



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

*ESTUDIO Y CRECIMIENTO DE LA INTERFACE SI/SIO₂
MEDIANTE OXIDACIÓN TÉRMICA COMO PROPUESTA
DE FABRICACIÓN EN UN DISPOSITIVO ψ -MOSFET*

Tesis

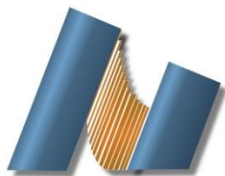
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

P R E S E N T A:

JOCELYN PAMELA SOLORIO MARTÍNEZ

TUTOR DE TESIS

DR. HARVI ALIRIO CASTILLO



Ensenada Baja California a julio 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

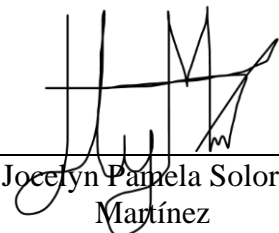
DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.



Jocelyn Pamela Solorio
Martínez

DEDICATORIA

A mi familia y amigos

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, por ser el soporte para poder alcanzar mis metas, gracias por todo su amor y apoyo incondicional.

A mi familia, por sus muestras de cariño y ser una parte esencial en mi vida.

A mi familia de la generación, por cuatro años llenos de buenos recuerdos, gracias por todo su apoyo y aliento durante la carrera.

A *los Nanitos Vs COVID*, por todos los momentos juntos, por su compañía y quererme como soy, gracias por ser mi segunda familia.

A mis hermanas Pato, Ale, Sofi, Caro y Pamela, por su amistad, las risas y buenos dramas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por brindarme un apoyo económico durante la realización del trabajo.

A mis profesores del Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN), por su apoyo en mi formación académica y personal.

Al grupo NANODID, por su compañerismo y apoyo en las diferentes etapas del proyecto.

A M.C. Irene Barberena, por su apoyo técnico.

Al proyecto PAPIIT-IN112918 y al Laboratorio Nacional de Nanofabricación, por su financiamiento para la realización de este trabajo.

Al personal de apoyo de la UNaFab, por su asesoramiento para la realización del trabajo.

A mi comité evaluador, Dr. Víctor García, Dr. Wencel De La Cruz, M.C Angélica María Garzón Fontecha, Dra. Diana Elizabeth Vázquez Valerdi por sus valiosas aportaciones al trabajo.

A mi asesor, Dr. Harvi Castillo Cuero, por su tiempo, disposición y conocimiento brindado para la realización del trabajo, gracias por todo su apoyo.

A mi *alma mater*, la UNAM.

ÍNDICE DE CONTENIDO

DEDICATORIA.....	II
AGRADECIMIENTOS.....	III
ÍNDICE DE FIGURAS	VI
ÍNDICE DE TABLAS.....	VIII
CAPITULO I	1
I. INTRODUCCIÓN.....	1
I.I HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	3
I.I.I Objetivo general	3
I.I.II Objetivos particulares.....	3
CAPITULO II.....	4
II. ANTECEDENTES	4
CAPITULO III	6
III. JUSTIFICACIÓN.....	6
CAPITULO IV.....	8
IV. MARCO TEORICO.....	8
IV.I Crecimiento por oxidación térmica.....	8
IV.II Naturaleza en el crecimiento del SiO ₂	9
IV.III Mecanismo de transporte de las especies oxidantes en el SiO ₂	10
IV.IV Caracterización por elipsometría.....	14
CAPITULO V	16
V. METODOLOGÍA.....	16
V.I Crecimiento del dieléctrico SiO ₂ por oxidación térmica.....	16
V.II Caracterización por elipsometria	17
CAPITULO VI.....	19
VI. RESULTADOS Y DISCUSIONES	19
VI.I Modelo Deal y Grove en dependencia al gas oxidante.....	19
VI.II Modelo Deal y Grove en dependencia a la temperatura.....	23
VI.III Modelo Deal y Grove en dependencia a la orientación.....	28
VI.IV Dependencia del flujo de gas en la tasa de crecimiento del SiO ₂	30

VI.V Tasa de crecimiento con una combinación de los gases O ₂ y N ₂	31
CAPITULO VII.....	33
VII. PROPUESTA DE FABRICACION UTILIZANDO LA INTERFACE SI/SIO ₂ ...	33
VII.I Diseño de máscaras para aplicación en dispositivo ψ -MOSFET	33
VII.II Caracterización eléctrica del dispositivo	36
CAPITULO VIII	40
VIII.CONCLUSIONES	40
REFERENCIAS	41

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura.....	Página
1. Diagrama esquemático de la técnica de crecimiento por oxidación térmica	8
2. Diagrama esquemático del Si consumido durante el crecimiento de SiO ₂	9
3. Esquema general del proceso de oxidación térmica descrito por Deal y Grove (1965)	11
4. Diagrama esquemático de la técnica de caracterización por elipsometría.....	14
5. Ajuste lineal ($R_{O_2}^2 = 0.95, R_{N_2}^2 = 0.97, R_{Air}^2 = 0.99$) en las gráficas de tiempo vs espesor para óxidos crecidos por O ₂ vía húmeda, vía seca y N ₂ , a 900 °C.....	19
6. Gráficas del espesor del óxido (X0) vs (T+ T)/ X0 para óxidos crecidos por O ₂ vía húmeda, vía seca y N ₂ , a 900 °C.....	20
7. Comparación entre las tasa de crecimiento experimental y la del modelo Deal y Grove, para óxidos crecidos con O ₂ por vía húmeda y vía seca a 900 °C.....	21
8. Comparación de las regiones lineales B/A (T + T), (X) y parabólicas B T + T, (X ²) entre los datos experimentales y los del modelo Deal y Grove, para O ₂ vía húmeda y vía seca a 900 °C.....	22
9. Ajuste lineal en las gráficas de tiempo vs espesor para óxidos crecidos por oxidación térmica con O ₂ vía húmeda a 900 °C ($R_{O_2}^2 = 0.95$) y 1000 °C	
10. Gráficas del espesor del óxido (X0) vs (T+ T)/ X0 para el crecimiento por O ₂ vía húmeda a 900 y 1000 °C.....	25
11. Comparación entre las tasa de crecimiento experimental y la del modelo Deal y Grove, para óxidos crecidos por vía húmeda a 900 °C y a 1000 °C.....	26
12. Comparación de las regiones lineales B/A (T + T), (X) y parabólicas B T + T, (X ²) entre los datos experimentales y los del modelo Deal y Grove, para O ₂ vía húmeda y a 900 °C y 1000 °C.....	27
13. Ajuste lineal en los gráficos de tiempo vs espesor para óxidos crecidos en Si (111) y Si (100) por O ₂ vía húmeda a 900 °C.....	28

14. Gráficas del espesor del óxido (X_0) vs $(T+ T)/ X_0$ para el crecimiento de Si (111) y Si (100) por O_2 vía húmeda a 900 °C.....	29
15. Gráfica del espesor del óxido con respecto al flujo del gas, para N_2 y O_2 vía húmeda a 900°C, con 240 minutos de crecimiento.....	30
16. Gráfica del espesor del óxido con respecto al flujo de N_2/O_2 a 900 °C.....	31
17. Estructura general del dispositivo Ψ -MOSFET antes de pasar por las etapas de fotolitografía.....	33
18. Fotomáscara 0, utilizada para definir el tamaño de los transistores.....	33
19. Esquema general del transistor después de aplicar la fotomáscara 0.....	34
20. Esquema general del transistor después de aplicar la capa de parileno.....	34
21. Fotomáscara 1, utilizada para abrir vías hacia el semiconductor (ZnO).....	34
22. Esquema general del transistor después de aplicar la fotomáscara 1.....	35
23. Fotomáscara 2, utilizada para generar el patrón de los pads.....	35
24. Esquema final propuesto para el transistor ψ -MOSFET.....	35
25. Propuesta para la caracterización eléctrica en la conductividad de los contactos metálicos.....	36
26. Propuesta para la caracterización eléctrica en la resistividad del semiconductor.....	37
27. Propuesta para la caracterización de capacitancia del dieléctrico.....	37
28. Propuesta para la caracterización de capacitancia del dieléctrico cambiando el área del semiconductor.....	38
29. Marcas de alineación.....	38
30. Celda unidad que muestra las cuatro capas activas, como propuesta para el proceso fotolitográfico en la fabricación del Ψ -MOSFET.....	39

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla.....	Página
I. Constantes para la oxidación del silicio (111) por vía húmeda y seca.....	13
II. Parámetros de crecimiento en el SiO ₂ con la combinación N ₂ /O ₂	16
III. Parámetros de crecimiento en la oxidación térmica del silicio.....	17
IV. Tasas de crecimiento para la oxidación del silicio por vía húmeda, seca y con N ₂ . $x^2 + Ax = B(t + \tau)$	20
V. Tasas de crecimiento para la oxidación del silicio por vía húmeda a 900 °C y 1000 °C. $x^2 + Ax = B(t + \tau)$	25
VI. Tasas de crecimiento para la oxidación del silicio (111) y (100) por O ₂ vía húmeda a 900 °C. $x^2 + Ax = B(t + \tau)$	29

CAPITULO I

I. INTRODUCCIÓN

La industria de los circuitos integrados (IC) comenzó su auge con el desarrollo del transistor de efecto de campo (FET, por sus siglas en inglés) (Luo, 2010), el cual basa su funcionamiento en el control de un canal conductor a partir de un campo eléctrico aplicado de manera perpendicular a la superficie del semiconductor (Ytterdal, Cheng, & Fjeldly, 2003). Los transistores FET se puede clasificar de acuerdo con la configuración del capacitor de la compuerta; entre ellos se encuentra el FET de compuerta aislada (IGFET, *insulated gate field-effect transistor* en inglés), que se constituye por un aislante entre la compuerta y el canal. El IGFET metal-oxido-semiconductor (MOSFET, por sus siglas en inglés) es el transistor más importante en los circuitos integrados monolíticos. El MOSFET, controla el control del flujo de la corriente en un canal, entre dos electrodos (fuente y drenador), mediante la modulación de su anchura al aplicar un voltaje en la compuerta (Reynoso, 2010).

La continua reducción en las dimensiones de un MOSFET ha sido foco de estudio durante las últimas décadas, bajo el principio de bajar los costos de producción y aumentar el rendimiento en el dispositivo (Sood, Srivastava, & Singh, 2018). Actualmente, los procesos de fabricación planares dominan la industria IC, donde el desarrollo de los métodos litográficos han sido el factor clave para lograr la reducción en las dimensiones de los dispositivos electrónicos (Sze & Kwok, 2007). La fotolitografía es el proceso más utilizado en la microfabricación, esta consiste en la transferencia de un patrón geométrico, contenido en una fotomáscara, a una fotoresina sensible a la luz (Madou & Wang, 2012). Con la fotolitografía se consigue moldear selectivamente un sustrato de película delgada, lo cual permite tener un control en la miniaturización del MOSFET.

Conforme las dimensiones en el dispositivo disminuyen, se hacen presentes ciertos efectos de canal corto (SCEs, *Short Channel Effects* en inglés) que pueden alterar su rendimiento, uno de los SCEs surge cuando la longitud del canal se encuentra en ordenes de magnitud similares al de la capa de agotamiento, lo cual genera una saturación temprana en el dispositivo (Sood, Srivastava, & Singh, 2018). Debido a esto, disminuir las dimensiones

del MOSFET evitando el fenómeno del SCEs se vuelve un factor importante al trabajar con el diseño y fabricación de microdispositivos.

En las últimas cuatro décadas, se ha generado un aumento en la demanda de la fabricación de microdispositivos, los cuales implementan circuitos integrados fabricados con materiales semiconductores. En el área de los MOSFET, el silicio (Si) y el óxido de silicio (SiO_2) son los materiales predilectos en la unión óxido-semiconductor; esta interface tiene un rol importante en el rendimiento del MOSFET, puesto que permite tener un control sobre el canal de conducción, al aplicar un voltaje en la compuerta. Además, el SiO_2 también separa el metal del semiconductor, evita el tunelaje y por ende corriente de fuga en el dispositivo (Sood, Srivastava, & Singh, 2018).

El desempeño de la interface silicio-óxido de silicio, en los dispositivos electrónicos, ha sido ampliamente estudiada a lo largo de las últimas dos décadas (Azman, Mat, Khairuddin, & Norhafiezah, 2014); donde las técnicas de crecimiento tienen un rol fundamental en el diseño y fabricación de los dispositivos, tanto a un nivel industrial como de investigación. Actualmente, la oxidación térmica destaca por producir una capa de óxido con alta calidad y baja cantidad de defectos intersticiales (Chu, 2007). El crecimiento por oxidación térmica ocurre en un horno a elevadas temperaturas, en el cual las moléculas de un gas oxidante se difunden a través de la superficie del material de interés, formando a su paso un óxido de dicho material, esto produce una migración de la interface a través del silicio (Halbleiter, 2020).

Debido a la difusión de las moléculas del gas oxidante, la tasa de crecimiento del SiO_2 no es del todo lineal, por esta razón se ha vuelto difícil tener un control sobre la reducción de su espesor (Azman, Mat, Khairuddin, & Norhafiezah, 2014). Esta problemática llevó a proponer diversos modelos que pudieran explicar el comportamiento que ocurre en la interface al crecer el SiO_2 por oxidación térmica. Actualmente, el modelo de Deal y Grove describe con gran precisión el comportamiento cinético de la oxidación térmica del silicio, el cual permite tener un mayor control sobre las tasas de crecimiento, con el fin de facilitar los procesos de fabricación (Department of Chemical Engineering, 2017).

El enfoque de este trabajo es crecer capas de SiO₂ sobre silicio variando el flujo de gas, el gas oxidante, la orientación cristalográfica y la temperatura, por la técnica de oxidación térmica. Además, estudiar la tasa de crecimiento del SiO₂, en relación al modelo de Deal y Grove, y encontrar las condiciones óptimas de fabricación para su posterior aplicación en la fabricación de un dispositivo pseudo MOSFET (ψ -MOSFET).

I.I HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Al variar el gas de arrastre, la orientación cristalográfica y la temperatura, la tasa de crecimiento del SiO₂ por oxidación térmica cumple con el modelo Deal y Grove.

I.I.I Objetivo general

Estudiar el crecimiento de SiO₂ por oxidación térmica de manera experimental, al variar la temperatura, la orientación cristalográfica y la vía de crecimiento (húmeda y seca), con diferentes gases (O₂, N₂, O₂/N₂, aire), y compararla con la dada por el modelo Deal y Grove.

I.I.II Objetivos particulares

- Crecer SiO₂ por oxidación térmica vía húmeda, variando el gas oxidante (O₂, N₂, O₂/N₂), la temperatura (900 y 1000 °C) y la cantidad de flujo en los gases.
- Crecer SiO₂ por oxidación térmica vía seca, con aire como gas oxidante.
- Crecer SiO₂ por oxidación térmica variando la orientación del Si.
- Caracterizar el grosor del SiO₂ crecido térmicamente, usando la técnica de elipsometría espectroscópica.
- Obtener las tasas de crecimiento experimentales a través de un análisis gráfico.
- Realizar una comparación cualitativa entre la tasa de crecimiento experimental y la del modelo.
- Proponer una metodología de fabricación para el dispositivo ψ -MOSFET, usando la técnica de fotolitografía y el SiO₂ crecido por oxidación térmica.

CAPITULO II

II. ANTECEDENTES

El uso de silicio (Si) como material semiconductor comenzó en 1955 con el desarrollo del transistor y la tecnología planar; en ese año, la corporación *Fairchild Semiconductor* implementó técnicas de fotolitografía para grabar químicamente patrones precisos en obleas de silicio con óxido (Taylor,2018). A causa de la innovación en la síntesis, Fairchild tuvo que diseñar y fabricar por primera vez hornos de calentamiento que resistieran elevadas temperaturas, requeridas para el crecimiento del óxido de silicio (SiO_2) (Moore,1998). Con la implementación de los hornos de calentamiento y el avance en las técnicas de fotolitografía, se registró un aumento en los trabajos de investigación relacionados al uso de silicio y SiO_2 , en dispositivos electrónicos.

En 1959, John Atalla diseño y fabricó una estructura MOSFET donde creció térmicamente SiO_2 sobre Si, él observó que, con base al voltaje aplicado a una compuerta, el SiO_2 crecido térmicamente podía impedir que los campos eléctricos penetraran el semiconductor; este nuevo descubrimiento del papel de la interface Si- SiO_2 en los dispositivos MOSFET, generó gran interés por las estructuras MOS y su aplicación en los circuitos integrados (Taylor,2018). Debido al auge del Si en la industria semiconductor, comenzaron a surgir una gran cantidad de datos experimentales relacionados al comportamiento del SiO_2 al ser crecido térmicamente sobre Si. Los primeros años se caracterizaron por tener contradicciones entre los distintos autores; por ejemplo, algunos argumentaban una dependencia lineal entre la presión y la tasa de crecimiento en el óxido, mientras que otros defendían con ahínco una dependencia parabólica (Blanc, 1988).

En 1965, Deal y Grove realizaron un modelo que describió con gran precisión el comportamiento cinético de la oxidación térmica del silicio, ellos estudiaron las reacciones que ocurren tanto en la interface como en la superficie del óxido; el modelo de Deal y Grove dio como resultado una relación de crecimiento lineal-parabólica (Deal & Grove, 1965). No obstante, el modelo no satisfizo a la comunidad científica, por lo que en los años posteriores se tuvieron diversas propuestas que trataron de complementarlo. En 1976,

Doremus se basó en el trabajo de Deal y Grove para proponer un modelo que explica la cinética de la oxidación térmica con base en el transporte de las moléculas de oxígeno en la interface. Este modelo plantea, una dependencia proporcional entre la presión del oxígeno y la tasa de crecimiento del óxido. Por lo anterior, Doremus determinó que los trabajos realizados anteriormente, que dictaban una relación sub-lineal entre la presión y la tasa de crecimiento, se basaron en inferencias experimentales incorrectas (Doremus, 1976).

En 1988, Rigo *et al.* realizaron un compendio, donde abordaron su trabajo realizado durante la última década. El objetivo de los investigadores fue modelar el crecimiento del óxido a espesores delgados, con el fin de estudiar la parte lineal del modelo Deal y Grove. Por su parte, Rigo *et al.* argumentaron que las diferencias en los mecanismos de difusión entre la parte lineal y parabólica se deben a los cambios estructurales en la capa delgada del óxido adjunta al silicio; de manera que el oxígeno intersticial no penetra fácilmente las primeras capas de óxido (Mott, Rigo, Rochet, & Stoneham, 1989). Un año después, en 1989, Nicollian y Reisman propusieron el modelo de flujo viscoso del oxígeno, donde estudiaron la oxidación por vía seca. Ellos argumentaron que la tasa de crecimiento a espesores delgados es dependiente al volumen libre en la interface, el cual es proporcional al flujo viscoso del oxígeno, donde el promedio de viscosidad del óxido es dependiente de la temperatura y presión (Nicollian & Reisman, 1988). La denominación de flujo viscoso de Nicollian y Reisman surgió ante el estrés que el oxígeno sufre al intentar cruzar las capas de óxido, lo cual provoca su flujo en las direcciones con menor estrés.

Con el paso de los años, diversos autores presentaron sus propios modelos, donde la mayoría de los estudios proponía el análisis de las variables de crecimiento ya conocidas, desde un enfoque diferente. Pese a los diversos trabajos que se han publicado, la simplicidad del modelo de Deal y Grove lo ha posicionado como el trabajo estándar para la explicación del crecimiento de óxido de silicio por oxidación térmica (Gerlach & Maser, 2016); si bien, este modelo realiza ciertas asunciones que no son del todo verdaderas, su esencia en cuanto a la explicación entre la relación del espesor y el tiempo de oxidación sigue siendo válida con el transcurrir de los años.

CAPITULO III

III.JUSTIFICACIÓN

El SiO₂ es un compuesto que presenta buena adherencia al silicio y excelentes propiedades dieléctricas, considerándose como una de las primeras opciones al optar por capas de barrera, en la fabricación de dispositivos semiconductores. El SiO₂ crece ante la oxidación del silicio, proceso que se puede llevar a cabo de dos maneras: (i) por el crecimiento de óxido nativo ante la presencia del oxígeno atmosférico ó por (ii) el uso de gases oxidantes a elevadas temperaturas. Para algunas aplicaciones, el crecimiento de óxido nativo es un proceso no deseable, debido a que forma un SiO₂ amorfo, considerado comúnmente como un contaminante (Lin, 2008). La oxidación térmica es una alternativa para el crecimiento de SiO₂, esta vía de síntesis permite variar parámetros como el gas oxidante, la temperatura, la presión y el flujo del gas, lo cual permite controlar el espesor de la película.

Actualmente, el uso de técnicas sencillas y económicas para manufacturar el Si, su clara abundancia en el medio y la facilidad para crecer óxido de silicio, lo ha posicionado como el material predilecto en la industria de circuitos integrados (IC); actualmente, el SiO₂ es el aislante más utilizado en las tecnologías IC , donde la interface Si-SiO₂ se implementa en la fabricación del 80% de los dispositivos semiconductores (Pacio, et al., 2009). Debido al amplio uso del Si y SiO₂, se ha generado gran interés por estudiar las propiedades de este material semiconductor, y el papel que tiene la interface en la eficiencia de los dispositivos electrónicos.

Al momento de analizar el rendimiento de un dispositivo semiconductor, el espesor del SiO₂ es uno de los parámetros más estudiados; incluyendo la calidad y la resistencia del óxido hasta su espesor. Por ejemplo, en estructuras MOS, el aislante juega un papel muy importante al separar el metal del semiconductor, lo cual permite tener un control sobre el canal de conducción. Debido a estas singularidades del Si y SiO₂, una de las técnicas de crecimiento más utilizadas, tanto a nivel industrial como en la investigación, es la oxidación térmica (Chu, 2007). En las últimas décadas, esta técnica de crecimiento ha dominado el mercado; donde, las diferentes vertientes han generado un desarrollo en la producción y manufactura del SiO₂ (Hwang, 2006).

Desde un punto de vista teórico, el modelo Deal y Grove ha sido capaz de explicar en forma sencilla y práctica, la cinética de comportamiento en la oxidación térmica del silicio. Este modelo brinda la tasa de crecimiento en dos regiones distintas, lo que permite tener un mayor control sobre el espesor de las películas, reduciendo los tiempos de crecimiento y costos de fabricación (Gerlach & Maser, 2016).

La presente investigación se enfoca en el crecimiento de SiO_2 por oxidación térmica; utilizando los equipos de la Unidad de Nanofabricación del Centro de Nanociencias y Nanotecnología (UNaFab). Se pretende obtener las tasas de crecimiento del SiO_2 , con el fin de corroborar el modelo de Deal y Grove. Por lo tanto; el presente trabajo iniciará la técnica de oxidación térmica como nueva vía de crecimiento en la UNaFab. Se considera que este trabajo será el punto de partida para cualquier investigación que requiera el crecimiento de SiO_2 soportado sobre Si.

CAPITULO IV

IV. MARCO TEORICO

IV.I Crecimiento por oxidación térmica

En la industria de circuitos integrados, la oxidación térmica es la técnica más utilizada en el crecimiento de SiO_2 ; esta consiste en el crecimiento del óxido en presencia de un gas que contiene las especies oxidantes, las cuales se difunden en el óxido hasta alcanzar el Si para dar paso a la reacción de crecimiento. En esta técnica utiliza un horno de calentamiento con un tubo de cuarzo en su interior; para alcanzar la temperatura requerida (900 a 1200 °C), se hace uso de una serie de resistencias ubicadas en la parte exterior del tubo. Las resistencias, son controladas por distintas zonas de calentamiento que dividen el horno, con el fin de tener un control sobre la tasa de calentamiento del cuarzo (*e.g* +10 °C por minuto) y evitar rajaduras o roturas en el material. Para el transporte de los sustratos, se utilizan canoas de cuarzo que pueden ser ubicadas en cualquier zona del horno; en la figura 1 se muestra el diagrama esquemático de un horno de crecimiento.

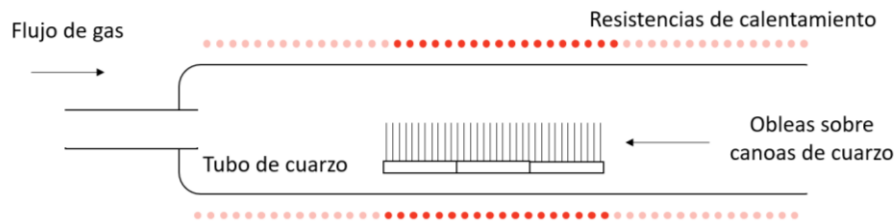


Figura 1. Diagrama esquemático de la técnica de crecimiento por oxidación térmica.

Existen dos vías de crecimiento de SiO_2 , la oxidación térmica vía seca o húmeda; en la primera se utiliza oxígeno puro como gas oxidante, con el fin de que el Si y el O_2 reaccionen para formar SiO_2 . La oxidación térmica por vía húmeda consiste en hacer reaccionar el Si con vapor de agua (H_2O) que es arrastrado hacia el interior del horno por un flujo de cierto gas (por ejemplo, O_2). El flujo del gas primero pasa por un tanque de agua (de preferencia agua desionizada), para posteriormente entrar al horno de calentamiento. En ocasiones se implementa nitrógeno (N_2) como gas oxidante, con el objetivo incrementar la calidad del SiO_2 (Azman, Mat, Khairuddin, & Norhafiezah, 2014). A continuación, se muestran las reacciones para cada una de las vías de crecimiento.



Actualmente, no se encuentra completamente determinada la naturaleza de las especies oxidantes que se difunden a través del óxido durante el crecimiento. En diversos estudios se ha discutido sobre la posibilidad de que las especies se encuentren cargadas, razón por la que Jorgensen P. (1962) afirmó que las especies oxidantes pueden ser los iones O^- , O_2^- y $O_2^{\cdot-}$. No obstante, por simplicidad solamente se considera el ion O_2^- en el análisis del crecimiento térmico de SiO_2 (Deal & Grove, 1965).

IV.II Naturaleza en el crecimiento del SiO_2

Durante la formación del SiO_2 los átomos de Si en la superficie del sustrato se utilizan para la reacción; por lo que, a un volumen de SiO_2 , cierta cantidad de Si en el sustrato es consumida. Durante el crecimiento por oxidación térmica, un espesor dado por t_{ox} involucra un descenso en el espesor del Si t_x , dada por:

$$t_x = \frac{t_{ox} N_{ox}}{N_s} = 0.46 t_{ox} \quad (1)$$

donde, N_{ox} es la densidad de las moléculas del óxido, ($2.3 \times 10^{22} / cm^3$), y N_s la densidad de átomos de Si, ($5.0 \times 10^{22} / cm^3$). Por lo tanto, en el crecimiento del óxido, $0.46 t_{ox}$ del SiO_2 final corresponde al Si consumido, figura 2.

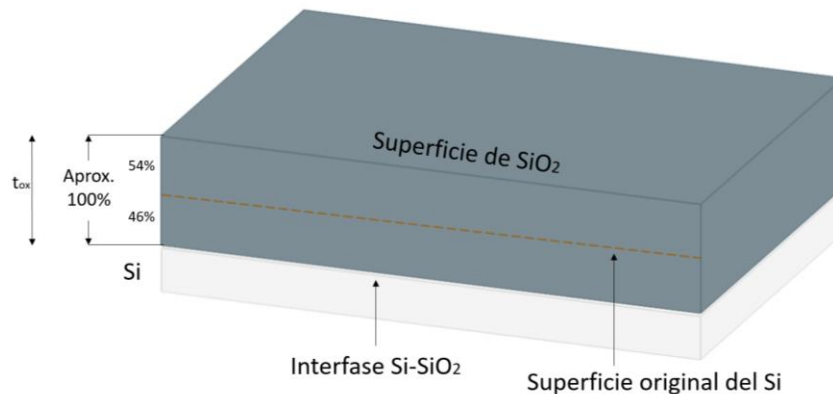


Figura 2. Diagrama esquemático del Si consumido durante el crecimiento de SiO_2 .

Cuando la especie oxidante y el Si reaccionan en la interface para formar la molécula SiO_2 , es necesario proporcionar una cantidad de *volumen libre* para que la molécula se pueda acoplar a la red del Si y por consiguiente se dé el crecimiento del óxido; el espacio que existe entre dos átomos de Si en el óxido es 1.3 veces mayor que el espacio entre los átomos de Si en la red de silicio (Lora-Tamayo, 2015).

IV.III Mecanismo de transporte de las especies oxidantes en el SiO_2

El modelo Deal y Grove proporciona una explicación al crecimiento de SiO_2 , en función de las variables del proceso, como lo son el tiempo, la temperatura, la presión y el tipo de agentes oxidantes. Para el desarrollo del modelo se toma en cuenta la participación de la difusión de oxidantes a través del óxido crecido y la reacción de oxidación. El transporte de los oxidantes sigue tres escenarios clásicos:

- (i) Son transportados del gas oxidante a la superficie exterior del sustrato, donde reaccionan o son adsorbidos.
- (ii) Son transportados a través del óxido, hacia el interior del Si.
- (iii) Reaccionan con la superficie del Si, para formar SiO_2 .

Durante el crecimiento, la superficie del óxido se encuentra en contacto con los oxidantes (oxígeno, aire o vapor de agua), en una concentración C_0 ; estas especies oxidantes se difunden a través del óxido ya formado, las cuales llegan a la superficie del Si en una concentración C_i . Enseguida, las moléculas oxidantes se difunden a través de la interface Si- SiO_2 , en una velocidad de reacción proporcional a la concentración C_i (Deal & Grove, 1965). En la figura 3 se muestra un esquema general del proceso descrito.

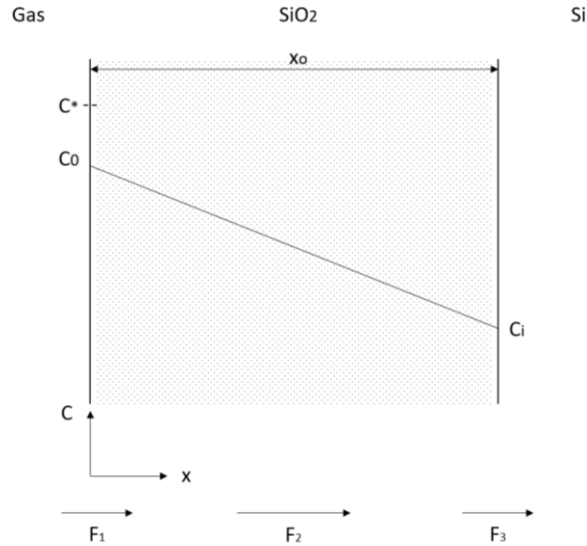


Figura 3. Esquema general del proceso de oxidación térmica descrito por Deal y Grove (1965).

El flujo de moléculas oxidantes que pasa de un volumen gaseoso a la interfase gas-óxido está dada por F_1 , el cual puede expresarse como:

$$F_1 = h(C^* - C_0) \quad (2)$$

el coeficiente de transporte de la fase gaseosa es representado por h y C^* representa la concentración de equilibrio del oxidante en el óxido. El flujo F_2 indica el transporte de las moléculas oxidantes a través del óxido, expresado como:

$$F_2 = D \frac{dC}{dx} \approx D \frac{C_0 - C_i}{x_0} \quad (3)$$

donde, D es el coeficiente de difusión del oxidante en el SiO_2 y x_0 el espesor del óxido ya crecido. Por otro lado, el flujo de los oxidantes que desaparecen en la interfase se expresa como F_3 :

$$F_3 = kC_i \quad (4)$$

la constante k representa la velocidad de la reacción química que tiene lugar en la interfase Si- SiO_2 . En condiciones de régimen estacionario, los tres flujos indicados deben ser iguales ($F_1 = F_2 = F_3 = F$); por lo tanto, se obtiene un flujo dado por:

$$h(C^* - C_0) = D \frac{C_0 - C_i}{x_0} = kC_i \quad (5)$$

Si se tiene en cuenta que la velocidad de crecimiento en la capa del óxido viene dada por el cociente entre la velocidad de las moléculas que llegan a la interface, y las que se incorporan a la capa; con N_1 como el número de especies oxidantes en una unidad de volumen del óxido ($2.2 \times 10^{22} \text{ moléculas/cm}^3$), se obtiene la siguiente velocidad de crecimiento:

$$F = N_1 \frac{dx_o}{dt} = \frac{k C^*}{1 + \frac{k}{h} + \frac{kx_o}{D}} \quad (6)$$

la solución de la ecuación expresa la relación entre el espesor del oxido x_o y el tiempo t .

$$x_o^2 + Ax_o = B(t + \tau) \quad (7)$$

donde

$$A \equiv 2D \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{h} \right) \quad (8)$$

$$B \equiv 2D \frac{C^*}{N_1} \quad (9)$$

$$\tau = \frac{x_i^2 + Ax_i}{B} \quad (10)$$

donde, x_i representa el espesor del óxido en el instante $t = 0$. En la expresión (7) existen dos casos límites, para valores muy pequeños de tiempo ($t + \tau$) se puede usar la aproximación:

$$x_o \approx \frac{B}{A}(t + \tau) \quad (11)$$

es decir, el espesor depende linealmente del tiempo. Para valores grandes de ($t + \tau$), el espesor se expresa como:

$$x_o^2 = B(t + \tau) \quad (12)$$

en otras palabras, el espesor en el óxido aumenta con la raíz cuadrada del tiempo, cuya velocidad de crecimiento está limitada por la difusión de los oxidantes a través del óxido ya crecido. De las expresiones (11) y (12), la constante B representa el crecimiento parabólico

del óxido o k_p ; mientras que, B/A es la constante de crecimiento lineal o k_l (Lora – Tamayo, 2015).

De lo anterior se determina que, en las primeras etapas de crecimiento las reacciones en la interface son las que delimitan la velocidad de crecimiento, por lo que el espesor del óxido varía linealmente con el tiempo. Conforme aumenta el espesor, las especies oxidantes deben difundirse a través del óxido ya crecido para alcanzar la interface; debido a esto, el crecimiento depende de la difusión de oxidantes en forma proporcional a la raíz cuadrada del tiempo, por lo que se tiene una velocidad de crecimiento parabólica. Por lo tanto, k_p domina la reacción para tiempos grandes y k_l domina para tiempos pequeños, con óxidos delgados.

En el crecimiento del óxido, la constante k_p se ve influenciada por cualquier variación en la difusión del oxidante, mientras que, una variación en la reacción química que ocurre en la interface Si-SiO₂ (por ejemplo, el cambio en la orientación cristalina del Si) influye en k_l . Por otro lado, la dependencia del crecimiento con la temperatura se expresa, para las dos constantes, como:

$$k_p = C_1 \exp(-E_1/kT) \quad (13)$$

$$k_l = C_2 \exp(-E_2/kT) \quad (14)$$

siendo E_1 y E_2 las respectivas energías de activación, mientras que C_1 y C_2 son las constantes pre-exponenciales. En la Tabla I se muestran las constantes para el silicio (111) (Lora-Tamayo, 2015).

Tabla I. Constantes para la oxidación del silicio (111) por vía húmeda y seca.

	E_1 (eV)	E_2 (eV)	C_1 (μ^2/hr)	C_2 (μ^2/hr)
O ₂ seco	1.23	2.0	7.72×10^2	6.23×10^6
O ₂ húmedo	0.78	2.05	3.86×10^2	1.63×10^8

En la Tabla I, los valores de energía para k_p en O₂ seco y húmedo son próximos a los valores de energía de difusión del oxígeno y el agua, respectivamente; en contraste con las energías de k_l , las cuales son muy parecidas, esto indica un mecanismo de reacción

semejante en la superficie del Si, durante el crecimiento del óxido. Dicho valor es próximo al necesario para romper un enlace de Si-Si (1.83 eV) (Deal & Grove, 1965).

Para el caso del Si (100) la energía de activación de la constante k_p coincide con el valor del Si (111) en O_2 seco (1.3 eV); no obstante, para la constante k_l aún existe una dispersión en los resultados experimentales. Algunos autores han reportado una energía E_2 de 2 eV en un caso, y 2.5 eV en otro (Ruzylo, Shiota, Miyamoto & Nishizama, 1976); por su parte, Irene & Meulen (1976) encontraron un valor de 1.5 eV en un rango de 780 y 980 °C. Este valor lo justifica por su relación con la energía de activación del enlace O-O (1.44 eV).

No está de más resaltar que la orientación cristalográfica del silicio juega un papel importante en las velocidades de crecimiento del óxido; experimentalmente, se ha encontrado que la oxidación entre Si (100) y Si (111) disminuye gradualmente desde 700 a 1200 °C (de 40% al 2%), siendo Si (111) el de mayor tasa de crecimiento (Ligenza, 1961).

IV.IV Caracterización por elipsometría

La elipsometría consiste en una técnica que mide el cambio de polarización que sufre la luz al interaccionar con la muestra (Goncalvez & Irene, 2002). El cambio en el estado de polarización está determinado por dos ángulos ($\Delta + \psi$), relacionados con los parámetros físicos que caracterizan la superficie de la muestra caracterizada (espesor, índice de refracción y coeficiente de absorción) (Garriga & Alonso, 2000).

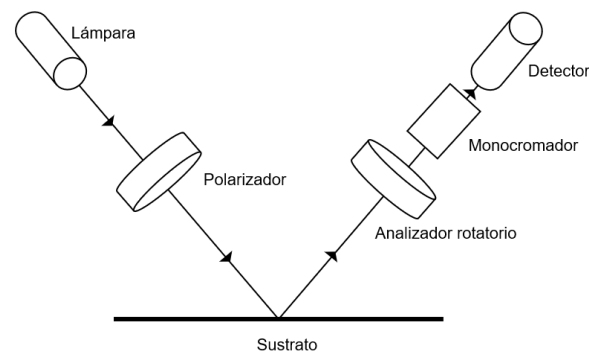


Figura 4. Diagrama esquemático de la técnica de caracterización por elipsometría.

Para un sistema general, el sustrato se encuentra sujeto en el eje de un goniómetro, con el que se fija un ángulo entre el brazo de iluminación y el de análisis. El primero consiste en una fuente de luz (lámpara) y componentes ópticos (polarizador), los cuales permiten obtener un haz colimado. El brazo de análisis está conformado por un analizador y un monocromador, éstos disponen de los elementos ópticos necesarios para medir el estado de polarización de la luz reflejada o transmitida por el sustrato. Por último, la polarización es determinada por un detector que analiza la señal dada por el monocromador (Goncalvez & Irene, 2002); en la figura 4, se muestra el diagrama esquemático de un sistema general de elipsometría. Detalles de la técnica y de los modelos implementados para la caracterización del SiO₂, se encuentran en las referencias (J.A.Woollam, 2020).

CAPITULO V

V. METODOLOGÍA

V.I Crecimiento del dieléctrico SiO₂ por oxidación térmica

El SiO₂ se creció por oxidación térmica vía húmeda y seca en un horno tubular Thermo Scientific, ubicado en el laboratorio de la UNaFab, que cuenta con tres zonas independientes de calentamiento. Con base a la variable de estudio, los parámetros de crecimiento cambiaban; la metodología general seguida para cada oblea de Si, fue la siguiente:

Se limpió el sustrato con N₂ comprimido, con el fin de eliminar la suciedad superficial.

- i. Para la limpieza del horno se aplicó un flujo de N₂ por cinco minutos; posteriormente, se cambió por O₂ durante tres minutos.
- ii. Se colocó el sustrato sobre una canoa de cuarzo, la cual fue introducida en el horno a la altura de la zona dos de calentamiento (centro del horno).
- iii. Se inició el aumento en la temperatura en las tres zonas, con el fin de comenzar el crecimiento del óxido.

Se realizaron crecimientos combinando los gases N₂ y O₂ en proporciones 75/25, 50/50 y 25/75 respectivamente; para esta variable de estudio se mantuvo una temperatura constante de 900 °C, un tiempo de 240 minutos para las tres muestras, con una presión de 36 psi (N₂) y 4 psi (O₂). Los flujos utilizados se muestran en la Tabla II.

Tabla II. Parámetros de crecimiento en el SiO₂ con la combinación N₂/O₂.

Combinación	Flujos (scfh)	
	Flujo N ₂	Flujo O ₂
N ₂ /O ₂	22.5	7.5
	15	15
	7.5	22.5

En la Tabla III, se muestran los demás casos de estudio, con sus respectivos parámetros fijos.

Tabla III. Parámetros de crecimiento en la oxidación térmica del silicio.

Variable de estudio		Parámetros fijos	
Gas de arrastre	N ₂ , O ₂	Presión	20 psi
		Flujo	20 scfh
		Temperatura	900 °C
		Orientación	Si (111)
	Aire	Presión	1 atm
		Orientación	Si (111)
Temperatura		900 °C	
Temperatura	900 °C, 1000 °C	Gas	O ₂
		Presión	20 psi
		Flujo	15 scfh
		Orientación	Si (111)
Orientación	Si (111), Si (100)	Gas	O ₂
		Presión	20 psi
		Flujo	15 scfh
		Temperatura	900 °C
Flujo	N ₂ , O ₂	Temperatura	900 °C
		Presión	20 psi
		Orientación	Si (111)

V.II Caracterización por elipsometría

Los sustratos de Si con SiO₂ se caracterizaron en el elipsómetro J.A.Woollam Alpha-SE, ubicado en la UNaFab. Este equipo opera en un rango de 380-900 nm, donde la fuente y el detector se colocaron a un ángulo de 75°. Se crearon dos modelos para medir el espesor del óxido en el sustrato; uno de ellos corresponde al modelo base para el Si (111) y el otro al Si (100). Los modelos se realizaron con base a los sustratos de Si, con óxido nativo, utilizados

en la experimentación; más información respecto a la técnica de medición se encuentra en las referencias (J.A.Woollam, 2020).

CAPITULO VI

VI. RESULTADOS Y DISCUSIONES

VI.I Modelo Deal y Grove en dependencia al gas oxidante.

Para los sustratos crecidos utilizando O₂ por vía húmeda (900 °C), O₂ por vía seca (uso de aire como gas oxidante) y N₂, se graficó el tiempo de crecimiento con relación al grosor del óxido medido, esto con el objetivo de obtener el espesor inicial (x_i). Para el análisis de los resultados, se realizó un ajuste lineal y posterior extrapolación a $t = 0$, ver figura 5.

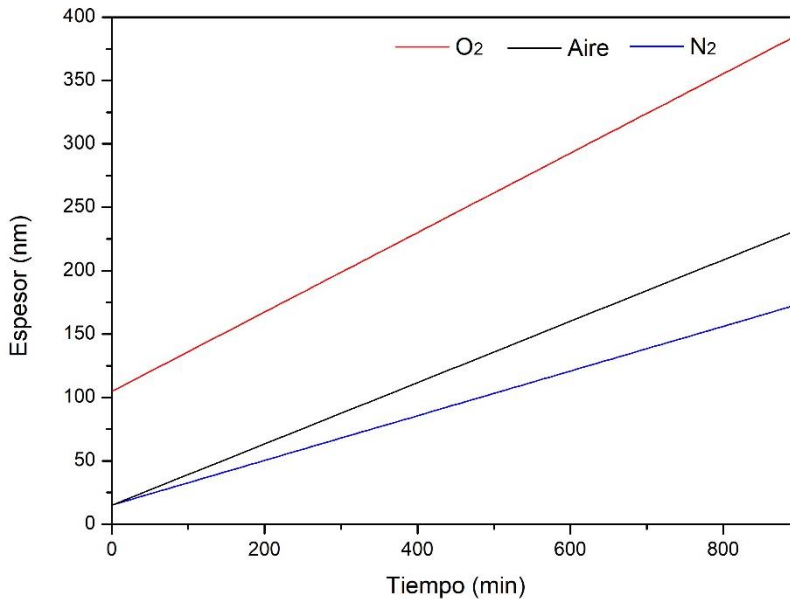


Figura 5. Ajuste lineal ($R_{O_2}^2 = 0.95$, $R_{N_2}^2 = 0.97$, $R_{Aire}^2 = 0.99$) en las gráficas de tiempo vs espesor para óxidos crecidos por O₂ vía húmeda, vía seca y N₂, a 900 °C.

Al extrapolar los datos, el valor del espesor en $t = 0$ es distinto de 0 para los tres casos; este comportamiento se puede deber a dos factores principales: (i) antes de iniciar el crecimiento por oxidación térmica, el óxido con el espesor dado por x_i ya se encontraba en el sustrato ó, (ii) un mecanismo diferente al explicado prevaleció en el grosor inicial.

En el presente caso, y debido a que no se realizó una limpieza del sustrato antes del crecimiento, se considera que el valor x_i se debe al grosor dado por el óxido nativo (≈ 2 a 3 nm). Por lo anterior, se extrapoló el valor x_i , con el objetivo de obtener el valor τ de la expresión (7).

Con el valor de τ obtenido gráficamente, se procedió a graficar espesor del óxido (x_0) con relación a $(t + \tau) / x_0$, ver figura 6. A partir del cual se obtuvo el valor de las constantes descritas por Deal y Grove.

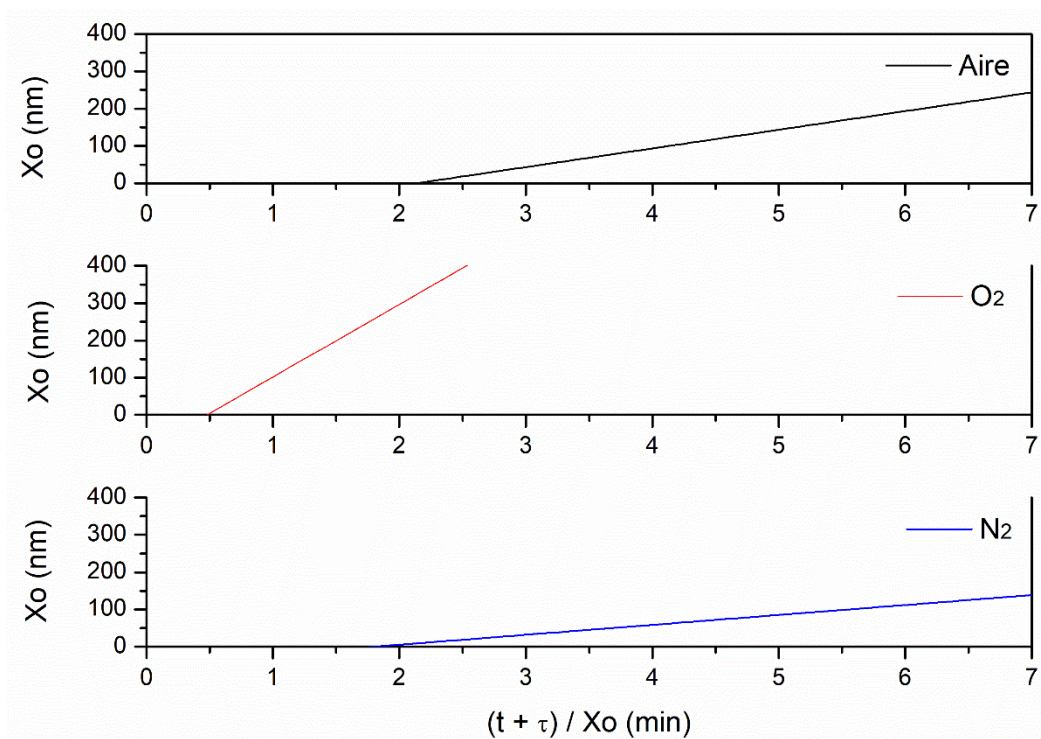


Figura 6. Gráficas del espesor del óxido (x_0) vs $(t + \tau) / x_0$ para óxidos crecidos por O_2 vía húmeda, vía seca y N_2 , a 900 °C.

De la figura 6, la constante $-A$ corresponde a la intercepción en $t = 0$ y B a la pendiente del gráfico. Los valores de las constantes obtenidas se resumen en la Tabla IV.

Tabla IV. Tasas de crecimiento para la oxidación del silicio por vía húmeda, seca y con N_2 . $x^2 + Ax = B(t + \tau)$.

Vía de crecimiento	Gas oxidante	-A (nm)	B (nm^2/min)	B/A (nm/min)	τ (min)
Húmeda	O_2	361.94	67.93	0.19	13.66
	N_2	47.86	26.62	0.56	1.16
Seco	Aire	107.21	50.09	0.47	17.50

Con base a las constantes teóricas (A, B) de la literatura (Lora – Tamayo, 2015) y los obtenidos experimentales, se realizó la comparación grafica del modelo Deal y Grove, en

los primeros 700 minutos de crecimiento; por simplicidad, sólo se tomó en cuenta el caso de O_2 húmedo y O_2 seco.

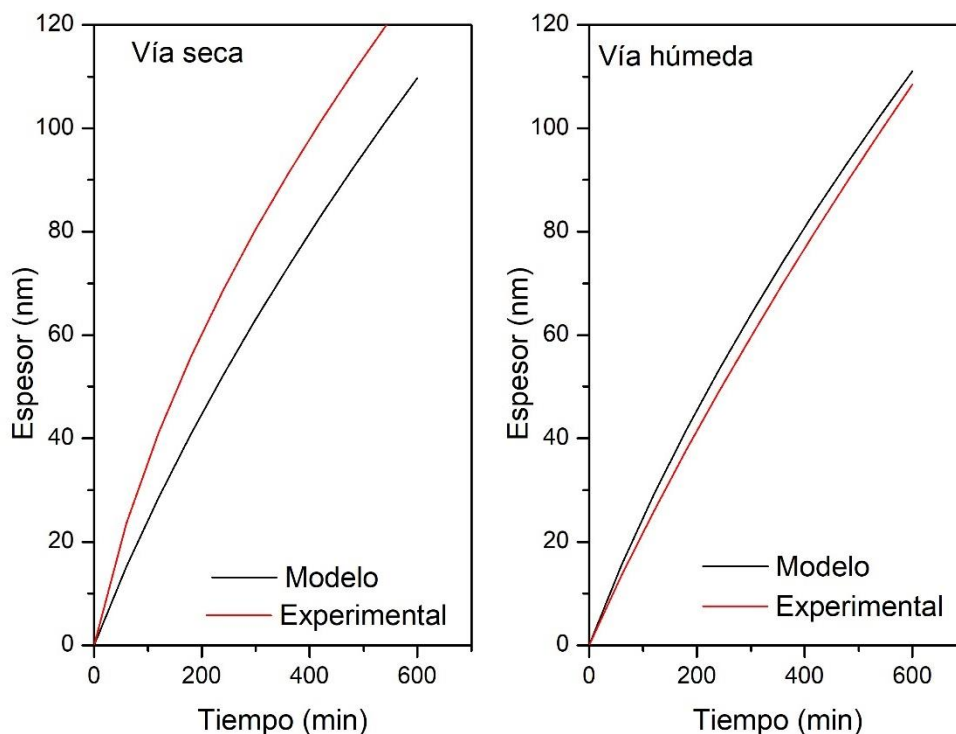


Figura 7. Comparación entre las tasa de crecimiento experimental y la del modelo Deal y Grove, para óxidos crecidos con O_2 por vía húmeda y vía seca a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

En la figura 7, se observa que para ambos casos el crecimiento inicial corresponde a un comportamiento lineal (tiempos muy pequeños) y conforme aumenta el tiempo de síntesis, el comportamiento tiende a ser parabólico. Para los casos estudiados, la diferencia descrita entre las curvas es más notorio en el crecimiento por vía seca; en otras palabras, en el crecimiento de SiO_2 por vía seca predomina un comportamiento lineal, en un mayor rango de tiempo.

Debido a que se encontró una diferencia entre los datos experimentales y los del modelo, especialmente en el caso de O_2 vía seca, se procedió a realizar una comparación entre la región lineal y parabólica en cada caso; estos gráficos se realizaron con apoyo de las expresiones (11) y (12), ver la figura 8.

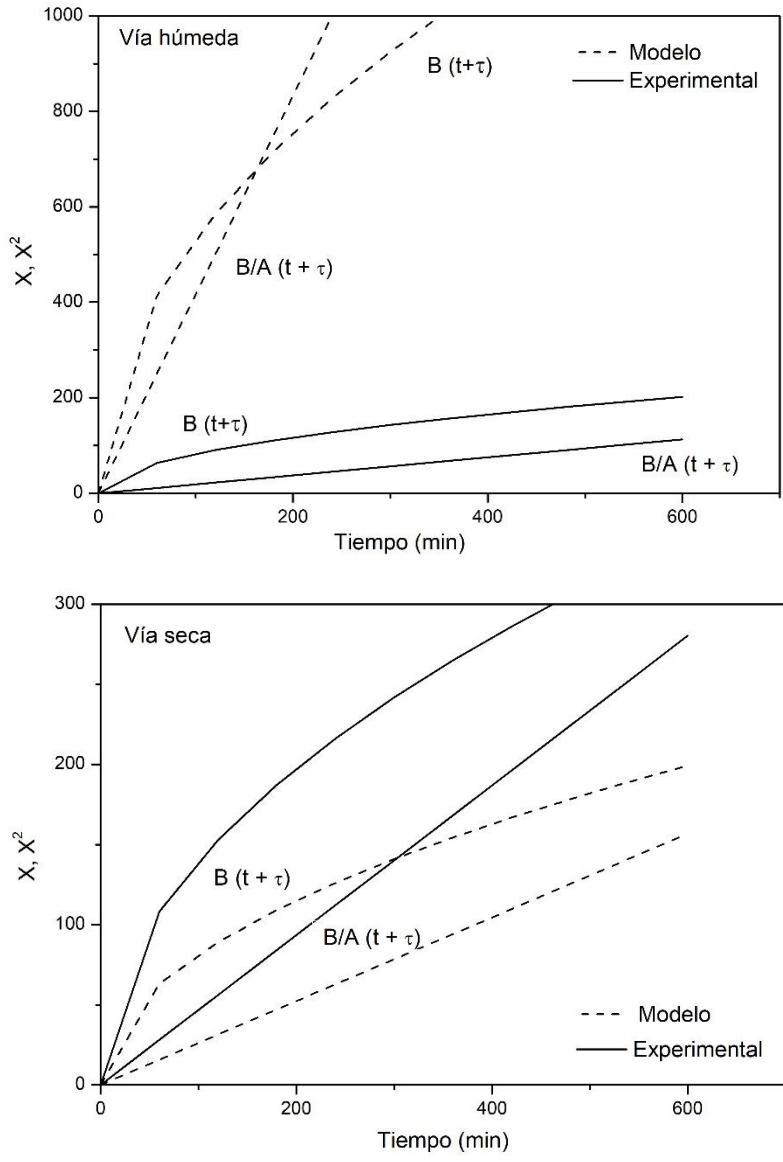


Figura 8. Comparación de las regiones lineales $B/A(t+\tau), (x)$ y parabólicas $B(t+\tau), (x^2)$ entre los datos experimentales y los del modelo Deal y Grove, para O_2 vía húmeda y vía seca a 900°C .

Con base a la figura 8, para el caso de O_2 vía húmeda los resultados tanto en la región lineal como parabólica fueron menores a los esperados; para el primer caso se obtuvo una tasa de $0.19 \text{ nm}/\text{min}$, mientras que en la parte parabólica se tuvo una tasa de $67.93 \text{ nm}^2/\text{min}$. Las diferencias entre las regiones lineales y parabólicas (95% y 97%, respectivamente) se pueden adjudicar a múltiples factores; entre ellos, el óxido nativo presente en el sustrato, mismo que reduce las tasas de crecimiento, debido a la necesidad de las moléculas oxidantes por difundirse en el óxido.

Por otro lado, para O_2 vía seca, los resultados experimentales fueron mayores a los esperados por el modelo; donde, la tasa de crecimiento en la región lineal fue de 0.47 nm/min y en la región parabólica de $50.09 \text{ nm}^2/\text{min}$. Se puede determinar que la discrepancia obtenida en la parte lineal y parabólica, con respecto a los valores teóricos, (78% y 24%, respectivamente) se debe a la naturaleza del gas oxidante; debido a que, los resultados del modelo Deal y Grove están basados en el uso de oxígeno puro, no obstante, en el presente trabajo el gas utilizado fue aire. Lo cual pudo producir que la tasa de crecimiento fuera relativamente mayor, pero con una calidad de película menor.

De igual manera, se observó que la tasa de crecimiento en la región lineal es mayor por vía seca, pero conforme aumenta el tiempo de crecimiento, su tasa se ve superada por la obtenida en vía húmeda. En otras palabras, para valores pequeños de tiempo, predomina la tasa de crecimiento por vía seca y conforme aumenta el tiempo, la tasa va reduciendo su velocidad de crecimiento, logrando que la síntesis por vía húmeda supere la tasa dada por la vía seca.

En el caso donde se utilizó N_2 como gas oxidante, se pudo observar una baja tasa de crecimiento, en contraste con los demás gases, figura 5. No obstante, en la región lineal este gas registró la mayor tasa de crecimiento 0.56 nm/min , pero en la región parabólica la tasa disminuyó considerablemente ($26.62 \text{ nm}^2/\text{min}$), en comparación al uso de O_2 . Esto es debido a que el N_2 se utiliza cuando se desean obtener películas con alta calidad, porque la incorporación de N_2 produce una capa protectora contra la penetración de impurezas. De igual manera, las moléculas de este gas actúan como una barrera ante la difusión de los oxidantes (en este caso, O_2), razón por la que la tasa de crecimiento se ve notablemente reducida a mayores tiempos.

VI.II Modelo Deal y Grove en dependencia a la temperatura.

En la figura 9 se muestra la relación entre el tiempo de crecimiento y el espesor medido para los sustratos de O_2 vía húmeda a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1000 \text{ }^\circ\text{C}$; para un mejor análisis de los datos, se realizó un ajuste lineal.

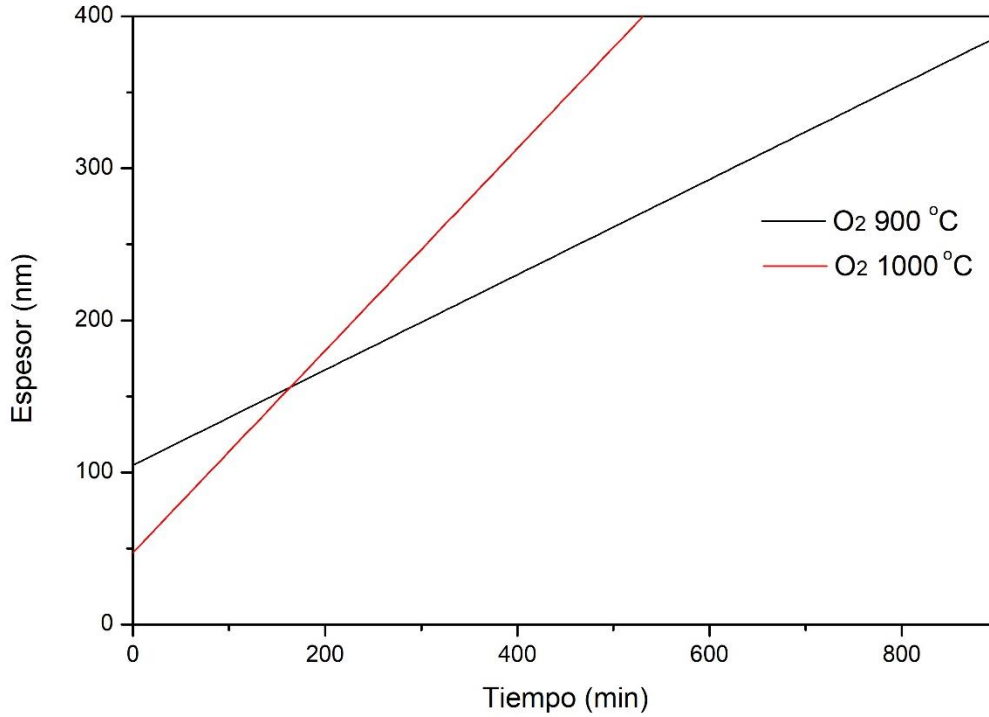


Figura 9. Ajuste lineal en las gráficas de tiempo vs espesor para óxidos crecidos por oxidación térmica con O₂ vía húmeda a 900 °C ($R_{O_2}^2 = 0.95$) y 1000 °C ($R_{O_2}^2 = 0.93$).

Para el presente caso, también se observó un espesor inicial x_i , ligado al óxido nativo del Si. Por esta razón, y con el objetivo de encontrar la constante τ , se realizó una extrapolación de los datos. Con el valor de τ obtenido empíricamente, se procedió a graficar el espesor del óxido (x_0) vs $(t + \tau) / x_0$ para cada temperatura, ver figura 10. A partir de esta gráfica, se obtuvieron los valores de las constantes descritas por Deal y Grove.

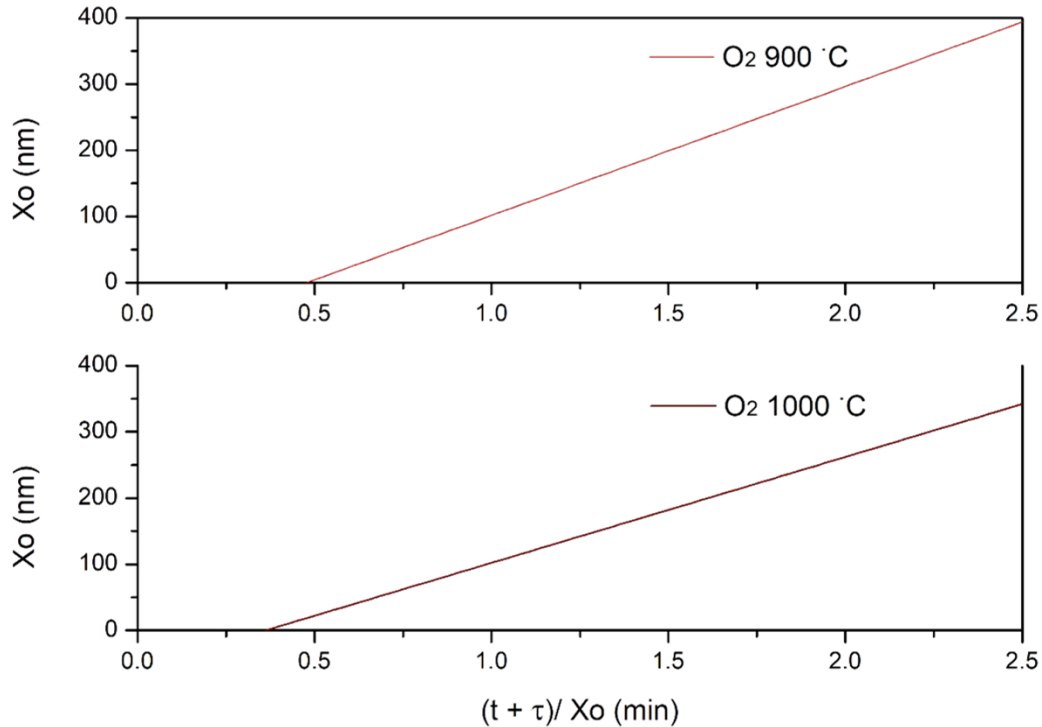


Figura 10. Gráficas del espesor del óxido (x_0) vs $(t + \tau) / x_0$ para el crecimiento por O_2 vía húmeda a 900 y 1000 °C.

La constante $-A$ corresponde a la intercepción en $t = 0$ y B a la pendiente del gráfico. Los valores de las constantes obtenidas se resumen en la Tabla V.

Tabla V. Tasas de crecimiento para la oxidación del silicio por vía húmeda a 900 °C y 1000 °C. $x^2 + Ax = B(t + \tau)$.

Temperatura (°C)	$-A$ (nm)	B (nm^2/min)	B/A (nm/min)	τ (min)
900	361.94	67.93	0.19	13.66
1000	57.75	159.91	2.77	25.90

Con los datos experimentales de la Tabla V y los valores teóricos (A, B) de la literatura (Lora – Tamayo, 2015), se realizó la comparación grafica con el modelo, en los primeros 700 minutos de crecimiento, ver la figura 11.

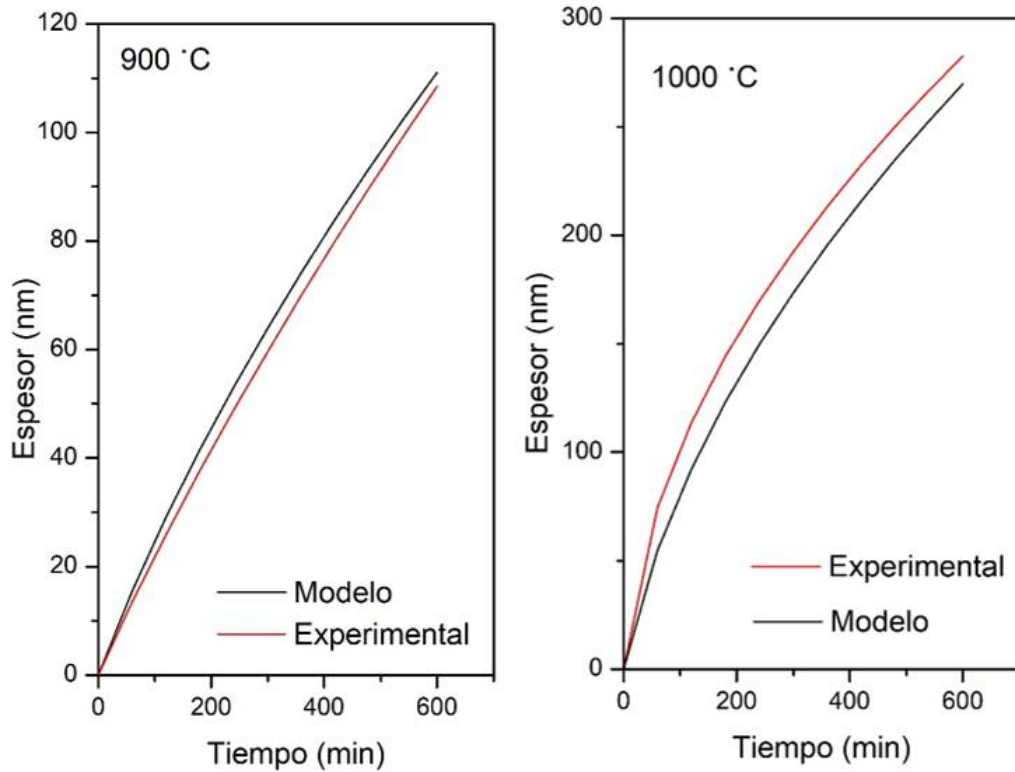


Figura 11. Comparación entre las tasa de crecimiento experimental y la del modelo Deal y Grove, para óxidos crecidos por vía húmeda a 900 °C y a 1000 °C.

En general, se observó un buen acoplamiento entre los datos experimentales y los del modelo de Deal y Grove; en especial para el caso de O_2 a 900 °C, no obstante, para 1000 °C se notó una diferencia entre las gráficas, donde los valores correspondientes a los resultados experimentales fueron mayores a los esperados. De igual manera, se observó que, para un mismo rango de tiempo, los espesores para SiO_2 crecido a 1000 °C triplican los datos por el SiO_2 crecido a 900 °C.

Con el objetivo de tener un análisis más detallado, se procedió a realizar la comparación entre la región lineal y parabólica; estos gráficos se realizaron con apoyo de las expresiones (11) y (12), como se muestra en la figura 12.

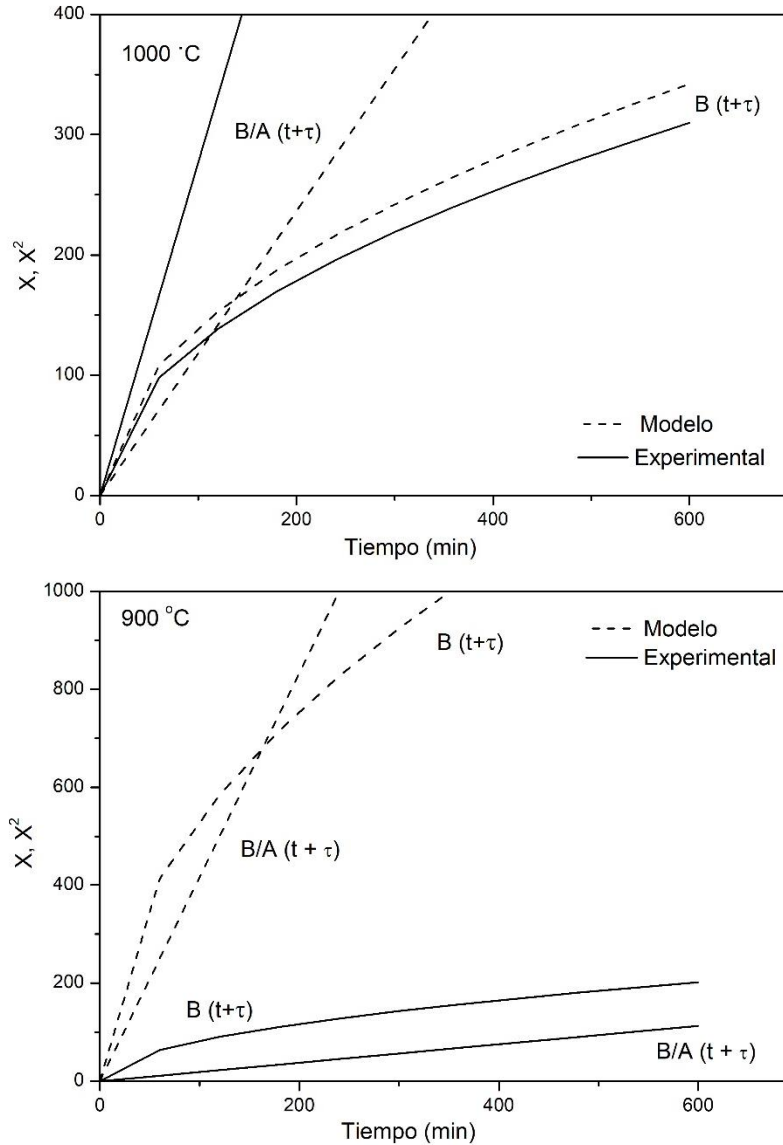


Figura 12. Comparación de las regiones lineales $B/A(t + \tau), (x)$ y parabólicas $B(t + \tau), (x^2)$ entre los datos experimentales y los del modelo Deal y Grove, para O_2 vía húmeda y a 900 °C y 1000 °C.

Para el caso de SiO_2 crecido a 1000 °C, la mayor diferencia se observó en la región lineal; con una tasa de 2.77 nm/min se obtuvo una discrepancia del 34% con respecto a las constantes teóricas, mientras que, la tasa de crecimiento en la región parabólica varió un 18%. En otras palabras, a tiempos muy pequeños se obtuvo una mayor tasa de crecimiento con respecto a la esperada, y conforme aumenta el tiempo, la tasa se adapta a la dada por el modelo. Para el caso de SiO_2 crecido a 900 °C, se toman en cuenta las discusiones realizadas anteriormente; donde, los resultados en los valores experimentales fueron

menores a los esperados; adjudicando las diferencias entre las regiones lineales y parabólicas a múltiples factores; entre ellos, el óxido nativo presente en el sustrato.

En cuanto al aumento de la temperatura, se observó que la tasa de crecimiento incrementa significativamente; esto se debe a la relación exponencial, expresión (13) y (14), entre el espesor del óxido y el inverso negativo de la temperatura; en otras palabras, a elevadas temperaturas, el espesor del óxido incrementa exponencialmente. Este incremento significativo se puede visualizar en función de la difusión de los oxidantes, mismos que dependen de la temperatura en la forma $-C/T$; por lo tanto, a mayores temperaturas la difusión de oxidantes incrementa, por lo que más moléculas pueden penetrar el óxido para alcanzar el Si.

VI.III Modelo Deal y Grove en dependencia a la orientación.

En la figura 13 se muestra el tiempo de crecimiento con relación al espesor medido para los sustratos de Si (111) y (100), utilizando O_2 vía húmeda a una temperatura constante de $900\text{ }^\circ\text{C}$; para un mejor análisis de los datos se realizó un ajuste lineal para cada caso. Se observa una mayor tasa de crecimiento por parte del Si (100), no obstante, debido al espesor inicial x_i , es necesario realizar la extrapolación de los datos para encontrar el valor de τ de manera empírica, y así poder obtener las constantes de crecimiento.

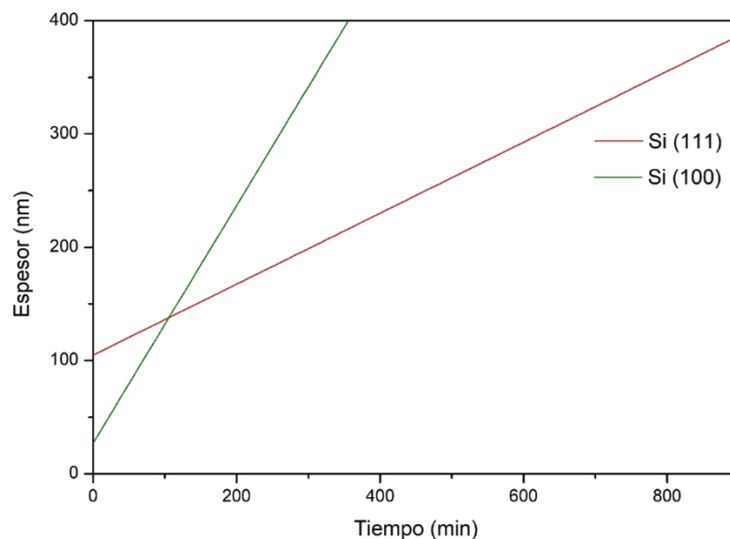


Figura 13. Ajuste lineal en los gráficos de tiempo vs espesor para óxidos crecidos en Si (111) y Si (100) por O_2 vía húmeda a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Con el valor de τ obtenido empíricamente, se procedió a graficar el espesor del óxido (x_0) con relación a $(t + \tau) / x_0$ para cada caso de orientación, ver figura 14. A partir de esta gráfica se obtuvieron las constantes descritas por Deal y Grove.

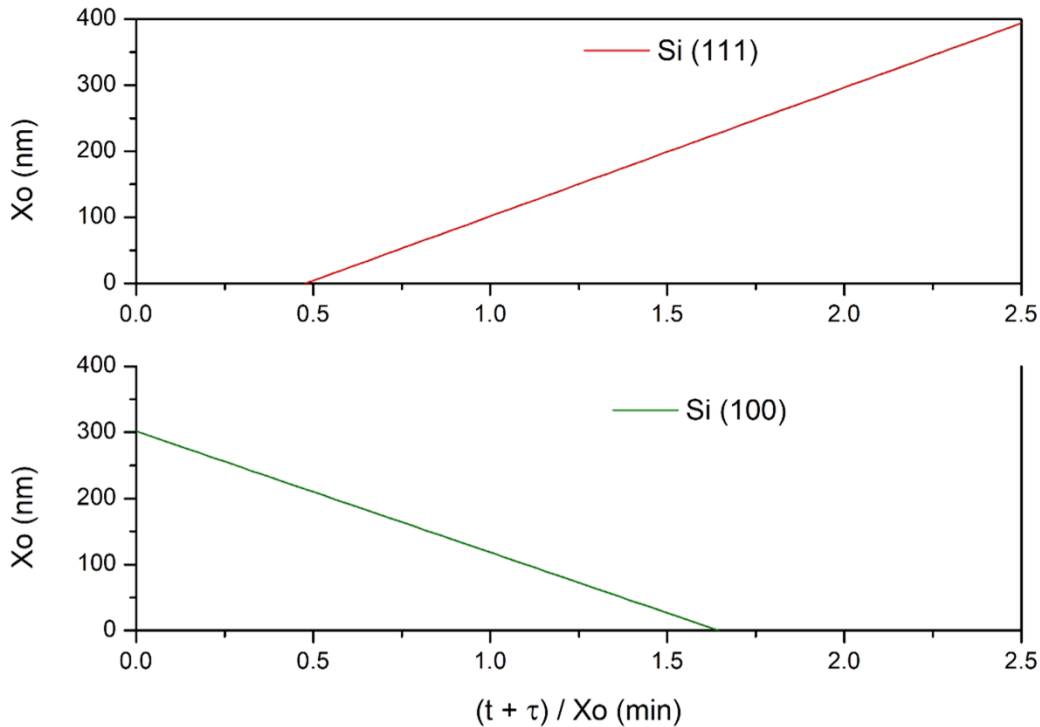


Figura 14. Gráficas del espesor del óxido (x_0) vs $(t + \tau) / x_0$ para el crecimiento de Si (111) y Si (100) por O_2 vía húmeda a $900^\circ C$.

La constante $|-A|$ corresponde a la intercepción en $t = 0$ y $|B|$ a la pendiente del gráfico. Los valores de las constantes obtenidas se resumen en la Tabla VI.

Tabla VI. Tasas de crecimiento para la oxidación del silicio (111) y (100) por O_2 vía húmeda a $900^\circ C$. $x^2 + Ax = B(t + \tau)$.

Orientación	$ -A $ (nm)	$ B $ (nm ² /min)	B/A (nm/min)	τ (min)
Si (111)	93.14	194.78	2.09	13.66
Si (100)	301.62	183.21	0.607	41.32

Tomando en cuenta que la orientación del silicio afecta la velocidad de reacción en la interface Si-SiO₂, es de esperarse que exista una variación en las tasas de crecimiento en un régimen lineal; contrario al régimen parabólico, donde se deduce que la orientación cristalográfica no afecta la tasa de crecimiento. Este comportamiento se observa en las

constantes de la Tabla VI, donde la variación en B es muy pequeña, comparada a la diferencia en B/A.

Esta diferencia se debe a las energías de activación para cada caso; donde, para Si (111) se registra una energía de 2.05 eV (Tabla I), mientras que la energía del Si (100) oscila en un rango de 2.0 – 2.5 eV, dependiendo del autor (Lora-Tamayo, 2015). Por lo que, estando estos valores relacionados con el rompimiento de enlaces Si-Si, es de esperarse que el aumento del 25% con respecto a la energía de Si (111) disminuya la tasa de crecimiento del Si (100).

VI.IV Dependencia del flujo de gas en la tasa de crecimiento del SiO₂.

En la figura 15 se muestra la relación entre el flujo del gas con respecto al espesor del óxido para muestras crecidas a 900 °C, con un tiempo de crecimiento equivalente 240 minutos; se utilizó O₂ y N₂ como gases oxidantes. Se puede observar un comportamiento cercano a ser constante; en los casos presentados, se obtuvo una desviación de 0.16 para el O₂ y un valor de 0.06 para el N₂, datos que gráficamente representan las pocas fluctuaciones en el espesor conforme aumenta el flujo del gas en el horno.

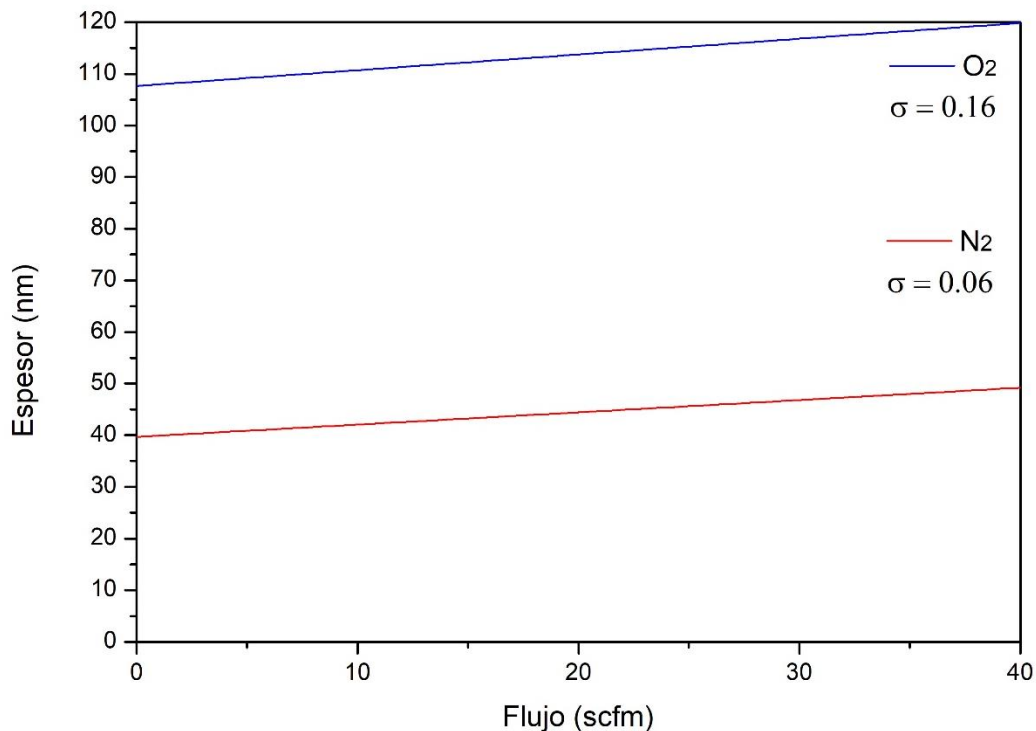


Figura 15. Gráfica del espesor del óxido con respecto al flujo del gas, para N₂ y O₂ vía húmeda a 900°C, con 240 minutos de crecimiento.

Debido a que el flujo está representado como el número de moléculas oxidantes por unidad de área por unidad de tiempo, se determina que durante el crecimiento de SiO_2 , en un periodo de tiempo, existe un límite en la cantidad de moléculas que pueden reaccionar en la superficie del sustrato. Debido a esto, al llegar a tal límite, el crecimiento del óxido se vuelve independiente del flujo; en otras palabras, se puede decir que a cierto valor de flujo se la superficie del sustrato se satura con las moléculas del gas oxidante, por lo que no es posible que las nuevas moléculas reaccionen en la superficie.

VI.V Tasa de crecimiento con una combinación de los gases O_2 y N_2 .

Se graficó la combinación N_2/O_2 con respecto al espesor del óxido para muestras crecidas a 900°C , durante 240 minutos, ver figura 16.

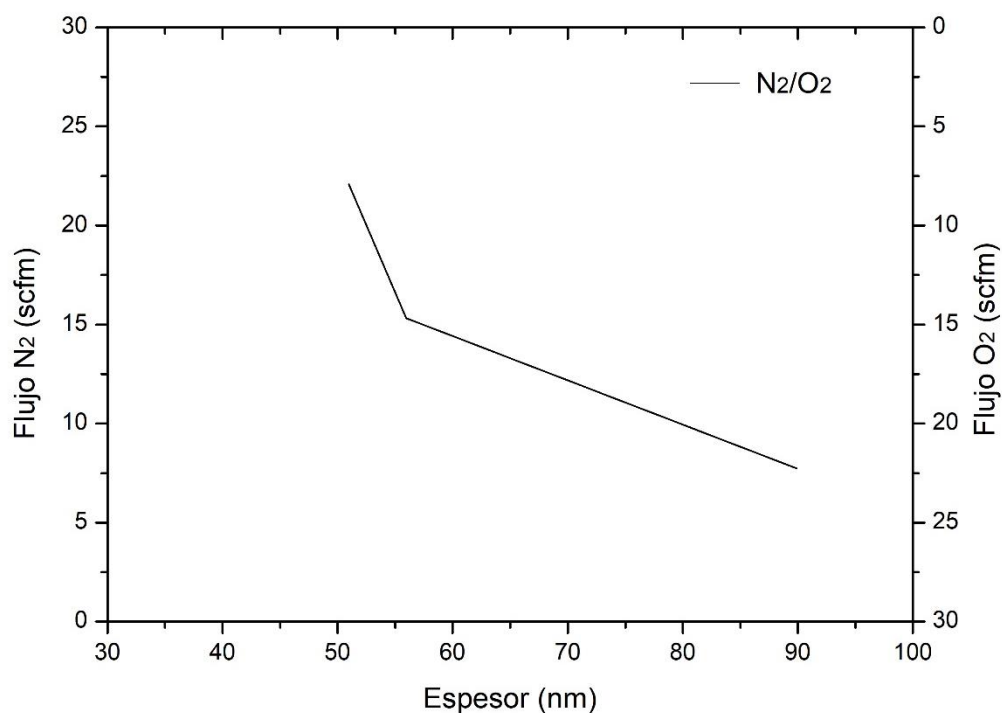


Figura 16. Gráfica del espesor del óxido con respecto al flujo de N_2/O_2 a 900°C .

Para el caso de la combinación N_2/O_2 se crecieron tres muestras donde se variaron las relaciones de proporcionalidad en razones de $75/25$, $50/50$ y $25/75$. Con base al gráfico, el máximo espesor se obtuvo en la relación $25/75$, donde el O_2 fue el gas en mayor proporción. Además, se observó que para tener un incremento significativo en el espesor es necesario tener un aumento considerable en la proporción de O_2 ; esto se debe a la

naturaleza en el uso del N_2 , el cual reduce la tasa de crecimiento debido a que actúa como una barrera de difusión para los oxidantes.

CAPITULO VII

VII. PROPUESTA DE FABRICACION UTILIZANDO LA INTERFACE SI/SiO₂

VII.I Diseño de máscaras para aplicación en dispositivo ψ -MOSFET

Con el objetivo de darle una aplicación a los SiO₂ crecidos en el presente trabajo, se propone el uso de los sustratos para la fabricación de un dispositivo Ψ -MOSFET; implementando una serie de películas semiconductoras, no investigadas en el presente trabajo. La propuesta de fabricación consiste en desarrollar cuatro capas fotolitográficas, definidas por cuatro fotomáscaras. En la figura 17 se muestra la estructura general del dispositivo, antes de pasar por las etapas de fotolitografía.



Figura 17. Estructura general del dispositivo ψ - MOSFET antes de pasar por las etapas de fotolitografía.

El dispositivo propuesto está conformado por una oblea de Si (100) con SiO₂ crecido térmicamente; como contacto inferior y superior (fuente y drenador), se propone utilizar una película delgada de Al depositado por la técnica de erosión iónica y una película delgada de ZnO por la técnica de ablación láser, respectivamente. Teniendo la estructura descrita, se propone utilizar la primera fotomáscara, de la cual se muestra su diseño en la figura 18, esta máscara permitiría definir el tamaño de los transistores.

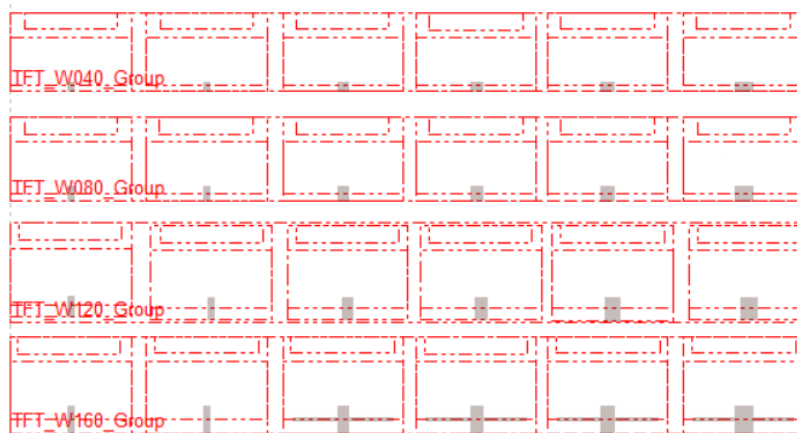


Figura 18. Fotomáscara 0, utilizada para definir el tamaño de los transistores.

Para el estudio de la relación ancho-largo, se proponen dimensiones de 40, 80, 120 y 160 μm de largo con 10, 20, 40, 50, 60 y 80 μm de ancho. En la figura 19 se muestra el esquema de la estructura del dispositivo, después de utilizar la fotomáscara 0.



Figura 19. Esquema general del transistor después de aplicar la fotomáscara 0.

Enseguida, se propone aplicar una capa de parileno, por depósito químico de vapor, misma que cumplirá el papel de barrera, con el objetivo de aislar los contactos y ofrecer una protección al dispositivo, el esquema con la capa de parileno se muestra en la figura 20.



Figura 20. Esquema general del transistor después de aplicar la capa de parileno.

Después de colocar la capa de parileno, se utiliza la fotomáscara 1, esta permitirá abrir vías de contacto hacia el semiconductor (ZnO), figura 21.

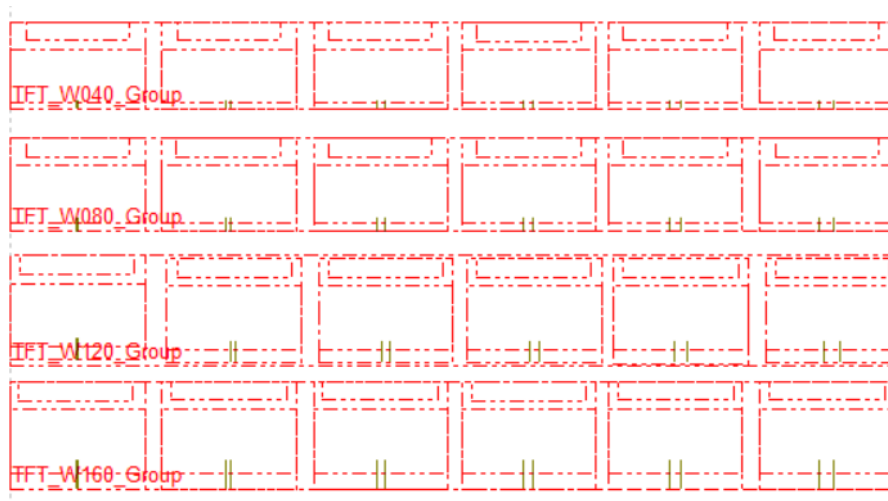


Figura 21. Fotomáscara 1, utilizada para abrir vías hacia el semiconductor (ZnO).

En la figura 22 se muestra una ejemplificación general de las vías abiertas sobre el ZnO, en el transistor.

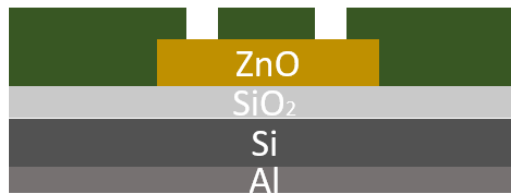


Figura 22. Esquema general del transistor después de aplicar la fotomáscara 1.

Teniendo el dispositivo de la figura 22, se utiliza la fotomáscara 2, esta generará el patrón para los pads del transistor, como se muestra en el diseño de la figura 23.

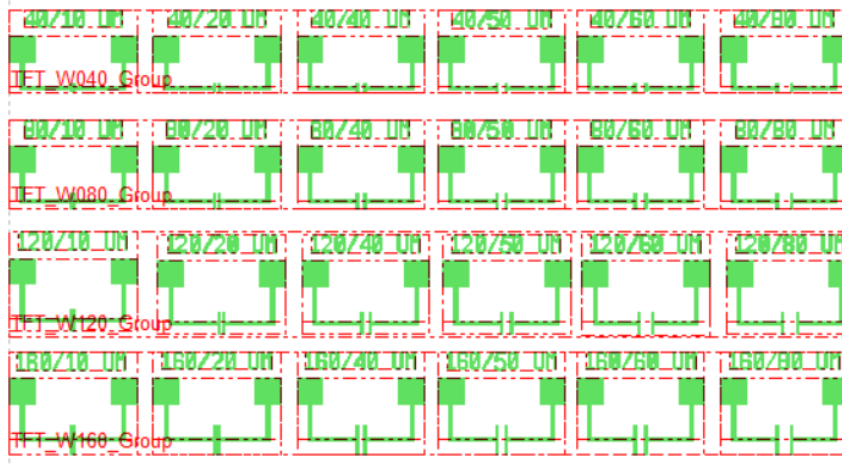


Figura 23. Fotomáscara 2, utilizada para generar el patrón de los pads.

En la figura 24 se muestra el esquema final propuesto del transistor ψ -MOSFET. Para el presente caso se estudiaría la relación ancho-largo en los transistores y el papel del grosor del dieléctrico en el funcionamiento del dispositivo. Por último, se propone el uso de una cuarta fotomáscara, cuyo objetivo es abrir un camino en los pads, con el fin de que el resto del dispositivo quede protegido del ambiente externo.



Figura 24. Esquema final propuesto para el transistor ψ -MOSFET.

VII.II Caracterización eléctrica del dispositivo

Para la caracterización eléctrica del dispositivo, se proponen tres grupos generales de trabajo: el grupo de los capacitores para determinar la capacitancia del dieléctrico, resistencias de contacto para obtener la resistividad del semiconductor, vía cadena y serpentin para medir la continuidad de los contactos metálicos. En el vía cadena; (ver figura 25), se pretende medir la continuidad del semiconductor; mientras que, en el serpentin se medirá la conductividad del metal superior (que será usado como fuente y drenador).

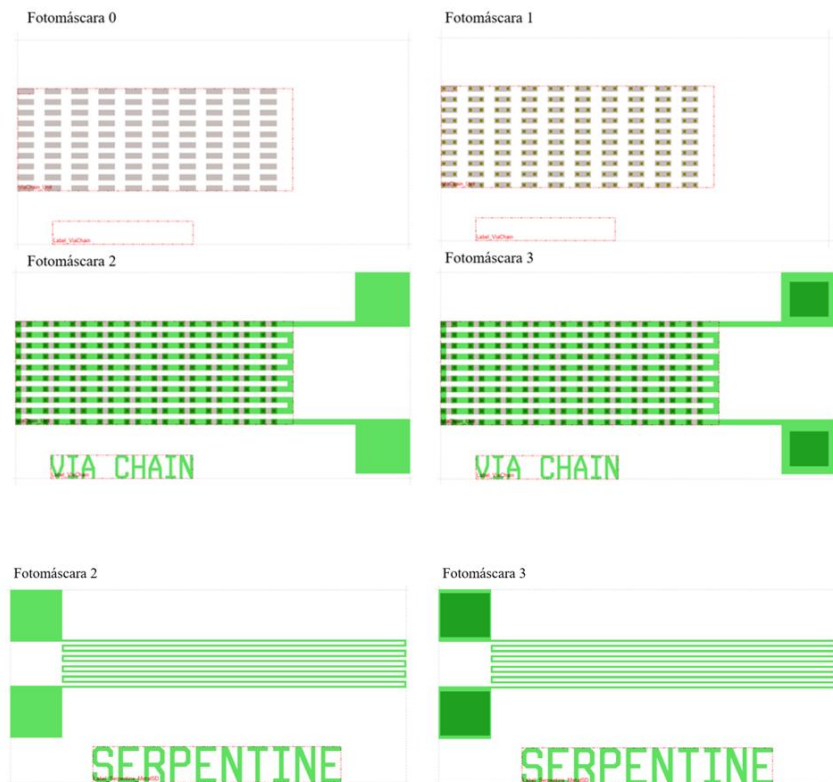


Figura 25. Propuesta para la caracterización eléctrica en la conductividad de los contactos metálicos.

Las resistencias de contacto permitirán medir la resistividad del semiconductor (ZnO), con base al cambio en el área del dispositivo. Para esta parte se proponen distintas longitudes entre los pads ($15, 25, 45, 65$ y $85 \mu\text{m}$), a diferentes áreas transversales, con el objetivo de que el usuario pueda obtener mediante la medición de la resistencia y un análisis gráfico, la resistividad del material. En la figura 26 se muestra el diseño propuesto.

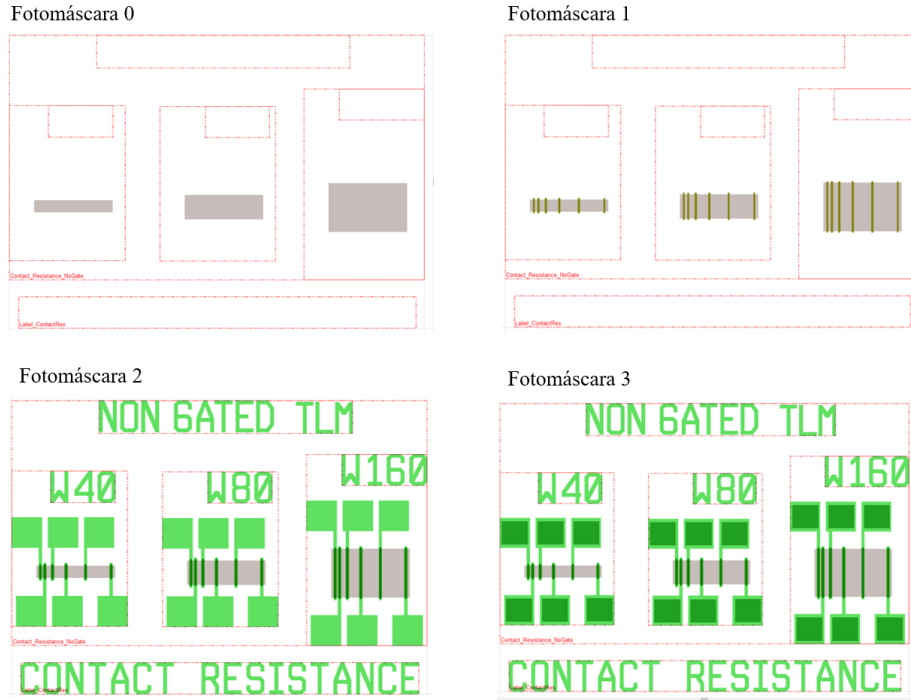


Figura 26. Propuesta para la caracterización eléctrica en la resistividad del semiconductor.

El grupo de capacitores tiene el objetivo de medir la capacitancia del dieléctrico, estos se dividen en tipo metal-aislante-metal (MIM) y metal-aislante-semiconductor (MIS). Las medidas propuestas son cuadrados de 100, 150, 200, 250 y 300 μm^2 para cada región de medición; de igual manera, se propone un diseño donde la medición se realizará directamente sobre el área de trabajo (capacitores sin pads). En la figura 27 se muestra el diseño propuesto.

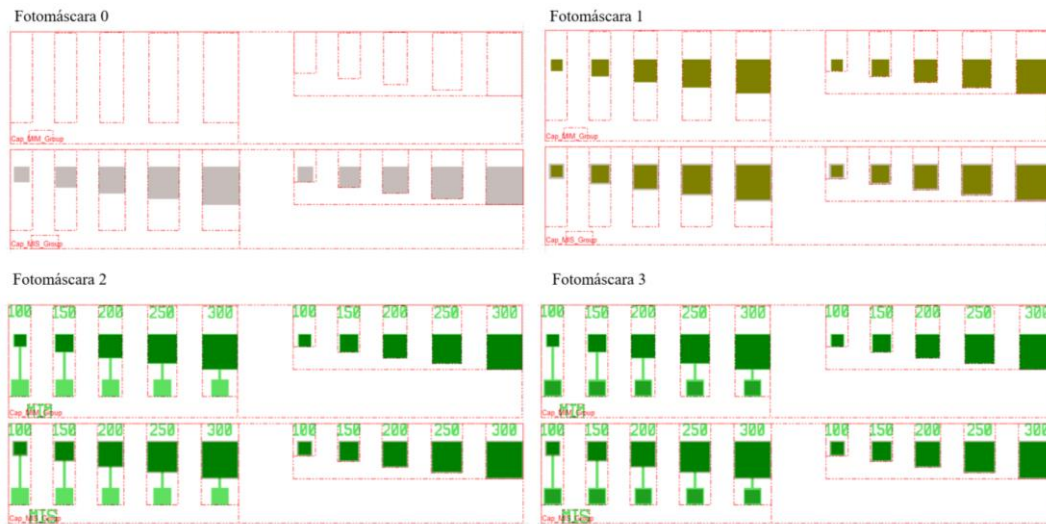


Figura 27. Propuesta para la caracterización de capacitancia del dieléctrico.

Además, se propone un tercer grupo de capacitores MIM, donde se modificó el área del metal, figura 28. Estos capacitores guardan una relación de relación de $190/85 \mu m$ y $380/170 \mu m$.

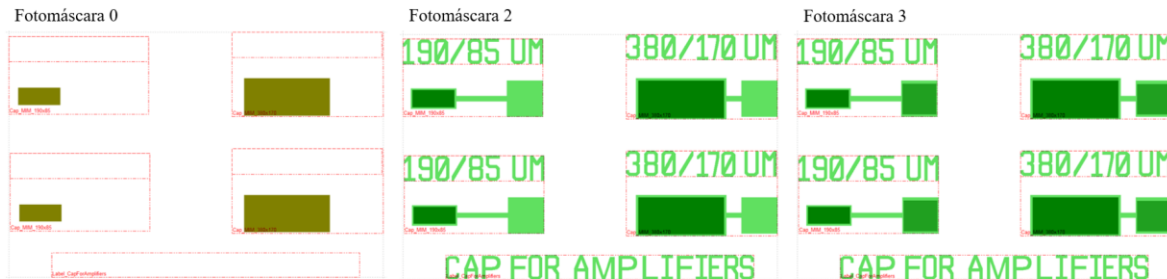


Figura 28. Propuesta para la caracterización de capacitancia del dieléctrico cambiando el área del semiconductor.

Por último, se presentan las marcas de alineación, en la figura 29, necesarias al momento de realizar la transferencia de patrones.



Figura 29. Marcas de alineación.

Para las marcas de alineación, se proponen tres regiones de trabajo; la principal, que contiene los recuadros correspondientes a la fotomáscara 1,2 y 3 (de izquierda a derecha), y los secundarios, usados para una mayor precisión en la medición. La fotomáscara 0 corresponde al recuadro gris y es la que define como deben ser alineadas las demás fotomáscaras (1,2 y 3).

En la figura 30, se muestra la celda unidad con las cuatro fotomáscaras en superposición.

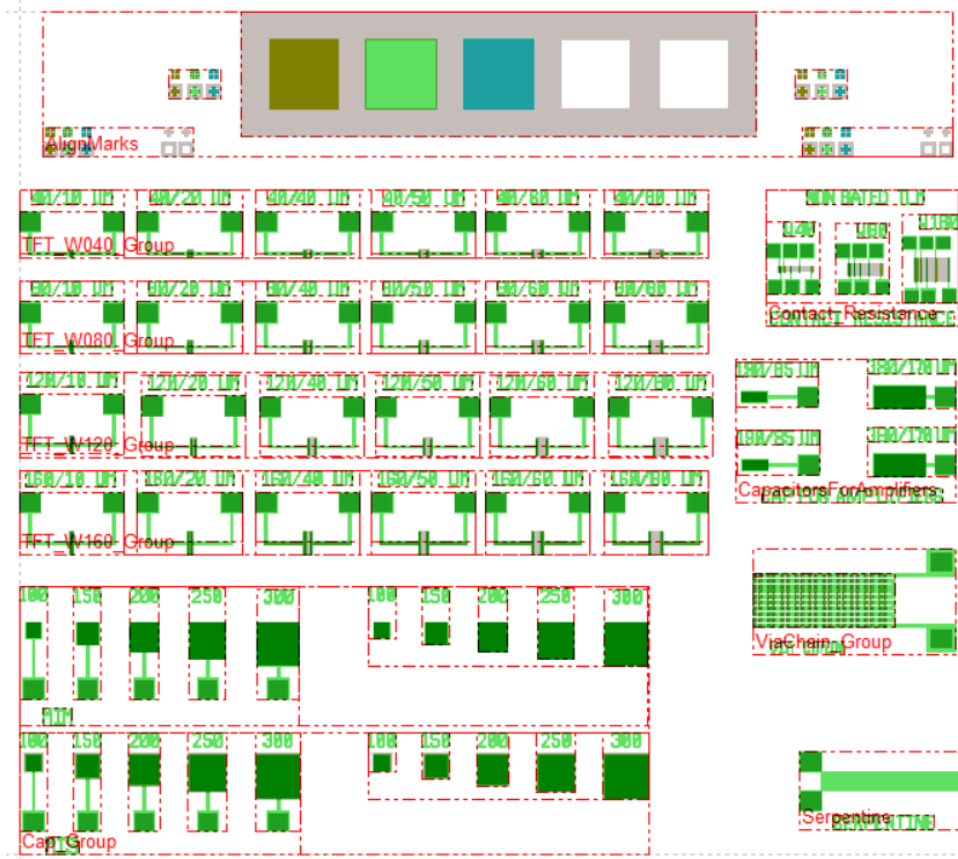


Figura 30. Celda unidad que muestra las cuatro capas activas, como propuesta para el proceso fotolitográfico en la fabricación del Ψ -MOSFET.

Como se describió anteriormente, la celda unidad se encuentra dividida en tres partes generales: (i) los transistores Ψ -MOSFET, (ii) los grupos de caracterización eléctrica y (iii) marcas de alineación.

CAPITULO VIII

VIII. CONCLUSIONES

Se lograron crecer capas de SiO₂ sobre silicio por oxidación térmica utilizando flujos de O₂ por vía húmeda y vía seca y de N₂ en el horno de calentamiento de la UNaFab y siguiendo la metodología descrita, se obtuvieron resultados acoplados al descrito por el modelo Deal y Grove. Los resultados mostraron un crecimiento de película de SiO₂ sobre obleas de Si, donde la tasa inicial de crecimiento depende de la velocidad de reacción entre los oxidantes y el Si, para posteriormente pasar a una región parabólica donde la tasa de crecimiento depende de la velocidad de difusión de los oxidantes.

El uso de N₂ como gas oxidante reduce la tasa de crecimiento del SiO₂. En la mezcla N₂/O₂, el espesor de las películas incrementa conforme aumenta la proporción de O₂; siendo, de los experimentos realizados, la relación 25/75 el que registró mayor espesor.

Conforme aumenta la temperatura, la tasa de crecimiento incrementa de manera exponencial; esto debido a la dependencia entre la difusión de las moléculas oxidantes y la temperatura, en la forma $-C/T$.

Se determinó que la orientación cristalográfica del Si influye en la tasa de crecimiento del SiO₂; donde, se encontró que el Si (111) presenta una mayor tasa con respecto al Si (100), debido a las energías de activación relacionadas al rompimiento de enlaces Si-Si.

Se observó que, a cierto valor de flujo, la tasa de crecimiento se vuelve independiente; debido a la saturación en la superficie por las moléculas oxidantes, las cuales requieren difundirse en el óxido para que las demás moléculas provenientes del gas puedan reaccionar en el sustrato.

Para trabajos posteriores, se recomienda realizar una limpieza en los sustratos de Si, con el objetivo de eliminar el óxido nativo y obtener una mayor tasa de crecimiento en la región lineal; así mismo, se propone elegir el gas oxidante con base en las condiciones de trabajo que se tengan en el laboratorio y en las aplicaciones que se buscan para el SiO₂.

REFERENCIAS

- Azman, A., Mat, R., Khairuddin, M., & Norhafiezah, S. (2014). Controlling growth rate of ultra-thin Silicon Dioxide layer by incorporating Nitrogen gas during dry thermal oxidation. *IEEE-ICSE*, 392-394. doi:10.1109/SMELEC.2014.6920880
- Blanc, J. (1988). Growth mechanism of SiO₂ films. In R. Helms, & B. Deal, *The physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface*, 1-3. New York: *Springer Science+Business Media*.
- Chu, P. (2007). *Oxidation. Chapter 4: Oxidation*. Hong Kong: City University of Hong Kong.
- Department of Chemical Engineering. (2017). Oxide Growth. Obtenido de Herbert Wertheim College of Engineering: <http://ww2.che.ufl.edu/unit-ops-lab/experiments/semiconductors/oxide-growth/Oxide-growth-theory.pdf>
- Deal, E., & Grove, S. (1965). General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. *Journal of applied physics*, 36(12), 3770-3778. doi:<https://doi.org/10.1063/1.1713945>
- Doremus, R. (1976). Oxidation of Silicon by Water and Oxygen and Diffusion in Fused Silica. *The Journal of Physical Chemistry*, 80(16), 1773-1775. doi:<https://doi.org/10.1021/j100557a006>
- Garriga, M., & Alonso, M. (2000). Caracterización estructural mediante elipsometría espectral de multicapas basadas en SiO₂. *Cerámica y Vidrio*, 39(6), 729-734.
- Gerlach, G., & Maser, K. (2016). A self-consistent model for thermal oxidation of silicon at low oxide thickness. *Hindawi - Advances in Condensed Matter Physics*, 1-14. doi:<https://doi.org/10.1155/2016/7545632>
- Goncalvez, D., & Irene, E. (2002). Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry. *Quimica Nova*, 25(5), 794-800.
- Halbleiter. (2020). Oxidation. Obtenido de Semiconductor Technology: <https://www.halbleiter.org/en/oxidation/overview/>
- Hollauer, C. (2009). *Modeling of Thermal Oxidation and Stress Effects*. Holanda: SVH.
- Hwang, C.-G. (2006). New Paradigms in the Silicon Industry. *IEEE-Samsung Electronics*, 1-8. doi:10.1109/IEDM.2006.346835
- Irene, E., & Meulen, Y. v. (1976). Silicon oxidation studies: analysis of SiO₂ film growth data. *J Electrochem. Soc*, 123(9), 1380-1384.

- J.A.Woollam. (2020). Alpha-SE Ellipsometer. Obtenido de J.A.Woollam Ellipsometry Solutions: <https://www.jawoollam.com/products/alpha-se-ellipsometer#tab-id-1>
- Jorgensen, P. (1962). Effect of and electric field on silicon oxidation. *J.Chem. Phys*, 37, 874-877.
- Lehrmann, T., Hansen, O., Arendt, J., & Vilain, E. (2014). Thermal Oxidation of Structured Silicon Dioxide. *Journal of Solid State Science and Technology*, 3(5), 63-67. doi:10.1149/2.003405jss
- Ligenza, J. (1961). Effect of crystal orientation on oxidation rates of silicon in high pressure steam. *J Phys Chemistry*, 65(11), 2011-2014.
- Lin, C.-H. (2008). Oxidation (of Silicon). In D. Li, *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, 1584-1589. Taiwan: Springer.
- Lora-Tamayo, A. (2015). *Contribucion al estudio de la oxidacion termica del silicio y su aplicacion a la microelectronica*. [Tesis de doctorado]. Madrid: Universidad Complutense de Madrid.
- Luo, J. (2010). *Integration of Metallic Source/Drain Contacts in MOSFET Technology*. [Tesis de doctorado]. Estocolmo, Suecia: Royal Institute of Technology
- Madou, M., & Wang, C. (2012). Photolithography. In B. Bhushan, *Encyclopedia of Nanotechnology*, 2051-2052. Paises Bajos: Springer Netherlands.
- Mead, C. (1994). Scaling of MOS Technology to Submicrometer Feature Sizes. *Analog Integrated Circuits and Signal Processing*, 6, 9-25. doi:<https://doi.org/10.1007/BF01250732>
- Moore, G. (1998). The role of Fairchild in Silicon Technology in the early days of "Silicon Valley". *Proceedings of the IEEE*, 53-62. doi:10.1109/5.658759
- Mott, N., Rigo, S., Rochet, F., & Stoneham, M. (1989). Oxidation of silicon. *Philosophical Magazine*, 60(2), 189-212. doi:<https://doi.org/10.1080/13642818908211190>
- Nicollian, E., & Reisman, A. (1988). A new model for the thermal oxidation kinetics of silicon. *Journal of Electronic Materials*, 17(4), 264-272. doi:<https://doi.org/10.1007/BF02652105>
- Pacio, M., Juarez, H., Diaz, T., Garcia, G., Rosendo, E., Mora, F., . . . Rodriguez, M. (2009). Estudio y modelado de la interface Si-SiO₂, usando estructura MOS. *Superficies y vacío*, 22(4), 10-14.

- Reynoso, T. (2010, agosto). *Fabricación de transistores FET a base de una película delgada de óxido de zinc*. [Tesis de maestría]. Hermosillo, Sonora, México: Universidad de Sonora.
- Ruzyllo, J., Shiota, I., Miyamoto, N., & Nishizama, J. (1976). Low temperature oxidation of silicon studied by photosensitive ESR and Auger electron spectroscopy. *J Electrochem Soc*, 123(1), 26-29.
- Sood, H., Srivastava, V., & Singh, G. (2018). Advanced MOSFET Technologies for Next Generation Communication Systems-Perspective and Challenges: A Review. *Engineering Science and Technology Review*, 180-195.
- Sze, S., & Kwok, K. (2007). *Physics of Semiconductor Devices*. New Jersey: John Wiley & Sons.
- Taylor, B. (2018). The transistor revolution (part 1 and 2). *Practical Wireless*, 24-65.
- Ytterdal, T., Cheng, Y., & Fjeldly, T. (2003). *Device Modelling for Analog and RF CMOS Circuit Design*. USA: WILEY.