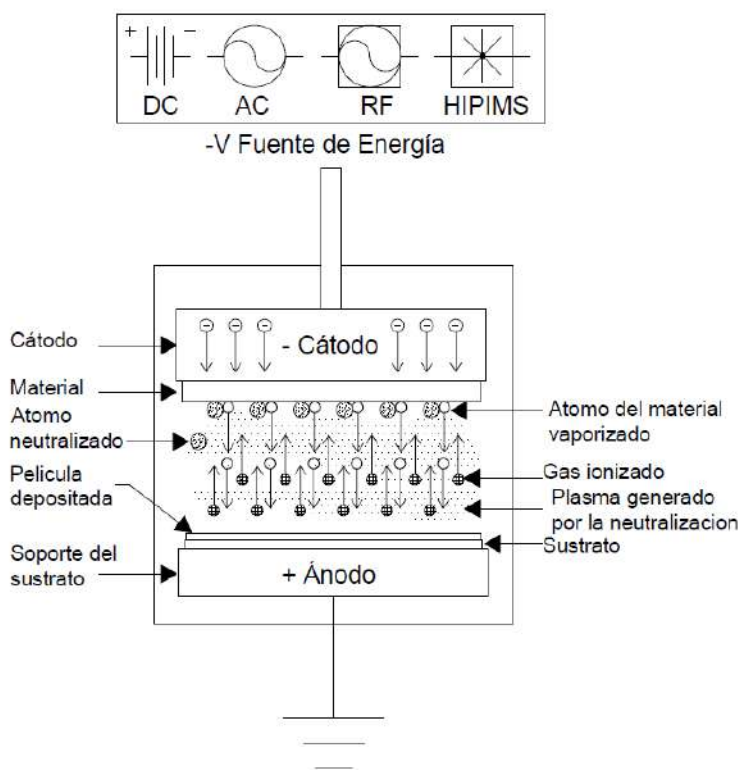


Figura 2.8 Diagrama general del método PVD.

2.4.2. E-beam

Depósito por rayo de electrones (o e-beam) es un método de evaporación por medio de haz de electrones para vaporizar el material. La técnica consiste en energizar un filamento de tungsteno que se calienta por el flujo de la corriente y emite electrones que son acelerados por una diferencia de potencia entre el filamento y el crisol donde se tiene el material. Un campo magnético enfoca el haz de electrones y estos impactan el material objetivo haciéndolo evaporar

en átomos que son depositados sobre un sustrato. Al interior de la cámara se agrega una presión parcial de gas reactivo, como oxígeno o nitrógeno para producir moléculas que se precipitan en forma sólida cubriendo todo en la cámara de vacío con una delgada capa. El material objetivo puede ser colocado en un crisol para calentarlo por medio de una resistencia eléctrica o bobina, para fundirlo y hacer la pulverización más eficiente.

Con el método PVD puede usarse gran variedad de sustratos como plásticos y metales ya que las temperaturas de procesamiento son moderadas, se puede controlar la velocidad de depósito además que se pueden procesar materiales de alta pureza sin contaminación. Por otra parte, resulta de costo elevado debido a los sofisticados sistemas de vacío que requiere, adicional que requiere un sistema de refrigeración para disipar las grandes cantidades de calor, y resulta difícil recubrir la totalidad de las piezas cuando estas son de geometría compleja.

2.5. Técnicas Químicas

Diversas películas delgadas de materiales son producidas en sustratos por diferentes técnicas de fabricación que pueden ser; depósito de capas atómicas (ALD), depósito químico de vapor (CVD), por mencionar algunas.

Los métodos químicos en fase gaseosa se basan en la reacción de una mezcla de gases en una cámara, para formar un producto sólido fabricado en forma de recubrimiento sobre un sustrato, aunque también se puede obtener el producto en forma de polvo.

2.5.1.CVD

El depósito químico de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) es una técnica usada para la fabricación de películas delgadas, polvos, fibras y componentes monolíticos. El método CVD se basa en la reacción de una mezcla de gases o vapores químicos, para dar lugar a un producto sólido, generalmente en forma de recubrimiento sobre un sustrato que se encuentra a alta temperatura. Comúnmente, se usa para fabricar películas con espesores en el rango de pocos nanómetros a cientos de nanómetros, depositándose en diversas formas, incluyendo fases monocristalina, policristalina y amorfa.

En todos los sistemas de CVD se pueden diferenciar de manera general, tres componentes principales como se ilustra en la figura 2.9 [16].

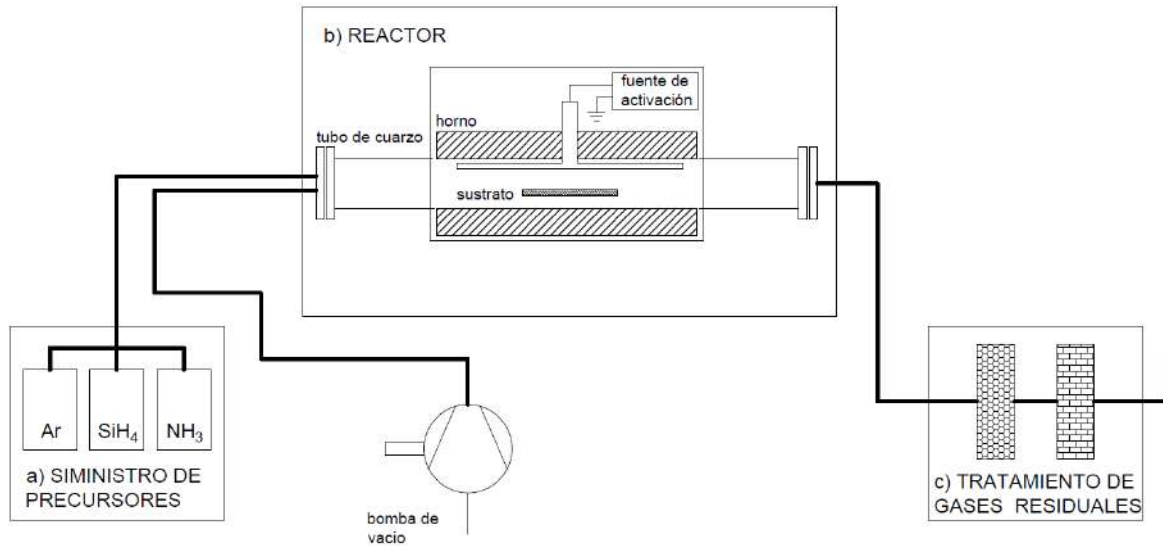


Figura 2.9 Diagrama general del método CVD, a) sistema de suministro de precursores gaseosos, b) reactor de CVD y c) sistema de tratamiento de gases y subproductos residuales.

El sistema de suministro de precursores cumple la función de proveer las sustancias en fase gaseosa que contienen el elemento o los elementos que se van a depositar sobre el sustrato. Los compuestos más usados como precursores son los hidruros, haluros de metales y compuestos organometálicos. Estos últimos son especialmente usados en los procesos de síntesis de materiales semiconductores y aislantes. Sin embargo, es importante tener en cuenta que muchos de estos compuestos son líquidos volátiles, y requieren de un control cuidadoso de la presión de depósito [16]. Los precursores que son utilizados en los procesos mediante CVD deben cumplir ciertos requerimientos [16]:

- Deben ser estables a temperatura ambiente.
- Tener una baja temperatura de evaporación.
- Una alta presión de vapor, adecuada a la velocidad de depósito.
- La reacción química de síntesis debe producirse a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión y transformación del sustrato.
- Deben tener bajo costo y estar disponibles en una alta pureza.

El reactor CVD consta de una cámara donde en el interior se lleva a cabo la reacción de los gases, los gases son activados por una fuente para aumentar su velocidad de reacción, la cámara puede operar a presión atmosférica o presión inferior por medio de una bomba de vacío. Un sistema calefactor permite elevar la temperatura del sustrato durante el crecimiento, el sustrato debe tener determinada reactividad para poder formar enlace con los átomos del gas. El

reactor CVD puede ser de pared fría o pared caliente; en el primero el calentamiento de la muestra se realiza directamente bien sea mediante un horno alojado dentro del reactor, o por medio de un sistema de inducción. La ventaja de estos sistemas es que permiten que la reacción tenga lugar preferentemente sobre el sustrato, con un consumo menor de energía y de reactantes, con lo que se consigue mayor control en la cinética de reacción. En el reactor de pared caliente, el calentamiento se efectúa generalmente, mediante un horno que rodea al reactor. Estos sistemas tienen como ventajas una gran facilidad de diseño y, además, la homogenización de la temperatura en una amplia zona del reactor que permite el depósito sobre un gran número de muestras.

El sistema de tratamiento de gases residuales consiste en un dispositivo para la neutralización de los gases de salida. La principal función del sistema es eliminar los subproductos tóxicos y peligrosos que se generen en la cámara de reacción.

En el proceso CVD se puede identificar una secuencia de eventos que se pueden resumir de la siguiente forma [17]:

1. Los reactivos gaseosos son introducidos dentro del reactor mediante un flujo forzado y constante.
2. Las moléculas de gas son activadas mediante una fuente térmica o de plasma.
3. Los gases entran en contacto con la superficie del sustrato a alta temperatura.
4. Las reacciones de síntesis tienen lugar sobre la superficie del sustrato.
5. Los subproductos de la reacción difunden desde la superficie, son evacuados hacia el exterior.

El método CVD se puede clasificar según diferentes variables del proceso como se muestra en la figura 2.10 [17].

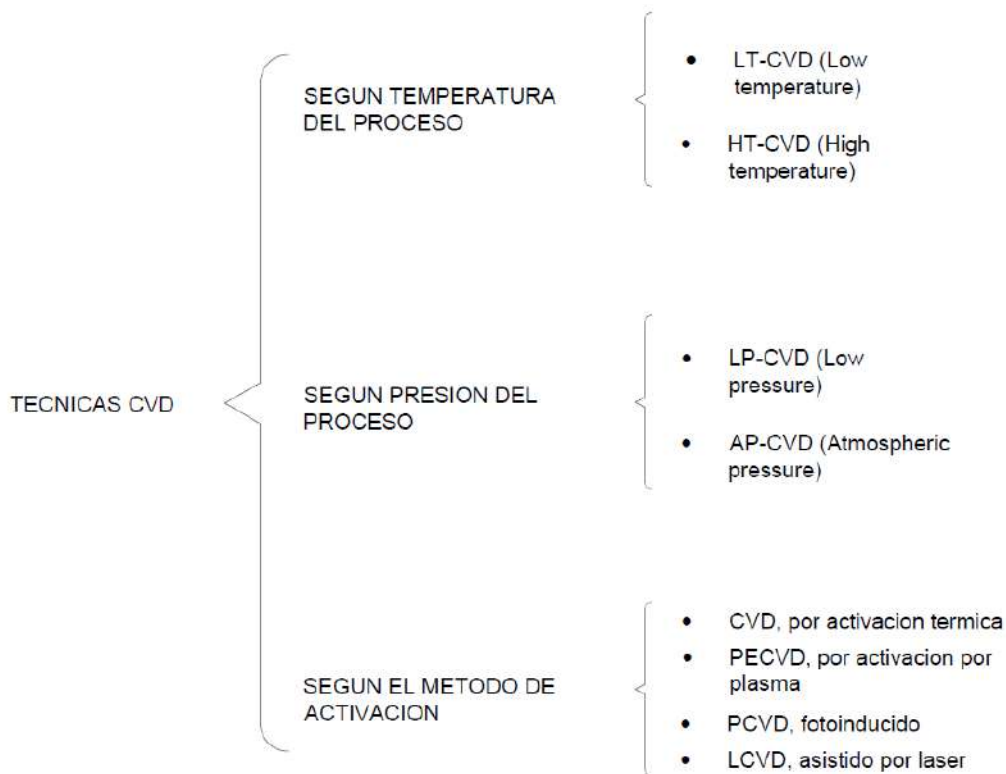


Figura 2.10 Clasificación del método CVD.

En el método CVD a baja temperatura (LT-CVD) el calentamiento de los sustratos se realiza directamente bien sea mediante un horno alojado en el interior del reactor, o mediante un sistema de calentamiento por inducción.

La ventaja de los reactores de pared fría es que, aparte de consumir menor energía, la reacción de depósito tiene lugar preferentemente sobre los sustratos disminuyendo además el consumo de reactantes. Esto permite un mejor control de la cinética de la reacción. En los reactores de pared fría se evita además el posible depósito no deseado sobre las paredes que, con el tiempo, acaba desprendiéndose, formando partículas que pueden alterar la formación de capas en determinadas zonas de los sustratos.

En el método CVD a alta temperatura (HT-CVD) el reactor es de pared caliente, el calentamiento se efectúa generalmente mediante un horno que rodea el reactor, que está formado por un tubo de cuarzo situado en su interior. Aun cuando presentan inconvenientes asociados a la formación de residuos no deseados en las paredes se utilizan muy a menudo en la formación de capas delgadas debido a la facilidad de diseño. La homogeneidad de la temperatura en una amplia zona del reactor facilita el depósito sobre un gran número de muestras.

Dependiendo de la presión en la cámara de reacción se pueden distinguir dos variantes del método; CVD de baja presión (LP-CVD), menor a 1 torr, y CVD a presión atmosférica (AP-CVD).

En el método LP-CVD, durante el proceso de formación de películas delgadas la velocidad de depósito de las películas se encuentra determinada fundamentalmente por la difusión a través de la capa que rodea el sustrato y la reacción en superficie. Al disminuir la presión se reducen las reacciones secundarias en la fase gaseosa, se evita la inclusión de gases y se consigue una mayor uniformidad del producto. El trabajo a presión reducida permite además la síntesis de un gran número de muestras en un solo experimento, colocando las muestras muy próximas entre sí, sin pérdida de la homogeneidad de espesor. Esto hace que la técnica de CVD a baja presión resulte muy económica, y de ahí que se haya extendido en la industria electrónica en procesos de síntesis de materiales aislantes. La ventaja de trabajar a baja presión permite una mejor distribución de los gases en la cámara y por tanto una mayor uniformidad de la capa en la totalidad de la carga y en la geometría de la pieza.

En los procesos de CVD a presión atmosférica, el depósito se produce mediante reacciones no homogéneas. En este caso la velocidad de crecimiento de la capa está limitada fundamentalmente por la difusión a través de la capa límite y por las reacciones superficiales. Esto se debe a que en este tipo de CVD, la velocidad de cada uno de estos dos procesos es del mismo orden de magnitud. A bajas presiones, dentro del reactor de CVD y para una temperatura dada, se produce un aumento importante de la velocidad de difusión.

La técnica AP-CVD es la más simple ya que no requiere el uso de vacío. Los gases se introducen en el reactor una vez caliente, normalmente produciendo una sobrepresión con objeto de evitar el reflujó del aire de la atmósfera por la boca de salida de los gases. Previamente es preciso hacer un purgado de la atmósfera de aire del reactor mediante un barrido con algún gas inerte. Al no requerir equipo de evacuación, el equipamiento necesario para esta técnica se reduce al reactor con el horno correspondiente y al sistema de entrada y de control del flujo de gases. La velocidad de reacción puede ser bastante elevada sobre todo si la reacción ocurre a temperaturas altas, por lo que esta técnica se usa a menudo cuando se pretende obtener películas gruesas de un material. Para este tipo de aplicaciones tiene el inconveniente, de que la alta presión de los gases favorece la reacción en fase homogénea, produciendo una concentración elevada de partículas sobre el sustrato y, a su vez, defectos en el recubrimiento. La homogeneidad del espesor también puede ser un problema, sobre todo en los puntos de difícil acceso a los gases reactivos.

En los procesos de CVD puede ocurrir una gran variedad de reacciones, estas pueden ser activadas por varios métodos. El método usado para la activación de las moléculas para producir los diferentes tipos de reacciones en los procesos de CVD es lo que permite clasificar las variantes de CVD que existen. Cada uno de estos métodos de activación presenta unas características, las cuales tienen una gran influencia en el tipo de producto formado y que son diferentes cuando el producto es obtenido por uno u otro método de activación.

El método CVD activado térmicamente consiste en realizar un calentamiento directo de los reactivos. Este puede ser llevado a cabo mediante una resistencia eléctrica. La reacción química se favorece trabajando a temperaturas elevadas (400 - 1000 °C). Existen diferentes métodos para conseguir la activación térmica del proceso: sensibilización del sustrato a depositar mediante una resistencia local (reactor de pared fría) o bien, el calentamiento de la región del reactor donde tiene lugar la reacción (reactor de pared caliente).

En el CVD asistido por plasma la activación de las moléculas se realiza mediante una descarga eléctrica producida por un campo eléctrico intenso en el interior de la cámara. La presencia de una descarga eléctrica en el interior del reactor hace que las moléculas de los gases pasen a estados de energía elevada favoreciendo la velocidad de reacción. Generalmente, estas descargas se hacen con fuentes de corriente alterna de alta frecuencia con objeto de aumentar la eficiencia del proceso de depósito. Se utilizan diferentes frecuencias, en el rango de las ondas de radio y microondas. Se trabaja también a presiones bajas (0.01-1 torr), aunque la temperatura de operación suele ser más baja (< 350°C) que la utilizada en la técnica activada térmicamente. En los equipos de plasma la descarga se produce en una región alejada del evitando con ello el daño por radiación. Al mismo tiempo es posible polarizar los sustratos mediante un potencial negativo con objeto de atraer los iones positivos de la descarga. Otra de las ventajas de esta técnica es la posibilidad de obtener depósito de capas a temperaturas bajas, próximas a la temperatura ambiente, manteniendo un control independiente de los parámetros de la descarga (potencia, corriente de la bobina magnética) y de las condiciones de trabajo en la cámara del proceso (flujo de gases, presión).

En el método CVD activado por fotones, la excitación de las moléculas se produce mediante bombardeo con fotones, en el rango de luz ultravioleta, o por luz láser. En la técnica de activación por fotones, las moléculas son excitadas mediante exposición a radiación electromagnética de energía suficientemente elevada. La utilización de radiación ultravioleta lleva a las moléculas de los gases de reacción a estados excitados muy reactivos, y con ello se incrementa notablemente la velocidad de depósito. Con objeto de aumentar la transferencia de

energía a las moléculas del gas, se puede añadir vapor de mercurio al reactor. Los átomos de mercurio absorben la energía muy eficientemente, y posteriormente la transfieren a las moléculas del gas por colisiones. De este modo es posible alcanzar velocidades de depósito aceptables a temperaturas bajas.

En el método CVD activado por láser, las reacciones químicas son activadas con la ayuda de un haz de luz monocromático. En este método, la energía emitida es absorbida calentando la superficie de la muestra y además produce un aumento de la temperatura del gas que se encuentra en contacto con el sustrato. De esta manera, se logran velocidades de depósito elevadas.

El método CVD resulta útil para producir películas ultrapuras, además de que es posible revestir toda la superficie del sustrato sin importar la complejidad de su estructura. Se obtienen películas uniformes y se puede controlar su espesor. Los costos de montaje y operación son relativamente bajos, y se puede incluir una amplia variedad de materiales que pueden ser usados como precursores. Debido a la alta temperatura de proceso, los materiales que pueden ser utilizados como sustratos se ven limitados, y los precursores metalorgánicos resultan de alto costo, además de que los subproductos y precursores son altamente tóxicos, explosivos y corrosivos.

2.5.2.ALD

El depósito atómico de capas (ALD, por sus siglas en inglés), permite tener un control muy exacto a nivel atómico de una película, debido a las características secuenciales de su proceso.

La motivación detrás del desarrollo del método de depósito atómico de capas fue el deseo de hacer películas delgadas electroluminiscentes. Este método que en un principio se le llamó crecimiento epitaxial de capas atómicas (ALE), permite que las películas delgadas se produzcan teniendo un control atómico en el crecimiento y composición química. La técnica ALD proviene de dos desarrollos independientes, el crecimiento epitaxial de capas atómicas y depósito molecular [18].

El ALD es un método de depósito de película delgada de alta precisión ideal para la nanofabricación ascendente. El material que se desea fabricar como una película delgada se empaqueta en una molécula diseñada específicamente, típicamente un precursor metalorgánico. En ALD se basa en la exposición de la película en crecimiento y alternadamente del precursor y un coreactante, estos nunca están presentes en la cámara del reactor simultáneamente. En cada pulso las moléculas del precursor reaccionan con la superficie formando monocapas moleculares

sobre toda la superficie del sustrato. La reacción termina una vez que todos los sitios reactivos en la superficie son consumidos. La máxima cantidad de material depositado en un ciclo dependerá de cómo sea la interacción precursor-superficie. La síntesis se realiza en fase gaseosa en una cámara de vacío, normalmente en el rango de 10^{-2} a 10 mbar.

Las características de los precursores en ALD son importantes para tener un sistema bien controlado de proceso de depósito de capas. Para que un precursor sea adecuado para el procesamiento de ALD debe cumplir los siguientes requisitos [19]:

1. Debe ser volátil, con suficiente presión de vapor para asegurar longitudes de pulso cortas.
2. Debe tener una alta reactividad hacia el sustrato, y el precursor adherido a la superficie no debe autoreaccionar.
3. Debe tener una temperatura de descomposición suficientemente alta para no descomponerse durante el proceso.
4. Facilidad de manejo y síntesis.

En el proceso ALD se puede identificar una secuencia de eventos que se pueden resumir de la siguiente forma [18].

1. Exposición del sustrato al primer precursor.
2. Primera purga, precursor que no reacciona y productos secundarios formados. (nitrógeno o argón)
3. Exposición del sustrato al segundo precursor.
4. Segunda purga, precursor que no reacciona y productos secundarios formados.

En la imagen 2.11 se ilustra el ciclo de eventos para crecer una película delgada por ALD [20].

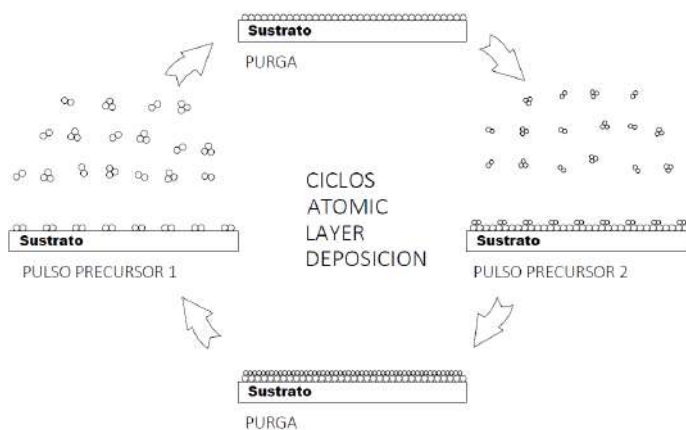


Figura 2.11 Ciclo de pasos de depósito del método ALD.

El ALD es una técnica bien establecida para la fabricación de microelectrónica y nanoelectrónica, en películas delgadas de semiconductores, sin embargo, el producir capas en superficies más grandes está limitado al tamaño de la cámara, esto lo hace inviable para conservar el bajo costo [21]. El recubrimiento de grandes superficies con métodos de fase gaseosa requiere largos tiempos de depósito y grandes excesos de precursor, lo que aumenta los costos.

El proceso de ALD convencional, denominado ALD térmico, utiliza el calentamiento del sustrato para impulsar las reacciones químicas de la superficie. Las temperaturas típicas de depósito de ALD se encuentran en el rango de 100-350 °C.

El ALD asistido por plasma (PE-ALD, por sus siglas en inglés) utiliza un plasma para generar radicales reactivos, que luego se utilizan como coreactantes en el proceso. En consecuencia, el proceso de plasma depende menos de la energía térmica disponible en la superficie, lo que permite el crecimiento de la película a temperaturas más bajas y tasas de crecimiento más altas.

El método ALD resulta muy preciso en el control del espesor a un nivel atómico dado que al sustrato se le deposita una capa a la vez, y las películas resultan libres de huecos y con nulos defectos de densidad incluso en áreas de depósito grandes. Es muy útil en la fabricación de dispositivos electrónicos, ya que es posible producir óxidos, nitratos, metales y semiconductores, con una alta exigencia de pureza del producto [19]. Su principal limitación es el elevado costo de fabricación debido al alto consumo de energía y el complejo sistema de vacío, además del alto costo de los precursores.

2.6. Técnicas de procesamiento

Existen varias técnicas litográficas para definir la geometría de la superficie de la oblea con la forma de los dispositivos que se desea fabricar. El criterio de utilización entre un método y otro son la resolución que se desea alcanzar y la productividad. La técnica más extendida en uso es la fotolitografía que se basa en el uso de máscaras para transferir el patrón de diseño, esta implica una serie de distintas operaciones complejas y delicadas, materiales diferentes, y equipo especializado antes de tener un producto terminado, teniendo en cuenta también el uso de instalaciones adecuadas para garantizar la alta pureza del ambiente e insumos. Se pueden identificar ciertos pasos principales del proceso de fabricación que se aplican de manera universal a todos los dispositivos electrónicos.

2.6.1. Fotolitografía

En esta etapa se realiza el modelado de los dispositivos a partir de un diseño previamente establecido. En el proceso de fotolitografía se construye la estructura de los dispositivos por métodos físicos y químicos, transfiriendo el patrón de una fotomáscara sobre las capas fabricadas sobre un sustrato. En un proceso típico de fotolitografía se pueden identificar los siguientes pasos del procesamiento [22]. La preparación de la superficie del sustrato, en donde el objetivo es limpiarlo de partículas contaminantes o humedad presentes por la manipulación y exposición al ambiente sin protección. Las impurezas pueden causar defectos durante la transferencia del patrón o causar una mala adhesión de la resina a aplicarse posteriormente. La limpieza se realiza por medio de un equipo donde se aplica un baño en acetona con vibración ultrasónica durante 5 minutos, enseguida se enjuaga con alcohol isopropílico. Después, se elimina el exceso de solvente y se aplica un tratamiento térmico para evaporar residuos de solvente, generalmente durante 30 a 60 minutos de 200 a 400°C, y continuación, se deja enfriar el sustrato en un ambiente seco.

En el siguiente paso se aplica una resina sensible a la luz ultravioleta. La oblea es colocada en un porta-sustrato giratorio del equipo spin-coater, se aplica la resina sobre la oblea y se programa el tiempo y velocidad de giro para esparcir la resina sobre la oblea de manera uniforme quedando una fina capa. Hay dos tipos de resina, la positiva y la negativa, en la primera, cuando esta es expuesta a la luz ultravioleta esta es debilitada, en la del segundo tipo, cuando es expuesta a la luz ultravioleta esta se endurece. Dependiendo del tipo de resina a utilizar es como se definirá el diseño de la fotomáscara con el patrón a transferir. En este proceso distintos parámetros pueden influir en el espesor de la resina, como la velocidad y tiempo de centrifugación, viscosidad y composición de la resina, material y topografía del sustrato. Una vez aplicada la resina se hornea la oblea, por medio de un equipo de placa caliente, para eliminar el exceso de solvente y promover la adherencia entre la resina y sustrato, a baja temperatura para no dañar el componente fotosensible de la resina.

Una vez aplicada la resina, se pasa a transferir el diseño de la fotomáscara sobre la oblea con resina. Generalmente se usa una herramienta llamada alineador para colocar la fotomáscara sobre la superficie de la oblea. La fotomáscara está fabricada en vidrio o cuarzo y metal, esta tiene áreas oscuras y transparentes que representan la figura de los patrones que se van a transferir. Antes de empezar la exposición se alinea la fotomáscara sobre la oblea, en seguida se expone la oblea a la luz ultravioleta por medio de un equipo con una fuente de luz, en las áreas transparentes de la fotomáscara la luz incide sobre la resina modificando sus propiedades

fisicoquímicas ablandándola o endureciéndola según sea el tipo de resina aplicada. El tiempo de exposición de la oblea a la luz ultravioleta está en el orden de segundos, este se determina de acuerdo con las especificaciones de la resina.

Una vez sensibilizada la resina, el paso siguiente es el revelado. La forma comúnmente usada es verter el revelador sobre la oblea y se deja reposar durante algunos minutos. En las áreas de la oblea donde la resina fue expuesta a la luz ultravioleta, esta removida por la sustancia reveladora, en el caso de una resina del tipo positiva, o puede ser removida en las áreas donde la luz ultravioleta no incidió, en el caso de haber usado una resina negativa. Pasado el tiempo requerido se saca la oblea del revelador y se enjuaga con agua desionizada y se realiza nuevamente un tratamiento térmico colocando la oblea sobre una plancha caliente para endurecer la resina en el sustrato que no fue retirada por el revelador, además de que mejora la adherencia de la resina y la oblea. Una vez que la oblea fue limpiada se inspecciona con microscopio óptico para verificar la transferencia de patrones.

Después del proceso de fotolitografía, se sigue con el proceso de grabado donde se transfieren los patrones diseñados a las capas de óxido metálico depositadas sobre el sustrato, por medio de técnicas de ataque seco o ataque húmedo, o ambas.

2.6.2. Ataques Secos

El grabado seco es una técnica utilizada para transferir las formas geométricas sobre el sustrato, eliminando la capa de óxido o metálica no protegida dejando expuesta la superficie del sustrato en esa área. En el grabado en seco, la superficie de la oblea es bombardeada por partículas neutras y partículas cargadas con el fin de eliminar una capa de material de forma selectiva. En esta técnica se pueden identificar dos variantes; el grabado por plasma y el grabado por haz de electrones, ambas utilizan gases reactivos y no reactivos.

El grabado por plasma se lleva a cabo en el interior de una cámara, donde se produce una descarga de eléctrica en presencia de un gas a baja presión, el gas es ionizado y se utiliza como reactivo, el ataque es una reacción fisicoquímica con el sustrato. Una vez terminado el ataque es necesario eliminar las capas utilizadas como máscara por medio de lavado con acetona y agua desionizada. Los equipos para este método pueden contar con distintos gases como; SF_6 , C_4F_8 , O_2 , Cl_2 , N_2 , H_2 , He , Ar , y mediante una combinación adecuada de ellos puede grabar en distintos materiales [23]. El plasma utilizado es controlado por fuentes de tensión de corriente alterna en el rango de radiofrecuencia, aplicada entre dos electrodos, la muestra es colocada en

uno de los electrodos quedando así expuesta a los iones. La velocidad de grabado depende de la combinación de gases reactivos, la potencia, presión y temperatura de la cámara.

El grabado por haz de iones acelera moléculas de gas ionizado por medio de diferencia de potencia desde unos cientos hasta miles de volts, los cuales reaccionan con el sustrato y expulsan moléculas del material a eliminar. En esta técnica el haz de iones es focalizado por lo que no es necesaria una máscara para grabar sobre el sustrato. Los equipos para esta técnica utilizan una combinación de gases reactivos y no reactivos, mismos que los equipos de grabado por plasma.

La técnica de grabado en seco puede dañar la superficie del sustrato modificando sus características eléctricas o su estructura cristalina. Esta técnica resulta costosa por el uso de equipos sofisticados.

2.6.3. Ataques húmedos

El grabado húmedo es una técnica utilizada para eliminar la capa metálica o de óxido no protegido por la resina polimerizada basada en el uso de medios químicos. Existen diferentes tipos de reactivos químicos que atacan los materiales selectivamente de manera que solo eliminan la capa de óxido, pero no producen ataque al sustrato [23].

El grabado húmedo se realiza metiendo la oblea en un baño químico, la capa de material no protegido reacciona con el ácido y es disuelta, los reactivos químicos son elegidos de acuerdo con el material a eliminar, de manera que no ataquen los materiales contiguos, ya que el control de profundidad de grabado no es exacto. El proceso de ataque químico dura unos pocos minutos, y una vez terminado es necesario limpiar la oblea con acetona y agua desionizada para eliminar restos de reactivo.

El ataque húmedo no suele afectar las características eléctricas ni la estructura cristalina de los materiales. En este ataque es más difícil lograr un adecuado control vertical en comparación con el ataque seco, lo que significa que el material es atacado lateralmente y por debajo del protector, aunque este inconveniente se puede reducir eligiendo el reactivo químico apropiado y respetando el tiempo sugerido en las especificaciones del solvente.

2.6.4. Fabricación de Capacitores y Transistores

La fabricación de capacitores y transistores de película delgada reúne una serie de distintos procesos y utilización de equipos sofisticados, además de que es necesario medir sus características eléctricas y ópticas.

El proceso inicia con una oblea generalmente de silicio que se usa como base para la fabricación, aunque existen otros materiales que pueden ser usados como sustrato el silicio es el más habitual, hay distintas tecnologías, pero mayoritariamente todos los dispositivos electrónicos están contruidos en base al silicio. La materia prima del silicio es la arena, por medio de un horno especial sellado se calienta silicio policristalino a más de 1400 °C, el horno es purgado con argón para eliminar el aire, el silicio fundido se hace girar y se le introduce una semilla de silicio, a medida que se enfría va cristalizando para así obtener una barra monocristalina con un alto grado de pureza, se le aplican distintas pruebas químicas y de rayos x para comprobar su pureza y estructura cristalina, después la barra es cortada en obleas muy delgadas que son tratadas mediante procesos mecánicos y químicos para pulir su superficie obteniendo una rugosidad inferior a 0.1 nm. Una vez cortadas y pulidas ya están listas para fabricar los dispositivos [24].

Antes de cualquier paso de depósito de material es necesario efectuar un proceso de limpieza a la oblea, la pureza del proceso de fabricación de dispositivos electrónicos exige altos estándares de limpieza para preservar la calidad del producto. El proceso de limpieza RCA (Radio Corporation of América) es un conjunto de pasos estandarizados efectuado por disolventes químicos, el cual consiste en dos etapas [25]:

En la primera etapa, la oblea se sumerge en una mezcla de agua desionizada, peróxido de hidrogeno y amoniaco a una temperatura de 80°C durante 10 minutos por ultrasonido, este paso es muy eficaz para eliminar partículas y residuos metálicos, pero forma una fina capa de óxido de silicio. Al retirar la oblea se hace un lavado con agua desionizada para remover residuos que hayan podido quedar de la mezcla. En la segunda etapa, se aplica un ataque con ácido fluorhídrico diluido con agua desionizada a una temperatura de 25°C durante unos cuantos segundos por ultrasonido, para eliminar la capa de oxido formada en el paso anterior [25]. Al terminar nuevamente se hace un lavado con un flujo de agua desionizada y es secada por centrifugado.

Una vez limpia la oblea, sigue una serie de pasos para formar la estructura del dispositivo, la síntesis del material se puede hacer por distintos métodos teniendo como variante la calidad de la capa, el espesor y el tipo de material a depositar. La oxidación térmica es un método para producir oxidación en la superficie de la oblea, el silicio se oxida fácilmente en contacto con el aire formando una fina capa, para lograr una capa de óxido de silicio (SiO_2) más gruesa se calienta la oblea entre 800°C y 1300°C en el interior de un horno y se facilita una atmosfera de oxígeno gaseoso o de vapor de agua [23]. El grosor del oxido de silicio depende del flujo del oxidante, la temperatura y el tiempo del proceso. El óxido de silicio es utilizado como dieléctrico

de compuerta en transistores y es necesario que la capa formada presente pocas impurezas y tenga un espesor uniforme. Otro proceso común que se realiza es la difusión térmica el cual consiste en introducir átomos en un material en la oblea. En este método la oblea es expuesta a una atmosfera que contiene los elementos dopantes, comúnmente se hace con fosfina (PH_3) y diborano (B_2H_6), para dopar con fosforo o boro respectivamente [23]. Se pueden identificar dos fases en el proceso; en el pre-depósito se forma la película delgada del átomo dopante sobre la superficie de la oblea, siguiente se difunde el dopante al interior de la oblea por efecto de la temperatura y el tiempo del proceso. Estos elementos al incorporarse a la red cristalina del silicio aportan o crean un hueco de electrón modificando la conductividad eléctrica. Es necesario realizar un tratamiento térmico posterior al proceso de difusión térmica para recrystalizar el silicio y las impurezas queden activas. También se puede crecer una película de material sobre la oblea por deposito químico (CVD o ALD), en el cual se introduce la oblea en una cámara en un ambiente de gases con el elemento a depositar, dependiendo la variante del método utilizado será el método de activación del gas, la temperatura del proceso, la presión al interior de la cámara. Las películas obtenidas pueden ser monocristalinas a temperaturas de 900°C a 1250°C , policristalinas a temperaturas de 600°C a 900°C , o amorfa a temperaturas de 400°C a 600°C [25]. Para sintetizar oxido de silicio los precursores comunes son el silano y el tetracloruro de silicio. El depósito químico es ideal para fabricar capas delgadas ya que se tiene buen control del espesor de la película delgada. Otra opción para crecer una capa de material es por métodos físicos en los que la oblea, en el interior de una cámara, es sometida a un ambiente de material vaporizado que se condensa sobre el sustrato formando una fina capa. Este método normalmente es usado para materiales metálicos.

Para transistores y capacitores MIM de película delgada primero se deposita una capa metálica de la cual se forman los electrodos de los dispositivos. En general, se realiza por PVD mediante sputtering, una vez crecida la película de material se transfiere el patrón de diseño para definir la región de los dispositivos, se puede resumir en el siguiente orden de pasos [23]:

1. Aplicación de la resina fotosensible sobre la oblea, centrifugado durante algunos segundos y tratamiento térmico a la oblea con resina.
2. Alineación de la fotomáscara y exposición a luz ultravioleta.
3. Revelado y baño químico para remoción de residuos de resina.
4. Tratamiento térmico para polimerizar la resina e inspección visual de los patrones.

Teniendo el sustrato con las ventanas expuestas con el metal lo siguiente es hacer el grabado para remover el material, puede ser por ataque seco o húmedo o ambos, y nuevamente

se hace un baño químico para remover la resina polimerizada. Lo siguiente es crecer una capa de óxido metálico que será el dieléctrico de compuerta para los transistores y aislante para los capacitores, comúnmente se hace la síntesis por CVD o ALD por las prestaciones que ofrecen estas técnicas, entre ellas la buena calidad de las capas y el control de espesor. Nuevamente se repite el proceso de fotolitografía, pero ahora varía la geometría de la fotomáscara. Siguiendo se crece una capa de material semiconductor que será útil únicamente para los transistores, para este depósito se puede optar por el proceso de difusión térmica o una aleación metálica semiconductor por PVD. Lo siguiente es transferir el patrón por litografía y hacer el grabado para el canal de semiconductor de los transistores y hacer el lavado para remover residuos. Finalmente, se crece una capa metálica para formar los contactos de los transistores y capacitores por PVD, se repite el paso de fotolitografía modificando el patrón a transferir y se hace el grabado para las ventanas con el metal expuesto quedando una oblea terminada con transistores y capacitores de película delgada.

2.7. Técnicas de caracterización de materiales

La caracterización de materiales trata sobre el estudio de las propiedades físicas, químicas y estructurales bajo determinadas condiciones, obteniendo así información acerca de las propiedades del material al ser perturbado por una señal (eléctrica, luminosa, térmica). El estudio de la respuesta ante dicha perturbación nos permite conocer las propiedades de este. La caracterización se logra mediante distintas técnicas y tecnologías complejas, la mayoría de las técnicas involucran electrones, fotones, rayos x, neutrones, etc., en forma de haz que se proyecta sobre la superficie a analizar e interactuar con este. En algunas técnicas, los cambios originados por el haz (energía, intensidad y distribución angular) se monitorean después de la interacción y la información analítica se deriva de la información de estos cambios. Por otro lado, también se dispone de otro tipo de técnicas (requiriendo contacto físico) para evaluar la rugosidad de la superficie y las propiedades micromecánicas de la superficie del material.

2.7.1. Elipsometría

La elipsometría es una técnica espectroscópica no destructiva que se basa en la medición del cambio de estado de polarización de un haz de luz por efecto de la reflexión sobre la superficie del material. Es muy común aplicarlas en el análisis de películas muy finas que están sobre superficies para determinar propiedades ópticas y espesores desde unos pocos de nanómetros hasta decenas de micrómetros. Entre los materiales caracterizados por elipsometría se

encuentran materiales cristalinos y amorfos, ya sean dieléctricos, semiconductores o conductores.

En un análisis por elipsometría, un haz monocromático polarizado (típicamente $\lambda=632.8$ nm), se hace incidir en una película delgada sobre un sustrato, la luz reflejada se analiza con el fin de determinar un cambio en el estado de la polarización. El cambio en la amplitud y la fase de la luz reflejada se relacionan luego con propiedades como el índice de refracción de la película, absorción, anisotropía óptica y espesor. Las mediciones básicas en la elipsometría involucran la medición de los coeficientes de la reflexión para luz polarizada paralela (s) y perpendicular (p), respectivamente [27]. La relación entre estos valores da el ángulo elíptico ψ y el desplazamiento de fase Δ de acuerdo con:

$$\frac{s}{p} = \tan(\psi)e^{i\Delta} \quad (8)$$

Los parámetros ψ y Δ revelan el espesor de la capa reflectora y sus propiedades ópticas.

El tipo más antiguo de elipsómetro es del tipo nulo, en el cual un haz incidente polarizado circularmente era reflejado por la superficie de la muestra hacia un analizador. El estado de polarización del rayo incidente es seleccionado por un polarizador y compensador de modo que se obtiene luz polarizada linealmente después de la reflexión. Entonces se hace girar el analizador hasta quedar en posición perpendicular respecto al eje de polarización de la luz entrante procedente de la muestra.

Otro tipo de elipsómetro se basa en una técnica de modulación de fase. En esta técnica, un analizador giratorio de un cuarto de onda o modulador acústico-óptico cambia con rapidez el estado de polarización del haz incidente. Se obtienen características de la luz reflejada a partir de un análisis de la señal modulada del detector y se usan para calcular el espesor de la película y otras cantidades.

El montaje experimental de un elipsómetro se muestra en la figura 2.12 [27]. La muestra está sujeta en el eje de un goniómetro con el que se fija el ángulo entre el brazo de iluminación y el brazo de análisis. El primero consiste en una fuente de luz y componentes ópticos adecuados para obtener un haz colimado con una polarización pura ajustable y conocida. En el brazo de análisis se disponen los componentes ópticos necesarios para medir el estado de polarización de la luz reflejada o transmitida por la muestra. La polarización se determina analizando la señal obtenida en un fotodetector situado detrás de los componentes ópticos del brazo de análisis.

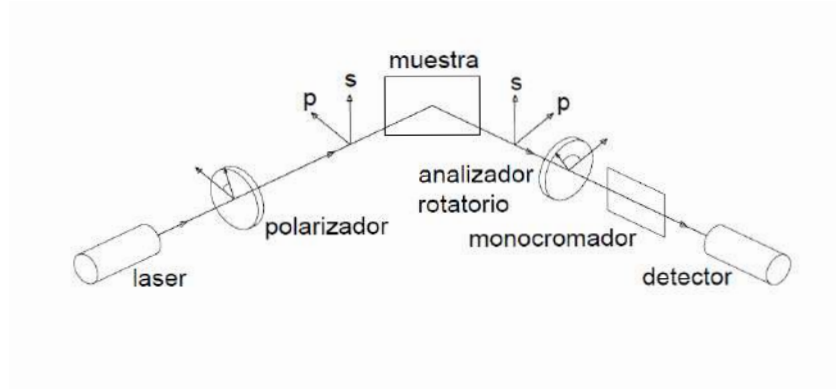


Figura 2.12 Diagrama general de un elipsómetro.

El esquema básico de un elipsómetro siempre es típico, aunque existe una gran variedad de instrumentos cuyos componentes ópticos y su distribución se escogen para optimizar al máximo la precisión y exactitud de la información que se quiere obtener de las mediciones. Los elipsómetros más sofisticados se valen de técnicas de modulación mecánicas o electroópticas que combinadas con la adquisición de datos por ordenador permiten medidas más rápidas y precisas, pudiendo realizar medidas dinámicas a velocidades de 10-50 kHz. En instrumentos con modulación mecánica, uno de los polarizadores gira a unas 2000 vueltas por minuto. Existen elipsómetros con un rango espectral desde el infrarrojo medio hasta el UV lejano.

2.7.2. Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía UV-Visible es una técnica de análisis de materiales basada en la absorción y emisión de fotones que presentan las moléculas al ser excitado con una fuente de radiación en el rango del espectro electromagnético entre los 100 nm y 800 nm. Las moléculas al ser expuestas a la luz, se promueve el paso de un electrón desde un orbital molecular fundamental a un orbital excitado.

En un experimento de análisis por espectroscopia UV-Vis la muestra es irradiada con un haz de luz, cuando la luz atraviesa la muestra, las moléculas del material absorben energía produciendo la transición de un electrón de los enlaces moleculares en estado fundamental a un estado excitado. La cantidad de luz absorbida es igual a la relación entre la radiación transmitida (I) y la radiación incidente (I_0) [28]:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Transmitancia

$$A = -\log_{10} T$$

Absorbancia

En la figura 2.13 se ilustra la instrumentación básica de un espectrómetro UV-VIS. En general un espectrómetro UV-VIS básico consta de la siguiente instrumentación [29]:

- Una fuente de radiación normalmente es una lámpara con filamento de tungsteno para la luz visible y una lámpara de deuterio para la luz ultravioleta.
- Una rendija de entrada cuya función es reducir al máximo la luz difusa y evitar que la luz dispersa entre a sistema de selección de longitud de onda.
- Un monocromador que esté compuesto por un conjunto de elementos ópticos, su función es separar las longitudes de onda del haz policromático.
- Una rendija de salida que impide que la luz difusa atraviese la cubeta de la muestra y produciría desviaciones en la medición.
- La cubeta de muestra, fabricada con un material que permite el paso de la radiación en la región del espectro de interés en la medición. Normalmente son de vidrio, plástico o cuarzo.
- Un detector de fotones el cual recibe la energía lumínica y la convierte en una señal eléctrica. El tipo de detector depende de los rangos de longitud de onda, de la sensibilidad y velocidad de respuesta que se requiere.

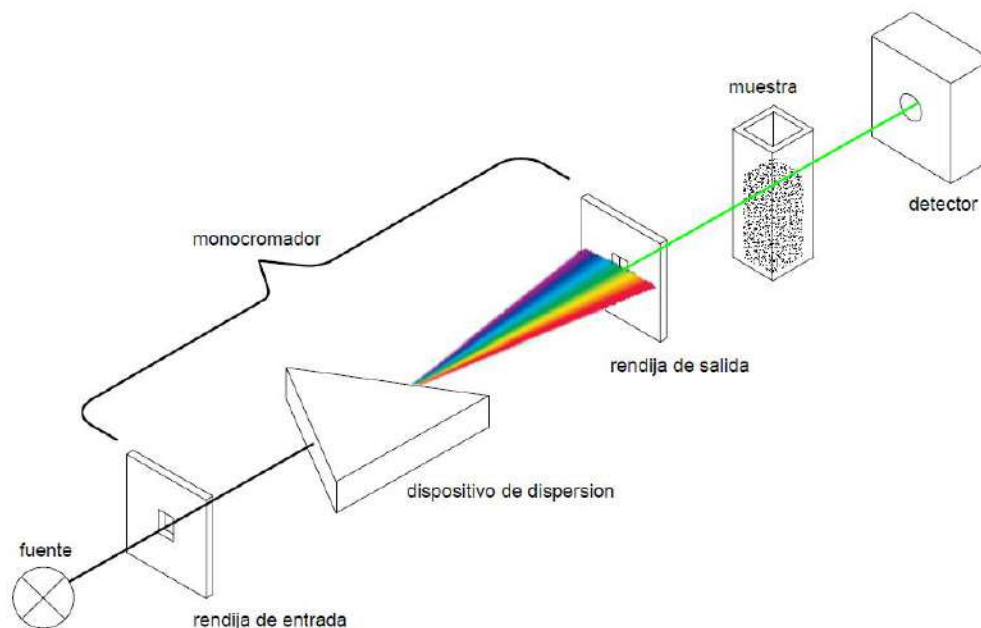


Figura 2.13 Esquema básico de un espectrofotómetro de UV-VIS de haz simple policromático.

Un espectro de UV-Vis muestra una señal debida a cada transición electrónica, las moléculas absorben la energía suficiente para causar cambios en energía vibracional y rotacional. La absorción varía según la longitud de onda y el espectro de absorción exclusiva para cada sustancia.

Esta técnica puede ser utilizada para la determinación de parámetros ópticos como coeficiente de absorción y la energía de la banda prohibida en análisis de películas delgadas fabricadas sobre un sustrato. Generalmente se mide la atenuación de un haz de luz después de una reflexión en la superficie de la muestra.

Para determinar los diferentes parámetros ópticos con espectroscopia UV-Vis, se puede usar el modelo propuesto por Swanepoel (1983) [30]. Este modelo considera una película de espesor d , un índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) depositada sobre un sustrato transparente. El coeficiente k puede ser obtenido de la siguiente forma:

$$k = \alpha\lambda/4\pi$$

donde λ es la longitud de onda incidente y α el coeficiente de absorción. Se supone además que el espesor del sustrato es mucho mayor que d , con un índice de refracción s ; un coeficiente de absorción $\alpha = 0$, y que el índice de refracción n de refracción del aire es $n_0 = 1$. En

la figura 2.14 se ilustra la expresión matemática de cómo se da la absorción y transmisión de luz de una película delgada montada sobre un sustrato.

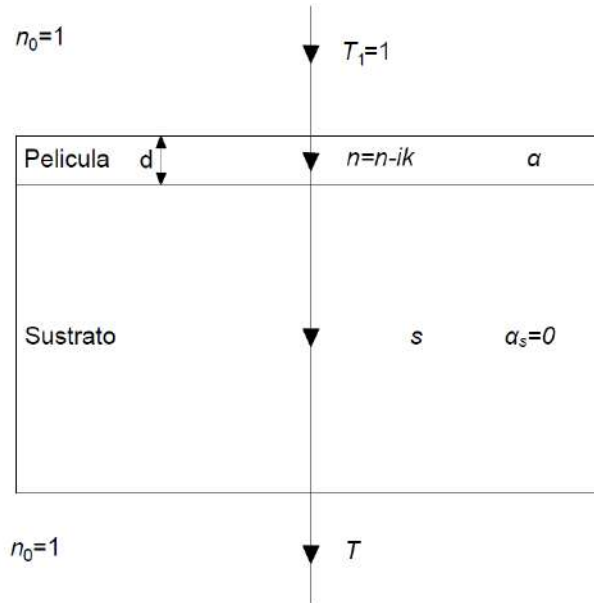


Figura 2.14 Sistema de absorción de una película delgada sobre un sustrato transparente.

2.7.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica basada en el efecto de la dispersión inelástica de la luz producido de la interacción luz-materia que proporciona información química y estructural de casi cualquier material permitiendo identificar su composición molecular.

En un experimento Raman se hace incidir un haz monocromático sobre una muestra, cuando los fotones del haz de luz incidente colisionan con la molécula una fracción de ellos son dispersados. El fotón incidente lleva a la molécula a un nivel de energía vibracional superior no permitido, para abandonar y pasar a uno de los niveles de energía permitidos de menor energía emitiendo un fotón, la frecuencia del fotón emitido depende del salto energético realizado por la molécula.

Existen dos tipos básicos de dispersión de la luz:

La dispersión elástica o dispersión Rayleigh, en la cual la luz dispersada por las moléculas de la muestra tiene la misma frecuencia que la luz incidente. En este caso, ni el fotón ni la molécula experimentan variaciones en su estado energético.

La dispersión inelástica, en la cual los fotones incidentes transfieren parte de su energía a las moléculas modificando su estado energético. Si la frecuencia del fotón emitido es menor,

entonces se ha transferido energía a la molécula y se produce la dispersión Raman Stokes. En otro caso, si la frecuencia del fotón emitido es mayor a la del incidente se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón, en este caso se produce la dispersión Raman anti-Stokes [31]. En la figura 2.15 se ilustra el diagrama energético para los distintos tipos de dispersión de la luz. En la figura 2.16 se muestra los rangos de energía del espectro electromagnético y los tipos de radiación.

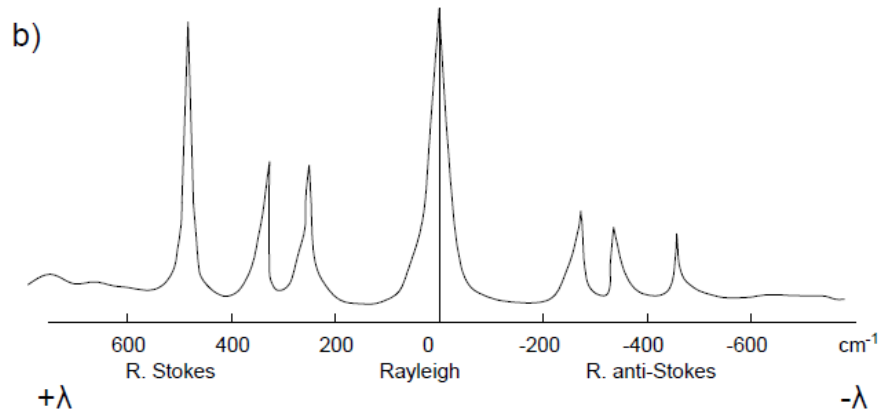
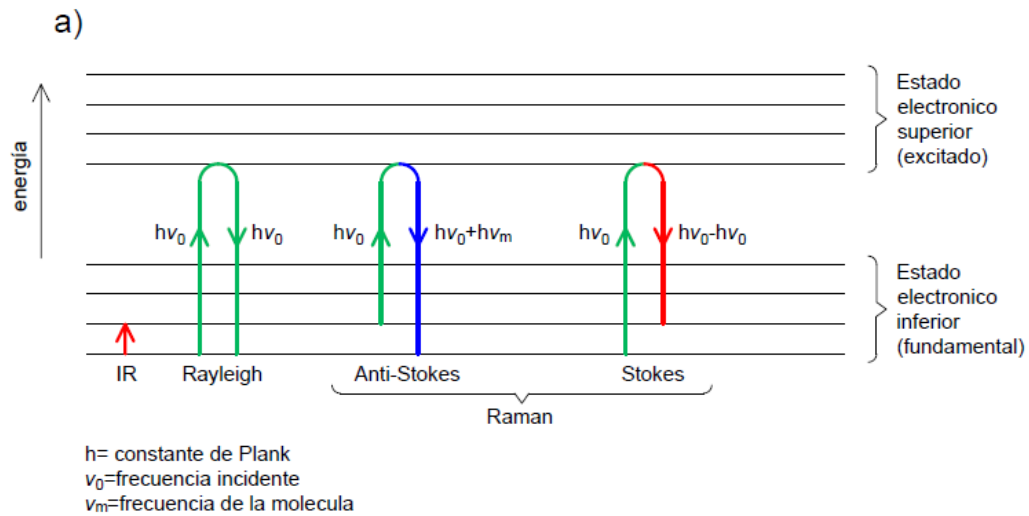


Figura 2.15 a) Diagrama energético, las líneas horizontales representan los estados de energía vibracionales y las líneas coloreadas representan las transiciones entre estados energéticos para los distintos tipos de dispersión de la luz. b) Bandas de espectro de dispersión de la luz, bandas Rayleigh, bandas Raman Stokes y bandas Raman anti-Stokes.

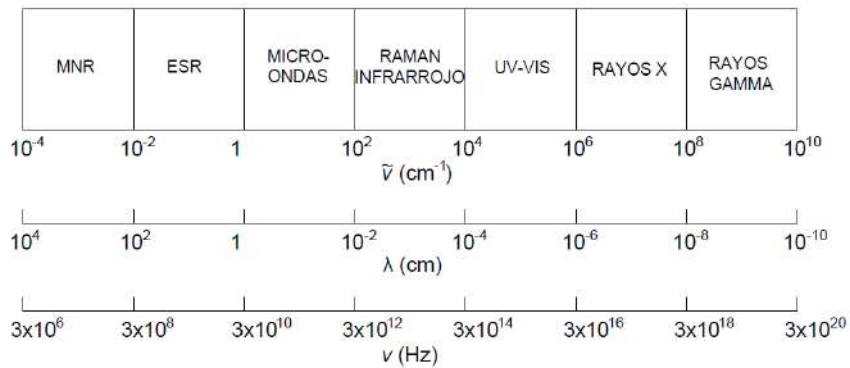


Figura 2.16 Unidades de energía para distintos rangos del espectro electromagnético. Las transiciones vibracionales que se observan en los espectros infrarrojos y Raman aparecen en la región del espectro electromagnético de $10^4 \sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$.

Un equipo Raman consta básicamente de los siguientes componentes [32]:

- Una fuente de luz, que generalmente es un láser que sirve como fuente de excitación, los equipos Raman más modernos utilizan láseres de estado sólido. Las longitudes de onda más comunes son: 532 nm, 785 nm, 830 nm y 1064 nm.
- Espejos dicróicos, que reflejan solo la longitud de onda de interés en la medición y dejan pasar las demás longitudes de onda, los espejos reflejan el haz de luz y lo envían al filtro.
- Filtro notch, que impide el paso de la dispersión Rayleigh, al tiempo que permite solo el paso de la dispersión Stokes y anti-Stokes.
- Monocromador, que se encarga de separar las longitudes de onda que conforman el haz de luz y mide la distribución espectral y emite la dispersión Raman únicamente a través de un prisma o una rejilla de difracción.
- Detector CCD el cual captura los fotones y los convierte en una señal analógica que es analizada posteriormente por una computadora, y por medio de un software proporciona el espectro Raman. El detector CCD es extremadamente sensible y es capaz de medir hasta las señales más débiles de dispersión Raman y por esto es más susceptible introducir ruido que se verá reflejado en el espectro Raman, por lo que se debe mantener a bajas temperaturas para eliminar el ruido al mínimo.

En la figura 2.17 se ilustra la instrumentación básica de un espectrómetro Raman.

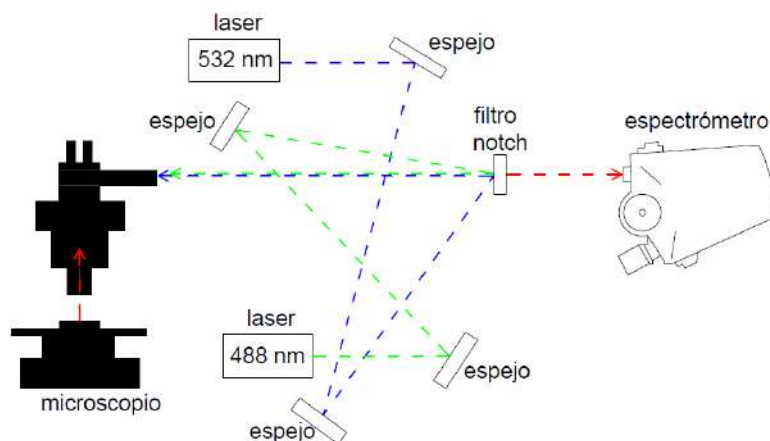


Figura 2.17 Esquema básico de equipo Raman de doble haz.

Entre las ventajas de la espectroscopía Raman en comparación con otras técnicas se tiene que:

- No requiere una estricta preparación de la muestra.
- Se puede analizar casi cualquier tipo de muestra y sin importar condiciones de temperatura, presión, etc.
- Es posible trabajar con soluciones acuosas.

Las desventajas de la espectroscopia Raman son:

- No todas las vibraciones moleculares son activas Raman.
- Presenta dificultades en análisis de muestras fluorescentes.
- Puede provocar modificaciones de la muestra en la región de medida $<1 \mu\text{m}^2$.

2.7.4.AFM

La microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en ingles), es una técnica que permite ver y medir la estructura de la superficie con una resolución y precisión excepcionales. Un microscopio AFM nos permite, por ejemplo, obtener imágenes que muestran la disposición de átomos individuales en una muestra o ver la estructura de moléculas individuales. Se pueden obtener imágenes muy pequeñas de tan solo 5 nm de tamaño, que muestran solo 40-50 átomos individuales, para medir la estructura cristalina de los materiales, o se pueden medir imágenes de 100 micrómetros o más grandes. El equipo AFM tiene la gran ventaja de que se pueden obtener imágenes de casi cualquier muestra, ya sea muy dura, como la superficie de un material

cerámico, o una dispersión de nanopartículas metálicas, o muy blanda, como polímeros muy flexibles, células humanas o moléculas de ADN.

El sistema AFM funciona escaneando con una sonda la superficie de la muestra, construyendo un mapa de la altura o topografía de la superficie a medida que avanza. También, determina propiedades físicas de los materiales como: viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética. Este microscopio monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final del cantiléver. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantiléver. Simultáneamente, un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantiléver es la fuerza de Van der Waals.

Un microscopio de sonda de barrido consta de 5 elementos fundamentales: la punta, el escáner, el detector, el sistema de control electrónico y el sistema de aislamiento de vibración como se muestra en la figura 2.18.

La punta se selecciona de acuerdo con el tipo de muestra y a las propiedades que se desean obtener; ésta puede ser de diferentes materiales, las más comunes son de Nitruro de Silicio o de Silicio. El diseño del escáner tiene forma de tubo y es de un material cerámico piezoeléctrico que cambia de dimensiones como respuesta a un voltaje aplicado. Estos escáneres se caracterizan por tener tres grados de libertad, expandiéndose en una dirección y contrayéndose en otra como resultado del voltaje aplicado a sus electrodos. También, se caracterizan por su frecuencia de resonancia, su rango de barrido el cual depende del material piezoeléctrico, sus dimensiones y el voltaje aplicado. El mayor intervalo de operación de un escáner es de ≈ 100 micras en movimiento lateral y ≈ 10 micras en movimiento vertical [33].

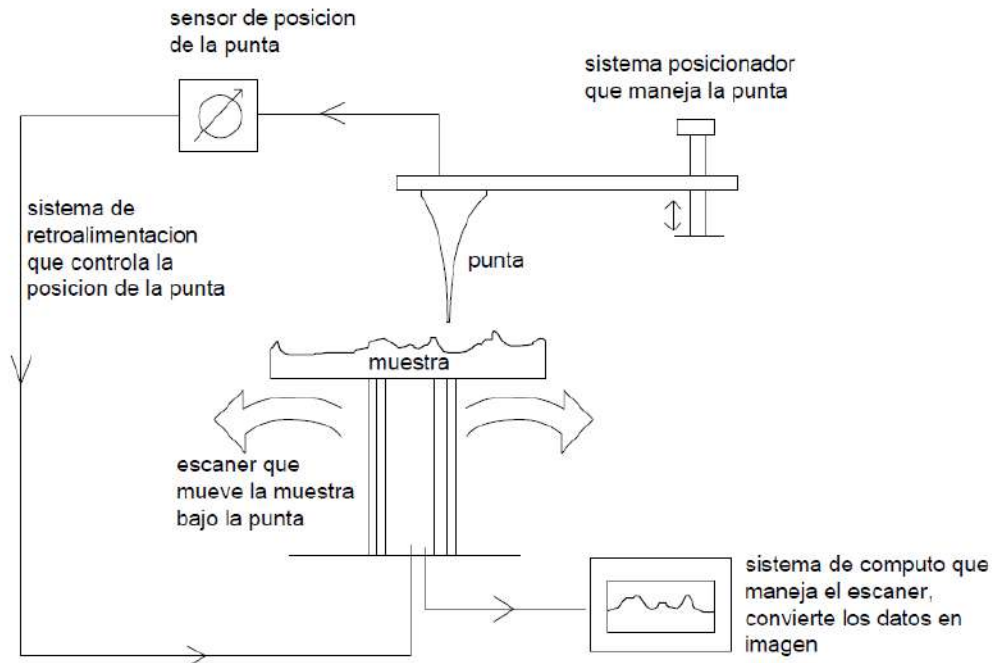


Figura 2.18 Diagrama general de un microscopio de sonda de barrido.

El equipo AFM sirve para caracterizar la superficie de muestras sólidas y semisólidas relativamente planas. Las muestras pueden ser conductivas, no conductivas, material biológico, alimentos, metales, cerámicos, películas delgadas, cristales, polvos, pinturas, nanopartículas, etc.

2.7.5.SEM

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en ingles), es un equipo que utiliza un haz de electrones enfocado para crear una imagen ampliada de una muestra. El haz de electrones se escanea en un patrón regular a través de la superficie de la muestra y los electrones que salen de la muestra que se utilizan para crear la imagen. El SEM es una herramienta para crear imágenes desde 10^{-6} ~ 10^{-9} m. Los SEM pueden ampliar un objeto desde aproximadamente 10 veces hasta 300 000 veces.

El SEM utiliza un haz de electrones de alta energía generado por un cañón de electrones, procesado por lentes magnéticos, enfocado en la superficie de la muestra y sistemáticamente escaneando la superficie. Las señales generadas a partir de la muestra se recogen mediante un detector de electrones, se convierten en fotones, se amplifican en un fotomultiplicador, se convierten en señales eléctricas y se utilizan para modular la intensidad de la imagen en la

pantalla de visualización. La imagen es el resultado del haz que incide en la muestra un punto a la vez en un patrón de escaneo rectangular.

La interacción entre el haz de electrones y la superficie de la muestra se pueden obtener señales de [34]:

- Electrones secundarios: proporcionan información sobre la morfología superficial de la muestra.
- Electrones retrodispersados: generan imágenes con diferente brillantez en función de la composición química superficial.
- Espectrometría de energía dispersiva de Rayos X: detecta, cualitativamente, los rayos X característicos de los elementos químicos presentes en la superficie de la muestra.

Los componentes principales de un SEM son: el cañón de electrones, el sistema de vacío, el sistema de enfriamiento de agua, la cámara de muestras, los detectores y el sistema de imágenes. En la figura 2.19 se ilustra el esquema básico de un microscopio SEM.

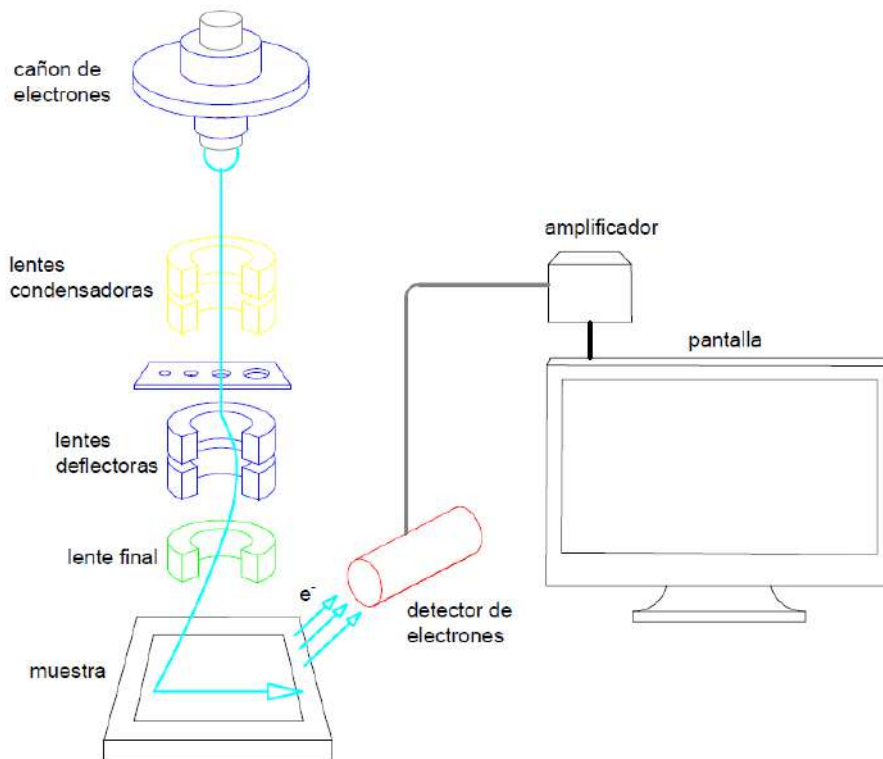


Figura 2.19 Esquema básico de instrumentación de un microscopio electrónico de barrido.

2.8. Caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica de dispositivos electrónicos consiste en el estudio de las propiedades dieléctricas y de conducción de materiales en forma de película delgada a partir de la medición de parámetros eléctricos. El objetivo de la caracterización eléctrica es determinar la calidad del material en aplicaciones de película delgada y que se encuentre dentro de los criterios deseados de acuerdo con las funciones específicas para las que se pretende emplear.

Para la caracterización eléctrica de capacitores de película delgada con dieléctrico óxido de hafnio se realizaron mediciones sometiendo los dispositivos a variaciones de voltaje, corriente, frecuencia y temperatura; utilizando el equipo Keithley 4200A-SCS Parameter Analyzer, el cual es un analizador de parámetros el cual permite hacer mediciones de una amplia variedad de parámetros eléctricos para diferentes dispositivos.

2.8.1. Capacitancia vs. Voltaje

La caracterización de la capacitancia en función del voltaje (C-V) permiten determinar parámetros eléctricos relacionados con especificaciones de fabricación y las propiedades del material del aislante. Además, que permite revelar el comportamiento dinámico de los dispositivos resultado de la tensión aplicada, defectos en la fabricación o daños por medios externos.

En las mediciones de C-V se aplica una diferencia de potencial a las terminales del dispositivo, el voltaje puede iniciar desde 0 V y se va aumentando en el tiempo gradualmente a pasos hasta llegar a un voltaje máximo predeterminado. Al incrementar el voltaje, inicialmente el capacitor se carga rápidamente, a medida que el capacitor se carga y la tensión entre sus terminales aumenta, va disminuyendo la corriente a través y la carga se hace más lenta. Si la curva característica C-V muestra un comportamiento coherente de la capacitancia indica que la película obtenida es de buena calidad.

2.8.2. Capacitancia vs. Frecuencia

La caracterización de capacitancia contra frecuencia (C-F) es un análisis eléctrico donde se estudia la respuesta la capacitancia a distintos valores de frecuencia. El decrecimiento de la capacitancia a medida que aumenta la frecuencia puede deberse a residuos y defectos presentes en la película, al obtenerse a baja temperatura es probable que existan algunos residuos de la solución precursora, los cuales ocasionan una inestabilidad en el dieléctrico. A partir de esta

medición se puede determinar la constante dieléctrica, densidad de carga y la calidad de la capa dieléctrica con respecto al método de síntesis utilizado.

Para realizar la medición de C-F se aplica un voltaje mínimo constante y suficiente para cargarlo, y se hace un barrido de frecuencia con un aumento gradual en el tiempo. Al graficar los valores de carga y voltaje se obtiene una curva característica del capacitor. Con esta medición se obtiene la curva característica de C-F, donde, normalmente se observa como la capacitancia se mantiene en un valor constante y una caída de la capacitancia a una frecuencia superior, donde principalmente se determina un rango de frecuencia para el cual el capacitor es fiable.

2.8.3.Voltaje vs. Corriente

La caracterización de corriente contra voltaje (I-V) permite medir la intensidad a través de las películas en función del voltaje aplicado obteniendo la curva característica I-V. El máximo voltaje que se puede aplicar viene dado por el voltaje de ruptura dieléctrica del material. Esta medición permite obtener el valor de la corriente de fuga y el voltaje de ruptura dieléctrica.

En esta medición se aplica al capacitor un voltaje que va aumentando paulatinamente a pasos con el tiempo, el material dieléctrico no es aislante perfecto por lo que fluye a través una pequeña corriente, el aumento de la tensión entre las terminales propicia las condiciones para que aumente la corriente de fuga. En capacitores de película delgada los valores de corriente de fuga son pequeños, generalmente en el orden de microamperes o menores. Para considerar que el material dieléctrico de un capacitor de película delgada es de buena calidad la curva característica IV debe mostrar valores constantes de corriente de fuga durante el barrido de voltaje en la medición.

2.8.4.TDDB

La caracterización *Time Dependent Dielectric Breakdown* (TDDB, por sus siglas en inglés) es un método utilizado en la electrónica para establecer un tiempo de vida útil de los dispositivos y establecer rangos de voltaje y temperatura en los que estos pueden operar en confianza de un buen funcionamiento.

En esta caracterización eléctrica se aplica un voltaje fijo determinado en las terminales del capacitor, el flujo de corriente de fuga y voltaje constante causan un estrés eléctrico en el material dieléctrico hasta hacerlo fallar, el equipo de medición toma registro del tiempo de ruptura. A partir de hacer varias mediciones a diferentes voltajes y distintas temperaturas se obtiene un patrón de ruptura del dieléctrico en el tiempo, con esta base de datos se puede anticipar la vida útil del

dieléctrico en aplicaciones de capacitores de película delgada a determinadas condiciones de temperatura y voltaje.

3. Desarrollo Experimental

3.1. Fabricación de Capacitores de película delgada de estructura MIM

Para este trabajo se utilizaron muestras de capacitores MIM, capacitores MIS y transistores de película delgada fabricados sobre un sustrato flexible de polímero con memoria de forma el cual fue preparado sobre un porta-muestras de vidrio. Para su fabricación se usaron distintos procesos además de varias técnicas de caracterización.

3.1.1. Limpieza de sustratos

El proceso inició con la limpieza del sustrato de polímero flexible ya que se deben eliminar partículas no deseadas, producto de la manipulación y exposición al ambiente que puedan afectar la calidad de los dispositivos. La preparación del sustrato se puede resumir en los siguientes pasos:

1. Limpieza con acetona en baño ultrasónico durante 10 minutos.
2. Limpieza con alcohol isopropílico en baño ultrasónico durante 10 minutos.
3. Limpieza con agua desionizada en baño ultrasónico durante 10 minutos.
4. Secado por centrifugado o con nitrógeno.

3.1.2. Síntesis de Polímero Flexible

El sustrato fue obtenido por polimerización sobre una placa de vidrio. Los materiales usados de acuerdo con lo reportado en la literatura son: 1, 3, 5 Triallyl 1, 3, 5-triazine-2, 4, 6(1 H, 3 H, 5 H)-trione (TATATO), Tricyclo [5.2.1.02, 6] decanedimethanol diacrylate (TCMDA), Tris [2-(mercaptopropionyloxy) ethyl] isocyanurate (TMICN) y el fotoiniciador fue 2, 2-Dimethoxy-2-phenyl-acetophenone (DMPA) [26].

Se mezclaron las cantidades adecuadas de TCMDA y TATATO, a esta solución se le agregó un 0.1% en peso de DMPA del total de la concentración del monómero fue disuelto en la solución. El vial se cubrió con papel aluminio para evitar el contacto de la solución con la luz incidente. En el vial ya cubierto se agregó una cantidad apropiada de TMICN. La solución se mezcla mediante agitación con vórtex y sonicación hasta que la solución fue visualmente homogénea. La solución de monómero se vertió entre dos placas de vidrio de 5x7.5 cm,

separados por un espaciador de vidrio de 1.2 mm o 35 μm de espesor. La polimerización se realizó en un equipo UVP Cole-Palmer con 5 lámparas UV de 365 nm durante 15 minutos. Después de la polimerización se retira la placa inferior del metal dejando al descubierto el sustrato de polímero con memoria de forma sobre una placa de vidrio. La superficie del sustrato fue analizada por microscopia de fuerza atómica y se obtuvo una rugosidad de $R_a=0.19$ nm.

3.1.3.Fabricación de dispositivos

Sobre el sustrato de polímero con memoria de forma se fabricaron capacitores MIM y transistores de película delgada (TFTs, por sus siglas en inglés). La fabricación de la estructura de los dispositivos se puede resumir en las siguientes etapas:

1. Se depositó una capa de oro de 100 nm crecida por evaporación térmica por E-beam, a la capa de oro se le transfirió patrón mediante fotolitografía, para eliminar el material innecesario se hizo ataque húmedo y se hizo limpieza del sustrato en tres pasos de lavado con acetona, alcohol isopropílico y agua desionizada. En esta etapa se formaron, el contacto inferior de los capacitores y los contactos de emisor y colector de los transistores.
2. Se depositó una capa de óxido de hafnio (HfO_2) de 30 nm y de 50 nm en distintas muestras teniendo 2 diferentes espesores de película aislante. El crecimiento de la película fue por medio de ALD a 100°C , usando como precursores; tetrakis(dimethylamido) para el hafnio y agua desionizada para el oxígeno. La transferencia de patrón se realizó por fotolitografía el grabado por ataque húmedo. Al final se hizo un lavado con acetona, alcohol isopropílico y agua desionizada en distintos eventos, para eliminar residuos. En esta etapa se formó el dieléctrico de compuerta para los transistores y el aislante para los capacitores.
3. Se depositó una capa de IGZO por pulverización catódica asistido por radiofrecuencia a temperatura ambiente utilizando como material blanco una aleación con la proporción; $\text{In:Ga:Zn:O}=1:1:1:4$. Se transfirió patrón por fotolitografía y el grabado se realizó por ataque húmedo. Se realizó el lavado de la muestra en tres pasos con acetona, alcohol isopropílico y agua desionizada. A partir de la capa de IGZO se formó el canal semiconductor entre emisor y colector de los transistores.
4. Se depositó una capa de oro de 100 nm crecida por evaporación térmica por E-beam, a la capa de oro se le transfirió patrón mediante fotolitografía, para eliminar

el material expuesto en las ventanas se hizo ataque húmedo y al final se hizo limpieza del sustrato en tres pasos de lavado con acetona, alcohol isopropílico y agua desionizada. En esta etapa se formaron, el contacto superior de los capacitores y el contacto base de los transistores.

3.1.4. Fabricación de capacitores de película delgada

La fabricación de los dispositivos se llevó a cabo mediante procesos fotolitográficos, así como grabado húmedo y grabado seco. Para los capacitores de película delgada de estructura MIM se utilizaron dos capas de oro depositada por evaporación térmica (PVD), con un espesor de 100 nm, una para contacto inferior y otra para el contacto superior. El material dieléctrico (HfO_2) se depositó por ALD a 100°C , con un espesor de 30 y 50 nm. Posterior a la fabricación se aplicó un recocido a 200°C durante una hora [35]. Los capacitores de los distintos espesores fueron fabricados en diferentes lotes. En la figura 3.1 se observa una muestra de capacitores y transistores de película delgada estudiados en este trabajo.

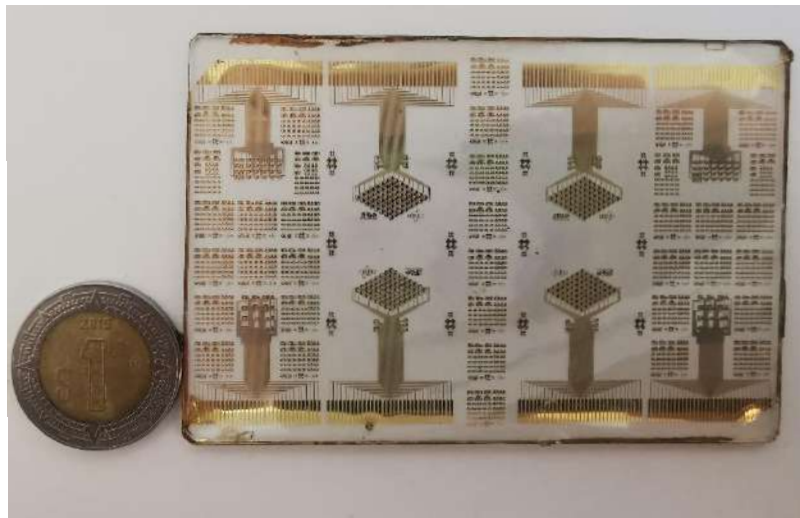


Figura 3.1 Muestra con transistores y capacitores de película delgada sobre sustrato polimérico. Cada pequeño punto corresponde a un dispositivo electrónico.

Durante todo el proceso de fabricación, los dispositivos se expusieron a una temperatura máxima de 100°C y se hizo un tratamiento térmico posterior a 200°C durante 1 hora. Se creció una capa de HfO_2 sobre una oblea de Si/SiO_2 por ALD con los mismos parámetros de fabricación de la película aislante de los dispositivos, y se usó para medir por elipsometría el espesor de la película delgada, y se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), para obtener la micrografía de la sección transversal de la capa de HfO_2 .

En la figura 3.2 se ilustra el resumen de las etapas de fabricación de los transistores y capacitores de película delgada.

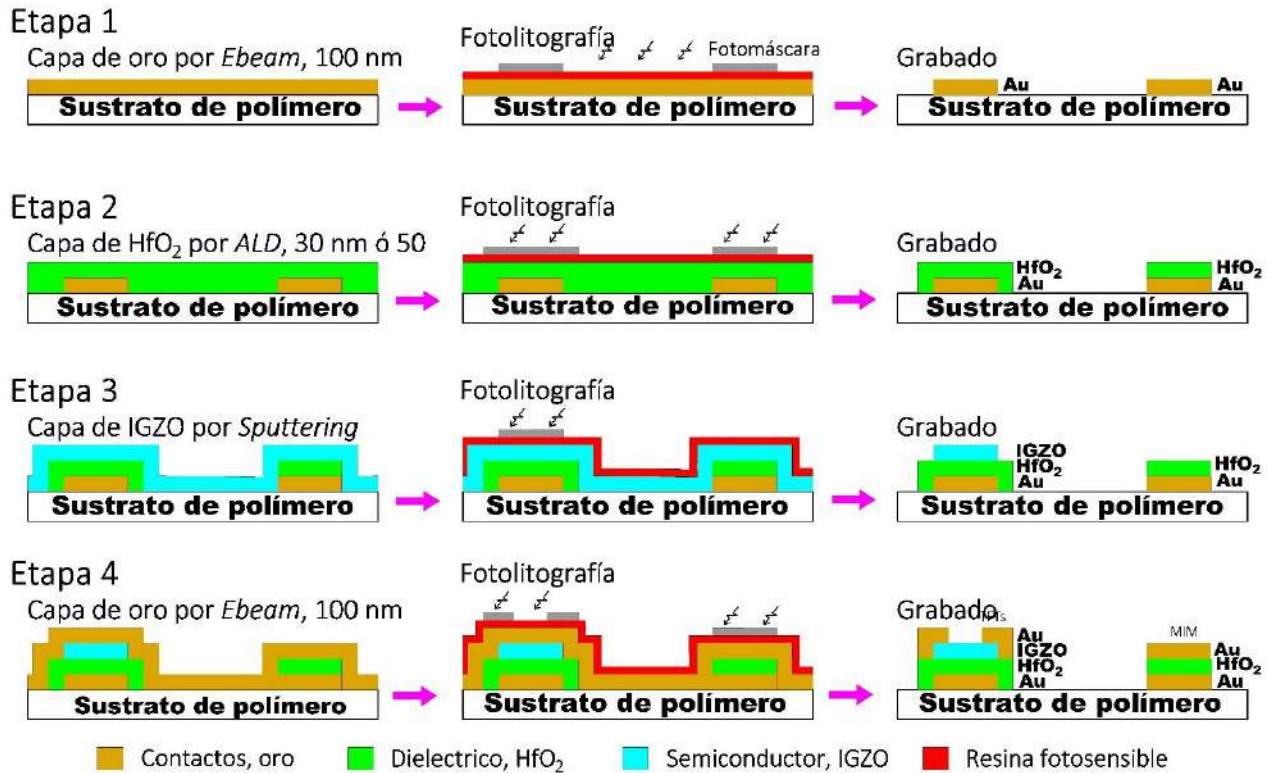


Figura 3.2 Etapas de fabricación de dispositivos de película delgada.

3.2. Caracterización eléctrica de capacitores de película delgada

La caracterización eléctrica consiste en hacer mediciones a los capacitores de película delgada para conocer sus propiedades dieléctricas y de conducción en las cuales los dispositivos se someten a distintas variaciones de parámetros eléctricos y se colecta información. Los resultados de la caracterización eléctrica nos sirven para conocer la confiabilidad de la película del material aislante como dieléctrico en dispositivos electrónicos, anticipar su comportamiento ante las variables eléctricas y predecir su tiempo de vida útil de los dispositivos. La caracterización eléctrica se realiza con asistencia de un equipo especializado para hacer estas mediciones.

3.2.1. Keithley 4200A-SCS Parameter Analyzer

Las mediciones eléctricas se realizaron con el equipo analizador de parámetros eléctricos Keithley 4200A-SCS Parameter Analyzer. El equipo Keithley 4200A-SCS es el analizador de parámetros que permite realizar diversas mediciones a componentes electrónicos encapsulados y en obleas, ideal para pruebas eléctricas en la investigación de materiales, diseño de materiales semiconductores o aislantes, ensayos de falla en dispositivos electrónicos. El equipo proporciona una visualización en tiempo real las mediciones proporcionando graficas. Se pueden obtener curvas de voltaje-corriente I-V, curvas de capacitancia-voltaje C-V de hasta 10MHz y curvas de mediciones I-V pulsadas ultra rápidas. Se pueden alternar mediciones para un mismo dispositivo sin necesidad de recableado o levantamiento de las puntas de los contactos. En la figura 3.3 se observa una foto del equipo.

Rango de parámetros de medición:

- Rango de Corriente-Voltaje: 10 aA–1A / 0.2 μ V – 210 V
- Rango Capacitancia-Voltaje: 1 kHz–10 MHz / \pm 30V DC bias
- Rango I-V pulsado: \pm 40 V (80 V p-p), \pm 800 mA

Algunas aplicaciones del equipo son: caracterización de transistores MOSFET, BJT, caracterización de materiales, resistividad y medidas de efecto Hall, análisis de falla, diodos y uniones PN, celdas solares, sensores, dispositivos MEMS, LED y OLED.

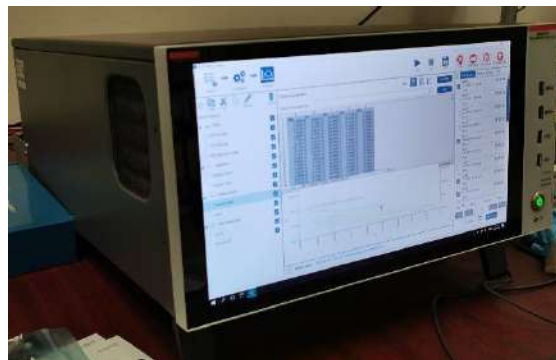


Figura 3.3 Equipo Keithley 4200A-SCS del Laboratorio de Nanofabricación de Dispositivos Electrónicos (nanoFAB) de la UNISON.

3.2.2. Software y programación

El equipo utiliza el software Clarius que se ejecuta en el sistema operativo de Windows 10, el cual facilita la obtención de datos sobre la caracterización de materiales y dispositivos.

Desde el software se puede configurar, planificar proyectos, ejecutar las mediciones; además de analizar los resultados y visualizar las gráficas en tiempo real.

El software cuenta con una base de datos con:

- Mas de 200 pruebas preconfiguradas.
- Ejemplos reales de programas preconfigurados para obtención de datos.
- Menú de ayuda incorporada y notas de aplicación.
- Despliegue en monitor de resultados en tiempo real.

Para la caracterización eléctrica de capacitores de película delgada se configuró un programa seleccionando los parámetros eléctricos a medir, los pasos para el análisis son los mostrados en el diagrama de la figura 3.4.

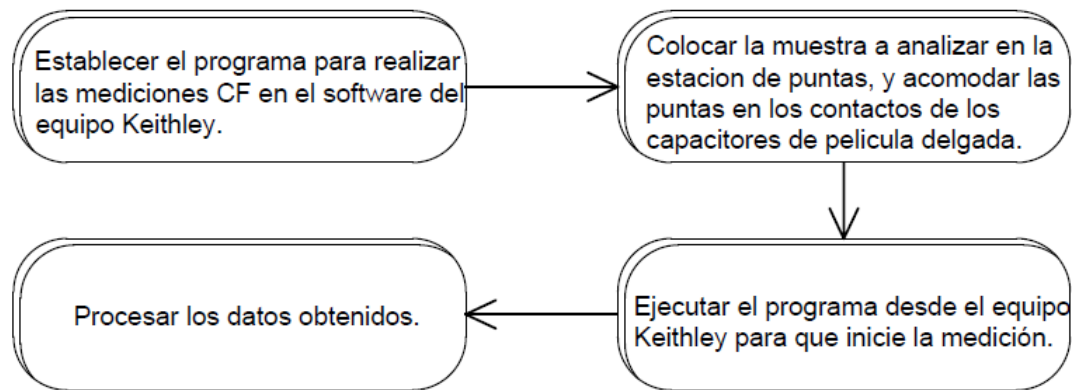


Figura 3.4 Diagrama de pasos para caracterizaciones eléctricas de los capacitores de película delgada.

3.2.3. Estación de medición

La estación de puntas es un equipo donde se coloca la muestra para hacer las pruebas de alta precisión para dispositivos electrónicos. La estación de puntas es una plataforma rígida y estable que cuenta con una base (Chuck) donde se coloca la muestra a analizar, que tiene movilidad operada manualmente en xy. Esta la base portamuestras cuenta con un circuito interno de flujo de agua alimentado por un sistema de refrigeración para modificar la temperatura y hacer mediciones variando este parámetro. Sobre una platina están montados los posicionadores con fijación magnética los cuales se les puede ajustar el recorrido manualmente, en los extremos de los posicionadores se encuentran las puntas las cuales se colocan en los contactos de los dispositivos a analizar. Cuenta con un microscopio con iluminación para facilitar la manipulación

y colocación de las puntas. El sistema de refrigeración recircula agua a cierta temperatura programada y controlada, hacia el chuck térmico para hacer mediciones variando la temperatura hasta 400 °C. En la figura 3.5 se observa la conexión de la estación de puntas con el equipo de control de temperatura.

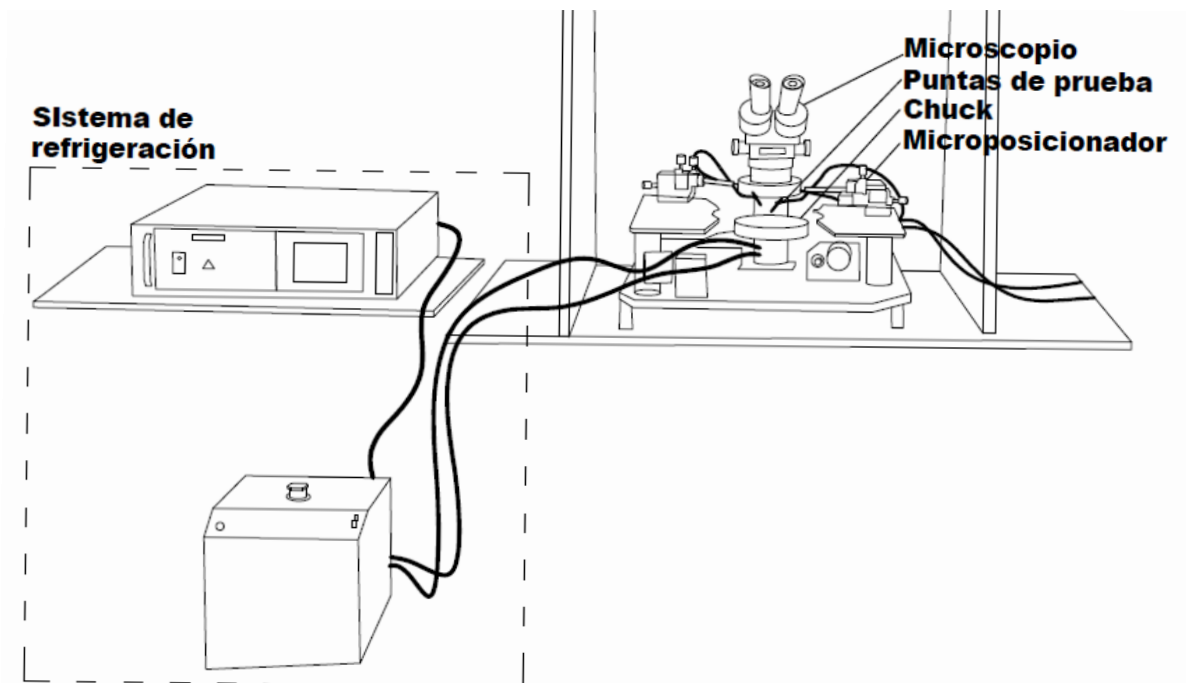


Figura 3.5 Estación de puntas Laboratorio de Nanofabricación de Dispositivos Electrónicos (nanoFAB) de la UNISON.

Para realizar las pruebas a los capacitores de película delgada se coloca la muestra sobre el porta-muestras, y con ayuda de los micro-posicionadores, y observando desde el microscopio se colocan las puntas en los contactos del capacitor, y enseguida se corre la prueba desde el equipo Keithley. En la figura 3.6 se ilustra como se posicionan las puntas sobre los contactos de un capacitor.

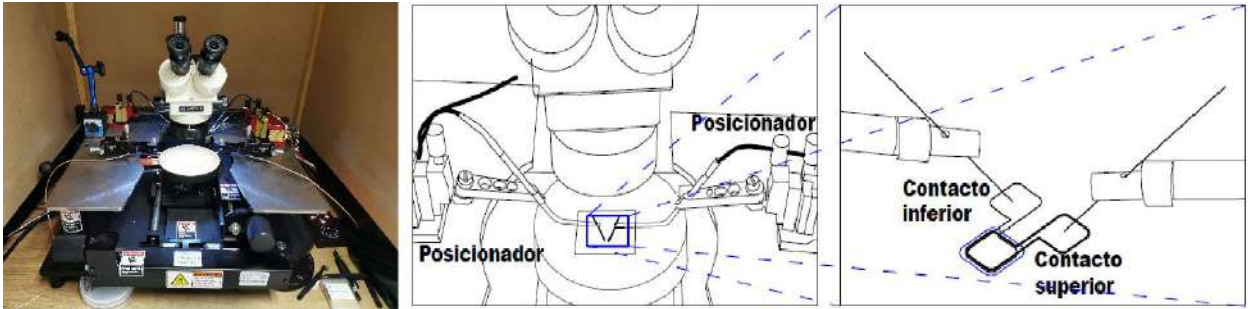


Figura 3.6 Acomodo de capacitor de película delgada en la estación de puntas.

4. Resultados y discusión

4.1. Caracterización Capacitancia contra Frecuencia (C-F).

En esta medición se prueba la capacidad del dieléctrico de polarizarse en presencia de un campo magnético y su comportamiento a diferentes valores de frecuencia. Este estudio permite conocer la respuesta de la capacitancia con respecto a la frecuencia para determinar el rango de confiabilidad del dispositivo y comparar los resultados con rangos de frecuencia usuales en aplicaciones prácticas.

La capacitancia está directamente relacionada con las propiedades dieléctricas del material, en este experimento se analiza la variación de la capacitancia en función de la frecuencia. Los materiales dieléctricos presentan pérdidas dieléctricas al aumentar la frecuencia, y con el resultado se determina la estabilidad eléctrica del material dieléctrico HfO_2 para un rango de frecuencia.

4.1.1. Análisis de datos

Para la caracterización CF de capacitores de película delgada con dieléctrico HfO_2 , se probaron capacitores de diferentes dimensiones y espesor de dieléctrico. Para cada capacitor, la medición se realizó a 100 mV, con un aumento gradual de frecuencia desde 1 kHz a 10 MHz en 37 pasos. Se analizaron las muestras de capacitores en distintas dimensiones, espesor y condiciones como se muestra en la figura 4.1.

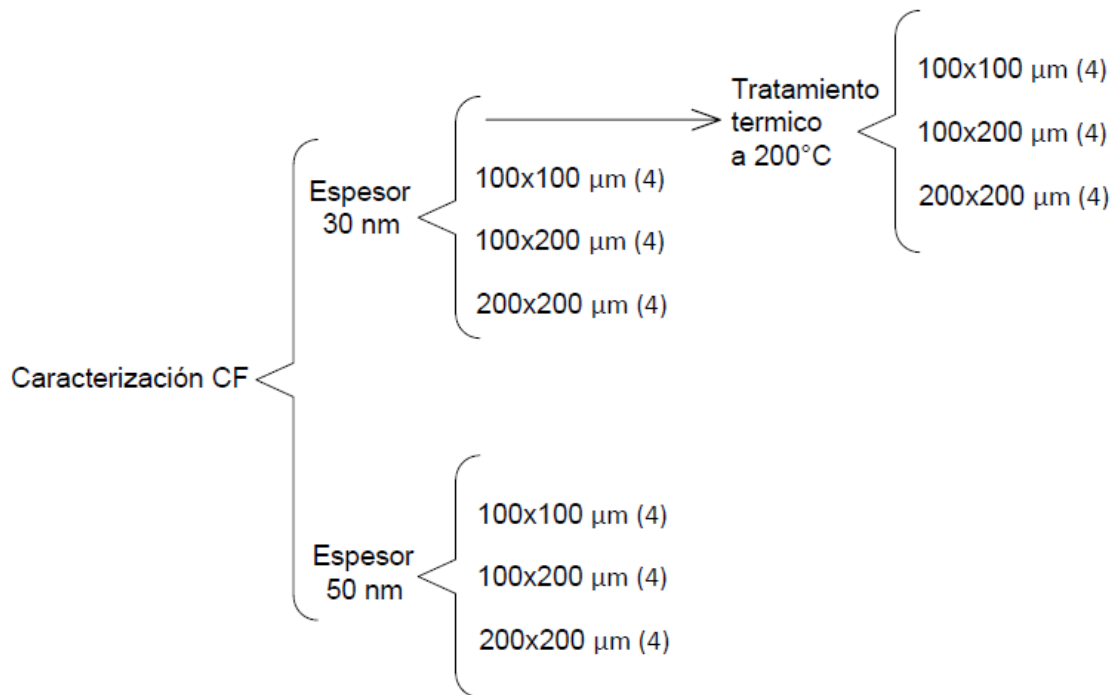


Figura 4.1 Muestras analizadas para caracterización capacitancia contra frecuencia.

El equipo Keithley provee una relación de los valores de capacitancia y frecuencia, graficando estos datos se obtiene la curva característica de capacitancia contra frecuencia para los capacitores de película delgada con espesor de dieléctrico de 30 y 50 nm, las cuales se muestran en la figura 4.2 y 4.3 respectivamente.

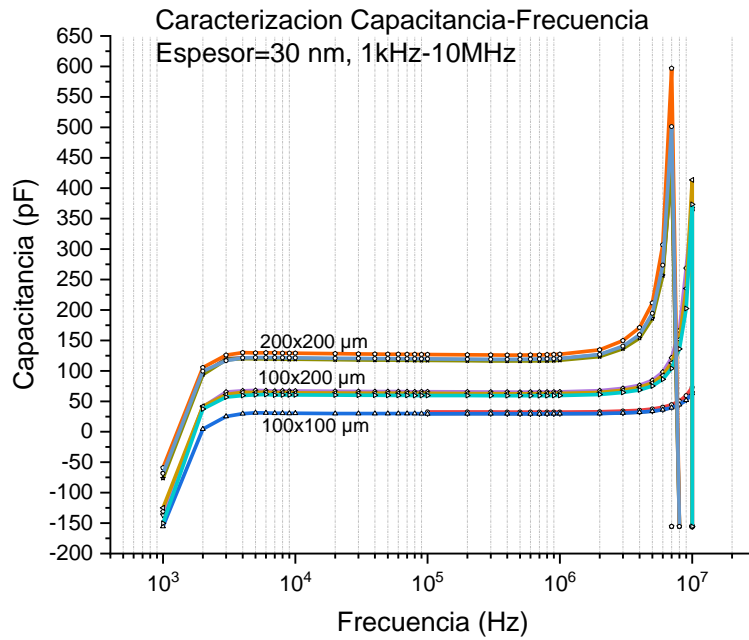


Figura 4.2 Grafica capacitancia contra frecuencia de capacitores con dieléctrico de 30 nm de espesor.

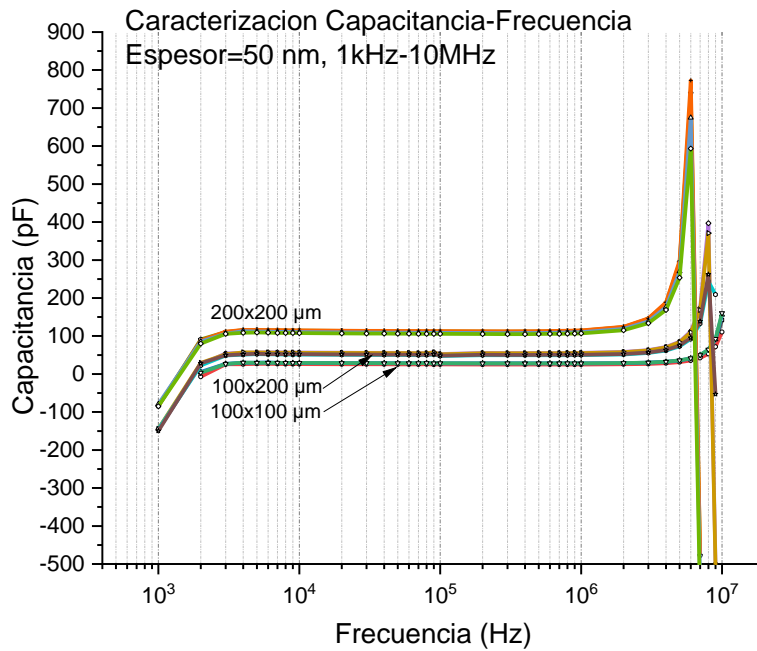


Figura 4.3 Grafica capacitancia contra frecuencia de capacitores con dieléctrico de 50 nm de espesor.

En las gráficas se observa la curva característica de capacitancia en función de la frecuencia. Se puede notar que la capacitancia presenta valores muy estables en todo el rango de frecuencia incluso hasta los 3 MHz y para ambos espesores de dieléctrico y para las distintas dimensiones de área, a partir de los 3 MHz la capacitancia aumenta abruptamente para después decaer, lo que indica que a alta frecuencia los capacitores de película delgada pierden su capacidad de carga, lo que se adjudica a que el material dieléctrico pierde su polarización.

La densidad de carga se calcula dividiendo la capacitancia entre el área del capacitor. Los valores de capacitancia promedio tomando como referencia un valor de frecuencia de 1 MHz para los capacitores de película delgada de ambos espesores son los mostrados en la tabla 1:

Espesor del dieléctrico	Área	Capacitancia promedio a 1 MHz	Densidad de carga
30 nm	$1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$	30.6 pF	$306 \times 10^{-9} \text{ F/cm}^2$
	$2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$	62.6 pF	$313 \times 10^{-9} \text{ F/cm}^2$
	$4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$	121 pF	$302.5 \times 10^{-9} \text{ F/cm}^2$
50 nm	$1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$	27.1 pF	$271 \times 10^{-9} \text{ F/cm}^2$
	$2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$	52.8 pF	$264 \times 10^{-9} \text{ F/cm}^2$
	$4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$	111 pF	$278 \times 10^{-9} \text{ F/cm}^2$

Tabla 1. Valores de capacitancia promedio para capacitores con dieléctrico HfO_2 de 30 nm y 50 nm.

Los valores de capacitancia obtenidos están en el orden de picofaradios, valores coherentes para capacitores de película delgada. Para los capacitores con mayor superficie se obtuvo un mayor valor de capacitancia, lo que de acuerdo con la ecuación (3) es correcto, al aumentar el área aumenta la capacitancia.

De acuerdo con la ecuación (3), la capacitancia de un capacitor de placas paralelas es proporcional al área de sus placas e inversamente proporcional a la separación de las placas [9]. Se puede justificar la disminución de capacitancia para los capacitores con espesor de dieléctrico de 50 nm contra los de 30 nm.

4.1.2. Efectos del tratamiento térmico a capacitores de película delgada

Para la muestra con capacitores de película delgada de 30 nm de espesor se realizó un tratamiento térmico a 200°C durante dos horas. Después se hicieron nuevamente mediciones de

capacitancia contra frecuencia a los capacitores de película delgada. En la figura 4.4 se observan las muestras después de realizar el horneado.

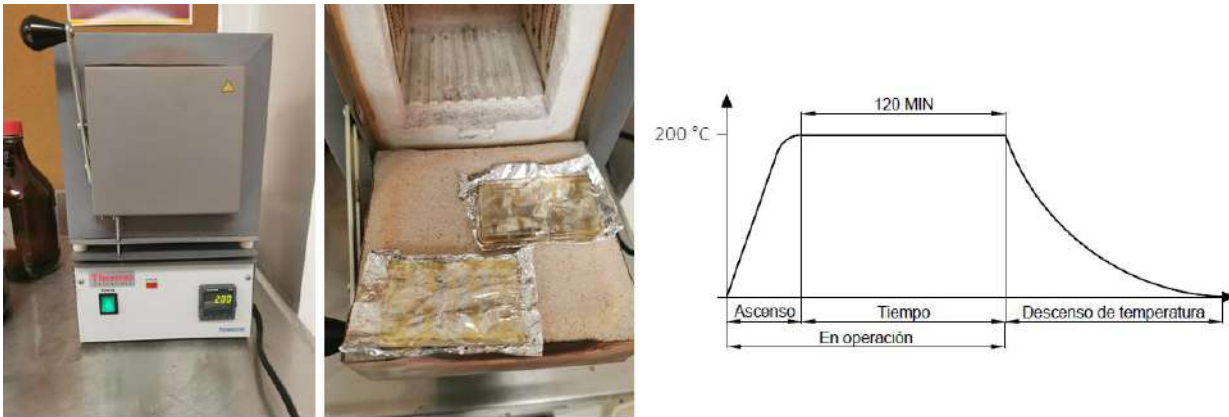


Figura 4.4 Tratamiento térmico a capacitores de película delgada de 30 nm de espesor.

Después del tratamiento térmico, se analizaron las muestras de capacitores de película delgada de 30 nm de espesor en la capa dieléctrica de HfO_2 , de las 3 diferentes dimensiones disponibles. Para cada uno de los capacitores se aplicó un voltaje de 100 mV, con un aumento gradual de frecuencia desde 1 kHz a 10 MHz en 37 pasos. En la figura 4.5 se muestra la gráfica de las capacitancias obtenidas a diferentes frecuencias después del tratamiento térmico.

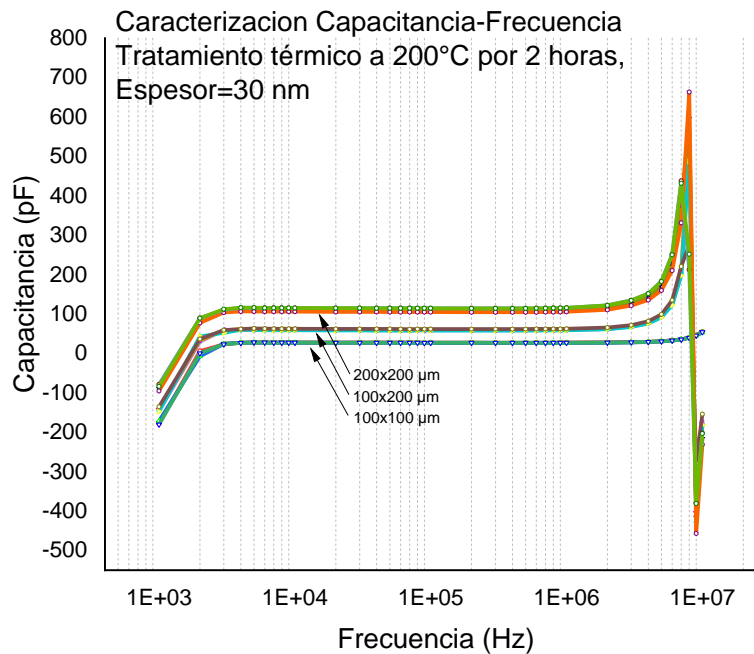


Figura 4.5 Grafica capacitancia contra frecuencia de capacitores con dieléctrico de 30 nm de espesor después del tratamiento térmico.

Los valores de capacitancia después del tratamiento térmico son muy similares a los obtenidos en las mediciones antes de este proceso. En la gráfica se aprecian los valores de la capacitancia muy regulares a medida que aumenta la frecuencia, particularmente en el rango desde los 3,000 Hz hasta los 3 MHz, por encima de esta frecuencia la polarización molecular ya no es consistente.

En materiales dieléctricos utilizados en dispositivos para circuitos de corriente alterna, sus dipolos deben cambiar de dirección, generalmente a alta frecuencia. Cuando la reorientación del momento magnético es difícil ocurre la fricción dipolar, causando pérdidas de energía. La pérdida más grande se presenta en aquellas frecuencias en las cuales los dipolos pueden ser reorientados casi totalmente. Debido a las pérdidas en el dieléctrico, la constante dieléctrica y la polarización dependen de la frecuencia (figura 4.6) [10].

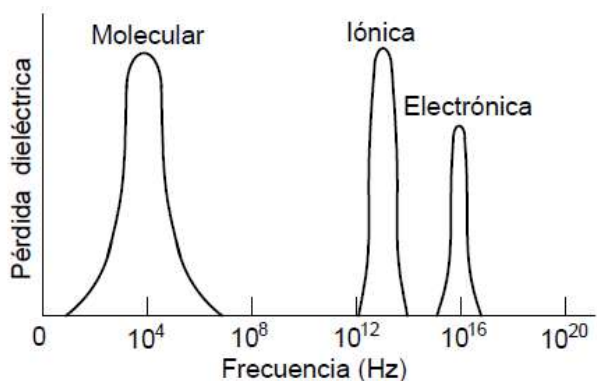


Figura 4.6 Efecto de la frecuencia sobre las propiedades dieléctricas, la pérdida dieléctrica es la más grande a las frecuencias en las cuales una de las contribuciones para lograr la polarización se pierde [10].

Los valores de capacitancia promedio después del tratamiento térmico a una frecuencia de 1 MHz para los capacitores de película delgada con un espesor de 30 nm en la capa dieléctrica se muestran en la tabla 2:

Espesor del dieléctrico	Área	Capacitancia promedio a 1 MHz	Densidad de carga
30 nm	1x10 ⁻⁴ cm ²	27.2 pF	272x10⁻⁹ F/cm²
	2x10 ⁻⁴ cm ²	60.3 pF	301.5x10⁻⁹ F/cm²
	4x10 ⁻⁴ cm ²	112 pF	280x10⁻⁹ F/cm²

Tabla 2. Valores de capacitancia promedio para capacitores con dieléctrico HfO₂ de 30 nm después del tratamiento térmico.

Comparando los resultados obtenidos de las mediciones de capacitancia en función de la frecuencia de los capacitores de película delgada con dieléctrico HfO₂ de 30 nm de espesor antes y después del tratamiento térmico no se nota un cambio significativo, comparando las capacitancias de la tabla 1 y 2 se puede advertir una disminución de capacitancia que puede considerarse despreciable. Comparando las gráficas de las figuras 4.2 y 4.5 se aprecia que ambas curvas características de capacitancia contra frecuencia son esencialmente las mismas, es decir que no presentan consecuencia del tratamiento térmico.

En la literatura se ha reportado, para distintas muestras de películas delgadas de HfO₂ sometidas a tratamiento térmico después del depósito a temperaturas de 300, 500 y 700°C, la investigación detallada de los datos de TEM indican que la estructura de las muestras sometidas a una temperatura de recocido inferior a 300°C permanece amorfa. No se observó una diferencia clara en los valores de capacitancia debido al tratamiento térmico [36]. Se inició la cristalización

de la película de HfO₂, especialmente desde la parte superior de la película, cuando la temperatura de recocido aumenta a 500°C [36].

Al sustrato de polímero flexible con memoria de forma, se le realizó una prueba de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés). Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente a 100°C, se enfriaron a -50°C y posteriormente se calentaron a 200°C, a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10°C/ min, no mostrando transición térmica [26]. Para realizar el tratamiento térmico a las muestras de capacitores de película delgada se consideró la limitación de que una temperatura elevada puede modificar las propiedades del sustrato de polímero, o incluso dañarlo.

4.1.3. Constante dieléctrica

La constante dieléctrica es una cualidad del material dieléctrico directamente relacionada con la capacidad del capacitor para almacenar carga, es necesario calcular su valor para el material dieléctrico HfO₂ de los capacitores de película delgada.

A partir de la ecuación (3), y reordenando para calcular la constante dieléctrica del material aislante HfO₂ en los capacitores de película delgada, se tiene:

$$K = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (3.1)$$

donde:

$\epsilon_0 = 8.8541 \times 10^{-12}$ F/m, (permitividad eléctrica del vacío)

A = área de los conductores

d = distancia entre las placas

Espesor del dieléctrico (d)	Área (A)	Capacitancia promedio a 1 MHz (C)
30x10 ⁻⁹ m	1x10 ⁻⁸ m ²	30.6x10 ⁻¹² F
	2x10 ⁻⁸ m ²	62.6x10 ⁻¹² F
	4x10 ⁻⁸ m ²	121x10 ⁻¹² F
50x10 ⁻⁹ m	1x10 ⁻⁸ m ²	27.1x10 ⁻¹² F
	2x10 ⁻⁸ m ²	52.8x10 ⁻¹² F
	4x10 ⁻⁸ m ²	111x10 ⁻¹² F

Tabla 3. Valores de área y espesor de dieléctrico de los capacitores de película delgada.

Tomando los valores de capacitancia promedio a 1 MHz, el espesor del dieléctrico y el área de la tabla 3 y sustituyendo en la ecuación (3.1), se tiene;

$$K = \frac{(30.6 \times 10^{-12} F)(30 \times 10^{-9} m)}{(8.8541 \times 10^{-12} F/m)(1 \times 10^{-8} m^2)}$$

$$K = \frac{(9.18 \times 10^{-19} F * m)}{(8.8541 \times 10^{-20} F * m^2/m)}$$

$$K = 10.36 \frac{F * m}{F * m} = 10.36$$

Realizando el mismo calculo para los demás valores de capacitancia a 1 MHz de las diferentes áreas y espesores. También para el rango de frecuencia desde 3,000 Hz a 3 MHz donde la capacitancia muestra un comportamiento lineal, este valor es la constante dieléctrica promedio. Los valores de constante dieléctrica obtenida se muestran en la tabla 4;

Espesor (d)	Área (A)	Constante dieléctrica a 1 MHz (K)	Constante dieléctrica promedio (K)
30x10 ⁻⁹ m	1x10 ⁻⁸ m ²	10.36	10.42
	2x10 ⁻⁸ m ²	10.60	10.72
	4x10 ⁻⁸ m ²	10.24	10.35
50x10 ⁻⁹ m	1x10 ⁻⁸ m ²	15.30	15.59
	2x10 ⁻⁸ m ²	14.90	15.07
	4x10 ⁻⁸ m ²	15.67	15.85

Tabla 4. Valores de la constante dieléctrica para los capacitores con espesor del dieléctrico de 30 y 50 nm.

Los valores de constante dieléctrica para los capacitores de película delgada se mantienen en una constante de ~10.50 y ~15.50 en los espesores de 30 y 50 nm respectivamente para un rango de frecuencia desde 3,000 Hz a 3 MHz, en la gráfica de la figura 4.7 se aprecia el comportamiento estable de la constante dieléctrica a los distintos valores de frecuencia. Generalmente, con el aumento en la frecuencia se reporta la disminución de la constante dieléctrica, lo que es indicativo de la disminución de estabilidad eléctrica del material. Regularmente se establece 1 MHz para referenciar la constante dieléctrica, lo cual, para el HfO₂ de los capacitores de película delgada aquí analizados se mantiene constante con respecto al rango de frecuencia estudiado.

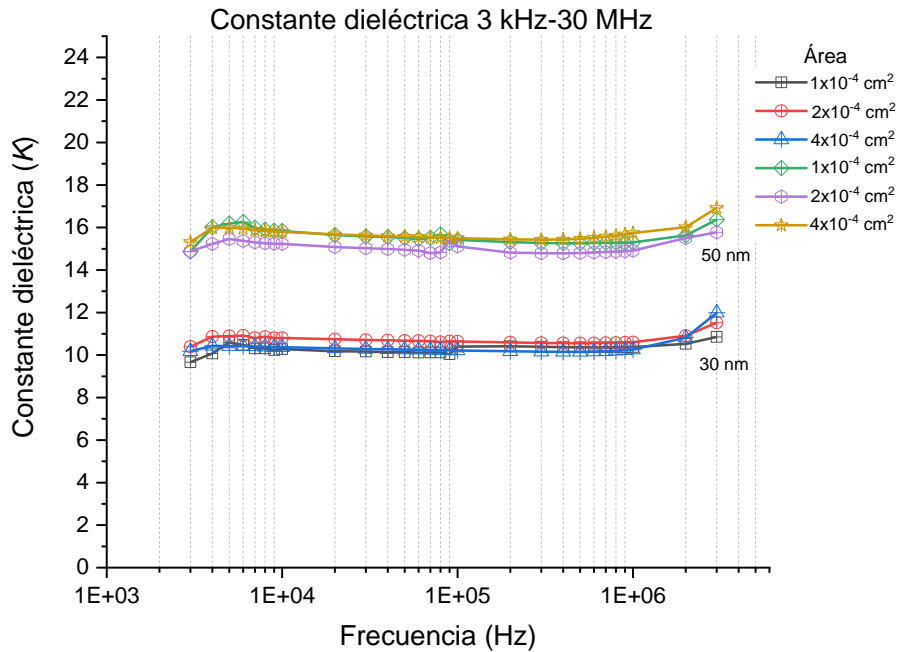


Figura 4.7 Grafica constante dieléctrica contra frecuencia de capacitores con dieléctrico de 30 y 50 nm de espesor.

De la misma forma se calculó la constante dieléctrica para los capacitores de película delgada a los que se realizó tratamiento térmico mencionado renglones antes. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Espesor (d)	Área (A)	Constante dieléctrica a 1 MHz (K)	Constante dieléctrica promedio (K)
30×10^{-9} m	1×10^{-8} m ²	9.36	9.22
	2×10^{-8} m ²	10.69	10.18
	4×10^{-8} m ²	9.97	9.43

Tabla 5. Valores de la constante dieléctrica para los capacitores con espesor del dieléctrico de 30 nm después del tratamiento térmico.

En la figura 4.8 se aprecia la gráfica de la constante dieléctrica para los capacitores de película delgada analizados después del tratamiento térmico. Comparándola con los valores obtenidos para los mismos capacitores analizados antes de aplicar el tratamiento térmico, mostrados en la gráfica de la figura 4.7, los valores son muy similares, constantes en el mismo rango de frecuencia tratado, no encontrando alguna variación notable.

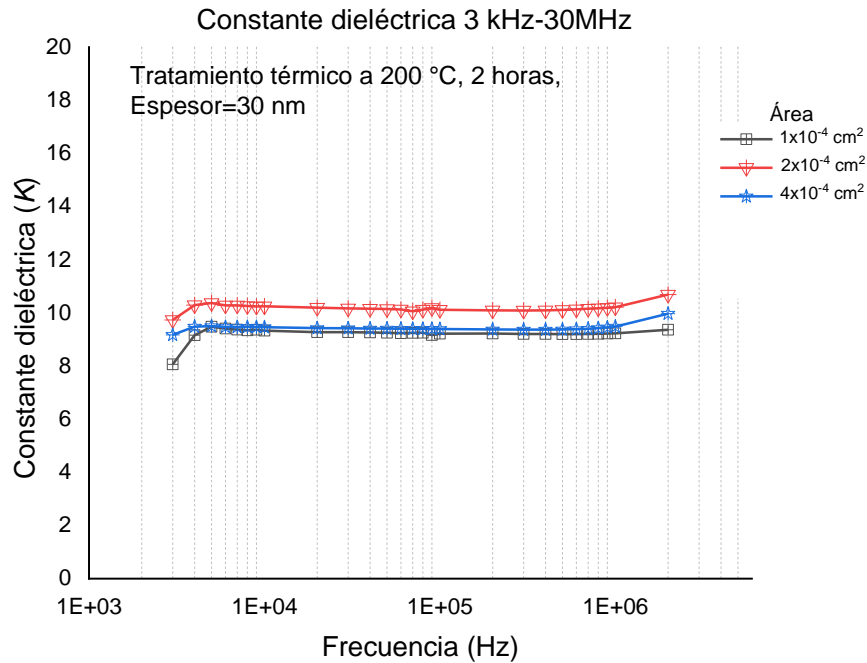


Figura 4.8 Grafica constante dieléctrica contra frecuencia de capacitores con dieléctrico de 30 nm de espesor después del tratamiento térmico.

En estudios para películas delgadas de HfO_2 , se han demostrado efectos del tratamiento térmico aplicados después de la síntesis, de un aumento considerable (de dos unidades) de la constante dieléctrica a temperaturas de horneado de 700°C . Esta observación explicarse por la razón del crecimiento del grano de HfO_2 debido al recocido a 700°C . Los análisis por TEM y XPS demostraron el cambio de amorfo a policristalino de las películas delgadas de HfO_2 debido al tratamiento térmico a alta temperatura [36]. Para el material dieléctrico HfO_2 examinado en este trabajo no se notó aumento en la constante dieléctrica debido a que la temperatura del tratamiento térmico no fue suficiente para lograr un cambio de fase en la estructura.

4.1.4. Espesor de óxido equivalente del HfO_2 (EOT)

El HfO_2 es un material dieléctrico de alta constante dieléctrica, en el desarrollo y estudio de este ha mostrado buenas características eléctricas. Un parámetro de cotejo recurrente es la comparación con el óxido de silicio, el cual es el material dominante en aplicaciones de electrónica. El cálculo del espesor de óxido equivalente permite conocer el espesor necesario de una capa de óxido de silicio para obtener la misma capacitancia del material dieléctrico de alta constante dieléctrica. El fabricar películas de material dieléctrico cada vez más delgadas tiene

como dificultad el aumento de la corriente de fuga y la probabilidad de falla, la complejidad de los equipos necesarios y las limitaciones físicas de disminuir la escala del espesor.

El límite de escalamiento del espesor del dióxido de silicio como dieléctrico de compuerta es alrededor de 7 Å [37]. La ecuación que permite relacionar el material de alta constante dieléctrica con el SiO₂ y obtener el espesor de óxido equivalente es la (9):

$$EOT = \left(\frac{K_{SiO_2}}{K_{high-k}} \right) d_{high-k} \quad (9)$$

donde:

$$K_{SiO_2} \approx 3.6$$

$$K_{high-k} \approx 10.5 \text{ y } 15.5$$

$$d_{high-k} \approx 30 \text{ y } 50 \text{ nm}$$

Realizando los cálculos para los dos espesores de la capa dieléctrica y las dos constantes dieléctricas obtenidas se tiene:

$$EOT = \left(\frac{3.6}{10.5} \right) (30 \text{ nm})$$

$$\underline{EOT = 10.28 \text{ nm}}$$

$$EOT = \left(\frac{3.6}{15.5} \right) (50 \text{ nm})$$

$$\underline{EOT = 11.61 \text{ nm}}$$

Los resultados indican que para obtener una capacitancia similar a las conseguidas en los capacitores de película delgada con dieléctrico HfO₂ con espesor de 30 y 50 nm, estudiados en este trabajo, el espesor de las películas delgadas de SiO₂ debería ser de 10.28 y 11.61 nm respectivamente. Aun así, existen otras características que el óxido de silicio muestra superioridad en comparación con los materiales de alta constante dieléctrica, como por ejemplo los mecanismos de degradación del material o la estabilidad a altas temperaturas sin reaccionar con el medio, por mencionar algunos.

4.2. Caracterización Corriente contra Voltaje (I-V)

Para esta medición se aplica una diferencia de potencial al capacitor, el voltaje va aumentando gradualmente en el tiempo y se mide la intensidad de corriente que fluye a través del material dieléctrico. Graficando estos datos se obtiene la curva característica corriente contra voltaje la cual muestra el comportamiento de la corriente de fuga para los distintos valores de voltaje. Para este análisis el máximo voltaje que puede aplicarse está definido por el voltaje de ruptura dieléctrica del material.

Para un capacitor, el valor más pequeño de d se encuentra limitado por la descarga eléctrica que puede presentarse a través del medio dieléctrico. Para cualquier separación d conocida, el voltaje máximo que puede aplicarse a un capacitor sin causar una descarga depende de la rigidez dieléctrica (campo eléctrico máximo) del dieléctrico. Si la magnitud del campo eléctrico en el dieléctrico excede la rigidez dieléctrica, las propiedades aislantes fallan, y el dieléctrico empieza a conducir [9]. La rigidez dieléctrica se ve afectada de manera significativa por la temperatura, las impurezas, las pequeñas irregularidades en los electrodos metálicos y otros factores que son difíciles de controlar [8].

La rigidez dieléctrica del material dieléctrico de un capacitor de película delgada está determinada por la relación del voltaje aplicado entre la corriente de fuga. La corriente de fuga es una característica en todos los tipos de capacitores, esta provoca que la carga almacenada en el capacitor se drene. Una corriente de fuga considerada como alta hace que el capacitor no sea confiable. Para capacitores de película delgada la corriente de fuga comúnmente aceptable está en el orden de microamperes.

4.2.1. Análisis de datos

Para la caracterización IV de capacitores de película delgada con dieléctrico HfO_2 , se probaron capacitores de diferentes dimensiones y espesor de dieléctrico. Para cada capacitor, se aplicó una rampa ascendente de voltaje en función del tiempo, la medición se realizó desde 0 a 3.0 V y de 0 a 5.0 V para los capacitores con espesor en la capa dieléctrica de 30 y 50 nm respectivamente, con un total de 100 pulsos aplicados con un aumento gradual en el voltaje de 0.03 V para las muestras con espesor de 30 nm y 0.05 para las de 50 nm. En la figura 4.9 se ilustra como se realizaron las mediciones variando espesor de dieléctrico y dimensiones de los dispositivos.

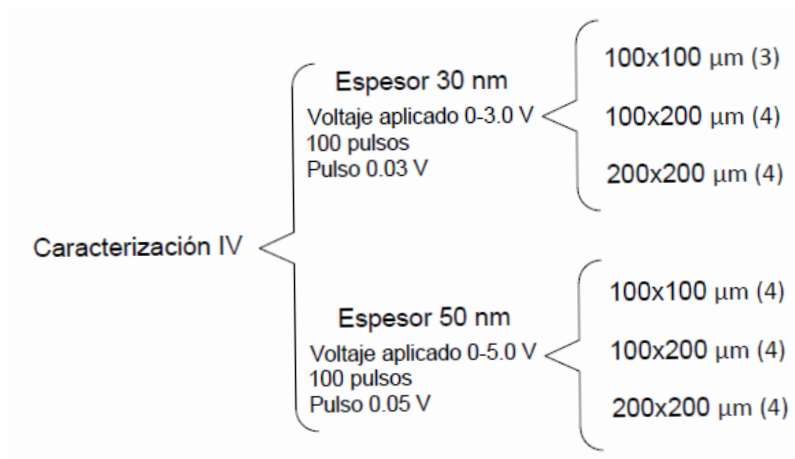


Figura 4.9 Muestras analizadas para caracterización corriente contra voltaje.

Ejecutando la aplicación en el equipo Keithley para la caracterización IV genera los datos que al graficarlos se obtiene la curva característica IV para los capacitores de película delgada con espesor de la capa dieléctrica de 30 y 50 nm, en la figura 4.10 y 4.11 se presentan las gráficas para los dos espesores.

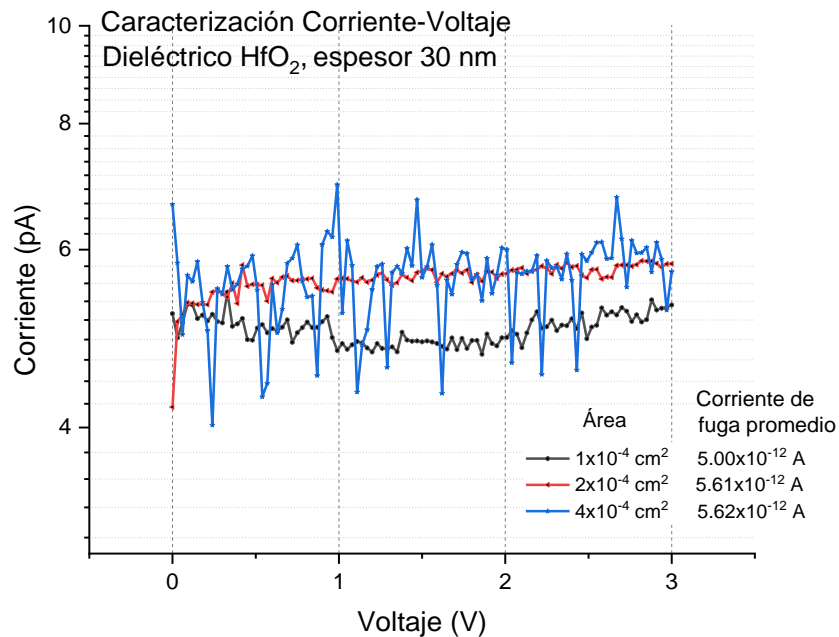


Figura 4.10 Grafica corriente contra voltaje de capacitores con dieléctrico de 30 nm de espesor.

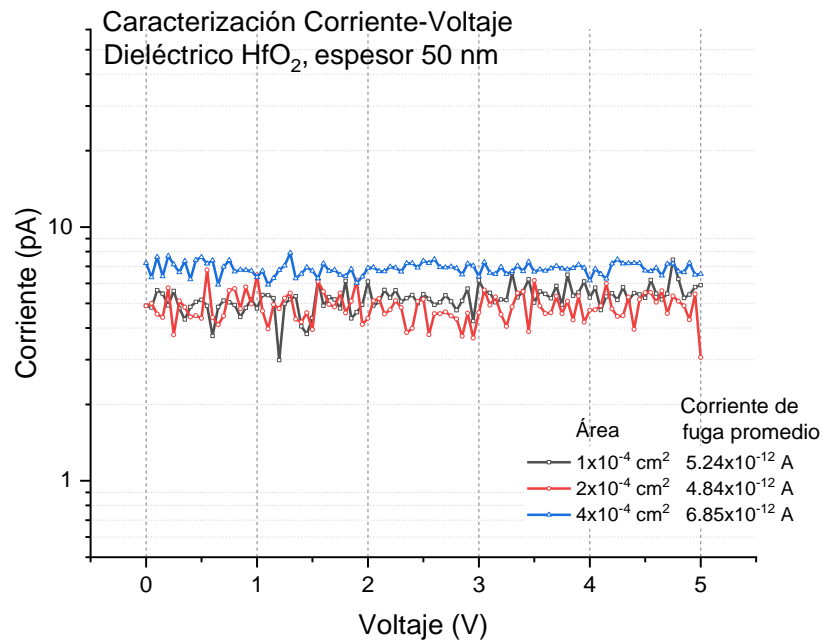


Figura 4.11 Gráfica corriente contra voltaje de capacitores con dieléctrico de 50 nm de espesor.

En ambas graficas las corrientes de fuga para todas las muestras están en el orden de picoamperes además de que se mantienen constantes. Para los capacitores de área de $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ con espesor de 30 nm en la capa dieléctrica los valores de corriente de fuga se presentan dispersos, como se aprecia en la gráfica de la figura 4.10, pero la diferencia entre la medición de corriente de fuga menor y la mayor es de 2.94 pA, lo que no resulta significativa y se atribuye a un falso contacto en alguna punta durante la medición.

Dividiendo la corriente de fuga obtenida entre el área de los capacitores se obtiene la densidad de corriente, las gráficas se muestran en las figuras 4.12 y 4.13.

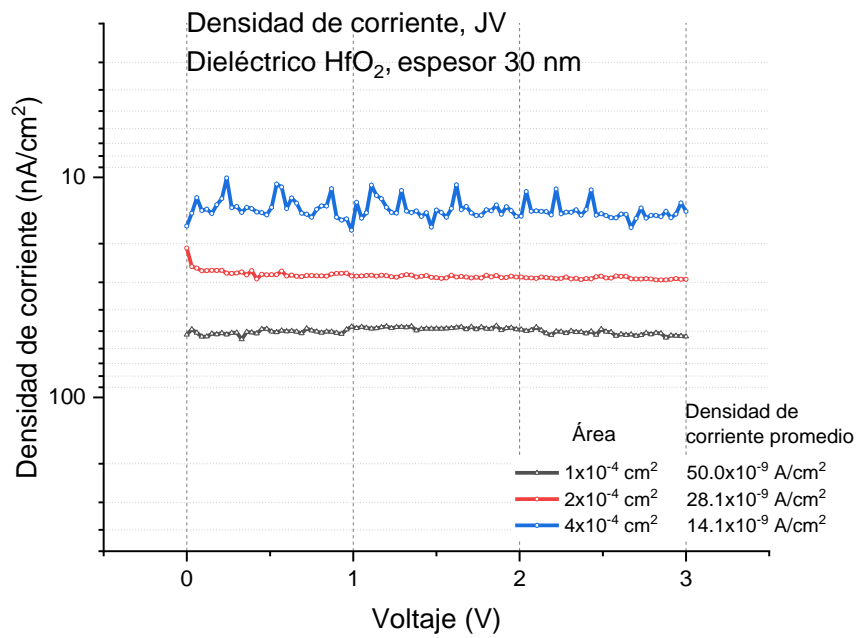


Figura 4.12 Grafica densidad de corriente contra voltaje de capacitores con dieléctrico de 30 nm de espesor.

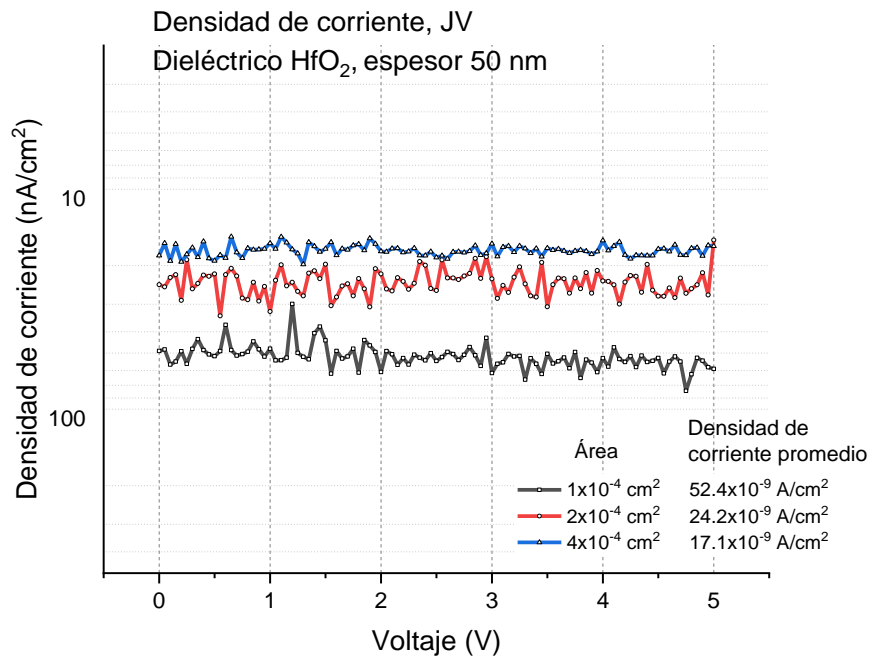


Figura 4.13 Grafica densidad de corriente contra voltaje de capacitores con dieléctrico de 50 nm de espesor.

Generalmente, para las gráficas IV y JV, a medida que el voltaje se incrementa la corriente llega a un punto donde empieza a aumentar con un comportamiento exponencial, en el punto máximo donde la corriente se dispara se relaciona con el rompimiento del material dieléctrico, y el voltaje aplicado en este punto es el valor máximo permisible por el material dieléctrico correspondiendo a la rigidez dieléctrica del material. Para los datos aquí presentados el rango de voltaje no alcanzo a ser el suficiente para alcanzar la falla en el material dieléctrico, pero los valores de corriente de fuga obtenidos son aceptables.

Esesor (<i>d</i>)	Área (A)	Corriente de fuga promedio	Densidad de corriente promedio (<i>J</i>)
30 nm	1x10 ⁻⁴ cm ²	5.00 pA	50.0 nA/cm ²
	2x10 ⁻⁴ cm ²	5.61 pA	28.1 nA/cm ²
	4x10 ⁻⁴ cm ²	5.62 pA	14.1 nA/cm ²
50 nm	1x10 ⁻⁴ cm ²	5.24 pA	52.4 nA/cm ²
	2x10 ⁻⁴ cm ²	4.84 pA	24.4 nA/cm ²
	4x10 ⁻⁴ cm ²	6.85 pA	17.1 nA/cm ²

Tabla 6. Valores de corriente de fuga promedio y densidad de corriente promedio para los capacitores con espesor del dieléctrico de 30 y 50 nm.

Para películas delgadas de material dieléctrico, las características de corriente de fuga se ven afectadas por la temperatura de depósito, porcentaje de la presencia de oxígeno, estructura del material, presencia de impurezas. También está directamente relacionada con el espesor de la película, al reducir el espesor aumenta la probabilidad de falla del material.

4.3. Caracterización TDDDB

La caracterización *Time Dependent Dielectric Breakdown* (TDDDB) consiste en causar estrés eléctrico al capacitor hasta provocar la ruptura del dieléctrico, por medio de aplicar un voltaje continuo. La temperatura también tiene efecto en este análisis, el aumento de temperatura imprime energía térmica a los electrones adquiriendo mayor movilidad entre los defectos de la estructura y pueden aportar a la conducción eléctrica a través del aislante. El voltaje continuo en el tiempo propicia la concentración de defectos en la estructura hasta aumentar la corriente de fuga y provocar la falla.

Teniendo que el material dieléctrico HfO₂ utilizado como aislante en capacitores de película delgada muestra buena estabilidad eléctrica, que para un amplio rango de frecuencia

mantiene su capacidad de carga y una corriente de fuga apta y dentro de los parámetros aceptables, es necesario aproximar su tiempo de vida variando condiciones como voltaje y temperatura de operación. En este ensayo una pequeña corriente de fuga circula entre el material dieléctrico, el campo eléctrico constante facilita la concentración de defectos portadores en la estructura del material haciendo una ruta donde se facilita el flujo de la corriente produciendo la fractura del material en esa zona, el capacitor queda inutilizable. Haciendo distintas pruebas modificando voltaje y temperatura se obtienen diferentes tiempos de ruptura del dieléctrico.

En este experimento se aplicaron distintos valores de voltaje a diferentes rangos de temperatura para obtener una tendencia del comportamiento del dieléctrico. El detalle de la variación de parámetros para cada ensayo se desglosa en la figura 4.14.

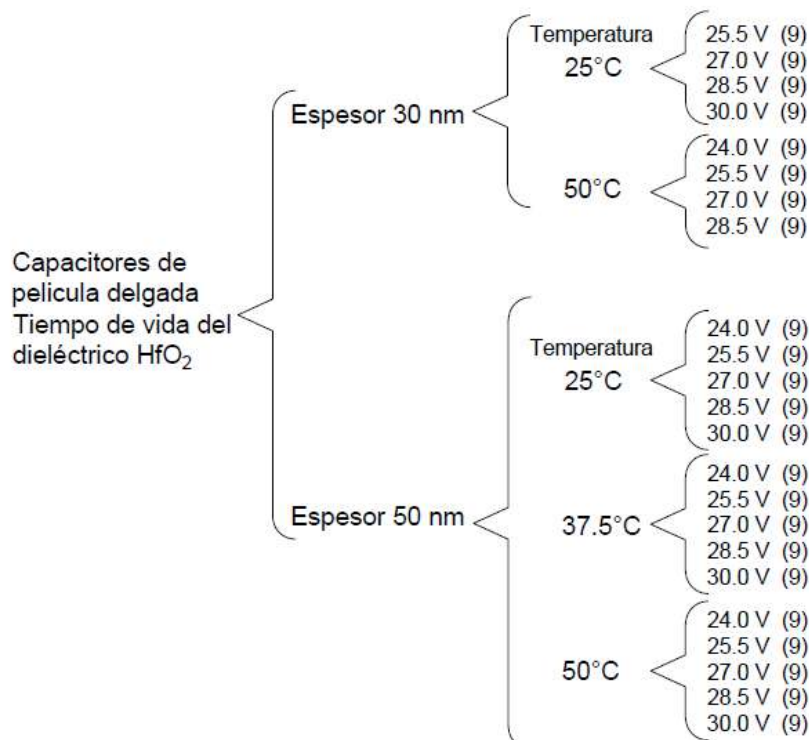


Figura 4.14 Muestras analizadas en pruebas de estrés eléctrico.

Al iniciar el análisis en el Analizador de Parámetros Keithley, este provee una relación de datos con un valor de voltaje constante y la corriente de fuga registrada cada segundo y una vez llegando a los 10 segundos realiza el registro de la corriente cada 10 segundos hasta que el material dieléctrico falla. Graficando los valores de corriente y tiempo se observa el comportamiento de la corriente de fuga con respecto al tiempo, y es notorio el aumento abrupto de la corriente para inmediatamente después caer al valor 0 A. Las gráficas para los distintos

espesores de película dieléctrica y las diferentes temperaturas de análisis se muestran en las figuras 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 y 4.19.

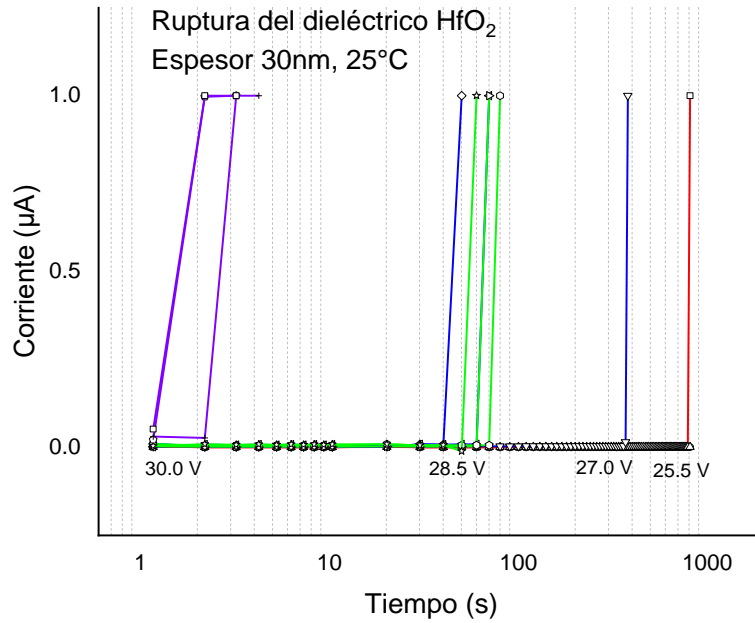


Figura 4.15 Grafica de ruptura del dieléctrico HfO₂ con espesor de 30 nm a 25°C.

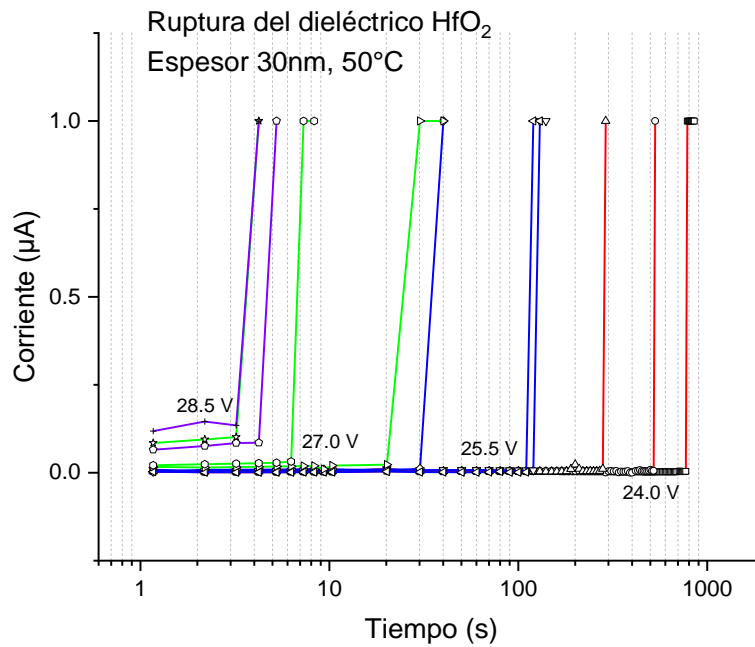


Figura 4.16 Grafica de ruptura del dieléctrico HfO₂ con espesor de 30 nm a 50°C.

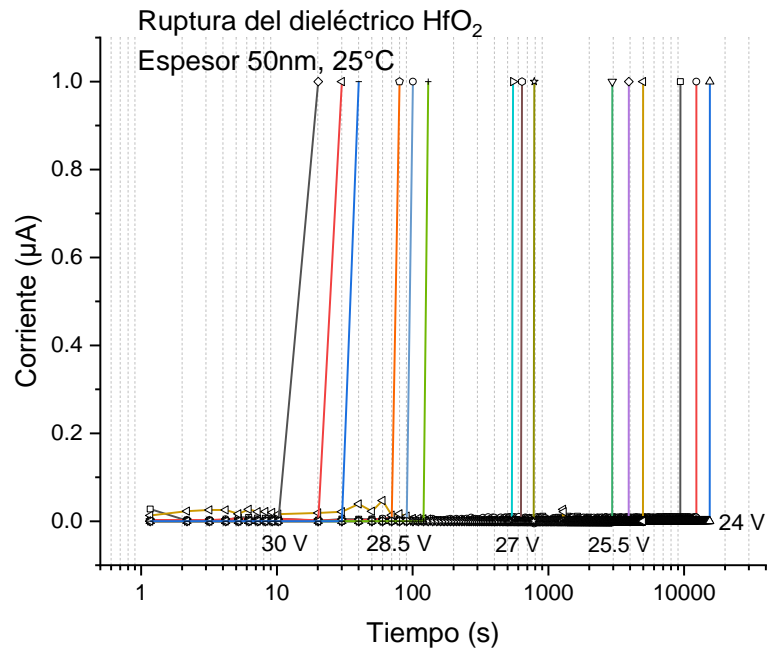


Figura 4.17 Grafica de ruptura del dieléctrico HfO₂ con espesor de 50 nm a 25°C.

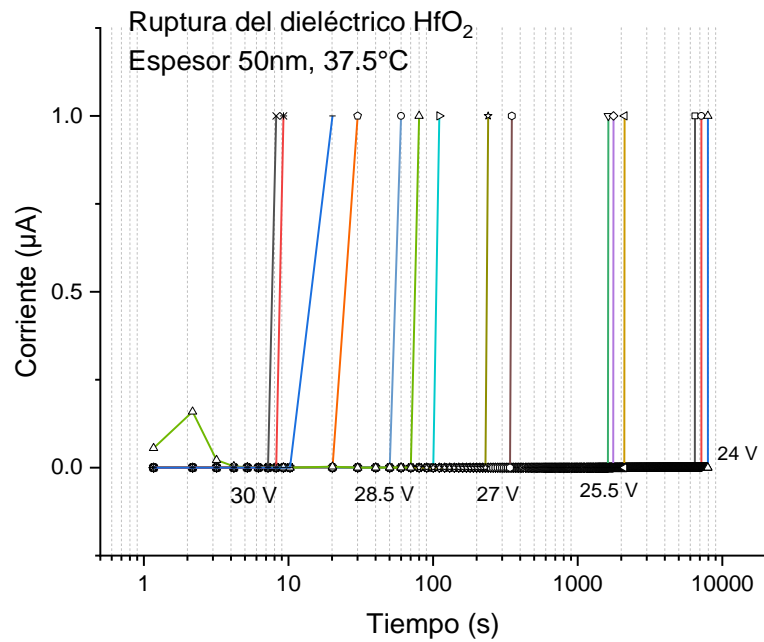


Figura 4.18 Grafica de ruptura del dieléctrico HfO₂ con espesor de 50 nm a 37.5°C.

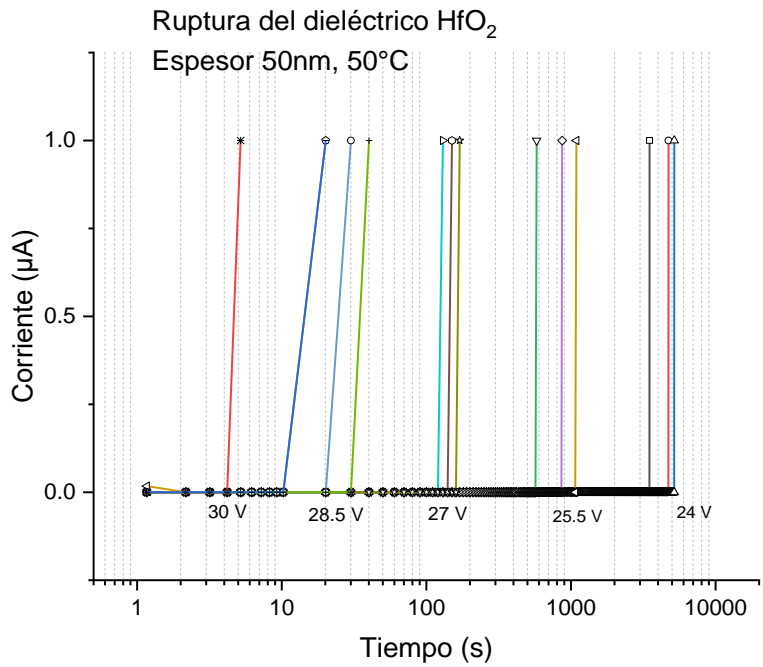


Figura 4.19 Grafica de ruptura del dieléctrico HfO₂ con espesor de 50 nm a 50°C.

En las gráficas anteriores de la ruptura del dieléctrico, el patrón constante que presentan es la línea horizontal de corriente de fuga con respecto al tiempo, un instante antes que material dieléctrico ceda la corriente de fuga tiende a infinito, al romperse el dieléctrico ya no hay flujo de corriente y el capacitor pierde su capacidad de carga. La corriente de ruptura alcanza un valor máximo de 1×10^{-6} A, este valor esta preconfigurado para protección del equipo.

Recopilando los tiempos de ruptura de cada muestra y graficándolos con respecto al voltaje aplicado se obtiene una dispersión de puntos que tienen una conducta lineal en el tiempo, a voltajes más altos el tiempo de ruptura disminuye igual sucede al aumentar la temperatura, estas graficas se muestran en las figuras 4.20 y 4.21 para los dos diferentes espesores en el dieléctrico analizados.

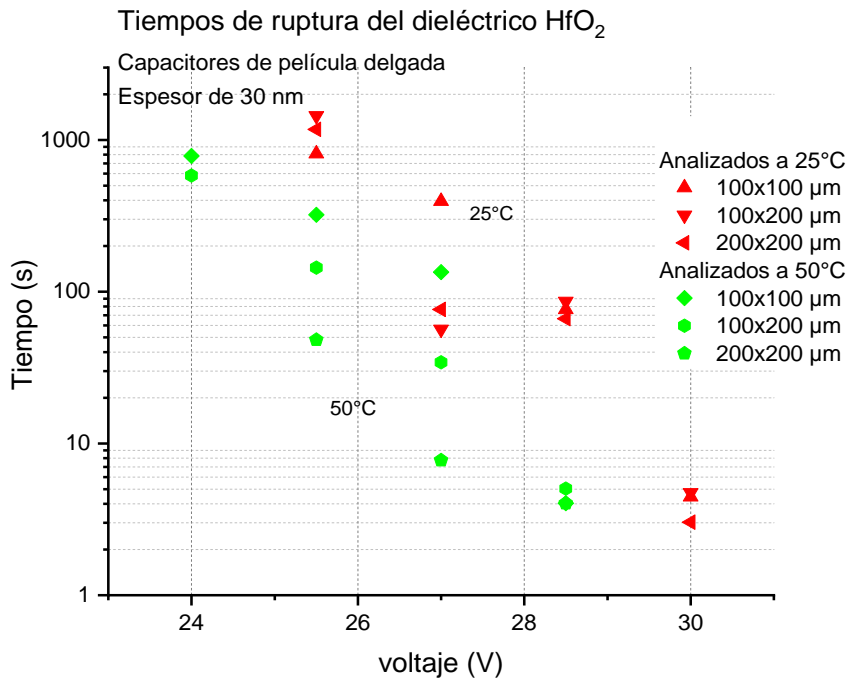


Figura 4.20 Grafica de tiempos de ruptura del dieléctrico HfO₂ con espesor de 30 nm.

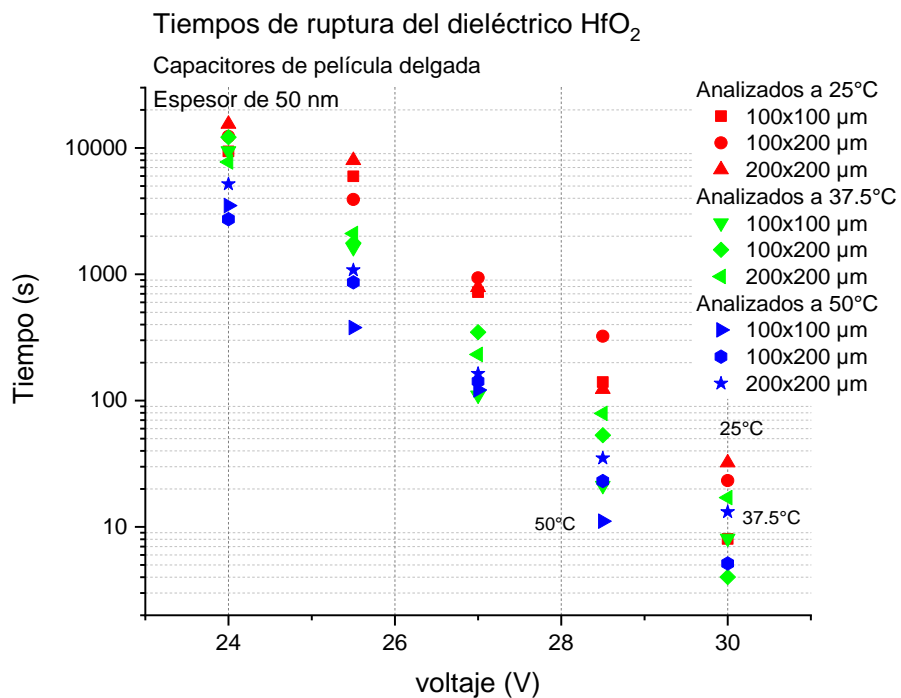


Figura 4.21 Grafica de tiempos de ruptura del dieléctrico HfO₂ con espesor de 50 nm.

En las gráficas de las figuras 4.20 y 4.21 cada punto corresponde a un valor de tiempo de ruptura a distinta temperatura y distintos voltajes aplicados. Es evidente la tendencia de que al aumentar el voltaje aplicado y al aumentar la temperatura el tiempo de ruptura del dieléctrico disminuye.

Una vez teniendo los tiempos de ruptura se promedian los tiempos de acuerdo con voltaje aplicado para ajustar a una línea recta que en seguida se interpola en el tiempo, las gráficas obtenidas de este procedimiento se muestran en las figuras 4.22 y 4.23.

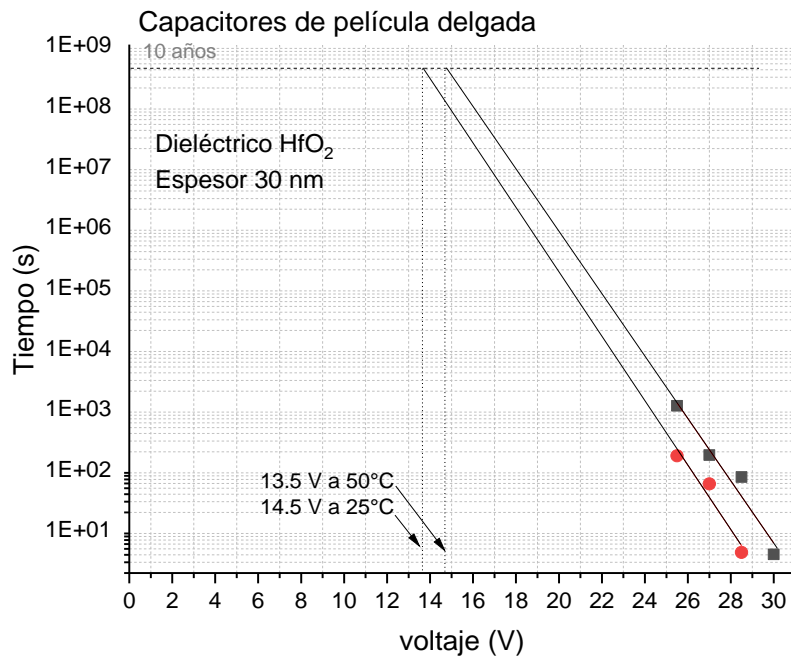


Figura 4.22 Interpolación en el tiempo para calcular vida útil del dieléctrico HfO₂ con espesor de 30 nm.

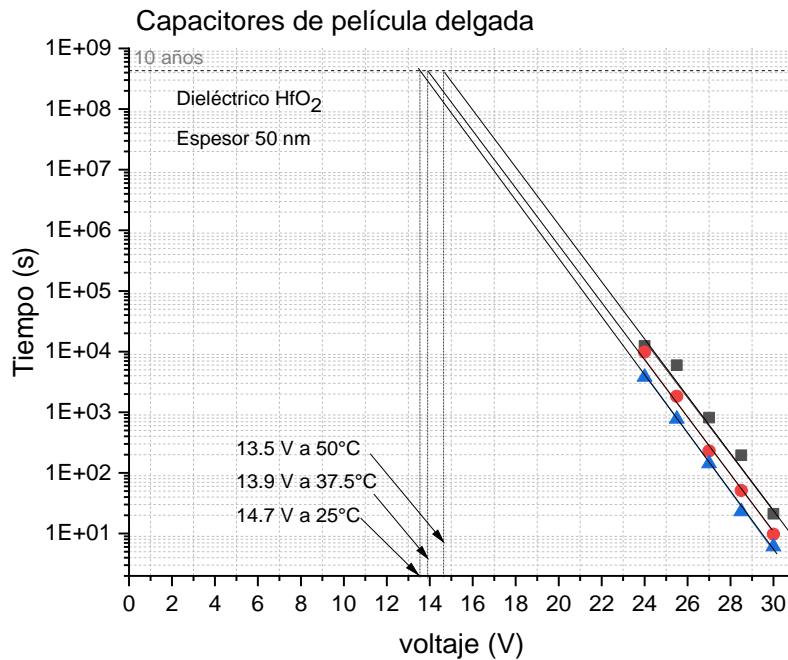


Figura 4.23 Interpolación en el tiempo para calcular vida útil del dieléctrico HfO₂ con espesor de 50 nm.

La relación de los voltajes y temperatura de operación a los que los capacitores pueden operar prometiendo una vida eficaz de 10 años se muestran en la tabla 7.

Espesor (<i>d</i>)	Temperatura de operación	Voltaje de operación
30 nm	25°C	14.5 V
	50°C	13.5 V
50 nm	25°C	14.7 V
	37.5°C	13.9 V
	50°C	13.5 V

Tabla 7. Valores de voltaje de operación obtenidos para los capacitores de película delgada para esperar una vida útil de 10 años.

Los valores de voltaje obtenidos tienen una diferencia poco mayor a 1 V entre el mayor y el menor, lo que indica la buena calidad del material dieléctrico y su buena estabilidad eléctrica para los rangos de temperatura examinados. Se realizaron las mismas pruebas a una temperatura de 75°C, pero en este rango de temperatura los dispositivos perdieron su calidad de almacenar carga por lo que se descartaron estos datos.

4.4. Caracterizaciones ópticas

Para verificar el espesor de la película de material dieléctrico además de la morfología superficial se realizó análisis por SEM. Las muestras analizadas constan de un sustrato de óxido de silicio (SiO_2) sobre el cual se creció una capa de HfO_2 por ALD que comparte características de fabricación con el material depositado para los capacitores de película delgada estudiados en este trabajo.

Asimismo, se midió el espesor de la muestra de HfO_2 por elipsometría y el resultado del análisis fue de 30 nm y 50 nm, de acuerdo con lo esperado. Estas mediciones fueron para corroborar los espesores de las capas dieléctricas y complementar la información.

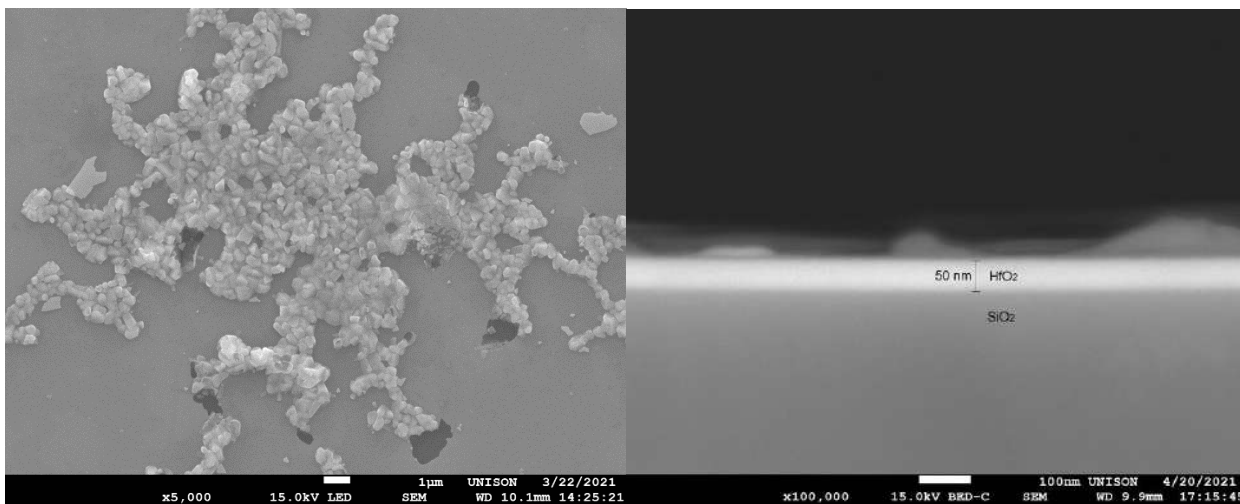


Figura 4.24 Micrografías obtenidas por SEM de la película del material dieléctrico HfO_2 con espesor de 50 nm.

En la figura 4.24, las micrografías obtenidas por SEM muestran la estructura amorfa de las películas dieléctricas de HfO_2 y el espesor de la capa dieléctrica.

5. Conclusiones

Se analizó la confiabilidad y tiempo de vida por medio de las propiedades eléctricas del material dieléctrico HfO_2 como aislante en capacitores de película delgada de estructura MIM, con espesores de 30 nm y 50 nm. De esta forma, se realizaron caracterizaciones eléctricas de capacitancia contra frecuencia (C-F), corriente contra voltaje (C-V) y además se someterlos a estrés eléctrico a diferentes tensiones y temperaturas para estimar su tiempo de vida.

Los valores de capacitancia obtenidos para los capacitores de ambas variantes de espesores son muy regulares en el rango de frecuencia analizado. Los valores de capacitancia obtenidos están en el orden de los picofaradios, comparables y coherentes con valores reportados en la literatura para capacitores de película delgada. La caracterización CF demostró que tienen una alta densidad de capacitancia y que se mantiene estable su capacidad de carga para un rango de frecuencias de entre 3,000 Hz a 3 MHz. Por lo anterior que se concluye como una buena estabilidad eléctrica dentro de este rango de operación y pueden operar de manera confiable, lo que es adecuado en aplicaciones que requieren alta precisión y que operan a altas frecuencias de conmutación como procesadores.

Para las mediciones de capacitancia realizadas a los capacitores después del tratamiento térmico no se notaron variaciones considerables en los valores de capacitancia y constante dieléctrica. Para películas delgadas de HfO_2 , en la literatura se reporta el aumento de la constante dieléctrica, resultado del tratamiento térmico a temperaturas de 500°C y superiores. Esto se atribuye al cambio en la estructura de amorfa a cristalina, y por medio de análisis por TEM y XPS se confirma el cambio de estructura.

Los valores de constante dieléctrica para ambos espesores de capa dieléctrica analizados son de ~10.50 y ~15.50 en los espesores de 30 y 50 nm respectivamente, esto indica una buena calidad de la capa de material aislante. De acuerdo con los resultados obtenidos se concluye que la calidad de la película dieléctrica es comparable a lo reportado en la literatura, cuando se utiliza baja temperatura de procesamiento.

Los valores de corriente de fuga determinados para los capacitores de película delgada son de entre 5 y 7 picoamperes. La caracterización IV determinó que la corriente de fuga es baja para los dos espesores de dieléctrico analizados. Ambas están en el orden de picoamperes, lo que indica que el material dieléctrico es de buena calidad y la inclusión de contaminantes o defectos en la estructura no exhiben afección notable para aumentar la corriente de fuga en el material dieléctrico. Esto permitiría fabricar dispositivos que generan menos calor. El campo

eléctrico aplicado para las muestras de los dos distintos espesores de la capa dieléctrica no fue suficiente para provocar la falla del material y determinar un voltaje de ruptura, aunque si fue útil para determinar la corriente de fuga. Los valores de corriente de fuga obtenidos son inferiores a los reportados para dieléctricos sintetizados en forma de capas finas procesados a baja temperatura. Para capacitores de película delgada los valores de corriente de fuga reportados en la literatura y que se consideran aceptables están en el orden de microamperes, por lo que los valores obtenidos en este estudio son valores admisibles.

La capacidad de carga de los capacitores depende principalmente de las características dieléctricas del material y del espesor de la capa aislante. El cálculo de espesor de óxido equivalente indica que se necesitan películas de 10 nm y 11 nm de espesor de SiO_2 para obtener la misma capacitancia que en las películas de HfO_2 de 30 y 50 nm, respectivamente. El fabricar películas de material dieléctrico cada vez más delgadas tiene como dificultad el aumento de la corriente de fuga y la probabilidad de falla, la complejidad de los equipos necesarios y las limitaciones físicas de disminuir la escala del espesor. Este resultado indica que espesor de capa aislante de las películas de HfO_2 puede disminuir aumentando la capacitancia y permitiendo fabricar dispositivos más pequeños.

La caracterización *Time Dependent Dielectric Breakdown* (TDDB) permitió establecer valores de voltaje y temperatura estimando una duración a 10 años para la capa de material dieléctrico en aplicaciones de capacitores de película delgada. Con el estudio de la vida útil del dieléctrico se encontró un voltaje máximo de operación entre 13 y 15 Volts con respecto a la temperatura de operación. Los valores del voltaje están en rangos de valores utilizados en la electrónica convencional, también que las temperaturas estudiadas abarcan el rango de temperaturas de operación habituales en aplicaciones de electrónica. Se realizaron mediciones a mayores temperaturas, pero a 65°C los capacitores muestran perturbaciones eléctricas y pierden su capacidad de carga. El tiempo de vida estimado a una temperatura de 37.5°C , temperatura próxima a la temperatura corporal, los dispositivos pueden operar a un voltaje máximo de 14 Volts y asegurar una vida útil de 10 años. Esto orientado a la posibilidad del desarrollo de aplicaciones en el campo biomédico.

Por lo anterior, la compatibilidad de procesamiento de películas de alta constante dieléctrica, como la que se presenta en este trabajo de HfO_2 , nos permite tener un estimado del comportamiento eléctrico en dispositivos más complejos como circuitos basados en transistores de efecto de campo. De esta forma, la electrónica flexible basada principalmente en sustratos de polímero permite el desarrollo de dispositivos con una mayor durabilidad, que se expandan, se

doblen y seguir funcionando. Los polímeros con memoria de forma han sido ampliamente estudiados reportando una baja absorción de líquidos y una buena estabilidad mecánica en la interfaz con tejido humano, lo que permite desarrollos de sensores para guantes quirúrgicos inteligentes y dispositivos destinados a implantes biomédicos electrónicos o sensores cerebrales. Las características del sustrato de SMP confiere bajo peso y un radio de curvatura a los dispositivos, permitiendo desarrollar diversidad de productos en el sector de la electrónica flexible, las telecomunicaciones y la electrónica de consumo. La electrónica flexible ha adquirido importancia debido a las prestaciones que ofrece de fabricar dispositivos delgados y plegables que permitan encajar circuitos en espacios reducidos, de adaptarse en superficies curvas complejas o la piel u órganos de una persona.

Bibliografía

- [1] G. E. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits With unit cost", *IEEE Solid-State Circuits Soc. Newsl.*, vol. 38, p. 4, 1965, doi: 10.1109/N-SSC.2006.4785860.
- [2] G. E. Moore, "Progress in digital integrated electronics", *IEEE Solid-State Circuits Soc. Newsl.*, vol. 11, núm. 3, pp. 36–37, 2009, doi: 10.1109/N-SSC.2006.4804410.
- [3] J. A. Hutchby, G. I. Bourianoff, V. V. Zhirnov, y J. E. Brewer, "Extending the road beyond CMOS", *IEEE Circuits Devices Mag.*, vol. 18, núm. 2, pp. 28–41, 2002, doi: 10.1109/101.994856.
- [4] R. Supplit, N. Hüsing, S. Gross, S. Bernstorff, y M. Puchberger, "Hafnium oxide doped mesostructured silica films", *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 1, núm. 18, p. 6, 2007, doi: 10.1002/ejic.200700279.
- [5] J. Tang *et al.*, "Solid-Solution Nanoparticles: Use of a Nonhydrolytic Sol-Gel Synthesis to Prepare HfO₂ and Hf_xZr_{1-x}O₂ Nanocrystals", *Chem. Mater.*, vol. 16, núm. 7, 2004, doi: 10.1021/cm049945w.
- [6] A. S. R. K. Nahar, Vikram Singh, "Study of electrical and microstructure properties of high dielectric hafnium oxide thin film for MOS devices", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2007, doi: 10.1007/s10854-006-9111-6.
- [7] M. H. & H. H. enji Nomura, Hiromichi Ohta, Akihiro Takagi, Toshio Kamiya, "Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors", *Nature*, vol. 432, núm. November, 2004, doi: 10.1038/nature03090.
- [8] Y. F. Sears, Zemansky, "FÍSICA UNIVERSITARIA", en *Física universitaria, con física moderna volumen 2.*, vol. 2, 2009, p. 896.
- [9] R. A. Serway y J. W. Jewett, Jr, *FÍSICA para ciencias e ingeniería con Física Moderna, 2a ed.* 2009.
- [10] (Universidad de Missouri-Rolla) Donald R. Askeland, *Ciencia e Ingeniería De Los Materiales*, 3ra Edicio. 1998.
- [11] C. S. H. & S. H. Kanghoon Yim, Youn Yong, Joohee Lee, Kyuhyun Lee, Ho-Hyun Nahm, Jiho Yoo, Chanhee Lee, "Novel high- κ dielectrics for next-generation electronic devices screened by automated ab initio calculations", *NPG Asia Mater.*, vol. 7, núm. 6, 2015, doi: 10.1038/am.2015.57.
- [12] J. Robertson y R. M. Wallace, "High-K materials and Metal Gates for CMOS applications John", *Mater. Sci. Eng. R Reports*, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.11.001>.
- [13] R. F. Bunshah, "Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Tech- nology and Application", en *Science, Technology and Applications*, 2nd Editio., vol. 30602, 1995.
- [14] D. M. Mattox, "HANDBOOK OF PHYSICAL VAPOR DEPOSITION (PVD) PROCESSING", en *Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*, 1998.
- [15] R. P. A. S. M. ROSSNAGEL, "'Evaporation Processes,' in Thin Film Processes.", en *New York: Academic Press.*, núm. Cvd, 1991.

- [16] H. O. Pierson, "Introduction and General Considerations", en *Handbook of Chemical Vapor Deposition*, núm. Cvd, 1992. doi: 10.1016/b978-0-8155-1300-1.50007-6.
- [17] C. E. MOROSANU, "Thin Films by Chemical Vapour Deposition", en *Uses of CVD Thin Films*, 1990. doi: 10.1016/B978-0-444-98801-0.50021-5.
- [18] J. J. A. José Luis Cervantes, Ricardo Rangel, "TÉCNICA DE DEPÓSITO ATÓMICO EN CAPAS", en *¿En qué consiste la técnica de depósito atómico en capas?*,
- [19] M. Coll y M. Napari, "Atomic layer deposition of functional multicomponent oxides", *APL Mater.*, vol. 7, núm. 11, 2019, doi: 10.1063/1.5113656.
- [20] S. S. Yeong-kwan Kim, both of S. Lee; Chang-soo Park, y S. Lee, "METHOD FOR MANUFACTURING THIN FILM USING ATOMIC LAYER DEPOSITION", *Samsung Electron. Co., Ltd.*, vol. 1, núm. 12, 2001.
- [21] R. W. Johnson, A. Hultqvist, y S. F. Bent, "A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications", *Mater. Today*, vol. 17, núm. 5, 2014, doi: 10.1016/j.mattod.2014.04.026.
- [22] S. A. Campbell, *Engineering at the Micro- and Nanoscale Third Edition*. 2008.
- [23] M. E. Williams, "Microelectronica y semiconductores", *ENCICLOPEDIA DE SALUD Y SEGURIDAD EN EL TRABAJO*. 1999.
- [24] L. Juan, M. Kirschenbaum, y C. Crowe, *Materiales y materias primas*. Ciudad Autónoma de Buenos Aires. República Argentina., 2011.
- [25] W. Kern, "The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology", *Lam Res. Corp.*, vol. 137, núm. 6, 1990.
- [26] W. V. Taylor Ware, Dustin Simon, Clive Liu, Tabassum Musa, Srikanth Vasudevan, Andrew Sloan, Edward W Keefer, Robert L Rennaker, "Supporting Information Thiol-ene/acrylate substrates for softening intracortical electrodes", *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.*, pp. 1–11, 2013, doi: 10.1002/jbmb.32946.
- [27] M. Garriga y M. I. Alonso, "Cerámica y Vidrio espectral de multicapas basadas en SiO₂", *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, núm. December 2011, 2014, doi: 10.3989/cyv.2000.v39.i6.773.
- [28] B. L. Diffey, "Sources and measurement of ultraviolet radiation", *Reg. Med. Phys. Dep.*, 2002, doi: doi.org/10.1016/S1046-2023(02)00204-9.
- [29] T. V. Marcello Picollo, Maurizio Aceto, "UV-Vis spectroscopy", *Phys. Sci. Rev.*, pp. 1–14, 2018, doi: 10.1515/psr-2018-0008.
- [30] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, y I. P. Address, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon", *Iopscience*, vol. 1214, 1983.
- [31] R. J. P. and M. C. B. Hery Mitsutake, "man Imaging Spectroscopy: History, Fundamentals and Current Raman Imaging Spectroscopy: History, Fundamentals and Current Scenario of the Technique", *Soc. Bras. Química*, vol. 30, núm. 11, 2019, doi: doi.org/10.21577/0103-5053.20190116.
- [32] B. Coling, D., & Kachar, "Theory and Application of Fluorescence Microscopy", en *Current Protocols in Neuroscience*, 1997, pp. 1–11.

- [33] P. EATON y P. WEST, *Atomic Force Microscopy*. 2010.
- [34] D. MCMULLAN, "Scanning Electron Microscopy 1928 – 1965*", *J. ACANNING Microsc. SCANNING*, vol. 17, pp. 175–185, 1995, doi: <https://doi.org/10.1002/sca.4950170309>.
- [35] G. Gutierrez-Heredia *et al.*, "Lifetime of hafnium oxide dielectric in thin-film devices fabricated on deformable softening polymer substrate", *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 88, núm. July, pp. 273–277, 2018, doi: 10.1016/j.mssp.2018.08.010.
- [36] J. J. S.-W. Jeong, H.J. Lee, K.S. Kim, M.T. You , Y.Roh, T. Noguchi, W. Xianyu, "Effects of annealing temperature on the characteristics of ALD-deposited HfO₂ in MIM capacitors", *Thin Solid Films*, vol. 515, 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2005.12.288.
- [37] Scott Thompson, Paul Packan, y Mark Bohr, "MOS Scaling: Transistor Challenges for the 21st Century", *Intel Technol. J.*, vol. 3, pp. 7–13, 1998.