



# UNIVERSIDAD DE VALLADOLID FACULTAD DE CIENCIAS

Máster en Semiconductores y Tecnologías Electrónicas

Caracterización de la calidad del óxido térmico (SiO<sub>2</sub>) crecido sobre sustratos de silicio en FEL para su optimización como capa pasivante.

# Autor: Gonzalo Sánchez Álvarez

#### **Tutores:**

Salvador Dueñas Carazo

Departamento de Electricidad y Electrónica (Universidad de Valladolid)

Sergio Álvarez Fernández Fagor Electrónica



# <u>ÍNDICE</u>

| Resumen — Abstract   | 1  |
|--|----|
| 1. La Estructura Metal — Óxido — Semiconductor                                 | 3  |
| 1.1. Regímenes de Funcionamiento de la Estructura MOS                          | 3  |
| 1.1.1. Régimen de Banda Plana  | 4  |
| 1.1.2. Régimen de Acumulación  | 4  |
| 1.1.3. Régimen de Vaciamiento  | 4  |
| 1.1.4. Régimen de Inversión  | 5  |
| 1.2. Curvas Capacidad-Voltaje de la Estructura MOS en función de la Frecuencia | 5  |
| 2. Crecimiento de Óxido Térmico sobre Obleas de Silicio                        | 7  |
| 2.1. Introducción al Dióxido de Silicio  | 7  |
| 2.2. Clases de Oxidación Térmica del Silicio                                   | 7  |
| 2.2.1. Oxidación Térmica Seca  | 7  |
| 2.2.2. Oxidación Térmica Húmeda  | 8  |
| 2.3. Velocidad de la Oxidación Térmica   | 8  |
| 2.3.1. Velocidad de la Oxidación Térmica según la Especie Oxidante             | 9  |
| 3. Defectos en el Silicio Oxidado Térmicamente                                 | 11 |
| 3.1. Estados en la Interfase   | 11 |
| 3.2. Trampas Cercanas a la Interfase   | 12 |
| 3.3. Cargas Fijas y Móviles en el Óxido  | 12 |
| 4. Preparación de las Muestras   | 13 |
| 4.1. Programa General de Oxidación: 15OX1100/1H30                              | 13 |
| 4.2. Selección de los Procesos de Oxidación                                    | 13 |
| 4.3. Fabricación y Tratamiento de las Muestras                                 | 14 |
| 4.4. Resumen de las Muestras   | 17 |

| 5. Procedimiento Experimental  | 19  |
|--|-----|
| 5.1. Medida del Espesor del Óxido  | 19  |
| 5.2. Medida del Voltaje de Banda Plana y la Permitividad Relativa a partir | 1.0 |
| de Curvas Capacidad-Voltaje  | 19  |
| 5.2.1. Medida del Voltaje de Banda Plana                                   | 19  |
| 5.2.2. Medida de la Permitividad Relativa                                  | 20  |
| 5.3. Medida del Campo Eléctrico de Ruptura                                 | 20  |
| 5.3.1. Inspección Óptica de la Ruptura                                     | 20  |
| 5.4. Medida de la Densidad de Estados de Interfase a partir de Curvas      | 22  |
| Capacidad-Voltaje y Conductancia-Voltaje                                   | 22  |
| 5.4.1. Curvas Capacidad-Voltaje  | 22  |
| 5.4.2. Curvas Conductancia-Voltaje   | 23  |
| 6. Resultados  | 25  |
| 6.1. Espesor de los Óxidos   | 25  |
| 6.2. Voltaje de Banda Plana  | 26  |
| 6.3. Permitividad Relativa   | 29  |
| 6.4. Campo Eléctrico de Ruptura  | 32  |
| 6.5. Densidad de Estados de Interfase                                      | 33  |
| 7. Conclusiones  | 37  |
| 7.1. Conclusiones Generales  | 37  |
| 7.1.1. Respecto al Óxido como Componente Activo                            | 38  |
| 7.1.2. Respecto al Óxido como Material de Pasivación                       | 38  |
| 7.2. Futuras Líneas de Investigación                                       | 39  |
| I. Bibliografía  | i   |
| II. Índice de Figuras y Tablas   | v   |
| II.A. Lista de Figuras   | V   |
| II.B. Lista de Tablas  | vi  |

# RESUMEN — ABSTRACT

## Castellano

En este Trabajo de Fin de Máster se estudian diferentes parámetros físicos de unas muestras de estructuras MOS con el objetivo de caracterizar el óxido de silicio empleado. En concreto, se busca comparar la calidad de los óxidos en función de distintos parámetros, como el tipo de agente oxidante empleado, o el horno en el que se ha realizado la oxidación. Esta comparación se hará mediante el estudio de las curvas Capacidad-Voltaje (CV), Conductancia-Voltaje (GV), y Corriente-Voltaje (IV) de las muestras, así como el espesor de los óxidos, obteniendo de esta manera valores del Espesor del Óxido  $(t_{ox})$ , del Voltaje de Banda Plana  $(V_{fb})$ , de la Permitividad Relativa  $(\varepsilon_{rel})$ , del Campo Eléctrico de Ruptura Dieléctrica  $(E_{br})$ , y de la Densidad de Estados de Interfase  $(D_{it})$ , a partir de los cuales se ha comparado la calidad de las distintas muestras.

Las muestras empleadas en este Trabajo han sido fabricadas en las instalaciones de la empresa FAGOR ELECTRÓNICA, KOOP.E. (Arrasate/Mondragón, Gipuzkoa, Euskadi/País Vasco, España) por el alumno con ayuda del personal de la fábrica.

Las medidas del Espesor del Óxido y del Voltaje de Ruptura (así como la inspección visual de la ruptura) han sido realizadas en las instalaciones de FAGOR ELECTRÓNICA, KOOP.E., mientras que las demás medidas han sido realizadas en las instalaciones de la UNIVERSIDAD DE VALLADOLID (Valladolid, Valladolid, Castilla y León, España).

# English

In this Master's Thesis, the various physical parameters of MOS structure samples are studied with the aim of characterizing the silicon oxide employed. Specifically, the objective is to compare the quality of the oxides based on different parameters, such as the type of oxidizing agent employed, or the furnace in which the oxidation was performed. This comparison will be conducted by studying the Capacitance-Voltage (CV), Conductance-Voltage (GV), and Current-Voltage (IV) curves of the samples, as well as the oxides' thickness. This will yield values for the Oxide Thickness  $(t_{ox})$ , the Flat Band Voltage  $(V_{fb})$ , the Relative Permittivity  $(\varepsilon_{rel})$ , the Dielectric Breakdown Electric Field  $(E_{br})$ , and the Interface State Density  $(D_{it})$ , from which the quality of the different samples has been compared.

The samples utilized in this work were fabricated at the facilities of the company FAGOR ELECTRÓNICA, KOOP.E. (Arrasate/Mondragón, Gipuzkoa, Euskadi/País Vasco, Spain) by the student with the assistance of the factory personnel.

Measurements of the Oxide Thickness and Breakdown Voltage (as well as the visual inspection of the breakdown) were performed at the FAGOR ELECTRÓNICA, KOOP.E. facilities, while the remaining measurements were conducted at the UNIVERSIDAD DE VALLADOLID (Valladolid, Valladolid, Castilla y León, Spain).

# 1. <u>ESTRUCTURA METAL — ÓXIDO — SEM</u>ICONDUCTOR

La estructura apilada metal – óxido – semiconductor (MOS) es la base de la gran mayoría de dispositivos electrónicos actuales más habituales  $[\underline{1}, \text{ cap. } 6]$ . Esta estructura tiene tres regímenes de funcionamiento según el voltaje que apliquemos entre el metal y el semiconductor: acumulación, inversión y vaciamiento  $[\underline{2}, \text{ cap. } 5]$ .

En concreto, esta estructura actúa como un condensador, ya que tenemos un material aislante (el óxido) colocado en medio de dos materiales conductores (el metal y el semiconductor) [2, cap. 5]. Por tanto, una de las formas más habituales de caracterizar estos dispositivos es estudiar sus curvas CV: observar cómo varía la capacidad del condensador en función del voltaje aplicado a través del metal, denominado puerta o gate.

A continuación, veremos de forma cualitativa cómo son estos regímenes y cómo se traducen a la curva CV de una estructura MOS, la cual se muestra en la Figura 1.1.

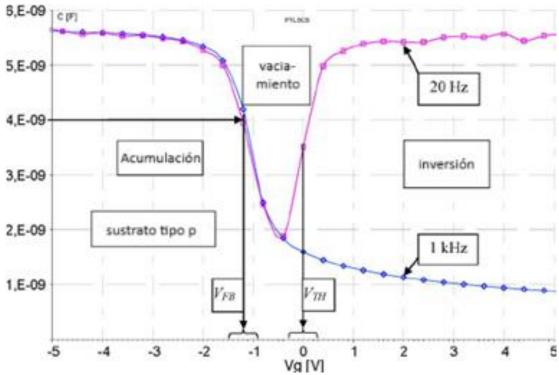


Figura 1.1: Regímenes de la curva CV de una estructura MOS de tipo p. Extraído de [3], traducción propia.

# 1.1. Regímenes de Funcionamiento de la Estructura MOS

Consideremos para este análisis que la referencia del voltaje, la tierra, estará conectada al semiconductor (p.ej., un voltaje negativo implica que el metal está a menor voltaje que el semiconductor). Consideremos también un semiconductor con dopaje tipo p, esto es, los huecos serán los portadores mayoritarios. Si consideramos que el nivel de Fermi en la puerta, al ser un material conductor, está en la banda de conducción,  $E_C$ , en el estado de equilibrio (esto es, sin aplicar ningún voltaje) esta energía coincidirá con la del nivel de Fermi del semiconductor [2, cap. 2]:

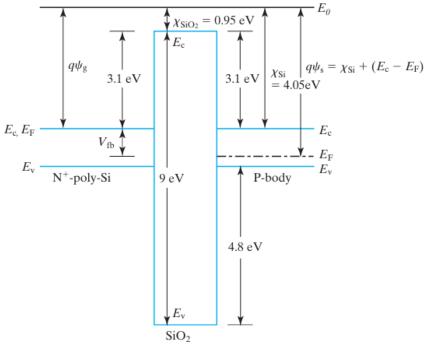
$$E_{C,q} = E_{F,s}.$$
 Ec.1.1

#### 1.1.1. Régimen de Banda Plana

Consideremos un voltaje aplicado a la puerta tal que las bandas del semiconductor son planas en la interfase SiO<sub>2</sub>-Si. Podemos entonces definir el voltaje de banda plana,  $V_{fb}$ , como la diferencia de energía entre los niveles de Fermi de puerta y semiconductor en esta configuración [2, cap. 5]:

$$V_{fb} = E_{F,g} - E_{F,s} = \psi_g - \psi_s,$$
 Ec.1.2

donde  $\psi$  es la función de trabajo de puerta y semiconductor. Esta relación entre energías se observa en la Figura 1.2:



<u>Figura 1.2</u>: Diagrama de bandas de la estructura MOS en el régimen de banda plana. Extraído de [2, cap. 5].

#### 1.1.2. Régimen de Acumulación

Si aplicamos a la puerta un voltaje tal que  $V_g < V_{fb}$ , las bandas de la puerta se desplazarán hacia energías mayores [2, cap. 2]. Esto hará que las bandas del semiconductor se doblen hacia energías mayores cerca de la superficie del óxido. Dado que estamos estudiando un semiconductor con dopaje tipo p, el nivel de Fermi estará muy cerca de la banda de valencia en la región cercana a la interfase SiO<sub>2</sub>-Si, lo que provocará una acumulación de huecos en esta región [2, cap. 5].

#### 1.1.3. Régimen de Vaciamiento

Si ahora aplicamos a la puerta un voltaje tal que  $V_g > V_{fb}$ , las bandas de la puerta se desplazarán hacia energías menores [2, cap. 2]. Por tanto, las bandas del semiconductor se doblarán hacia esa dirección cerca de la superficie del óxido. Dado que estamos estudiando un semiconductor de tipo p, el nivel de Fermi ahora estará alejado tanto de la banda de conducción como de la de valencia en la interfase SiO<sub>2</sub>-Si, por lo que se producirá un vaciamiento de portadores en esta región [2, cap. 5].

## 1.1.4. Régimen de Inversión

Por último, existe un voltaje umbral  $V_t > V_{fb}$  tal que, si aplicamos a la puerta un voltaje  $V_g > V_t$ , la banda de conducción se acercará lo suficiente al nivel de Fermi en la interfase SiO<sub>2</sub>-Si como para que se produzca una acumulación de electrones [2, cap. 5], que recordemos que son los portadores minoritarios en ese caso.

La <u>Tabla 1.I</u> recopila los posibles regímenes de funcionamiento de la estructura MOS en función del dopaje del semiconductor y del voltaje aplicado:

|        | $V_g \ll V_{fb}$ | $V_g < V_{fb}$ | $V_g > V_{fb}$ | $V_g \gg V_{fb}$ |
|--------|------------------|----------------|----------------|------------------|
| Tipo p | Acumulación      | Acumulación    | Vaciamiento    | Inversión        |
| Tipo n | Inversión        | Vaciamiento    | Acumulación    | Acumulación      |

Tabla 1.I: Regímenes de funcionamiento de la estructura MOS.

# 1.2. Curvas Capacidad-Voltaje de la Estructura MOS en función de la Frecuencia

Si aparece una carga en la interfase entre el semiconductor y el aislante, aparecerá otra igual, pero de signo contrario en la interfase entre el aislante y el metal [2], cap. 5]. Recordando que la capacidad de un condensador puede escribirse como C = dC/dV [35], tenemos que, para la estructura MOS,

$$C = \frac{dQ_g}{dV_a} = -\frac{dQ_s}{dV_a}.$$
 Ec.1.3

Podemos ver de forma cualitativa que, en el régimen de vaciamiento, dado que tenemos menor cantidad de carga en la interfase SiO<sub>2</sub>-Si, tendremos una capacidad inferior; mientras que la capacidad en los regímenes de acumulación e inversión será superior [2, cap. 5].

Sin embargo, este análisis solo es válido si, al modificar el voltaje de puerta, damos tiempo a que los portadores del semiconductor respondan. Si la señal tiene una frecuencia elevada, no veremos modificaciones en los regímenes de acumulación ni vaciamiento, ya que estos dependen de los portadores mayoritarios, de forma que el sistema puede responder rápidamente a las variaciones de voltaje. Sin embargo, en el régimen de inversión estamos trabajando con portadores minoritarios, y la generación de estos puede no ser lo suficientemente rápida como para responder a las variaciones de voltaje, manteniendo una carga y por tanto una capacidad de valor similar al régimen de vaciamiento [2, cap. 5]. Por tanto, la curva CV dependerá de la frecuencia a la que se modifique el voltaje de puerta.

De forma general, se consideran dos situaciones: una frecuencia suficientemente elevada como para que los portadores minoritarios no puedan responder, HFCV; y una frecuencia suficientemente baja (cuasi-estática) como para que los portadores minoritarios sí puedan responder, LFCV o QSCV. Ambas situaciones aparecen en la Figura 1.1.

# 2. <u>CRECIMIENTO DE ÓXIDO TÉRMICO SOBRE OBLEAS</u> DE SILICIO

#### 2.1. Introducción al Dióxido de Silicio

La fabricación de dispositivos electrónicos requiere la combinación de materiales conductores, semiconductores y aislantes. Respecto a los materiales semiconductores, se emplea una gran variedad de materiales formados por elementos semimetálicos, tanto simples, como el germanio, como compuestos, como el GaAs. Sin embargo, el material más empleado, y por varios órdenes de magnitud, es el silicio, Si [4—6]. Por tanto, es de especial interés para la industria encontrar un óxido el cual pueda incorporarse al silicio con buenos resultados.

La oxidación térmica de obleas de silicio para fabricar capas de dióxido de silicio, SiO<sub>2</sub>, es una técnica ampliamente aceptada por la industria para este fin. Esto se debe a que el crecimiento de SiO<sub>2</sub> sobre Si es muy sencillo, y este material ofrece muy buenas propiedades eléctricas como aislante, además de ser un material fácil de trabajar [7, cap. 2].

En concreto, las propiedades físicas del SiO<sub>2</sub> que resultan más interesantes son su rigidez dieléctrica, del orden de  $500 V/\mu m = 0.5 GV/m$  [8]; y su parámetro de red de 5 Å [9], muy similar a la del Si, 5.44 Å [10], lo que evita el estrés mecánico durante el crecimiento de este.

#### 2.2. Clases de Oxidación Térmica del Silicio

El proceso de oxidación térmica de obleas de silicio se basa en la interacción entre átomos de oxígeno y de silicio. Este proceso puede darse mediante oxígeno molecular,  $O_2$ , o mediante agua,  $H_2O$ , con ambas especies oxidantes en fase gaseosa y según las siguientes ecuaciones [7, cap. 2]:

$$Si_{(s)} + O_{2(g)} \xrightarrow{\sim 1100 \, {}^{\circ}\text{C}} SiO_{2(s)},$$
 Ec.2.1  
 $Si_{(s)} + 2H_2O_{(g)} \xrightarrow{\sim 1100 \, {}^{\circ}\text{C}} SiO_{2(s)} + 2H_{2(g)}.$  Ec.2.2

La primera fase de la oxidación es la interacción entre el oxígeno y la superficie de la oblea de silicio, creándose una primera capa de SiO<sub>2</sub> según las ecuaciones anteriores. A continuación, los átomos de oxígeno libres se difunden a través de esta primera capa de óxido hasta llegar a la interfase SiO<sub>2</sub>-Si, donde interactúan con el silicio formando una nueva capa de óxido inmediatamente debajo de la anterior; y se repite este proceso de difusión-oxidación de forma sucesiva [11].

Dado que la creación de capas de óxido sucede en regiones cada vez más profundas de la oblea de silicio, el tiempo de difusión de cada paso aumenta, lo que hace que el crecimiento de óxidos gruesos no tenga una dependencia lineal con el tiempo, sino cuadrática [11], como veremos más adelante en el Apartado 2.3.

#### 2.2.1. Oxidación Térmica Seca

Se denomina oxidación térmica seca a la oxidación realizada mediante oxígeno molecular, O<sub>2</sub>. Este es un proceso considerablemente lento, debido a la dificultad del oxígeno para difundirse a través del óxido. Si bien esta baja velocidad hace que la oxidación seca no sea recomendable para la producción de capas gruesas aislantes y/o de pasivación, la lentitud del crecimiento del óxido seco es

ideal para su control en la fabricación de capas delgadas, como por ejemplo los óxidos de puerta de distintos tipos transistores [7, cap. 2].

#### 2.2.2. Oxidación Térmica Húmeda

Se denomina oxidación térmica húmeda a la oxidación realizada mediante vapor de agua,  $H_2O$ . Este proceso es significativamente más rápido que la oxidación seca. Si bien las moléculas de vapor de agua tienen menor capacidad de difusión en el  $SiO_2$  que las de oxígeno [11], la solubilidad del vapor de agua en el óxido es varios órdenes de magnitud mayor que la del oxígeno [7, cap. 2, 11], lo que resulta en que la oxidación húmeda sea significativamente más rápida que la seca.

Sin embargo, debido a la interacción del hidrógeno contenido en el vapor de agua con el silicio, la oxidación húmeda produce óxidos de menor rigidez dieléctrica, con mayor cantidad de defectos [12] y de mayor porosidad a la penetración de impurezas contaminantes [7, cap. 2].

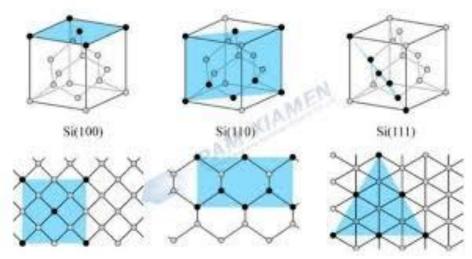
Por tanto, en el contexto de la fabricación en masa de dispositivos electrónicos que incluyan SiO<sub>2</sub>, es necesario encontrar un balance entre la mayor velocidad de la oxidación térmica húmeda y la mayor calidad de la oxidación térmica seca.

#### 2.3. Velocidad de la Oxidación Térmica

La velocidad a la que se forma el óxido térmico depende de múltiples factores: la especie oxidante empleada, la temperatura, la presión, y la orientación cristalina de la superficie de la oblea [7, cap. 2, 11]. En este Trabajo estudiaremos el efecto de la especie oxidante, manteniendo los demás factores constantes en la fabricación de todas las muestras estudiadas.

De forma cualitativa, es razonable pensar que una temperatura y una presión mayores favorecerán la penetración de la especie oxidante a través del óxido, y que esta relación dependerá de la especia oxidante empleada [11].

También es entendible la dependencia del proceso de oxidación con la orientación cristalina de la superficie si observamos que la orientación  $\langle 111 \rangle$  presenta una mayor densidad superficial de átomos de silicio que la orientación  $\langle 100 \rangle$ , como se observa en la <u>Figura 2.1</u>, lo que permite que haya más átomos de silicio disponibles en la interfase [13].



<u>Figura 2.1</u>: Orientaciones cristalinas del silicio cristalino. Extraído de  $[\underline{13}]$ .

Como se ha mencionado en el Apartado 2.2, la oxidación es un proceso que sucede en la interfase SiO<sub>2</sub>-Si, la cual se aleja de la superficie de la oblea a medida que el óxido crece, requiriendo que la especie oxidante se difunda a distancias cada vez más profundas en la oblea. Por tanto, el modelo más empleado actualmente es el modelo Deal-Grove [7, cap. 2, 11].

Este modelo considera la difusión de la especie oxidante desde el volumen del gas hasta la superficie de la oblea, una segunda difusión a través del óxido ya presente, y la interacción entre el oxidante y el silicio. Por tanto, el modelo Deal-Grove propone la siguiente ecuación [7, cap. 2, 11]:

$$t_{ox}^2 + A \cdot t_{ox} = B(t + \tau), \qquad \text{Ec.2.3}$$

donde  $t_{ox}$  es el espesor del óxido, t es el tiempo de la reacción, y A, B y  $\tau$  son parámetros propios de la reacción tales que [7, 11, 14]

$$A \propto D_{ox} \propto \exp\left(-\frac{1}{T}\right),$$
 Ec.2.4

$$B \propto \begin{cases} D_{ox} \propto \exp\left(-\frac{1}{T}\right), & \text{Ec.2.5} \\ HP_g & \\ \tau = \frac{t_{ox,i}^2 + A \cdot t_{ox,i}}{B}, & \text{Ec.2.6} \end{cases}$$

$$\tau = \frac{t_{ox,i}^2 + A \cdot t_{ox,i}}{B},$$
 Ec.2.6

donde  $D_{ox}$  es el coeficiente de difusión del agente oxidante a través del óxido, T es la temperatura, H es la solubilidad del gas en el óxido,  $P_g$  es la presión parcial del gas oxidante, y  $t_{ox,i}$  es el espesor inicial del óxido, si es que ya había algún óxido inicialmente.

Resolviendo la Ec.2.3 tenemos que

$$t_{ox}(t) = \frac{-A + \sqrt{A^2 + 4B(t + \tau)}}{2}$$
. Ec.2.7

Observamos en la Ec.2.7 que podemos modelar la formación de óxido térmico en dos regímenes distintos [7, cap. 2]:

$$t + \tau \ll \frac{A^2}{4B} \to t_{ox}(t) \approx \frac{B}{A}(t + \tau),$$
 Ec.2.8

$$t + \tau \gg \frac{A^2}{4B} \to t_{ox}(t) \approx \sqrt{B(t+\tau)}$$
. Ec.2.9

Por tanto, en el contexto de la oxidación térmica es común hablar de los dos siguientes parámetros: las constantes de velocidad de reacción lineal y cuadrática, que vienen dadas por, respectivamente [7, cap. 2],

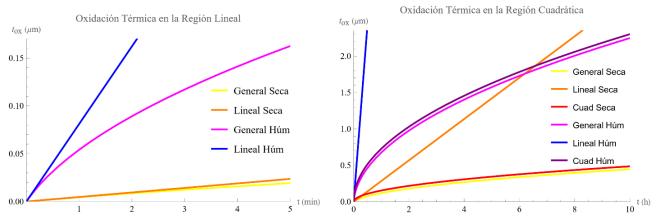
$$\frac{B}{A} = \left(\frac{B}{A}\right)_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right),$$
 Ec.2.10

$$B = B_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right),$$
 Ec.2.11

donde  $E_A$  es la energía de activación de la reacción, que es diferente para cada parámetro y depende de la especie oxidante,  $k_B$  es la constante de Boltzmann, y  $(B/A)_0$  y  $B_0$  son constantes dependientes de la especie oxidante, y  $(B/A)_0$  además depende de la orientación cristalina de la oblea.

Entonces, la dependencia del espesor del óxido con el tiempo (<u>Ec.2.3</u>) tendrá una región inicial lineal seguida de una región cuadrática. A continuación, se muestra una comparativa de estas regiones con algunos de los parámetros mencionados anteriormente.

#### 2.3.1. Velocidad de la Oxidación Térmica según la Especie Oxidante



<u>Figura 2.2</u>: Espesor del óxido térmico en función del tiempo de oxidación y del tipo de oxidación.

Detalle del régimen lineal (izq.) y del régimen cuadrático (dcha.).

Ambas oxidaciones consideran la misma temperatura ( $T=1100\,^{\circ}\mathrm{C}$ ) y la misma orientación cristalina (111).

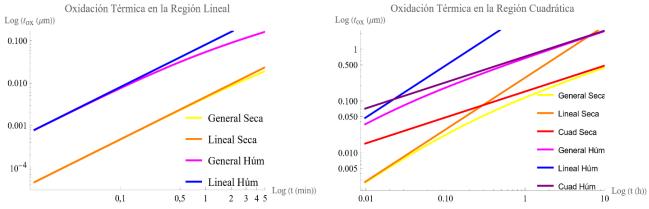


Figura 2.3: Espesor del óxido térmico en función del tiempo de oxidación y del tipo de oxidación. Escala logarítmica en ambos ejes. Detalle del régimen lineal (izq.) y del régimen cuadrático (dcha.). Ambas oxidaciones consideran la misma temperatura ( $T=1100\,^{\circ}\text{C}$ ) y la misma orientación cristalina (111).

Podemos observar en la <u>Figura 2.3</u> que la aproximación lineal es válida para los dos primeros minutos en la oxidación seca, pero solo para los primeros segundos en la oxidación húmeda. Observamos que la aproximación cuadrática es asintótica al modelo para tiempos de varias horas para ambas oxidaciones.

Observamos también que, como mencionamos el <u>Apartado 2.2</u>, la oxidación húmeda es significativamente más rápida que la oxidación seca. Por tanto, solo es viable emplear la oxidación seca para fabricación en masa si queremos fabricar óxidos de poco espesor.

# 3. <u>DEFECTOS EN EL SILICIO OXIDADO TÉ</u>RMICAMENTE

En la literatura encontramos las cargas y defectos introducidos durante la oxidación del silicio clasificados en cuatro familias distintas: cargas fijas, cargas móviles, trampas en el óxido y estados en la interfase  $SiO_2$ -Si [15].

En este capítulo vamos a estudiar cada una de ellas y sus efectos.

#### 3.1. Estados en la Interfase

Durante la creación de la interfase SiO<sub>2</sub>-Si se rompe la periodicidad ambos materiales, lo cual produce efectos como defectos puntuales, estrés mecánico, o que las reacciones químicas de las Ecs.2.1—2.2 no queden completamente satisfechas [15—16]. Por ejemplo, es bastante habitual encontrar átomos de silicio unidos a otros tres átomos de silicio, pero no a un átomo de oxígeno, quedando así un enlace libre o colgante (dangling bonds, en inglés) [17, 34].

Este tipo de defectos interrumpen la estructura cristalina del material, creando una serie de estados energéticos en la interfase entre el óxido y el silicio, [15, 17]. Si estos estados tienen energías contenidas en las bandas de conducción o de valencia, no causan problemas, pero si sus energías están comprendidas en el interior del gap, pueden interactuar con los portadores circulando por el dispositivo en tiempos muy cortos  $(ns \sim ms)$ , en función de la profundidad en el gap del nivel de energía [15]. En función de su posición energética en la banda prohibida con respecto del nivel de Fermi, estos estados pueden actuar tanto como aceptores como donadores [15].

Dado que estos estados pueden atrapar portadores, son bastante dañinos para el funcionamiento correcto de los canales de transistores basados en la estructura MOS, ya que dicho canal se forma precisamente en la interfase entre el aislante y el semiconductor [15].

Estos estados de interfase estarán ocupados si su nivel de energía está por debajo del nivel de Fermi del semiconductor. Recordando que las bandas del semiconductor se doblan cerca de la interfase SiO<sub>2</sub>-Si en función del voltaje aplicado, tenemos que las trampas estarán vacías en el régimen de inversión, y se irán llenando a medida que nos movamos al régimen de acumulación [15], como se observa en la Figura 3.1:

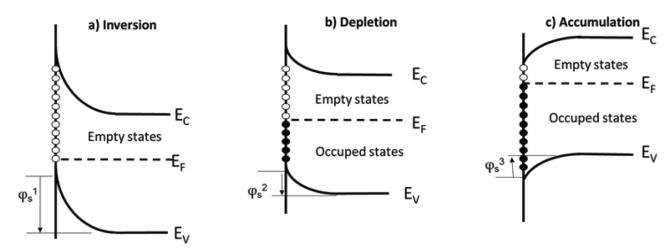


Figura 3.1: Diagrama de bandas de un semiconductor de tipo n, incluyendo los estados de interfase. Extraída de [15].

# 3.2. Trampas Cercanas a la Interfase

La ruptura de la periodicidad cristalina en la interfase  $SiO_2$ -Si también produce trampas en el interior del óxido [15—16]. Dado que estas trampas no están en la interfase, sino en el interior del óxido, los portadores solo pueden interactuar con ellas por efecto túnel, lo que hace que estas trampas sean significativamente más lentas que las debidas a estados de interfase [15].

El factor de ocupación de estas trampas sigue la estadística de Shockley-Read-Hall [15, 18]:

Cuando el nivel de Fermi aumenta por encima de la energía de las trampas, su factor de llenado decae exponencialmente con la distancia entre la trampa y la interfase, y aumenta de forma exponencial con el tiempo. Ambos comportamientos se deben a que estas trampas solo pueden interactuar con los portadores mediante efecto túnel [15, 18]

Inversamente, cuando el nivel de Fermi disminuye por debajo de la energía de las trampas, su factor de llenado disminuye exponencialmente con el tiempo y aumenta exponencialmente con la distancia [15, 18].

Debido a que el llenado y vaciado de las trampas cercanas a la interfase no es simétrico, las curvas CV de la estructura MOS pueden presentar histéresis si la densidad de estas trampas es suficientemente alta, ya que los portadores no interactuarán de igual forma con las trampas al aumentar el voltaje aplicado que al disminuirlo [15, 18].

# 3.3. Cargas Fijas y Móviles en el Óxido

Las cargas presentes en el óxido, debidas principalmente a la presencia de iones metálicos durante el proceso de oxidación, actúan como trampas para los portadores, modificando el valor del voltaje umbral y limitando la movilidad de los portadores, lo cual degrada el funcionamiento del dispositivo y reduce su vida útil [15].

Estas trampas causan transitorios en el voltaje de banda plana, los cuales pueden estudiarse midiendo el voltaje de puerta necesario para mantener la capacitancia en su valor de banda plana [15]. También pueden ser medidas sometiendo las muestras a estrés mediante la aplicación de un voltaje de corriente continua durante un tiempo significativo previamente a la medida de la curva CV.

# 4. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

# 4.1. Programa General de Oxidación: 15OX1100/1H30

El horno empezará a 800 °C. Introduciremos lentamente las obleas y aumentaremos gradualmente la temperatura hasta los 1100 °C. A esta temperatura, comenzará una oxidación seca (esto es, con O<sub>2</sub> gaseoso) durante diez minutos. A continuación, comenzará una oxidación húmeda (esto es, con H<sub>2</sub>O en fase de vapor) durante hora y media. Después, realizaremos otra oxidación seca de diez minutos. Finalmente, bajaremos gradualmente la temperatura del horno de nuevo hasta 800 °C, temperatura a la cual comenzaremos a extraer lentamente las obleas.

La función de las rampas de temperatura es reducir el estrés térmico producido por la diferencia de temperatura entre el interior y el exterior del horno.

En cuanto a las oxidaciones, recordemos del <u>Apartado 2.3.1</u> que la oxidación húmeda es significativamente más rápida que la seca, Sin embargo, esta oxidación húmeda resulta en óxidos de peor calidad [7, cap. 2, 12]. Por tanto, la idea detrás de este programa es realizar una primera oxidación seca para así poder obtener una interfase SiO<sub>2</sub>-Si de buena calidad. Recordando que el crecimiento del óxido es un proceso que sucede en la interfase con el silicio, a partir de esta interfase de buena calidad podemos comenzar la oxidación húmeda, aprovechando que es significativamente más rápida que la seca, para crecer la mayor parte del espesor del óxido durante hora y media. Finalmente, completaremos el crecimiento del óxido mediante una oxidación seca, para así asegurar que la interfase final es de buena calidad, ya que, como hemos comentado en el <u>Apartado 3</u>, esta interfase es la región más crítica para el funcionamiento del dispositivo.

#### 4.2. Selección de los Procesos de Oxidación

Contamos con tres tipos de hornos distintos, los cuales denominaremos H1, H2 y H3. Fabricaremos una muestra a partir de silicio dopado tipo p en cada uno de estos hornos, empleando un programa de oxidación denominado 15OX1100/1H30, el cual está explicado en el <u>Apartado 4.1</u>. Adicionalmente, en cada uno de los tres hornos y con el programa general 15OX1100/1H30, también oxidaremos una oblea tipo n de tres proveedores distintos, los cuales denominaremos PR1, PR2 y PR3, obteniendo un total de nueve muestras tipo n con este programa.

También fabricaremos una muestra de tipo n de PR1 en cada horno, y una de tipo p en el horno H1, pero empleando únicamente una oxidación seca de mayor duración, obteniendo así un óxido significativamente más delgado. Dado que no emplearemos oxidación húmeda, denominaremos a este grupo de muestras 0H00.

Tras una primera inspección de las curvas CV de estas muestras, decidimos fabricar más muestras. En concreto, observamos que las muestras oxidadas en seco presentan características CV significativamente mejores que las de las muestras con oxidación húmeda. Para estudiar los posibles daños introducidos por la oxidación húmeda, oxidaremos nueve muestras de tipo n de PR1 (tres en cada horno) siguiendo el mismo programa 15OX1100, pero modificando la duración de la oxidación húmeda a diez, treinta y sesenta minutos. Denominaremos a este grupo de muestras 0H10, 0H30 y 1H00.

Además, dentro del horno H1, oxidaremos más muestras, cada una basándonos en el programa 15OX1100/1H30 pero aplicando distintas modificaciones:

- HCL: añadiremos ácido clorhídrico, HCl, al bubbler del horno, que es la botella en la cual hierve el agua empleada para la oxidación húmeda, para que el HCl participe en proceso de oxidación, ralentizándolo y evitando la contaminación mediante iones metálicos del óxido, por lo que obtendremos un óxido de mayor calidad [7, cap. 2, 19—20]. Oxidaremos con HCl una muestra tipo p y una muestra tipo n de PR1;
- ANNEAL: añadiremos un periodo de recocido (annealing, en inglés) tras la segunda oxidación seca, permitiendo así disminuir la concentración de defectos en el óxido [21]. Oxidaremos con este recocido tres muestras tipo n de PR1: para una de ellas, introduciremos N<sub>2</sub> durante el tramo final de la bajada de temperatura tras la oxidación; para las otras dos, alargaremos la segunda oxidación seca de diez minutos a treinta minutos y a hora y media. Denominaremos a estas muestras ANNEAL1, ANNEAL2 y ANNEAL3, respectivamente;
- CHORR: «chorrearemos¹» dos muestras tipo n de PR1 antes de introducirlas en el horno; y
- FILTRO: seguiremos el programa 15OX1100/1H30 habitual con una muestra tipo n de PR1, pero cambiaremos el filtro del *steamer* por uno nuevo, para comprobar si el problema de la oxidación húmeda se debe a la calidad del agua empleada.

# 4.3. Fabricación y Tratamiento de las Muestras

Una vez disponemos de las obleas de silicio iniciales, estas siguen el siguiente flujo de procesos:

1) Todas las obleas son sumergidas en un baño de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) diluido para eliminar restos orgánicos de las obleas.

Además, este baño forma una capa de óxido protector en la superficie de la oblea.

- 2) Todas las obleas son sumergidas en un baño de ácido fluorhídrico (HF) para eliminar la capa de óxido protector, obteniendo una superficie de silicio limpia y muy reactiva.
- C.1) Chorreamos la cara boro de las muestras que seleccionamos para chorreado.
- C.2) Limpiamos de nuevo las muestras chorreadas.

Esta limpieza requiere un baño especial en agua regia para eliminar posibles metales pesados que se hayan adherido durante el chorreado.

3) Cada muestra sigue su proceso de oxidación correspondiente.

Estos procesos están detallados en los <u>Apartados 4.1</u> y <u>4.2</u>.

4) Medimos los espesores de todas las obleas para comprobar que están dentro de los parámetros esperados.

El procedimiento de esta medida se detalla en el <u>Apartado 5.1</u>. Ver Figura 4.1.

5) Recubrimos con resina las caras boro para proteger el óxido de esta cara, e introducimos las muestras en un horno para curar la resina.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> El proceso de «chorreado» consiste en atacar físicamente la muestra mediante un chorro de agua con arena a presión, con el objetivo de crear rugosidad en la superficie, favoreciendo así la adherencia de los compuestos empleados en procesos posteriores.

- 4. Preparación de las muestras
  - 6) Atacamos químicamente las muestras para corroer y eliminar el óxido de las caras fósforo.

    Las muestras tipo P requieren menor tiempo de corrosión que las de tipo N, y las muestras de óxido delgado requieren un tiempo aún menor.
  - 7) Eliminamos la resina de las caras boro.
  - 8) Depositamos  $1 \mu m$  de aluminio mediante sputtering en las caras boro, recubriendo el óxido, para crear un contacto óhmico.
  - 9) Sumergimos la muestra en una solución de grabado que elimine el óxido nativo que se haya podido formar en la cara fósforo.
  - 10) Depositamos  $1 \mu m$  de aluminio mediante sputtering en las caras fósforo, recubriendo el semiconductor, para crear un contacto óhmico.
  - 11) Sinterizamos el aluminio.

Este proceso consiste en aplicar calor y presión (por debajo del punto de fusión del aluminio), para compactarlo y reducir los posibles defectos creados durante su deposición. Esto produce un contacto óhmico de mayor calidad.

- 12) Recubrimos con resina las caras boro.
- 13) Sometemos la resina de las caras boro a un proceso de fotolitografía.

Endurecemos esta resina únicamente en determinadas regiones mediante una máscara, para así posteriormente dar forma a los contactos de la cara boro.

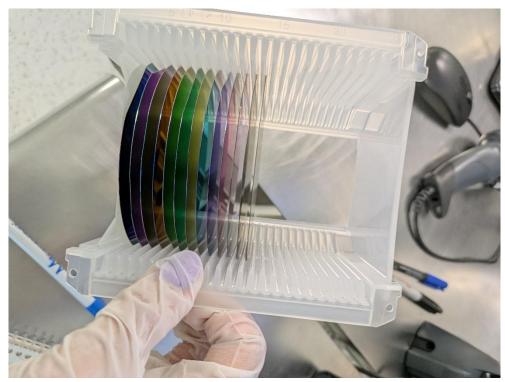
- 14) Recubrimos con resina las caras fósforo, y la curamos de forma completa (sin litografía).
- 15) Atacamos químicamente las muestras, para corroer y eliminar el aluminio que no haya quedado protegido por la resina.

De esta forma, los contactos óhmicos de las caras boro quedan de la forma, tamaño y disposición deseados.

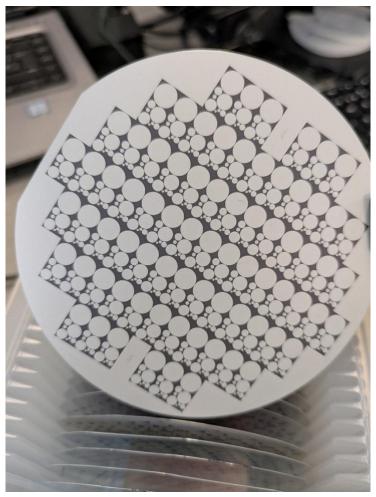
16) Eliminamos químicamente toda la resina de ambas caras.

Ver Figura 4.2.

17) Las muestras son envasadas al vacío en un recipiente acolchado para su transporte a la Universidad de Valladolid.



<u>Figura 4.1</u>: Fotografía de varias muestras después del proceso de oxidación. Los distintos colores reflejados indican que los espesores de los óxidos son diferentes.



<u>Figura 4.2</u>: Fotografía de la cara boro (fotolitografiada) de una muestra tras el proceso completo de fabricación.

Cada uno de los círculos metálicos es un contacto de aluminio sobre el que podemos experimentar.

# 4.4. Resumen de las Muestras

De cara a la presentación de los resultados obtenidos en este Trabajo, cada muestra ha recibido un nombre, como se muestra en la  $\underline{\text{Tabla 4.I}}$ .

| Programa                              | Tipo de dopado | Proveedor | Horno | Observaciones               |  |
|---------------------------------------|----------------|-----------|-------|-----------------------------|--|
|                                       | p              | р         | H1    |                             |  |
| OHOO                                  |                |           | H1    | Órida dalmada               |  |
| 0H00                                  | n              | PR1       | H2    | Óxido delgado               |  |
|                                       |                |           | Н3    |                             |  |
|                                       |                |           | H1    |                             |  |
| 0H10                                  | n              | PR1       | H2    |                             |  |
|                                       |                |           | Н3    |                             |  |
|                                       |                |           | H1    |                             |  |
| 0H30                                  | n              | PR1       | H2    |                             |  |
|                                       |                |           | Н3    |                             |  |
|                                       |                |           | H1    |                             |  |
| 1H00                                  | n              | PR1       | H2    |                             |  |
|                                       |                |           | Н3    |                             |  |
|                                       |                |           | H1    |                             |  |
| 1H30                                  | n              | PR1       | H2    |                             |  |
|                                       |                |           | Н3    |                             |  |
|                                       | n              | PR2       | H1    |                             |  |
| 1H30                                  |                |           | H2    |                             |  |
|                                       |                |           | Н3    | Receta de                   |  |
|                                       | n              |           | H1    | oxidación habitual          |  |
| 1H30                                  |                | PR3       | H2    |                             |  |
|                                       |                |           | Н3    |                             |  |
|                                       | p              | p         | H1    |                             |  |
| 1H30                                  |                |           | H2    |                             |  |
|                                       |                |           | Н3    |                             |  |
| 11190/1101                            | n              | PR1       | H1    | Oxidación húmeda            |  |
| 1H30/HCl                              | р              | PR1       | H1    | con HCl                     |  |
| 1H30/ANNEAL1                          | n              | PR1       | H1    | Recocido con $N_2$          |  |
| 1H30/ANNEAL2                          | 10             | PR1       | H1    | Recocido con $O_2$          |  |
| 1H30/ANNEAL3                          | n              | PKI       | 111   | Recocido con O <sub>2</sub> |  |
| 1H30/CHORR                            | n              | PR1       | H1    | Muestras                    |  |
| , , , , , , , , , , , , , , , , , , , | 11             |           |       | chorreadas                  |  |
| 1H30/FILTRO                           | n              | PR1       | H2    | Cambiar filtro              |  |

<u>Tabla 4.I</u>: Resumen de las muestras empleadas en este Trabajo.

# 5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este apartado detallaremos qué medidas hemos considerado en este Trabajo, y cómo se han tomado dichas medidas. Los resultados aparecen en el <u>Apartado 6</u>.

# 5.1. Medida del Espesor del Óxido

La primera medida que se realiza a las muestras es la determinación del espesor del óxido formado. Para ello, se emplea un interferómetro, el cual se calibra mediante un patrón de silicio con una región con óxido cuyo espesor es conocido, y otra región sin óxido. La función del interferómetro es analizar la reflexión de la luz contra la muestra oxidada, y comparar este espectro con el del patrón de silicio sin oxidar. De esta forma, podemos estimar el espesor del óxido [36].

Cabe resaltar que el espesor del óxido tanto de las muestras tipo p como de la muestra chorreada no ha podido ser medido, debido a que estas muestras no son reflectantes. Por tanto, se asumirá que el espesor de las muestras tipo p es similar al de las muestras tipo n oxidadas mediante el mismo programa y en el mismo horno.

El interferómetro también calcula la reflexión teórica que deberíamos observar para el espesor medido, y nos arroja un indicador estadístico g de cómo de bien se aproxima la medida al valor teórico. Consideraremos que el error en esta medida se calcula como:

$$\varepsilon_{\text{tox}} = \pm t_{ox}(1 - g).$$
 Ec.5.1

# 5.2. Medida del Voltaje de Banda Plana y la Permitividad Relativa a partir de Curvas Capacidad-Voltaje

Las características CV nos pueden aportar gran cantidad de información respecto a la calidad del óxido formado. Para estudiar estas curvas, emplearemos un osciloscopio, una fuente de voltaje, y un capacímetro.

Como vimos en el Apartado 1.2, la región de inversión muestra valores diferentes para la capacidad en función de la frecuencia a la cual se mida dicha capacidad. Para observar la respuesta a alta frecuencia de las muestras, emplearemos una señal de  $1\,MHz$ , la cual es una frecuencia suficientemente alta como para impedir la respuesta de los portadores minoritarios  $[\underline{3}, \underline{22}]$ , disminuyendo así la capacidad de la muestra.

Mediante un *script* de MatLab, realizaremos un barrido de valores del voltaje aplicado a la puerta, manteniendo el semiconductor en contacto con tierra, y guardaremos los valores medidos por el capacímetro, obteniendo así una curva C-V.

## 5.2.1. Medida del Voltaje de Banda Plana

Dado que la curva CV de las muestras no cambia de régimen de acumulación a inversión de forma abrupta, sino que tiene un régimen intermedio (vaciamiento), determinar el valor exacto del voltaje de banda plana a partir de esta curva puede ser un tanto arbitrario.

El criterio seguido en este Trabajo es tomar la diferencia entre las capacidades en acumulación y en inversión a alta frecuencia,  $\Delta C = C_{ox} - C_{HF}$ , y determinar que se alcanza el voltaje de banda plana cuando la capacidad disminuye un 5 % de esta diferencia, de forma que:

$$V_{fb} = V(C_{fb}), con C_{fb} = C_{ox} - 0.05 \cdot \Delta C.$$
 Ec.5.2

#### 5.2.2. Medida de la Permitividad Relativa

La permitividad relativa,  $\varepsilon_{rel}$ , de un condensador plano paralelo se define como [23]

$$C_{ox} = \varepsilon_{rel} \varepsilon_0 \frac{A}{t_{ox}} \implies \varepsilon_{rel} = \frac{C_{ox} \cdot t_{ox}}{\varepsilon_0 \cdot A},$$
 Ec.5.3

donde  $C_{ox}$  es la capacidad en acumulación,  $\varepsilon_0$  es la permitividad del vacío y A es el área del condensador.

Un valor típico para la permitividad relativa del SiO2 es 3,9 [7, cap. 2].

## 5.3. Medida del Campo Eléctrico de Ruptura

Para comprobar la calidad del óxido como dieléctrico, someteremos a las muestras a un voltaje ascendente hasta que se produzca la ruptura dieléctrica del óxido; esto es, hasta que la tensión sea suficientemente elevada como para obligar al óxido a conducir corriente.

Observaremos la curva IV (corriente-voltaje) mediante un osciloscopio, y consideraremos que se ha producido la ruptura cuando alcancemos corrientes superiores a  $10 \,\mu A$ , y verificaremos que la ruptura ha sido completa, y no parcial, observando que la corriente siga siendo elevada incluso a voltajes significativamente inferiores al voltaje de ruptura.

Para poder comparar muestras de distintos espesores, dividiremos este voltaje por el espesor del óxido, para así obtener el campo de ruptura,  $E_{br}$ .

Idealmente, deberíamos obtener campos de ruptura del orden de  $0.5 \, GV/m = 500 \, V/\mu m \, [8]$ . Obtener campos inferiores implicaría la existencia de trampas y/o cargas en el óxido que podrían facilitar la conducción a través de este [7, cap. 3, 24], implicando por tanto que dicho óxido sería de menor calidad.

Cabe destacar que esta clase de medida es destructiva. Una vez hayamos provocado la ruptura del dieléctrico en un contacto, se creará un canal de conducción en el óxido bajo el mismo, impidiendo que ese contacto actúe como un condensador MOS [7, cap. 3, 24].

# 5.3.1. Inspección Óptica de la Ruptura

Además, tras haber producido la ruptura dieléctrica de las muestras, las inspeccionaremos mediante un microscopio óptico, para poder observar en qué lugar del contacto se ha producido la ruptura, ya que el calor producido por la circulación de corriente evapora el aluminio del contacto [25].

Si bien estamos modelando nuestra estructura MOS como un condensador plano-paralelo ideal, la realidad es que los contactos tienen un tamaño finito. Por tanto, es de esperar que se produzcan efectos de borde, como se aprecia en la <u>Figura 5.1</u>. Debido a estos efectos, necesitamos un voltaje inferior para producir la ruptura dieléctrica en los bordes de los contactos que en el centro de los mismos [26]. Sin embargo, apreciamos que esto no sucede en los contactos de mayor diámetro, como se observa en la <u>Figura 5.2</u>, debido a que son demasiado extensos comparado con el grosor de la muestra: considerando un grosor promedio de en torno a  $0.8 \, \mu m$ , tenemos que:

| Radio (µm) | Proporción radio/espesor (1) |
|------------|------------------------------|
| 2950       | 3700                         |
| 1450       | 1800                         |
| 250        | 300                          |

<u>Tabla 5.I</u>: Proporción entre el radio de los contactos y el espesor de las muestras para los distintos contactos empleados en la medida de los campos de ruptura.

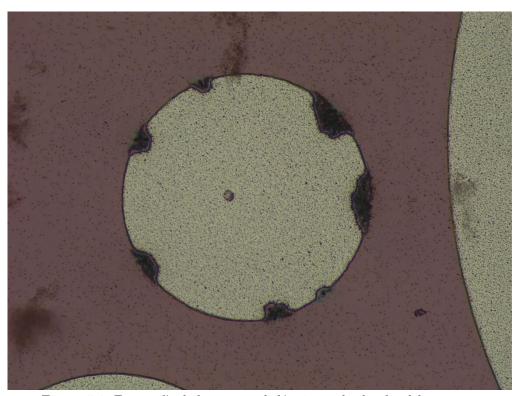


Figura 5.1: Fotografía de la ruptura dieléctrica en los bordes del contacto.



 $\underline{\textbf{Figura 5.2}} \textbf{:} \ Fotografía \ de \ la \ ruptura \ dieléctrica \ en \ el \ interior \ del \ contacto.$ 

# 5.4. Medida de la Densidad de Estados de Interfase a partir de Curvas Capacidad-Voltaje y Conductancia-Voltaje

#### 5.4.1. Curvas Capacidad-Voltaje

Como vimos en el <u>Apartado 1.2</u>, el valor de las curvas CV de una estructura MOS en el régimen de inversión depende de la frecuencia a la que se mida la curva.

En concreto, podemos modelar la capacidad total de la estructura MOS como la capacidad del óxido,  $C_{ox}$ , en serie con la combinación en paralelo de las capacidades debidas a las cargas en la superficie del semiconductor,  $C_S$ , y las cargas atrapadas en la interfase,  $C_{it}$  [15, 27—29]:

$$\frac{1}{C_{LF}} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_S + C_{it}}.$$
 Ec.5.4

Esta capacidad se corresponde con el valor de la capacidad a baja frecuencia,  $C_{LF}$ . Sin embargo, a altas frecuencias las trampas no pueden responder lo suficientemente rápido como para contribuir a la capacidad medida [15, 27—29], de forma que

$$\frac{1}{C_{HF}} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_S}.$$
 Ec.5.5

Podemos entonces estimar la densidad de estados de interfase,  $D_{it}$ , a partir de la diferencia entre ambos valores de capacidad. Y no solo eso, sino que podemos obtener esta densidad para cada nivel de energía, obteniendo así la posición de las trampas dentro de la banda prohibida [15, 27-29]:

$$D_{it}(\varphi_S) = \frac{C_{ox}}{q} \left( \frac{C_{LF}}{C_{ox} - C_{LF}} - \frac{C_{HF}}{C_{ox} - C_{HF}} \right),$$
 Ec.5.6

donde el potencial superficial puede obtenerse a partir de [15, 27—29]

$$\frac{d\varphi_S}{dV_G} = 1 - \frac{C}{C_{ox}},$$
 Ec.5.7

y, ya que  $\varphi_S = 0$  para  $V = V_{fb} [15, 27-29],$ 

$$\varphi_S = \int_{V_{fb}}^{V_G} \left(1 - \frac{C}{C_{ox}}\right) dV_G.$$
 Ec.5.8

El efecto de las trampas en la diferencia entre capacidades de alta y baja frecuencia puede observarse en la <u>Figura 5.3</u>.

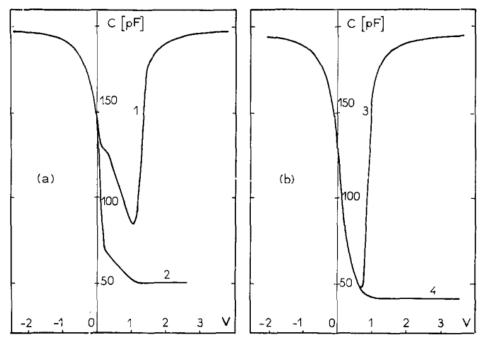


Figura 5.3: Curvas CV teóricas a baja y alta frecuencia ideales (3 y 4), o presentando un nivel energético profundo en la banda prohibida (1 y 2).

Extraído de [27].

## 5.4.2. Curvas Conductancia-Voltaje

De forma similar a las curvas CV, las curvas GV (conductancia-voltaje) presentan diferencias en la región de inversión en función de la frecuencia debido a los estados de interfase. En concreto, si medimos  $G/\omega$  (donde  $\omega$  es la frecuencia angular) en función del voltaje, observaremos que, a medida que disminuimos la frecuencia a la que realizamos la medida, aparecerán unos picos en el valor de la conductancia [29—32], como se muestra en la Figura 5.4.

En concreto, tendremos que este pico en la curva GV estará relacionado con la densidad de estados superficiales según la siguiente ecuación [29, 32]:

$$D_{it} = \frac{(G/\omega)_{max}}{0,402 \cdot qA'}$$
 Ec.5.9

donde  $(G/\omega)_{max}$  es el valor máximo de la curva  $G/\omega$  en función del voltaje, q es la carga del electrón y A es la superficie del contacto. La forma de la densidad de estados de interfase se observa en la Figura 5.5.

Además, este pico aparecerá para un voltaje concreto, por lo que también podemos obtener la posición de estas trampas en la banda de energías prohibidas recordando las <u>Ecs. 5.7—5.8</u> [<u>15, 29, 32</u>].

## 5. Procedimiento experimental

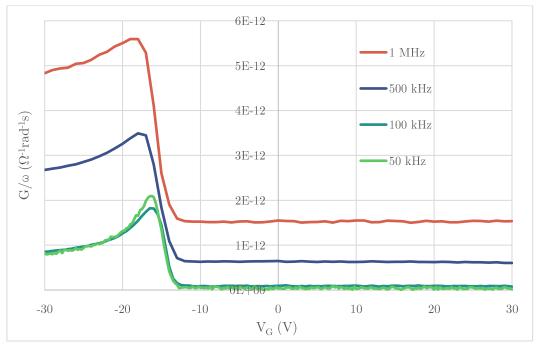


Figura 5.4: Curva  $G/\omega$  vs V a distintas frecuencias para una de las muestras que siguieron el programa habitual.

Observamos que, para esta muestra,  $(G/\omega)_{max}$  se da para algo más de  $-20\,V$ .

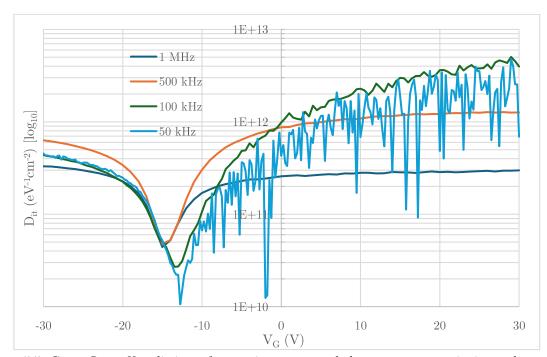


Figura 5.5: Curva  $D_{it}$  vs V a distintas frecuencias para una de las muestras que siguieron el programa habitual.

Recordando que  $(G/\omega)_{max}$  se daba para algo más de -20~V para esta muestra, podemos considerar que esta muestra tiene una  $D_{it}\approx 3\cdot 10^{11}~eV^{-1}cm^{-1}$ .

# 6. RESULTADOS

De entre todas las muestras fabricadas, no aparecen en este informe los resultados de las medidas de una de las muestras «chorreadas» ni de la muestra 0H00 de tipo p. Esto se debe a que resultaron ser de una pésima calidad, imposibilitando una correcta medición.

En todo este apartado, se asumirá que las muestras son de tipo n de PR1, salvo que se especifique que sean de tipo p o de uno de los otros dos proveedores.

# 6.1. Espesor de los Óxidos

Los resultados de la medida del espesor de los óxidos se recogen en las <u>Figuras 6.1.a</u> y <u>6.1.b</u>. Recordemos que, como vimos en el <u>Apartado 5.1</u>, las muestras tipo p y las muestras chorreadas no son reflectantes, por lo que no podemos medir sus espesores mediante el reflectómetro.

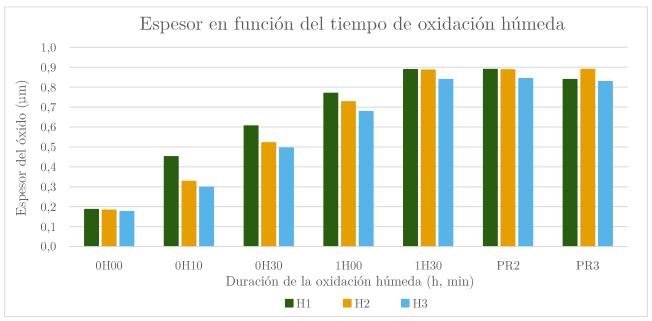


Figura 6.1.a: Espesor de los óxidos en función de la duración de la oxidación húmeda y del horno empleado.

Observamos en la <u>Figura 6.1.a</u> que, como estudiamos en el <u>Apartado 2.3</u>, a mayor es el tiempo de oxidación, mayor es el espesor del óxido, siendo esta tendencia aparentemente cuadrática. También observamos que la oxidación húmeda es significativamente más rápida que la seca.

No parece haber una diferencia aparente entre los distintos proveedores que hemos empleado para el programa general (150X1100/1H30).

En cuanto a los hornos, parece que la oxidación húmeda genera un óxido más grueso en el horno H1, mientras que el H3 genera óxidos más finos, con el horno H2 ofreciendo resultados intermedios. Esto puede deberse a diferencias en las velocidades a las cuales los hornos alcanzan la temperatura de oxidación de 1100 °C.

Observamos en la <u>Figura 6.1.b</u> que la muestra que emplea HCl y la muestra para la que se cambió el filtro del *steamer* presentan óxidos más delgados. Esto se debe a que tanto el HCl como el hecho de emplear un nuevo filtro dificultan la incorporación de impurezas en el óxido durante su formación [19—20], por lo que obtenemos óxidos más compactos, y cabría esperar que sean de mayor calidad.

#### 6. Resultados

Respecto al recocido o annealing, observamos que tanto un recocido con nitrógeno como un recocido con oxígeno de corta duración producen óxidos de espesor similar a los obtenidos sin recocido. Sin embargo, el recocido con oxígeno de larga duración sí aumenta ligeramente el espesor del óxido.

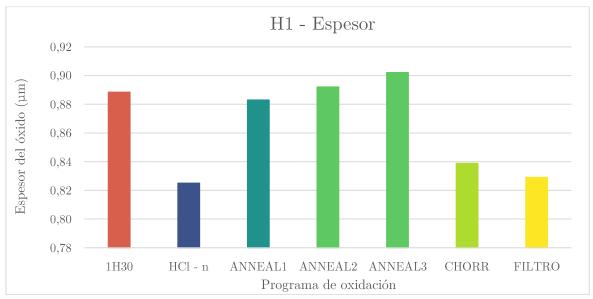


Figura 6.1.b: Espesor de los óxidos del horno H1 en función del programa empleado.

En cuanto a la muestra «chorreada», aunque no podemos medirla directamente al no ser reflectante la muestra, hemos considerado que su grosor será el mismo que el de la muestra de PR3 oxidada en el horno H1, ya que ambas muestras fueron oxidadas juntas.

Cabe notar que la muestra PR3 oxidada en el horno H1 y la muestra «chorreada» resultan menos gruesas de lo esperado. Esto es debido a que se realizó la oxidación después de oxidar una de las muestras que empleaban HCl, y la comparación de espesores de estas muestras parece indicar que había residuos de HCl presentes en el *bubbler* durante la oxidación de la muestra de PR3 y la «chorreada».

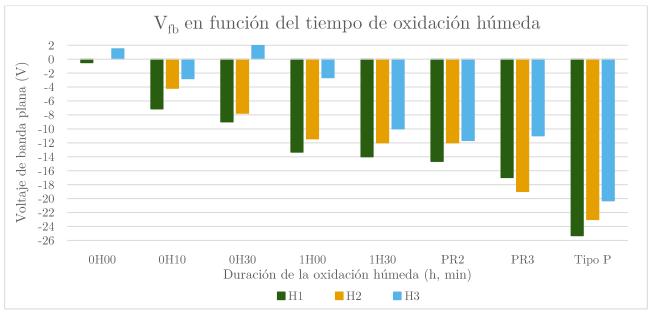
# 6.2. Voltaje de Banda Plana

Los resultados de la medida del voltaje de banda plana se recogen en las <u>Figuras 6.2.a</u> y <u>6.2.b</u>. Observamos en la <u>Figura 6.2.a</u> que los óxidos realizados mediante oxidación seca muestran voltajes de banda plana cercanos al valor ideal de cero voltios; mientras que, a medida que aumentamos la duración de la oxidación húmeda, el voltaje de banda plana de desplaza hacia valores más negativos.

Respecto a los hornos, observamos que el horno H1 proporciona valores de banda plana ligeramente superiores al horno H2, mientras que el horno H3 parece más imprevisible<sup>2</sup>.

En cuanto al tipo de oblea, por un lado, observamos que las obleas de PR2 y las de PR1 presentan valores similares, mientras que las obleas de PR3 presentan voltajes de banda plana mayores.

 $<sup>^2</sup>$  No se aprecia en la Figura 6.2.a, pero la muestra 0H30 oxidada en el horno H3 presenta un voltaje de banda plana de  $+21,42\,V$ . Esta muestra no ha sido tenida en cuenta en las regresiones lineales posteriores.



<u>Figura 6.2.a</u>: Voltaje de banda plana de las muestras en función de la duración de la oxidación húmeda y del horno empleado.

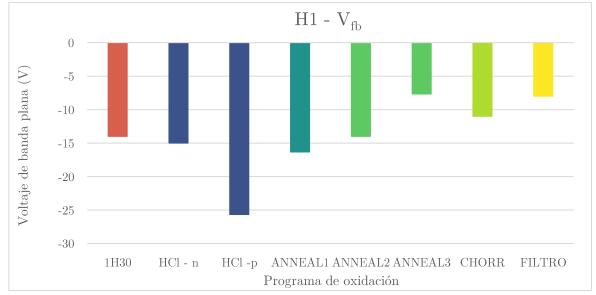


Figura 6.2.b: Voltaje de banda plana de las muestras del horno H1 en función del programa empleado.

Observamos en la <u>Figura 6.2.b</u> que emplear HCl o realizar un recocido corto, con nitrógeno o con oxígeno, no afecta notablemente al voltaje de banda plana. Sin embargo, cambiar el filtro del *steamer* o aplicar un recocido largo y con oxígeno sí que mejora el valor de esta magnitud.

Respecto a la muestra «chorreada», observamos un valor del voltaje de banda plana menos negativo. Sin embargo, las curvas CV de esta muestra son muy irregulares, como se muestra en la <u>Figura 6.2.c</u>, haciendo su medida bastante compleja. La segunda muestra «chorreada» presenta una histéresis demasiado amplia como para considerarla en este Trabajo, como se observa también en la <u>Figura 6.2.c</u>.

Por otro lado, las muestras de tipo p presentan voltajes de banda plana considerablemente más negativos, además de presentar una mayor histéresis en sus curvas CV que las muestras de tipo n, como se aprecia en la Figura 6.2.d.

#### 6. Resultados

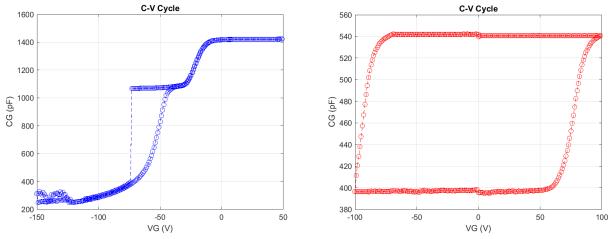
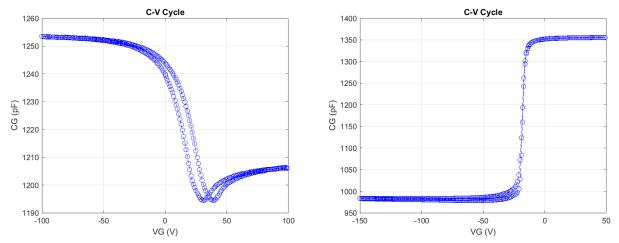


Figura 6.2.c: Curva CV para dos muestras «chorreadas».

Una de las muestras ha sido considerada en las medidas (izq.), y la otra descartada (dcha.).



<u>Figura 6.2.d</u>: Curva CV de dos muestras que han sido oxidadas con el programa habitual, 15OX1100/1H30. Se observa histéresis en la región de vaciamiento en la muestra tipo p (izq.), pero no en la muestra tipo n (dcha.).

En la Figura 6.2.e observamos que el voltaje de banda plana parece hacerse más negativo de forma lineal al aumentar el espesor del óxido, lo cual corrobora la hipótesis de que la oxidación húmeda introduce cargas y defectos en el óxido, disminuyendo así su la calidad. El coeficiente de determinación,  $R^2$ , no es especialmente elevado, lo que indica que hay más factores que únicamente la duración de la oxidación húmeda, como vemos en la Figura 6.2.b.

#### 6. Resultados

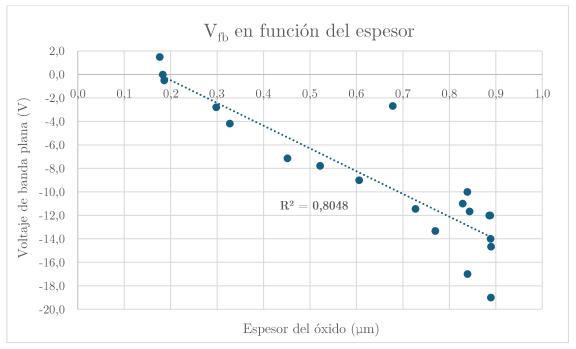
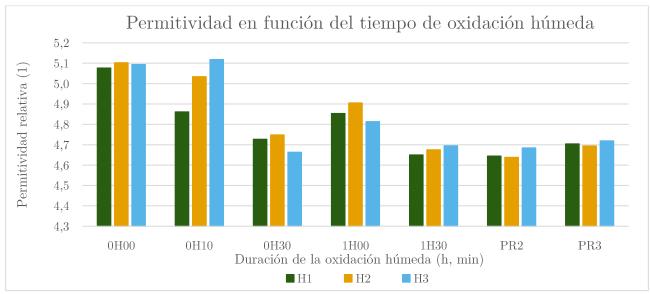


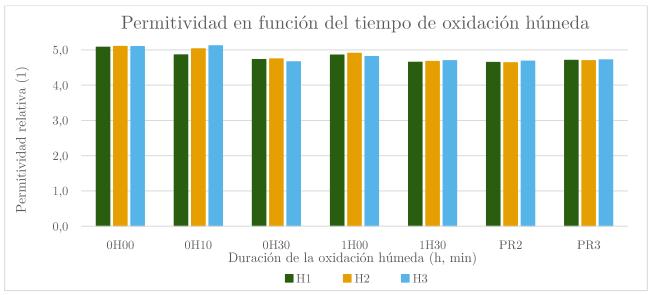
Figura 6.2.e: Relación entre el voltaje de banda plana del óxido y su espesor.

## 6.3. Permitividad Relativa

Los resultados de la medida del voltaje de banda plana se recogen en las <u>Figuras 6.3.a—b</u> y <u>6.3.c—d</u>. Dado que la <u>Ec.5.3</u> requiere conocer el espesor del óxido, no aparecen los resultados de las muestras tipo p, mientras que para la muestra «chorreada» asumimos un grosor igual al de la muestra de tipo n de PR3 oxidada mediante el programa 15OX1100/1H30 en el horno H1.



<u>Figura 6.3.a</u>: Permitividad relativa de las muestras en función de la duración de la oxidación húmeda y del horno empleado.



<u>Figura 6.3.b</u>: Permitividad relativa de las muestras en función de la duración de la oxidación húmeda y del horno empleado.

Escala completa en el eje Y.

Observamos en la <u>Figura 6.3.a</u> que las muestras realizadas mediante oxidación seca presentan permitividades relativas ligeramente superiores al resto. No observamos diferencias significativas entre los proveedores ni entre los hornos (salvo para el caso del programa 0H10).

Cabe resaltar la escala del eje Y de la <u>Figura 6.3.a</u>. Si empleamos una escala que empiece en cero, como la de la <u>Figura 6.3.b</u>, observamos que esta magnitud presenta un valor muy estable. Este valor, ligeramente inferior a 5, es notablemente superior al valor encontrado en la literatura para la permitividad relativa del óxido de silicio, 3,9 [7, cap. 2].

Aunque no hemos encontrado una explicación para esta discrepancia, dado que todas las muestras parecen estar igualmente alejadas del valor de 3,9, la medida de esta magnitud nos sigue sirviendo para la comparación entre muestras.

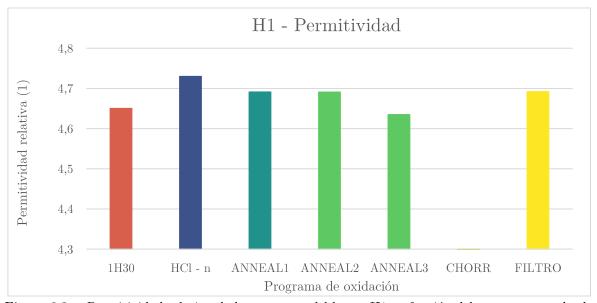
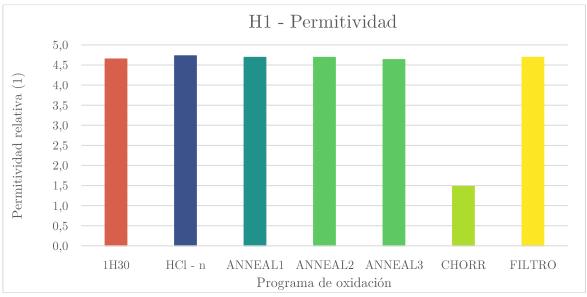


Figura 6.3.c: Permitividad relativa de las muestras del horno H1 en función del programa empleado.



<u>Figura 6.3.d</u>: Permitividad relativa de las muestras del horno H1 en función del programa empleado. Escala completa en el eje Y.

En cuanto al horno H1, observamos en la <u>Figura 6.3.c</u> que esta magnitud prácticamente no se ve afectada por el programa empleado, salvo por el caso de emplear HCl, para el cual la permitividad relativa parece aumentar ligeramente.

En cuanto a la muestra «chorreada», en la <u>Figura 6.3.d</u> podemos observar que presenta una permitividad relativa extremadamente baja. Este valor de en torno a **1,5** es similar a la permitividad relativa del papel para impresión [33].

En la <u>Figura 6.3.e</u> observamos que la permitividad relativa parece disminuir linealmente al aumentar el espesor del óxido, lo cual de nuevo corrobora la hipótesis de que es la oxidación húmeda la que disminuye la calidad del óxido. El coeficiente de determinación,  $R^2$ , no es especialmente elevado en este caso tampoco, lo que indica que hay más factores que únicamente la duración de la oxidación húmeda, como vemos en las <u>Figuras 6.3.c—d</u>.

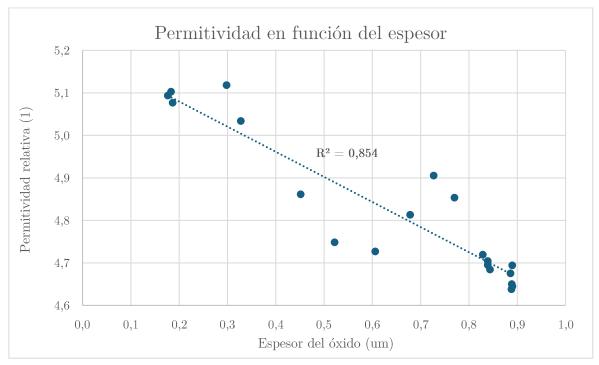
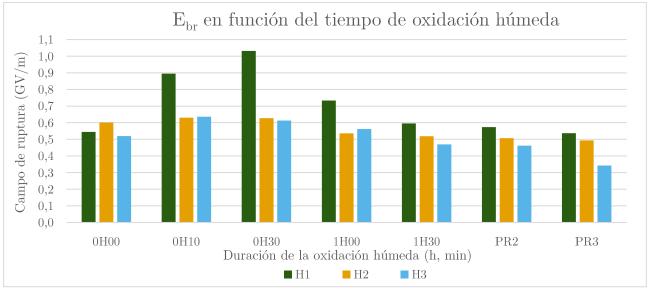


Figura 6.3.e: Relación entre la permitividad relativa del óxido y su espesor.

# 6.4. Campo Eléctrico de Ruptura

Debido a las diferencias de grosor entre los distintos óxidos, es de esperar que los óxidos más gruesos requieran mayor voltaje para llegar a la ruptura dieléctrica. Por tanto, vamos a estudiar el valor del voltaje de ruptura dividido por el espesor del óxido, esto es, el campo eléctrico. Los resultados aparecen en las <u>Figuras 6.4.a—b</u>. Dado que emplearemos el espesor, no aparecen los valores de las muestras de tipo p, mientras que para la muestra «chorreada» asumimos un grosor igual al de la muestra de tipo n de PR1 oxidada mediante el programa 1H30 en el horno H1.



<u>Figura 6.4.a</u>: Campo de ruptura de las muestras en función de la duración de la oxidación húmeda y del horno empleado.

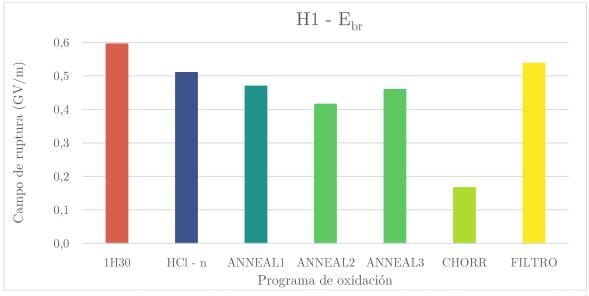


Figura 6.4.b: Campo de ruptura de las muestras del horno H1 en función del programa empleado.

En la <u>Figura 6.4.a</u> observamos que los hornos H2 y H3 ofrecen resultados similares, siendo el campo de ruptura obtenido en el horno H3 ligeramente inferior, mientras que el horno H1 ofrece campos de ruptura significativamente superiores.

En cuanto a los programas de oxidación, tenemos que el campo de ruptura es similar para todos los programas y proveedores en los hornos H2 y H3, mientras que el horno H1 ofrece mejores resultados para las oxidaciones húmedas cortas.

Observamos que la mayoría de los valores medidos están en torno a  $0.5 \ GV/m$ , que es el valor que encontramos en la literatura [8].

Respecto a los distintos programas empleados en el horno H1, observamos en la <u>Figura 6.4.b</u> que tanto los recocidos como aplicar HCl resultan en campos de ruptura inferiores; y cambiar el filtro del *steamer* también lo disminuye ligeramente.

En cuanto a la muestra chorreada, observamos un campo de ruptura significativamente inferior al resto de muestras.

Una consideración importante a la hora de estudiar la ruptura dieléctrica de las muestras es determinar si rompen debido a efectos de borde o no. Como se explica en el <u>Apartado 5.3.1</u>, los efectos de borde son más notables en los diámetros más pequeños.

Una inspección visual nos indica que, a mayor es la duración de la oxidación húmeda, mayor posibilidad de que la ruptura se dé en el borde. Esto se debe a que, al aumentar la oxidación húmeda, aumenta el grosor del óxido, haciendo más notable el efecto del diámetro finito de los contactos, permitiendo que las rupturas se den en los bordes. Sin embargo, la oxidación húmeda parece introducir una cantidad significativa de defectos e impurezas, de forma que las muestras oxidadas únicamente por oxidación seca muestran más rupturas en los bordes que las muestras con diez y treinta minutos de oxidación húmeda.

En cuanto a los proveedores, observamos que las muestras de tipo n de PR3 resultan en más rupturas en los bordes que las muestras de PR1, y estas a su vez presentan más rupturas en los bordes que las de PR2.

No hemos observado ruptura debida a efectos de borde en ninguno de los contactos de las muestras tipo p sobre los que hemos experimentado.

No hay una diferencia aparente en el número de rupturas en los bordes entre los hornos.

Respecto a los distintos programas empleados en el horno H1, todos resultan en un mayor número de rupturas en los bordes, destacando especialmente el cambio de filtro del *steamer*, seguido por el uso de HCl en la oxidación húmeda. La excepción es el chorreado de la muestra, que resulta en un menor número de rupturas en el borde.

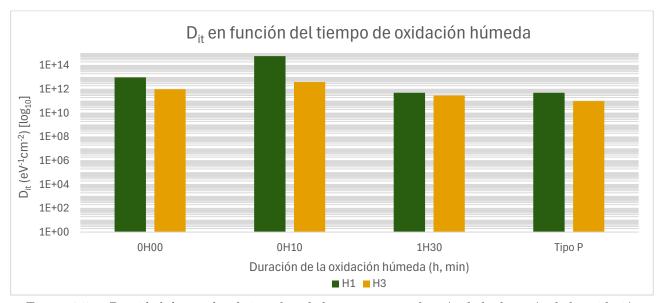
### 6.5. Densidad de Estados de Interfase

Debido a limitaciones temporales, solo se ha medido la densidad de estados de interfase para una selección limitada del total de las muestras. Las densidades de estados de interfase de las muestras que mostraban un pico bien definido en sus curvas GV han sido evaluadas empleando el método relativo a estas curvas (<u>Apartado 5.4.2</u>), mientras que las demás muestras han sido evaluadas mediante sus curvas CV (<u>Apartado 5.4.1</u>). Los resultados de las medidas se muestran en las <u>Figuras</u> 6.5.a—b.

Observamos en la Figura 6.5.a que el horno H1 produce más estados de interfase que el horno H3. Observamos también que las muestras de tipo p y de tipo n de PR1 que han sido oxidadas mediante oxidación húmeda durante hora y media tienen una densidad de estados de interfase similar, e inferior a las muestras que no han sufrido oxidación húmeda. Además, las muestras que solo han sufrido una ligera oxidación húmeda (diez minutos) tienen una  $D_{it}$  varios órdenes de magnitud superior.

#### 6. Resultados

Una posible explicación a este hecho es la presencia de hidrógeno. Como mencionamos en el <u>Apartado 3.1</u>, la relación entre el silicio y su óxido no es estequiométrica, lo que produce que no todos los átomos de silicio tengan todos sus enlaces saturados, quedando por tanto enlaces "colgantes" o dangling bonds, siendo estos enlaces una trampa para los portadores. Sin embargo, los átomos de hidrógeno pueden saturar estos enlaces, pasivándolos y por tanto eliminando su contribución a la densidad de estados de interfase [34]. Sin embargo, observamos que una oxidación húmeda de diez minutos no es suficiente como para que este efecto compense los defectos introducidos por este tipo de oxidación.



<u>Figura 6.5.a</u>: Densidad de estados de interfase de las muestras en función de la duración de la oxidación húmeda y del horno empleado.

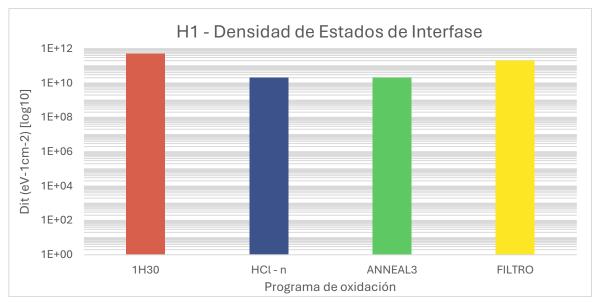


Figura 6.5.b: Densidad de estados de interfase de las muestras en el horno H1 en función del programa empleado.

Respecto a las muestras oxidadas en el horno H1 bajo diferentes programas, por un lado, observamos que cambiar el filtro del *steamer* por uno nuevo reduce en un orden de magnitud la densidad de estados superficiales. Esto apoya la hipótesis de que reemplazar el filtro reduce significativamente el número de impurezas que se arrastran desde el agua del *steamer* hasta el horno.

### 6. Resultados

Por otro lado, vemos que tanto emplear ácido clorhídrico como realizar un recocido con oxígeno de larga duración disminuyen esta magnitud un orden de magnitud más. Respecto al HCl, esto se debe a que el HCl ralentiza el proceso de oxidación, permitiendo que este sea de mayor calidad [19—20], como vimos en el Apartado 4.2. Respecto al recocido, vimos también en el Apartado 4.2 que este proceso permite disminuir la concentración de defectos en el óxido [21].

### 7. CONCLUSIONES

### 7.1. Conclusiones Generales

No observamos una diferencia significativa entre los proveedores de las obleas de tipo n. Sí que observamos que el voltaje de banda plana de las obleas de PR3 es ligeramente peor, mientras que las obleas de PR2 resultan en menos rupturas por efecto borde. Sin embargo, estas diferencias no son especialmente significativas.

Sí que observamos diferencias entre las obleas de tipo n y las obleas de tipo p. Las de tipo p presentan dificultades a la hora de ser medidas (ver Figura 6.2.d) y presentan un voltaje de banda plana inferior al resto. Aunque no se ha mencionado en el Apartado 6.4 debido a la imposibilidad de medir el espesor de las muestras tipo p, los voltajes para los cuales se producía la ruptura dieléctrica son de más de 100 V inferiores a los de las muestras de tipo n que han seguido el mismo programa de oxidación. Asumiendo que ambos grupos de muestras presentan espesores similares, estaríamos hablando de campos de ruptura de entorno a  $0.3 \sim 0.4 \, GV/m$  (dependiendo del horno), los cuales serían los peores valores para esta magnitud, superando únicamente a la muestra «chorreada». Además, estas rupturas no se producen en los bordes de los contactos. Por tanto, concluimos que los óxidos a partir de obleas de tipo p presentan una peor calidad eléctrica. Respecto a la densidad de estados de interfase, observamos valores similares a los de las muestras de tipo n.

En cuanto a los diferentes hornos, observamos que el H1 ofrece voltajes de banda plana de mayor magnitud y una densidad de estados de interfase superior a los del H3. Sin embargo, los valores del H1 parecen seguir tendencias más claras que las del H3, además de obtener el H1 valores del campo de ruptura significativamente mayores. Respecto al horno H2, obtenemos valores intermedios entre los de los otros dos hornos. Por tanto, la decisión de qué horno emplear recae entonces en qué magnitudes resultan más importantes para cada aplicación.

Respecto a la duración de las oxidaciones húmedas, observamos que cuanto mayor es su duración, en mayor medida empeoran las magnitudes eléctricas del óxido, esto es, el voltaje de banda plana, la permitividad relativa y el campo de ruptura; siendo este cambio abrupto durante los primeros minutos de oxidación húmeda y haciéndose menos notable para oxidaciones húmedas más largas. En cuanto a los estados de interfase, como vimos en el <u>Apartado 6.5</u>, la oxidación húmeda disminuye esta magnitud solo si es lo suficientemente larga. Una posible hipótesis para explicar estos resultados es que la oxidación húmeda arrastra una gran cantidad de impurezas, y además resulta en óxidos con mayor cantidad de defectos, debido posiblemente a la velocidad a la que se forman.

Finalmente, podemos estudiar las distintas modificaciones hechas al programa habitual en el horno H1. Observamos que reemplazar el filtro del steamer por uno nuevo mejora significativamente el valor del voltaje de banda plana, disminuye el valor de la densidad de estados de interfase, y aumenta levemente el valor de la permitividad relativa. Similarmente, emplear HCl durante la oxidación húmeda aumenta la permitividad relativa y disminuye muy notablemente la densidad de estados de interfase. Respecto a los recocidos, realizar un recocido de corta duración con nitrógeno u oxígeno no afecta significativamente al óxido, mientras que realizar un recocido de larga duración con O<sub>2</sub> mejora significativamente el valor del voltaje de banda plana y la densidad de estados de interfase, aunque disminuye el valor del campo de ruptura. En resumen, emplear HCl, realizar un recocido de larga duración con O<sub>2</sub>, y sustituir el filtro del steamer habitualmente parecen ser prácticas recomendables para obtener óxidos de mayor calidad. Todos estos resultados coinciden con los encontrados en la bibliografía [19—21]. Sin embargo, «chorrear» la muestra disminuye de forma muy significativa el valor de la permitividad relativa y del campo de ruptura, además de

resultar en muestras con una curva CV muy poco práctica (ver <u>Figura 6.2.c</u>), por lo que **concluimos que «chorrear» la muestra resulta en óxidos significativamente peores.** Una posible hipótesis es que el «chorreado» de la muestra destruye el orden cristalino del silicio en la superficie de la oblea, impidiendo que el óxido que crece a partir de esta superficie tenga un orden cristalino razonable.

En resumen, en este Trabajo hemos observado que:

- No hay especial differencia entre proveedores.
- Las obleas de silicio de tipo n resultan en óxidos de mayor calidad que las obleas de tipo p.
- Todos los hornos empleados son aptos para la oxidación de obleas de silicio, siendo los hornos H1 y H2 ligeramente mejores que el H3.
- La oxidación húmeda introduce gran cantidad de impurezas y defectos en el óxido y, a mayor sea la duración de esta oxidación, peor es la calidad del óxido. Para contrarrestar este hecho, podemos:
  - o añadir ácido clorhídrico al agua en el bubbler,
  - o realizar un recocido de larga duración con O<sub>2</sub> tras la oxidación húmeda, y/o
  - o sustituir de forma habitual el filtro del steamer.
- No es recomendable «chorrear» las obleas de silicio antes de oxidarlas.

### 7.1.1. Respecto al Óxido como Componente Activo

Si queremos emplear el óxido como material activo (como, por ejemplo, el óxido de puerta de un transistor), la magnitud más importante es la densidad de estados de interfase, ya que afecta directamente a la movilidad de los portadores que circulan debajo de este. También es importante el campo de ruptura, en caso de que la aplicación para la que queramos el óxido requiera emplear voltajes elevados. Por tanto, es recomendable:

- utilizar silicio de tipo n en el horno H1 o el H2,
- realizar una oxidación seca si es posible, o una oxidación húmeda suficientemente larga si necesitamos óxidos de mayor espesor,
- emplear ácido clorhídrico, y
- realizar un recocido de larga duración y con O<sub>2</sub>.

### 7.1.2. Respecto al Óxido como Material de Pasivación

Si queremos emplear el óxido como material pasivante (como, por ejemplo, el óxido de campo entre dos transistores), no circulará corriente cerca de ellos, por lo que la densidad de estados superficiales no nos importa, sino que nos interesan más el campo de ruptura y la permitividad relativa. Por tanto, es recomendable:

- utilizar silicio tipo n en el horno H1, y
- realizar una oxidación seca si es posible.

Para este tipo de óxidos, no parece necesario emplear HCl ni realizar recocidos, y la oxidación húmeda, en caso de ser necesaria, puede ser de cualquier duración.

### 7.2. Futuras Líneas de Investigación

Debido a limitaciones temporales, no ha sido posible estudiar de forma completa las muestras. A continuación, vamos a comentar cómo podría ampliarse el estudio realizado en este Trabajo:

Durante la experimentación con las muestras, hemos observado que las curvas CV presentan una variación significativa al aplicar voltajes de tensión continua durante un tiempo significativo antes de la medición de dichas curvas. Esto nos indica que una proporción significativa de las cargas en el óxido son móviles. Modificando el voltaje aplicado y/o la duración del mismo, podemos cuantificar estas cargas y estudiar su efecto en el dispositivo.

Mediante técnicas más avanzadas que las empeladas en este Trabajo (como, por ejemplo, la Deep-Level Transient Spectroscopy, o DLTS [15]), sería posible estudiar de forma concreta qué tipo de cargas están presentes en el óxido, y esta información puede emplearse para mejorar los hornos.

Además, sería conveniente estudiar la densidad de estados de interfase de las muestras para las cuales no hemos medido esta magnitud. Son de especial interés las oxidaciones húmedas de longitud variable, para estudiar en qué punto el efecto de la pasivación de dangling bonds con hidrógeno compensa el efecto de las impurezas y los defectos añadidos por la oxidación húmeda.

Finalmente, podría ser interesante realizar más muestras con tiempos de oxidación húmeda intermedios entre las empleadas en este Trabajo, para poder estudiar el efecto de la oxidación húmeda de forma más completa.

## I. <u>BIBLIOGRAFÍA</u>

- [1] Streetman, B. G., & Banerjee, S. K. (2015). Solid State Electronic Devices (7th ed.). Pearson International.
- [2] Hu, C. (2010). MOS Capacitor. In Modern semiconductor devices for integrated circuits (1st ed.). Prentice Hall.

  <a href="https://www.chu.berkeley.edu/modern-semiconductor-devices-for-integrated-circuits-chenming-calvin-hu-2010/">https://www.chu.berkeley.edu/modern-semiconductor-devices-for-integrated-circuits-chenming-calvin-hu-2010/</a>
- [3] Boyer, L., Fruchier, O., Notingher, P., Agnel, S., Toureille, A., Rousset, B., & Sanchez, J. (2010). Analysis of data obtained using the Thermal-Step method on a MOS Structure—An electrostatic approach. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 46(3), 1144–1150. https://doi.org/10.1109/tia.2010.2045211
- [4] Worldwide silicon wafer shipments and revenue start recovery in late 2024, SEMI reports | SEMI. (2025, February 13).

  https://www.semi.org/en/semi-press-release/worldwide-silicon-wafer-shipments-and-revenue-start-recovery-in-late-2024-semi-reports
- [5] Germanium Wafer (GE Wafer) Market Size, Growth and Analysis Report 2033. (n.d.). DataHorizzon Research.

  <a href="https://datahorizzonresearch.com/germanium-wafer-ge-wafer-market-15838">https://datahorizzonresearch.com/germanium-wafer-ge-wafer-market-15838</a>
- [6] Global Silicon Wafer Market Size, Share, Forecasts, 2034. Zion Market Research. (n.d.). https://www.zionmarketresearch.com/report/silicon-wafer-market
- [7] Hollauer, C. (2007). Modeling of thermal oxidation and stress effects [Dissertation, Technische Universität Wien]. reposiTUm.

  <a href="https://resolver.obvsg.at/urn:nbn:at:at-ubtuw:1-17195">https://resolver.obvsg.at/urn:nbn:at:at-ubtuw:1-17195</a>
- [8] Bartzsch, H., Glöß, D., Frach, P., Gittner, M., Schultheiß, E., Brode, W. and Hartung, J. (2009), Electrical insulation properties of sputter-deposited SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films at room temperature and 400 °C. phys. stat. sol. (a), 206: 514-519. https://doi.org/10.1002/pssa.200880481
- [9] Materials project. (n.d.). Materials Project. https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-10851
- [10] Materials project. (n.d.). Materials Project. <a href="https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-149">https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-149</a>
- [11] B. E. Deal, A. S. Grove; General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. *J. Appl. Phys.* 1 December 1965; 36 (12): 3770–3778.

  <a href="https://doi.org/10.1063/1.1713945">https://doi.org/10.1063/1.1713945</a>

Gonzalo Sánchez Álvarez

### I. Bibliografía

- [12] Huyang Li, Yuhang Jing, Zhongli Liu, Lingzhi Cong, Junqing Zhao, Yi Sun, Weiqi Li, Jihong Yan, Jianqun Yang, Xingji Li; A machine-learning interatomic potential to study dry/wet oxidation process of silicon. *J. Appl. Phys.* 7 September 2024; 136 (9): 095302. https://doi.org/10.1063/5.0219764
- [13] Wafer. (2024, February 23). Demystifying Silicon Crystal Orientation and its Advantages. XIAMEN POWERWAY.

  https://www.powerwaywafer.com/silicon-crystal-orientation.html
- [14] Laidler, K. J. (1984). The development of the Arrhenius equation. Journal of Chemical Education, 61(6), 494.

  <a href="https://doi.org/10.1021/ed061p494">https://doi.org/10.1021/ed061p494</a></a>
- [15] Dueñas, S., & Castán, H. (2018). Capacitance Spectroscopy for MOS Systems. In Capacitance Spectroscopy of Semiconductors (pp. 263–307). https://doi.org/10.1201/b22451-10
- [16] Hasegawa, H., & Ohno, H. (1986). Unified disorder induced gap state model for insulator—semiconductor and metal—semiconductor interfaces. Journal of Vacuum Science & Technology B Microelectronics Processing and Phenomena, 4(4), 1130–1138. https://doi.org/10.1116/1.583556
- [17] Nishi, Y. (1971). Study of Silicon-Silicon dioxide Structure by Electron Spin Resonance i. Japanese Journal of Applied Physics, 10(1), 52. https://doi.org/10.1143/jjap.10.52
- [18] He, L., Hasegawa, H., Sawada, T., & Ohno, H. (1988). A self-consistent computer simulation of compound semiconductor metal-insulator-semiconductor C-V curves based on the disorder-induced gap-state model. *Journal of Applied Physics*, 63(6), 2120–2130. https://doi.org/10.1063/1.341067
- [19] Takeshi Hattori; HCl oxidation conditions for stacking-fault nuclei gettering and for silicon etching. J. Appl. Phys. 1 May 1978; 49 (5): 2994–2995.

  <a href="https://doi.org/10.1063/1.325148">https://doi.org/10.1063/1.325148</a>
- [20] Silvaco. (n.d.). Silvaco.

  <a href="https://silvaco.com/dynamicweb/jsp/downloads/DownloadDocStepsAction.do?req=download&nm=simstd\_Q4\_2011\_a1.pdf">https://silvaco.com/dynamicweb/jsp/downloads/DownloadDocStepsAction.do?req=download&nm=simstd\_Q4\_2011\_a1.pdf</a>
- [21] E. San Andrés, A. del Prado, F. L. Martínez, I. Mártil, D. Bravo, F. J. López; Rapid thermal annealing effects on the structural properties and density of defects in SiO<sub>2</sub> and SiN<sub>x</sub>:H films deposited by electron cyclotron resonance. *J. Appl. Phys.* 1 February 2000; 87 (3): 1187–1192. https://doi.org/10.1063/1.371996

- [23] Griffiths, D. J. (2017). Introduction to Electrodynamics (4th ed.). Cambridge University Press.
- [24] Chen, J., Wei, C., Hung, S., Wong, S., & Wang, Y. (2002). Breakdown and stress-induced oxide degradation mechanisms in MOSFETs. Solid-State Electronics, 46(11), 1965–1974. https://doi.org/10.1016/s0038-1101(02)00127-2
- [25] J. Kolodzey et al., "Electrical conduction and dielectric breakdown in aluminum oxide insulators on silicon," in IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 47, no. 1, pp. 121-128, Jan. 2000.

  https://doi.org/10.1109/16.817577
- [26] U. Schumann, S. Giere and M. Kurrat, "Breakdown voltage of electrode arrangements in vacuum circuit breakers," in IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 10, no. 4, pp. 557-562, Aug. 2003.

  https://doi.org/10.1109/TDEI.2003.1219637
- [27] Castagné, R., & Vapaille, A. (1971). Description of the SiO2 Si interface properties by means of very low frequency MOS capacitance measurements. Surface Science, 28(1), 157–193. https://doi.org/10.1016/0039-6028(71)90092-6
- [28] Kuhn, M. (1970). A quasi-static technique for MOS C-V and surface state measurements. Solid-State Electronics, 13(6), 873-885. https://doi.org/10.1016/0038-1101(70)90073-0
- [29] Guclu, C. S., Altındal, Ş., & Tanrikulu, E. E. (2024). Voltage and frequency reliant interface traps and their lifetimes of the MPS structures interlayered with CdTe:PVA via the admittance method. *Physica B Condensed Matter*, 415703.

  <a href="https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.415703">https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.415703</a>
- [30] Yücedağ, İ., Altındal, Ş., & Tataroğlu, A. (2006). On the profile of frequency dependent series resistance and dielectric constant in MIS structure. *Microelectronic Engineering*, 84(1), 180–186.

  https://doi.org/10.1016/j.mee.2006.10.071
- [31] Hill, W., & Coleman, C. (1980). A single-frequency approximation for interface-state density determination. Solid-State Electronics, 23(9), 987–993. https://doi.org/10.1016/0038-1101(80)90064-7

Gonzalo Sánchez Álvarez

### I. Bibliografía

- [32] Chakraborty, S., Bera, M. K., Bose, P. K., & Maiti, C. K. (2006). Analysis of interface states of Al/TiO2/Si0.3Ge0.7MIS structures using the conductance technique. Semiconductor Science and Technology, 21(3), 335–340.

  https://doi.org/10.1088/0268-1242/21/3/022
- [33] Tsuge, K., & Wada, Y. (1962). Effect of sorbed water on dielectric dispersion of cellulose at low frequencies. *Journal of the Physical Society of Japan*, 17(1), 156–164. https://doi.org/10.1143/jpsj.17.156
- [34] Kawachi, S., Hiroki, H., Araidai, M., Kageshima, H., Endoh, T., & Shiraishi, K. (2015). First-Principles Study on Hydrogen Annealing Effect in Si/SiO<sub>2</sub> Interface by Thermal Oxidation. Extended Abstracts of the 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials.

  https://doi.org/10.7567/ssdm.2015.ps-1-17
- [35] The Editors of Encyclopaedia Britannica. (1998, July 20). Capacitance | Definition, Formula, Unit, & Facts. Encyclopedia Britannica.

  https://www.britannica.com/science/capacitance
- [36] P. Hlubina, J. Luńáček, and D. Ciprian "White-light spectral interferometry and reflectometry to measure thickness of thin films", Proc. SPIE 7389, Optical Measurement Systems for Industrial Inspection VI, 738926 (17 June 2009). https://doi.org/10.1117/12.824545

# II. <u>ÍNDICES DE FIGURAS Y TABLAS</u>

## II.A. Lista de Figuras

Si no se especifica la fuente, es porque la figura es original de este Trabajo.

| N.º   | Nombre  | Fuente        | Pág.      |
|-------|---|---------------|-----------|
| 1.1   | Regímenes de la curva CV de una estructura MOS de tipo p  | [ <u>3</u> ]  | <u>3</u>  |
| 1.2   | Diagrama de bandas de la estructura MOS en el régimen de banda plana  | [2, cap. 5]   | <u>4</u>  |
| 2.1   | Orientaciones cristalinas del silicio cristalino  | [ <u>13</u> ] | <u>8</u>  |
| 2.2   | Espesor del óxido térmico en función del tiempo de oxidación y del tipo de oxidación  |               | <u>10</u> |
| 2.3   | Espesor del óxido térmico en función del tiempo de oxidación y del tipo de oxidación (escala logarítmica)                     |               | <u>10</u> |
| 3.1   | Diagrama de bandas de un semiconductor de tipo n, incluyendo los estados de interfase   | [ <u>15</u> ] | <u>11</u> |
| 4.1   | Fotografía de varias muestras después del proceso de oxidación  |               | <u>16</u> |
| 4.2   | Fotografía de la cara boro (fotolitografiada) de una muestra tras el proceso completo de fabricación                          |               | <u>16</u> |
| 5.1   | Fotografía de la ruptura dieléctrica en los bordes del contacto   |               | <u>21</u> |
| 5.2   | Fotografía de la ruptura dieléctrica en el interior del contacto  |               | <u>21</u> |
| 5.3   | Curvas CV teóricas a baja y alta frecuencia ideales, o presentando un nivel energético profundo en la banda prohibida         | [27]          | <u>23</u> |
| 5.4   | Curva $G/\omega$ vs $V$ a distintas frecuencias para una de las muestras que siguieron el programa habitual                   |               | <u>24</u> |
| 5.5   | Curva $D_{it}$ vs $V$ a distintas frecuencias para una de las muestras que siguieron el programa habitual                     |               | <u>24</u> |
| 6.1.a | Espesor de los óxidos en función de la duración de la oxidación húmeda y del horno empleado                                   |               | <u>25</u> |
| 6.1.b | Espesor de los óxidos del horno H1 en función del programa empleado   |               | <u>26</u> |
| 6.2.a | Voltaje de banda plana de las muestras en función de la duración<br>de la oxidación húmeda y del horno empleado               |               | <u>27</u> |
| 6.2.b | Voltaje de banda plana de las muestras del horno H1 en función<br>del programa empleado                                       |               | <u>27</u> |
| 6.2.c | Curva CV para dos muestras «chorreadas»   |               | <u>28</u> |
| 6.2.d | Curva CV de dos muestras que han sido oxidadas con el programa habitual $15\mathrm{OX}1100/1\mathrm{H}30$                     |               | <u>28</u> |
| 6.2.e | Relación entre el voltaje de banda plana del óxido y su espesor   |               | <u>29</u> |
| 6.3.a | Permitividad relativa de las muestras en función de la duración de la oxidación húmeda y del horno empleado                   |               | <u>29</u> |
| 6.3.b | Permitividad relativa de las muestras en función de la duración de la oxidación húmeda y del horno empleado (escala completa) |               | <u>30</u> |

## II. Índices de figuras y tablas

| N.º   | Nombre   | Fuente | Pág.      |
|-------|--|--------|-----------|
| 6.3.c | Permitividad relativa de las muestras del horno H1 en función del programa empleado                                    |        | <u>30</u> |
| 6.3.d | Permitividad relativa de las muestras del horno H1 en función del programa empleado (escala completa)                  |        | <u>31</u> |
| 6.3.e | Relación entre el voltaje de banda plana del óxido y su espesor  |        | <u>31</u> |
| 6.4.a | Campo de ruptura de las muestras en función de la duración de la oxidación húmeda y del horno empleado                 |        | <u>32</u> |
| 6.4.b | Campo de ruptura de las muestras del horno H1 en función del programa empleado   |        | <u>32</u> |
| 6.5.a | Densidad de estados de interfase de las muestras en función de la duración de la oxidación húmeda y del horno empleado |        | <u>34</u> |
| 6.5.b | Densidad de estados de interfase de las muestras del horno H1 en función del programa empleado                         |        | <u>34</u> |

## II.B Lista de Tablas

| N.º | Nombre   | Pág.      |
|-----|--|-----------|
| 1.I | Regímenes de funcionamiento de la estructura MOS                                 | <u>5</u>  |
| 4.I | Resumen de las muestras empleadas en este Trabajo                                | <u>17</u> |
| 5.I | Proporción entre el radio de los contactos y el espesor de las muestras para los |           |
|     | distintos contactos empleados en la medida de los campos de ruptura              | <u></u>   |