



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**Deposición selectiva de TiN como  
máscara para transferencia de  
patrones en circuitos integrados**

**TESIS**

Que para obtener el título de  
**Ingeniero en Computación**

**P R E S E N T A**

Diego Omar Carbajal Altamirano

**DIRECTORA DE TESIS**

Dra. Fatima Moumtadi



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# Agradecimientos

Primeramente, doy gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ingeniería por haberme dado una formación multidisciplinaria y haberme brindado todas las herramientas posibles para mi desarrollo personal y profesional, muchas gracias a la UNAM mi alma mater. Quiero agradecer a IMEC por haber brindado todas las facilidades para realizar la experimentación de este trabajo. Y gracias a la KU LEUVEN por haberme dado el apoyo económico necesario para esta fascinante aventura de investigación.

Además, este trabajo no hubiera sido posible sin la ayuda, el apoyo y la paciencia de diversas personas a las que quiero dedicar algunas palabras de agradecimiento.

Thanks to Efrain Altamirano, whom I will always be infinitely grateful for change my life and urge me to go out to the world to discover myself. To Annelies Delabie for being my guide in this work, as well as for unleashing my curiosity and turn me a little bit more into a researcher. To Job Soethoudt for his infinite patience and willingness to teach and guide me throughout this investigation and for dedicate me time and effort to my professional training. To all the IMEC team that support and help me to drive my experiments, Elie Schapman for his patience with me in the cleanroom and BT for his help in etch process.

Quiero agradecer de manera especial a mi directora de tesis, por su ayuda y orientación, además de por su disposición durante todo el desarrollo de esta tesis, gracias Fatima.

Gracias a mi familia, me siento verdaderamente bendecido por tenerlos. A mis padres, Adriana y Sergio por haberme dado todo su esfuerzo durante toda mi vida y haberme brindado las bases fundamentales para ser un buen ser humano, no hay palabras suficientes para agradecerles, todo esto es gracias a ustedes. A mi hermana Paola, la persona que mejor me conoce, gracias por ser la mejor compañera que puedo tener y en quien siempre me puedo apoyar.

A mis amigos, Lalo por su excelente gusto musical y que entre cervezas y conciertos siempre ha estado ahí como verdadero amigo para hablar de lo importante y también de lo que no importa tanto. A Met, por hacerme creer que no tiene nada de malo soñar y que siempre se puede cambiar para mejorar (además por aguantar mi mal genio). A Gina, por ser tan libre y enseñarme a serlo yo también. A los amigos que hice en el camino, Roberto, Alan, Charly, Luis, Fernando, Samuel, gracias por reír conmigo incluso cuando la carga de tareas era demasiada.

Equally important, thanks to the guys that I met in Leuven, you were my family along those months. Colm, the best dancer, thanks for the fair play. Fernanda, my mexican partner when we were far from home. Alessia and her innocence that taught me to be cool even when things are not going well. Roberto and Fabio for include me and treat me as another Italian. Rosalinda and Roberto, and their attitude to always have fun. And Laís, for being the noise that Leuven needs.



# Índice

Agradecimientos.....	I
Índice de abreviaturas.....	V
Resumen .....	VII
Introducción .....	1
Objetivo .....	1
Definición del problema .....	1
Método .....	2
1 Técnicas de deposición y caracterización de los materiales.....	5
1.1 Deposición de capas atómicas ( Atomic layer deposition ALD).....	5
1.2 Deposición de capas atómicas en áreas selectivas (Area selective atomic layer deposition AS-ALD).....	6
1.3 Aplicaciones de AS-ALD .....	8
1.3.1 CMOS.....	9
1.3.2 Ley de Moore .....	9
1.3.3 Inverso de tono.....	10
1.3.4 Patterning .....	10
1.4 Polygon 8300 .....	11
1.5 Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) .....	12
1.6 X-ray Reflectivity (XRR) .....	13
1.7 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) .....	14
1.8 Spectroscopic Ellipsometry (SE) .....	15
1.9 Scanning and Transmission Electron Microscopy (SEM, TEM) .....	16
2 Estado del arte .....	19
2.1 Deposición Química de Vapor (Chemical Vapor Deposition, CVD) .....	19
2.2 Deposición Física de Vapor (Physical Vapor Deposition PVD) .....	19
2.3 Reacción entre precursores de ALD (TiCl <sub>4</sub> & NH <sub>3</sub> ). .....	20
2.2 Tratamiento de plasma de hidrógeno para eliminar oxígeno de APF .....	21
3 Dependencia de temperatura para TiN ALD .....	25
3.1 Detalles experimentales .....	25
3.2 TiN ALD dependencia de temperatura en SiO <sub>2</sub> .....	25
3.3 TiN ALD dependencia de temperatura en APF .....	29
3.4 Selectividad a baja temperatura.....	30
4 Optimización de la receta de TiN ALD .....	33
4.1 Aumento en el tiempo de exposición de NH <sub>3</sub> .....	33
4.2 Aumento en el tiempo de exposición de TiCl <sub>4</sub> .....	35

4.3 Selectividad con tiempo de pulso extendido para $\text{NH}_3$ .....	36
5 Optimización de la receta del plasma de hidrógeno.....	39
5.1 Dilución del plasma en áreas de APF grandes.....	39
5.2 Impacto de la concentración de hidrógeno en el plasma.....	41
5.3 Impacto del tiempo de exposición del plasma.....	43
6 Selectividad en superficies paternadas.....	47
8.1 Menor selectividad en superficies paternadas.....	48
8.2 Limpieza extra para superficies paternadas.....	49
7 Inverso de tono.....	53
7.1 Plasma de Oxígeno ( $\text{O}_2$ ) para remover APF.....	53
<b>7.2 Plasma</b> de trifluoruro de nitrógeno y oxígeno( $\text{NF}_3/\text{O}_2$ ) para remover APF ....	55
8 Conclusiones y prospectos.....	59
Apéndices.....	63
Estudio de RBS.....	63
Estudio de XPS.....	69

# Índice de abreviaturas

aC	Carbón amorfo (amorphous carbon)
ALD	Deposición de Capas Atómicas (Atomic Layer Deposition)
APF	Película de Paternado Avanzado (Advanced Patterning Film)
AS-ALD	Deposición de Capas Atómicas de Área Selectiva (Area Selective Atomic Layer Deposition)
CH	Carbón-Hidrógeno
Cl	Cloro
CMOS	Semiconductor Complementario de Óxido Metálico (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor)
CVD	Deposición Química de Vapor (Chemical Vapor Deposition)
EPE	Error de colocación de borde (Edge Placement Error)
EUV	Litografía Ultravioleta Extrema (Extreme Ultraviolet Lithography)
FET	Transistor de Efecto de Campo (Field Effect Transistor)
GPC	Crecimiento por ciclo (Growth per cycle)
H	Hidrógeno (Hydrogen)
HF	Fluoruro de Hidrógeno
IEEE	Instituto de Ingeniería Eléctrica y Electrónica (Institute of Electrical and Electronics Engineers)
IMEC	Interuniversity Microelectronics Center
MOSFET	Metal-oxide-semiconductor Field-effect transistor (Transistor de efecto de campo metal-óxido-semiconductor)
NF <sub>3</sub>	Trifluoruro de Nitrógeno
NH <sub>3</sub>	Amoníaco
O	Oxígeno
OH	Hidroxilo
PE-CVD	Deposición Química de Vapor Mejorado con Plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)
PVD	Deposición Física de Vapor (Physical Vapor Deposition)
RBS	Rutherford Backscattering Spectroscopy (Espectroscopia de Dispersión de Rutherford)
SE	Spectroscopic Ellipsometry (Espectroscopia Elipsométrica)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopía de Escaneo de Electrones)
Si	Silicio
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Nitruro de silicio
SiO <sub>2</sub>	Dioxido de silicio
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopía de Transmisión de Electrones)
Ti	Titanio
Ti <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Tetranitruro de trititanio
TiCl <sub>4</sub>	Tetracloruro de titanio
TiN	Nitruro de titanio
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titanio
TMAH	Tetrametilamonio
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopia foto electrónica de rayos)
XRR	X-ray Reflectivity (La técnica de Reflectividad de Rayos X)





## **Resumen**

El impacto de la tecnología de la información en las últimas décadas ha cambiado la forma de vida en la sociedad moderna, principalmente gracias a la evolución de las herramientas que pueden procesar más y más información. Los circuitos integrados y su tamaño y precio decrecientes se deben principalmente a las diferentes técnicas desarrolladas para construir nuevos componentes electrónicos, lo que permite dispositivos más rápidos, más baratos y más pequeños. Esto representa un desafío para seguir mirando hacia dispositivos con mejor rendimiento, más pequeños y más baratos.

Todas las computadoras que conocemos hoy están basadas en la tecnología CMOS y el bloque de construcción principal es el transistor, que es básicamente un interruptor eléctrico. Hoy en día, el tamaño de un transistor es de unos cuantos nanómetros, lo que implica técnicas y métodos muy complejos para la construcción de un circuito integrado. La técnica que interesa en este trabajo es Deposición Selectiva de Capas Atómicas (Area Selective Atomic Layer Deposition) debido a tiene la posibilidad de ser utilizada como una técnica de deposición de estructuras en dirección de abajo hacia arriba para crear patrones que se pueden usar en el diseño de circuitos integrados CMOS.



# Introducción

## Objetivo

Depositar de manera selectiva nitruro de titanio (TiN) sobre una superficie compuesta por carbón amorfo (aC) y nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) para ser utilizado como una máscara para la técnica llamada Inverso de Tono, la cual sirve para la transferencia de patrones en la construcción de nano transistores. Para la deposición se utilizará la técnica de Deposición de Capas Atómicas (Atomic Layer Deposition, ALD).

## Definición del problema

Al realizar una deposición por medio a ALD los precursores reaccionan sobre todo el sustrato, resultando en una deposición uniforme e indiscriminada y por lo tanto no selectiva. Al ser una superficie compuesta por diferentes materiales ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  y aC) se busca propiciar que cada material interactúe de diferente manera con los precursores de la deposición para así depositar la mayor cantidad de material posible sólo en las áreas deseadas compuestas por  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , minimizando la cantidad de material depositado en las áreas no deseadas compuestas por aC (ver figura 1). Por lo tanto, se presenta un problema ingenieril en el que es necesario investigar cómo es que podemos influenciar los parámetros de las reacciones químicas de los precursores para favorecer la selectividad [2].

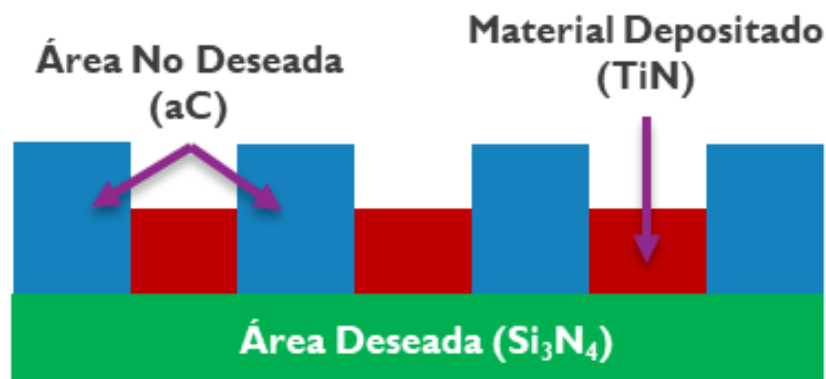


Figura1. Vista cruzada de la estructura con áreas deseadas y no deseadas, así como el material depositado sólo en el área deseada

Para propiciar que no se realice la deposición sobre el área no deseada (aC) se realiza un tratamiento previo sobre el sustrato que consiste en la exposición a plasma de hidrógeno (plasma  $\text{H}_2$ ). Esto inhibe una superficie y sólo permite la deposición sobre la otra superficie (ver figura 2). Sin embargo, esta inhibición sólo es observada durante el inicio del proceso, dando como resultado deposiciones cortas que implican capas depositadas muy delgadas. Después de un cierto tiempo las reacciones químicas comienzan a interactuar con el área no deseada lo que permite material depositado sobre esta área lo cual nos da una ventana de selectividad que

buscamos hacer más grande para permitirnos depositar capas con mayor espesor selectivamente [3].

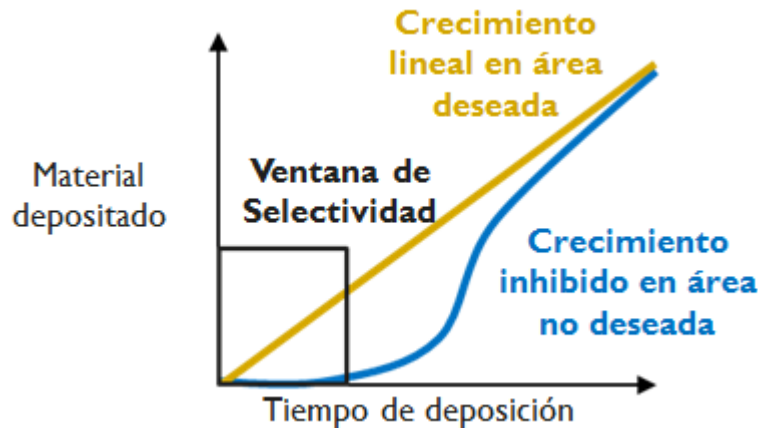


Figura 2. Gráfica de ventana de selectividad con crecimiento inhibido en una área específica y crecimiento lineal en otra área específica

El propósito de depositar TiN de manera selectiva es para lograr la técnica “*Inverso de Tono*” la cual consiste en depositar selectivamente un material sobre una superficie patrnada para posteriormente remover el patrón inicial y lograr una inversión en el patrón (ver figura 3). Al intentar remover el aC se debe ser muy cuidadoso del proceso que se va a utilizar ya que se podría remover también la capa de TiN depositada selectivamente. Resulta necesario utilizar una capa de sacrificio, aC, previamente depositada que actué como máscara (área no deseada), debido a que el TiN es un material duro el cual sería muy difícil de depositar selectivamente sin la ayuda de la capa de sacrificio. En cambio, el carbón puede ser fácilmente depositado de forma patrnada [1].

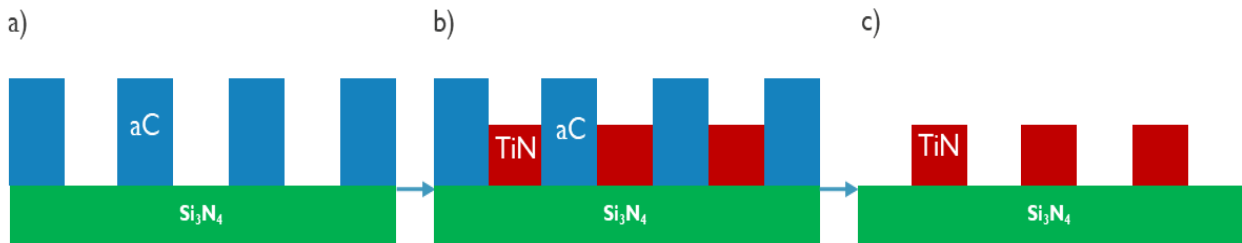


Figura 3. Inverso de tono paso por paso. a) Estructura inicial, sustrato y una capa de carbón de sacrificio. b) TiN depositado selectivamente. c) Remoción de la capa de sacrificio

## Método

Para realizar la deposición del material se utilizará la técnica conocida como Deposición de Capas Atómicas, en inglés Atomic Layer Deposition (ALD), la cual consiste en el flujo de dos precursores sin superponerse, sobre el material en el cual se desea hacer la deposición. En otras palabras, los precursores “A” y “B” serán fluidos de forma “ABABAB...”. En nuestro caso deseamos depositar TiN por lo cual utilizaremos tetracloruro de titanio ( $TiCl_4$ ) y amonio ( $NH_3$ ) como precursores, dando como resultado TiN y cloruro de hidrógeno ( $Cl_4H_3$ ), el TiN se reaccionará con la

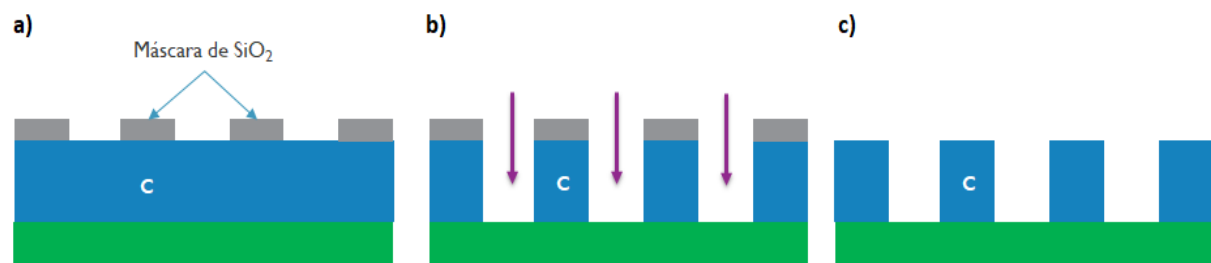
superficie y se depositará sobre la misma mientras que el  $\text{Cl}_4\text{H}_3$  será simplemente purgado del reactor [2,3].

Todas las deposiciones se llevarán a cabo en un reactor a alta temperatura, aproximadamente  $390^\circ\text{C}$ , sobre obleas de silicio puro de 300mm de diámetro con diferentes tratamientos y composiciones. Las obleas contarán con recubrimientos uniformes, ya sea de carbón amorfo (aC) o de nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), que funcionarán como área de crecimiento no deseada y área de crecimiento deseada, respectivamente.

Debido a que las reacciones de los precursores en ALD son reacciones térmicas, la temperatura juega un rol muy importante, por lo cual es deseado investigar el rango de temperaturas en el cual podemos operar, esto debido a que a bajas temperaturas la reacción de los precursores en distintas áreas podría afectar de diferente manera a diferentes sustratos favoreciendo la deposición selectiva [4,5].

Para inhibir la deposición sobre carbón, es necesario eliminar el oxígeno presente en su composición, debido a que el oxígeno permite la reacción química de los precursores y por lo tanto deposición. Para eliminar el oxígeno presente se deberá hacer un pre tratamiento de plasma de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) sobre el carbón, debido a que el plasma de hidrógeno elimina las especies de oxígeno sobre la superficie. Sin embargo, una larga exposición al plasma de hidrógeno reduciría el espesor de la capa de carbón, ya que genera grupos de  $\text{CH}_x$  [6]. Por ello es necesario encontrar los valores adecuados en cuanto al tiempo de exposición y concentración del hidrógeno en el plasma.

Una vez que los valores de temperatura ideales para la deposición y que los valores para el plasma sean encontrados, se comenzaran a utilizar obleas paternadas con una composición compuesta de aC y  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , con el fin de demostrar la técnica Inverso de Tono. Se ha observado que la selectividad de las deposiciones disminuye utilizando superficies paternadas en comparación a superficies uniformes, esto puede ser debido a que durante el proceso de construcción de las obleas paternadas se utiliza una máscara de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) la cual podría contaminar de silicio el aC (ver figura 4). Se investigarán las causas de la baja selectividad en superficies paternadas y se explorarán técnicas para eliminar la contaminación por  $\text{SiO}_2$ [5].



**Figura 4** Proceso de construcción de capa de carbón paternado. a) Deposición de la máscara de  $\text{SiO}_2$ . b) Remoción de carbón no enmascarado. C) remoción de la máscara de  $\text{SiO}_2$

Por último, para lograr la técnica Inverso de Tono, una vez depositado TiN selectivamente, es necesario remover el carbón que actuó como capa de sacrificio, durante este paso, se investigara si es posible eliminar también algunos residuos no deseados de TiN que hayan sido depositados sobre el carbón. Esta capa de carbón

puede ser simplemente eliminada con un flujo de dióxígeno ( $O_2$ ), sin embargo, si se desea eliminar residuos de TiN, nuevas técnicas deberán ser exploradas [7].

Dichos experimentos son logrados gracias a las instalaciones brindadas por IMEC (Interuniversity Microelectronics Center), cuya sede central y lugar de experimentación se encuentra en Leuven, Bélgica. IMEC es un centro internacional de investigación, desarrollo e innovación, sin fines de lucro, activo en los campos de la nano electrónica y las tecnologías digitales [8].

IMEC cuenta con un laboratorio llamado “300mm cleanroom” en el cual se encuentran herramientas para lograr deposiciones, metrología, limpieza, remoción, litografía entre otras técnicas. Las deposiciones de TiN y tratamientos de plasma de  $H_2$  se realizan con una herramienta llamada “Polygon8300” fabricada por la empresa ASM Materials.

---

## Referencias

- <sup>1</sup> C. H. Ahn, S. G. Cho, H. J. Lee, K. H. Park, S. H. Jeong (2001). “Characteristics of TiN thin films grown by ALD using  $TiCl_4$  and  $NH_3$ ”, *Metals and Materials International*, 7(6), 621-625.
- <sup>2</sup> Steven M. George (2001). “Atomic Layer Deposition: An Overview”, *Chemical Reviews*, 110(1), 111-131.
- <sup>3</sup> Adriaan J. M. Mackus, Marc J. M. Merkx, and Wilhelmus M. M. Kessels (2019), “From the Bottom-Up: Toward Area-Selective Atomic Layer Deposition with High Selectivity”, *Chemistry of Materials*, 31 (1), 2-12.
- <sup>4</sup> Jae-Sik Min, Young-Woong Son, Won-Gu Kang, Sung-Soon Chun and Sang-Won Kang (1998), “Atomic Layer Deposition of TiN Films by Alternate Supply of Tetrakis(ethylmethylamino)-Titanium and Ammonia”, *The Japan Society of Applied Physics*, 37(1).
- <sup>5</sup> Hyungjun Kim, Han-Bo-Ram Lee, W.-J. Maeng (2009), “Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices”, *Thin Solid Films*, 517(8), 2563-2580.
- <sup>6</sup> Eric Stevens, Yoann Tomczak, B. T. Chan, Efrain Altamirano Sanchez, Gregory N. Parsons, and Annelies Delabie (2018), “Area-Selective Atomic Layer Deposition of TiN,  $TiO_2$ , and  $HfO_2$  on Silicon Nitride with inhibition on Amorphous Carbon”, *Chemistry of Materials*, 30 (10), 3223-3232
- <sup>7</sup> Liudi Jiang, A. G Fitzgerald, M. J Rose, R Cheung, B Rong, Evan der Drift (2002), “X-ray photoelectron spectroscopy studies of the effects of plasma etching on amorphous carbon nitride films”, *Applied Surface Science*, 193(1), 144-148.
- <sup>8</sup> <https://www.imec-int.com/en/about-us>

# I Técnicas de deposición y caracterización de los materiales

Uno de los retos más significativos está relacionado a las dimensiones de los materiales ya que al tratarse de medidas nanométricas las técnicas de deposición y caracterización resultan más complejas y difíciles de ejecutar. En este capítulo se tiene como objetivo explicar de manera rápida y concisa los fundamentos de las técnicas y métodos que se utilizaron para la experimentación.

## I.1 Deposición de capas atómicas (Atomic layer deposition ALD)

La Deposición de Capas Atómicas o conocida en inglés como Atomic Layer Deposition (ALD) es una técnica de deposición de películas delgadas que tiene lugar en un reactor en el que al menos dos gases (precursores) fluyen de forma secuencial en pulsos no superpuestos. Se utiliza un gas inerte para purgar el reactor entre las diferentes exposiciones del precursor. Durante cada pulso se suministra un exceso de precursor para asegurar la saturación con la superficie mediante una reacción de superficie auto limitada. Después de que cada precursor ha fluido una vez, se puede decir que se ha realizado un ciclo (ver figura 1.3 [9]). Por lo tanto, la repetición de estas exposiciones en ciclos de ALD permite una deposición de capa por capa con un control preciso del espesor [10, 11].

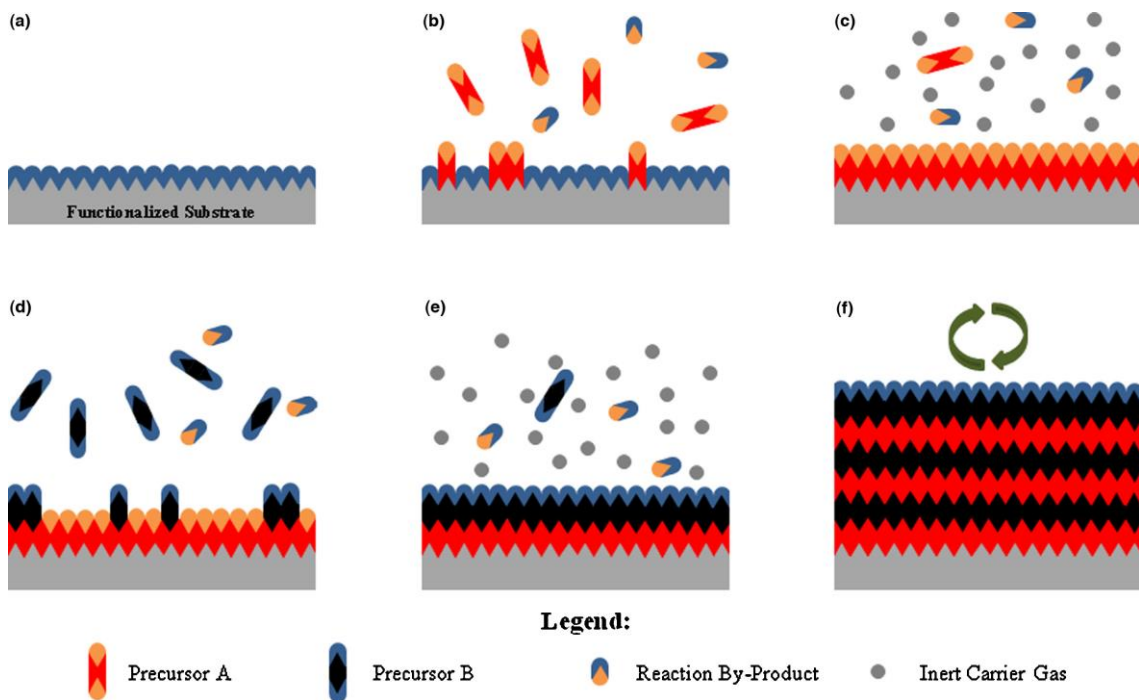


Figura 0. ALD paso por paso. (a) Substrato inicial. (b) El primer precursor se hace fluir y reacciona con el sustrato. (c) El reactor es purgado. (d) El segundo precursor se hace fluir y reacciona con la superficie. (e) El reactor es purgado de nuevo. (f) El proceso es repetido cíclicamente hasta obtener el espesor deseado. [4]

Esta técnica permite construir estructuras a escala nanométrica debido al buen control del espesor y se ha utilizado durante los últimos años en la industria de los semiconductores. Por eso es compatible con la industria.

En este trabajo se utiliza un proceso ALD térmico. Esto significa que las reacciones de cada pulso de gas son reacciones térmicas, estas reacciones ocurren espontáneamente dentro de un cierto rango de temperatura.

La temperatura de deposición puede afectar la manera en la que los precursores reaccionan con la superficie, afectando la deposición en sí y como tal, también las propiedades de las películas depositadas. A baja temperatura, las reacciones de la superficie pueden volverse más lentas, por lo que se puede depositar menos material. Por otro lado, a alta temperatura puede producirse una descomposición térmica de los precursores. Esto puede comprometer la naturaleza auto limitada de las reacciones superficiales, lo que resulta en contribuciones por deposición química de vapor (CVD). Por lo tanto, hay una ventana de temperatura ALD en la que se debe realizar la deposición (ver figura 1.4 [12]).

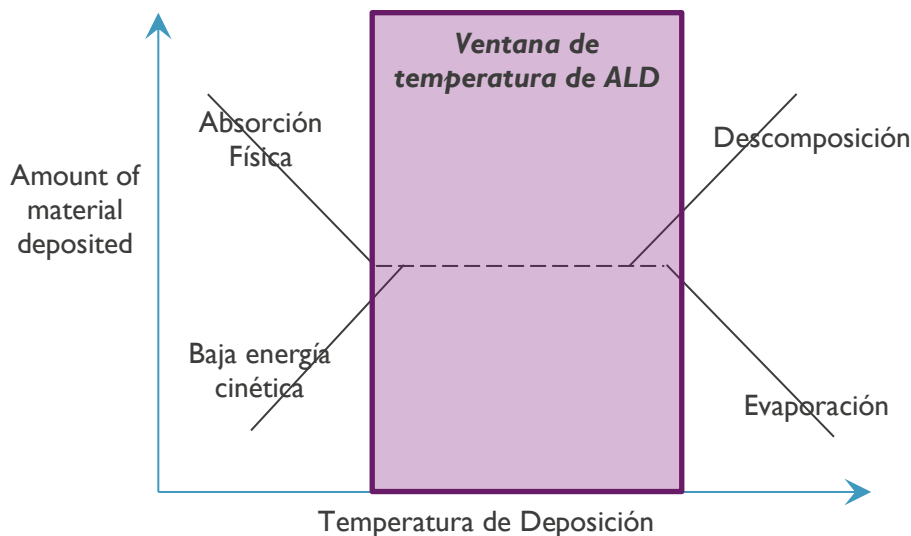


Figure 1.4 Ventana de operación de temperaturas para Deposición de Capas Atómicas [12]

## 1.2 Deposición de capas atómicas en áreas selectivas (Area selective atomic layer deposition AS-ALD)

La idea de una deposición selectiva a través de ALD es para depositar capas paternadas y auto alineadas desde su construcción en dirección de abajo hacia arriba (Bottom-up process). La capa producida, usando sólo ALD sería depositada sobre todo el sustrato sin selectividad, es por eso que se necesita aplicar diferentes tratamientos al sustrato con la intención de inhibir la deposición en ciertas áreas del sustrato.



## Deposición Selectiva de TiN como Máscara para Transferencia de Patrones en Circuitos Integrados

En ASD, el material es depositado en áreas específicas siguiendo un patrón predeterminado (patrón de crecimiento), sin deposición en el resto de la superficie (patrón de no crecimiento). Esto puede ser logrado por alguna técnica de deposición que utilice reacciones superficiales selectivas como ALD (Ver figura 1.5).

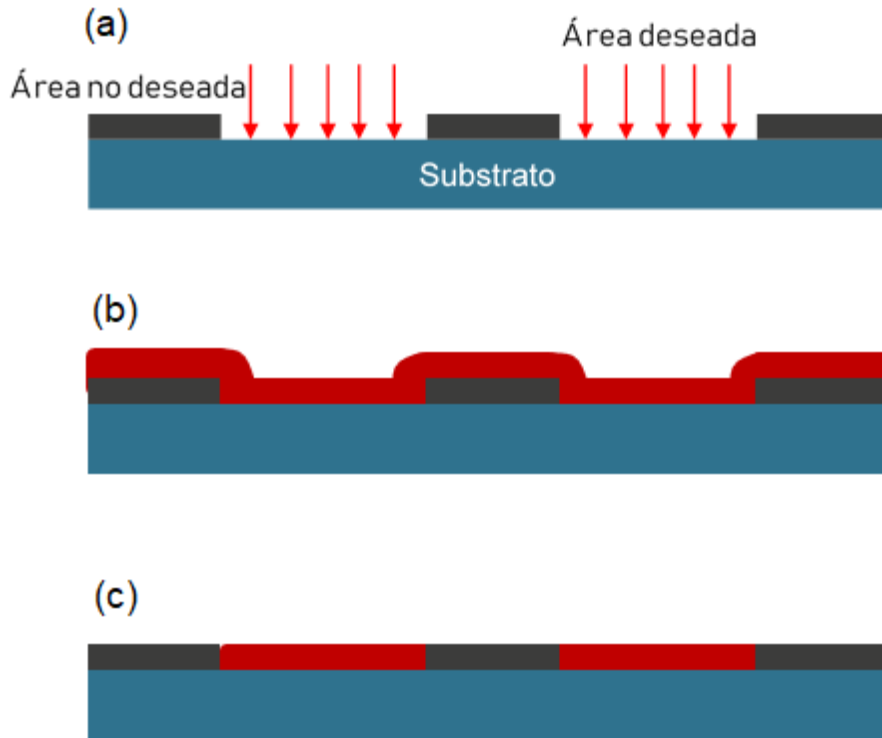


Figura 1.5 (a) Dibujo esquemático del área deseada y el área no deseada para realizar ALD. (b) Substrato después de ALD no selectiva. (c) Substrato después de ALD selectiva

Sin embargo, el reto es como lograr discriminar las áreas no deseadas permitiendo deposición en las áreas deseadas y para lograr esto es necesaria una extensa investigación sobre el comportamiento de los sustratos y los precursores con el propósito de depositar material sólo en el área deseada.

Para lograr deposiciones selectivas se pueden identificar dos técnicas. Por activación de superficies, la cual consiste en utilizar sustratos que no sean propensos a las deposiciones y entonces aplicar tratamientos para propiciar la deposición sobre un área específica. Mientras que, por desactivación, las superficies muestran características que propician la deposición y es entonces donde se aplican diversos tratamientos para evitar la deposición sobre un área específica<sup>[13]</sup>.

Se conocen diversos trabajos en los que se logra desactivar un área determinada para no generar deposiciones sobre ella y se habla de un crecimiento lineal en el área deseada mientras que para el área no deseada (área desactivada) no hay crecimiento, sin embargo, después de varios ciclos de ALD el área desactivada comenzara a mostrar material depositado, y posteriormente comenzara a comportarse más parecido a un crecimiento lineal, esto nos da una ventana en la cual el área no deseada esta inhibida y el área deseada muestra un crecimiento lineal [14] (ver figura 1.6). Es por eso que, inhibir tanto como sea posible el área de no crecimiento es crucial en ASD por desactivación de áreas.

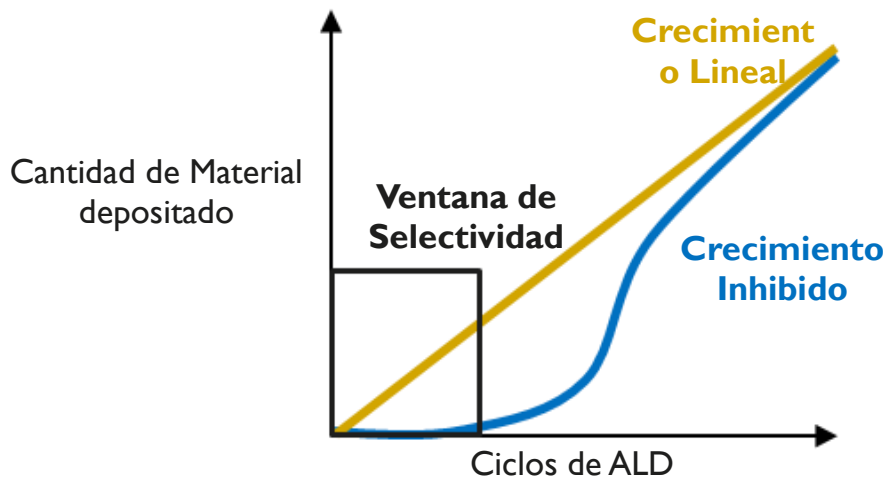


Figura 1.6 Ventana de selectividad dada por el crecimiento lineal sobre el área deseada y el crecimiento inhibido sobre el área no deseada.

### 1.3 Aplicaciones de AS-ALD

Un microprocesador es un circuito eléctrico integrado que funciona como la parte fundamental de una computadora donde se realizan las operaciones aritméticas que simbolizan el lenguaje binario con el que trabaja una computadora. Estos microprocesadores están compuestos por transistores como unidades fundamentales y son estos mismos transistores los que permiten realizar operaciones aritméticas binarias. Desde la invención de los transistores se ha buscado su miniaturización, para lograr microprocesadores cada vez más pequeños eficientes y además con menor costo de producción.

En la miniaturización de los circuitos, finalmente se alcanzará el límite donde no es posible continuar avanzando debido a los materiales electrónicos actuales. Sin lugar a dudas, Area Selective ALD juega un papel muy importante para permitir pasos hacia el desarrollo de circuitos integrados cada vez más pequeños, debido al control en la deposición a niveles nanométricos [15].

### 1.3.1 CMOS

Por sus siglas en inglés *Complementary Metal Oxide Semiconductor* (CMOS), es una tecnología para la construcción de transistores. La palabra *Complementary* implica que se usa al menos un transistor de tipo pMOS y al menos uno de tipo nMOS [16, 17].

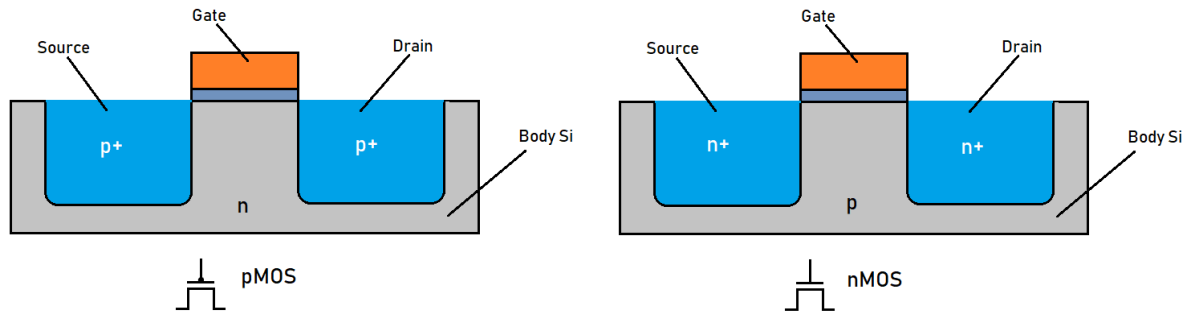


Figure 1.7 Cross-section drawing of a CMOS transistor, pMOS and nMOS

Este tipo de transistor también es conocido como Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor (MOSFET). Cuando se le aplica un voltaje al Gate, positivo en el caso de ser un transistor nMOS o negativo para pMOS, un canal inducido será creado entre el Source y el Drain que permitirá el flujo de electrones y así la corriente eléctrica [18].

Dentro de la estructura de un MOSFET se utiliza un material dieléctrico que juegue el rol de GATE. La técnica ALD es usada para la deposición de capas de óxidos de metal y nitruros de metal que perfectamente pueden jugar el rol de Gate, además de que combinándolo con AS-ALD se podría depositar el Gate de manera auto alineada y de abajo hacia arriba, lo que reduciría el número de pasos para construir un MOSFET y también reduciría el costo.

### 1.3.2 Ley de Moore

Los microprocesadores han ido evolucionando año tras año gracias a las nuevas técnicas que permiten dispositivos más pequeños y más eficientes. En 1965, Gordon E. Moore escribió un artículo titulado "Cramming more components onto integrated circuits" [19] que describía el futuro de la industria de los semiconductores. Durante la reunión de IEEE en 1975, Moore presentó la predicción de que la cantidad de transistores por chip se duplicará cada dos años, a esto se le conoce como la ley de Moore [20].

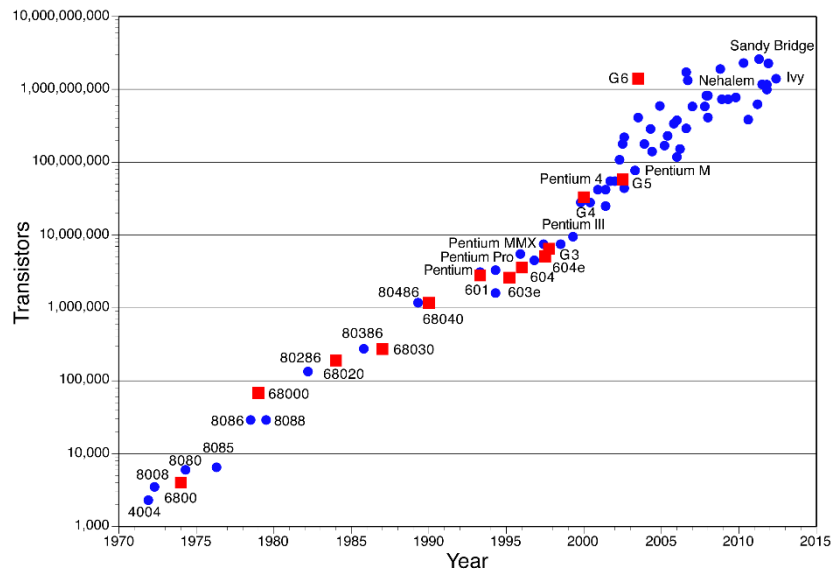


Figura 1.8 Número de transistores por chip como función del año, siguiendo la ley de Moore

Esto demuestra la necesidad de nuevas técnicas para construir circuitos integrados aún más pequeños, técnicas como Area Selective ALD.

### 1.3.3 Inverso de tono

La aplicación que interesa de Area Selective ALD para este trabajo es la técnica llamada Inverso de Tono, la cual empieza con una estructura inicial compuesta por un sustrato y una capa paternada encima, esta capa paternada jugará el rol de capa de sacrificio y de área no deseada, su propósito es permitir una deposición selectiva por medio de ALD en el sustrato. Después que se haya depositado la nueva capa de manera selectiva, la capa de sacrificio inicial es removida dando una nueva estructura paternada inversa a la capa de sacrificio (ver figura 1.9).

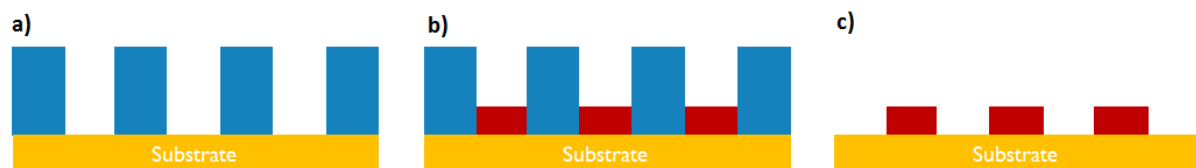


Figura 1.9 Inverso de tono paso por paso. (a)Estructura inicial. (b)material depositado por ALD. (c)Capa de sacrificio removida.

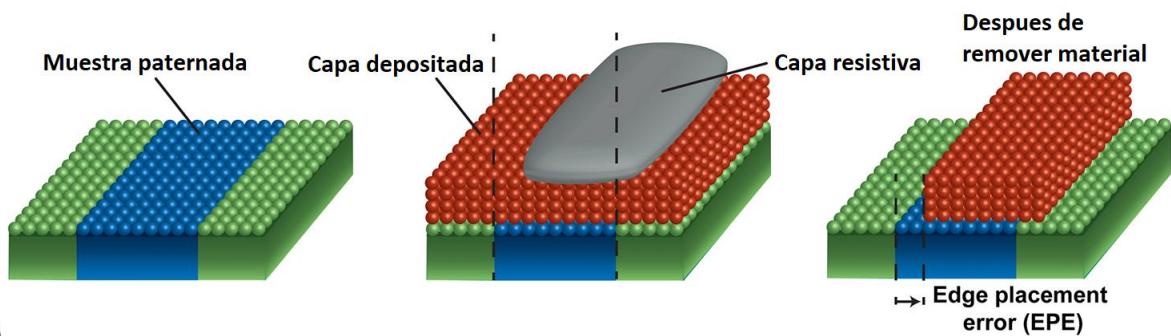
La idea de usar una capa de sacrificio pre depositada es debido a que el material de esta es más fácil de depositar de manera paternada en comparación a la capa de material depositada mediante Area Selective ALD que resultaría extremadamente difícil depositar de manera paternada.

### 1.3.4 Patterning

En el proceso de construcción de dispositivos nano electrónicos es necesario construir capas nanométricas con patrones determinados. Durante años se han construido dichas estructuras de arriba hacia abajo(top-down), por medio de técnicas como deposición, litografía, y etching. Sin embargo, la miniaturización de los circuitos

y la búsqueda de hacer cada vez más pequeños los dispositivos han llevado a la industria a construir estructuras cada vez más pequeñas, y con ello enfrentar nuevos retos. Uno de los retos más importantes tiene que ver con la alineación de las capas paternadas que se depositan, ya que utilizando dimensiones cada vez más pequeñas se presenta un fenómeno llamado *edge placement error (EPE)* figura 1.9 (a). Este error puede ser evadido con una construcción de capas de abajo hacia arriba (bottom-up), y más en específico, utilizando ALD debido a ALD depende en gran medida de la interacción de superficies con precursores, por lo cual, potenciando esta característica se puede obtener una deposición selectiva y auto alineada (self-aligned)[<sup>22</sup>].

(a)



(b)

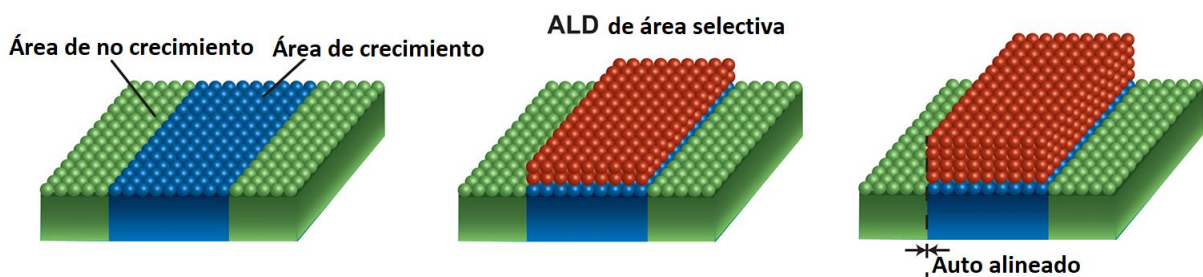


Figura 2.9 (a) Construcción convencional bottom-up. Utilizando construcción convencional se enfrenta el reto de depositar capas no alineadas (EPE) la cual se vuelve crítica y muy difícil de evitar en dimensiones menores a 5nm. (b) La fabricación auto alineada dada por la construcción bottom-up a través de ALD de área selectiva evita el error de alineado [<sup>22</sup>].

## 1.4 Polygon 8300

Para realizar las deposiciones se utiliza un reactor el cual está incluido en la herramienta llamada "Polygon 8300" manufacturada por la empresa ASM. Dicha herramienta cuenta con tres diferentes reactores (PM1, PM2, PM3), el reactor de interés se llama "Emerald" o PM2, este reactor puede operar a presiones muy bajas para evitar la presencia de aire en las deposiciones además cuenta con temperaturas de operación para cada parte del reactor (paredes, sustrato, regadera de flujo) de entre 200°C y 400°C, es posible configurar diferentes temperaturas para cada parte del reactor.

Para poder acceder a la cámara emerald, Polygon 8300 cuenta con un brazo mecánico automático con el cual a través del software de la herramienta se puede configurar que oblea accede al reactor indicado, la recámara donde opera este brazo

mecánico también opera a muy bajas presiones para evitar la exposición al aire de las obleas.

Antes de poder acceder a la recámara donde el brazo mecánico distribuye las obleas a las cámaras, existen dos recámaras llamadas “loadlocks” en los cuales se lleva a cabo el proceso de vaciado de aire, a partir de este punto todo el proceso se genera al vacío.

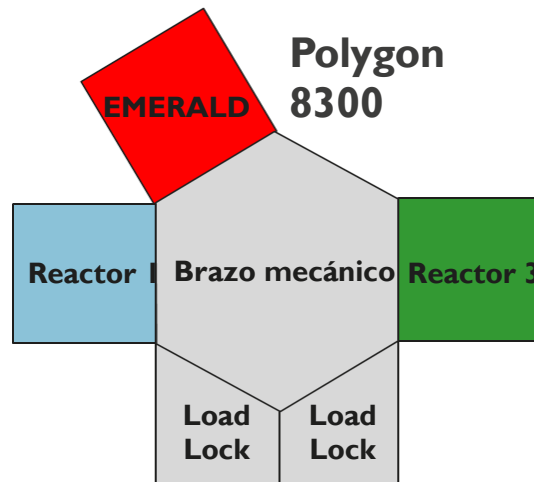


Figura 1.10 Dibujo esquemático de vista aérea de Polygon8300

## 1.5 Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS)

Es un método de espectrometría cuantitativo del cual se puede obtener el número de átomos de un elemento por unidad cuadrada. A través de la identificación de los átomos se puede determinar la composición química, así como su estructura. Está basado en la cinemática de las partículas dispersadas después de generar colisiones entre un núcleo de la muestra, con un rayo de alta energía cinética (MeV). La energía cinética después de la colisión  $E_k$ , es menor que la energía cinética inicial de las partículas  $E_o$ . La relación entre estos dos niveles de energía cinética es dada por la ecuación 1.1, donde  $k$  es el factor cinemático.  $k$  se basa en las masas de la partícula móvil y estacionaria, respectivamente  $m_1$  y  $m_2$ , y en el ángulo de dispersión  $\theta$ , y está dada por la ecuación 1.2.

$$E_k = E_o * k$$

Ecuación 1.1

$$k = \frac{m_1 \cos \theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta}}{m_1 + m_2}$$

Ecuación 1.2

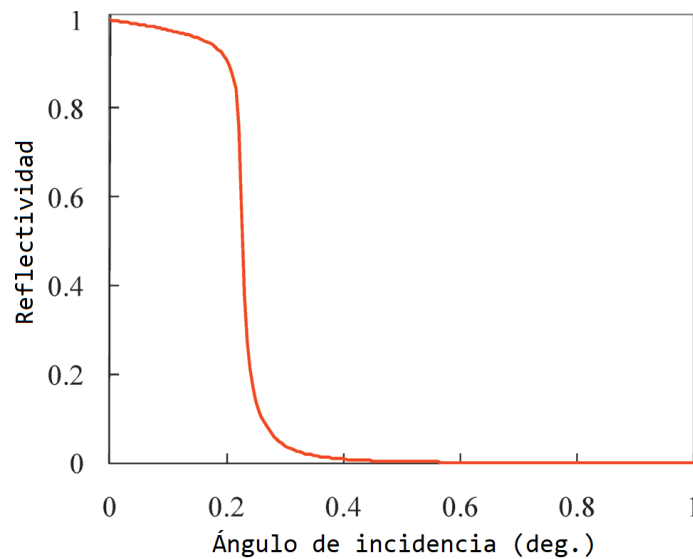
Si se conoce la masa de la partícula móvil,  $m_1$ , el ángulo incidente,  $\theta$  y la energía de la partícula dispersada,  $E_k$ , la masa de la partícula estacionaria,  $m_2$ , puede ser

determinada. La masa,  $m_2$  corresponde a la masa de un núcleo y así puede ser determinado el elemento del cual se trata. RBS se ajusta mejor para medir átomos más pesados ya que estos generan más dispersión de partículas y por lo tanto una señal más intensa, por ejemplo, Ti [24,25].

## 1.6 X-ray Reflectivity (XRR)

La técnica de Reflectividad de Rayos X (XRR) se usa para analizar la intensidad de reflexión de rayos X sobre una muestra para así determinar parámetros de la muestra como espesor, densidad y rugosidad. Puede determinar la estructura de una capa o incluso de una multicapa. Además, mide el espesor de las capas desde unos cuantos nanómetros hasta 1000nm [26].

Para el caso de los rayos X, que son ondas electromagnéticas incidentes, se tiene un índice de refracción con algún material de casi 1 [26]. Esto quiere decir que se obtendrá una reflexión total sobre una muestra cuando el ángulo de incidencia sea infinitamente pequeño (figura 1.11).



*Figura 1.11 gráfica de índice de Reflectividad de rayos X sobre Si*

Si se realiza la misma gráfica sobre una superficie compuesta por distintos materiales, como por ejemplo una superficie compuesta de Si con Au sobre esta, la señal de reflexión mostrará interferencias, dichas interferencias provocadas por la multicapa con la cual está compuesto el substrato. En la figura 1.12 [26] se puede observar que las interferencias provocan crestas de las cuales se puede obtener el espesor del material.



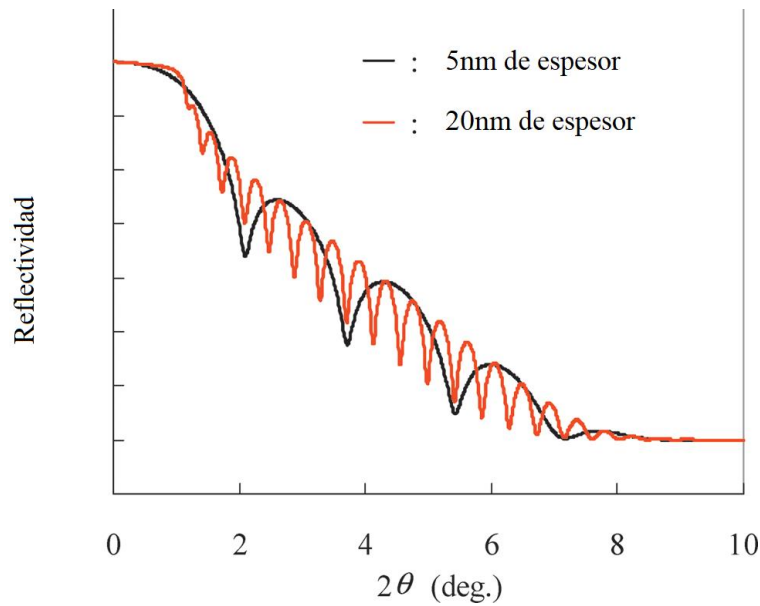


Figura 1.12 Reflectividad de Au sobre sustrato de Si [26]

Otro parámetro que se puede obtener de la gráfica de reflexión es la densidad del material, representado por el ritmo con el cual la gráfica decrece en la primera cresta (densidad de ángulo crítico).

Para obtener la información de las gráficas la misma máquina que realiza las mediciones cuenta con un software que interpreta la gráfica y arroja el valor de espesor, densidad y rugosidad.

## 1.7 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Espectroscopia foto electrónica de rayos X, por sus siglas en inglés (XPS) es una técnica cuantitativa que se utiliza para analizar superficies. A través de XPS podemos conocer la composición química, el estado químico y el estado electrónico de los elementos que se encuentren en la superficie de una muestra (10nm). Para poder llevar a cabo un estudio de XPS, la muestra se lleva a una cámara de alto vacío ( $10^{-8}$  Torr) o ultra alto vacío ( $<10^{-9}$  Torr) en donde es irradiada por un rayo X. Además, el ángulo de incidencia del rayo puede ser alterado, con lo cual, al tener un ángulo de incidencia más grande con respecto al eje normal los resultados serán sobre la superficie más externa de la muestra, mientras que con un ángulo de incidencia más cercano al eje normal nos dará un estudio sobre capas más profundas de la muestra [27].

La muestra eyectará fotoelectrones al recibir el rayo X, fotoelectrones que serán guiados ópticamente por un analizador. La energía cinética de los fotoelectrones es medida por un analizador de energía de electrones, el cual escanea el rango de energía y cuenta los fotoelectrones de cada intervalo de nivel de energía. Si se sabe la energía del rayo X ( $h\nu$ ) y la energía cinética del fotoelectrón eyectado ( $E_k$ ), la energía de unión (binding energy BE) puede ser determinada con la ecuación 1.3 [28].



$$BE = h\nu - Ek - \phi$$

$\Phi$  es la función de trabajo y sirve para corregir la energía perdida durante la eyección de los fotoelectrones desde la superficie. La función de trabajo está basada en las propiedades del material de la muestra y del espectrómetro en sí. Si sabemos la BE de los fotoelectrones eyectados los elementos de la superficie, su estado químico y electrónico pueden ser identificados<sup>[28]</sup>.

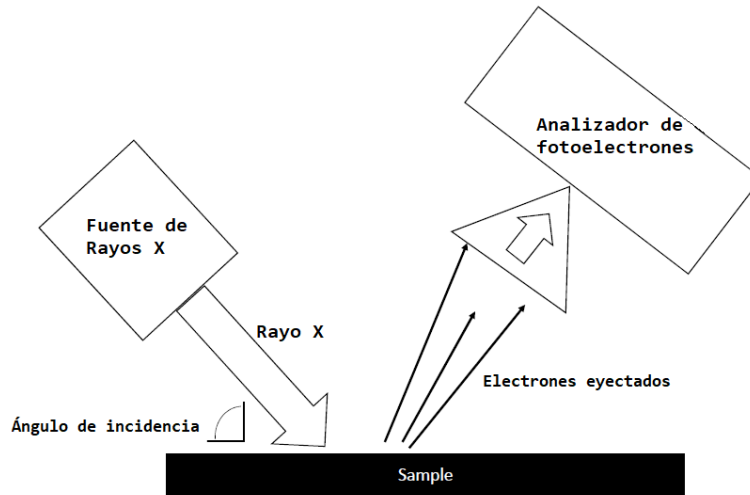


Figura 1.11 Esquema básico de un sistema XPS [28]

## 1.8 Spectroscopic Ellipsometry (SE)

Espectroscopia Elipsométrica (SE) es una técnica óptica que caracteriza la reflexión de luz desde una muestra, en este trabajo es empleada para determinar el espesor de las capas. Esta técnica se basa en la elipsometría, con la cual se mide el cambio de la luz polarizada después de que ha sido reflejada sobre una muestra. Elipsometría mide dos valores ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ), la relación de amplitud  $\Psi$  y la diferencia de fase  $\Delta$  entre las ondas de luz conocidas como ondas de luz polarizadas p o s.

Los dos parámetros de elipsometría ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ) están definidos por  $\rho \equiv \tan \Psi \exp(i\Delta)$ , en donde  $\rho$  se expresa a través del modelo de la figura 1.12. Dicho modelo toma en cuenta las características de los materiales de la muestra y el ángulo de incidencia de la luz proyectada.

$$\tan \Psi \exp(i\Delta) = \rho(N_0, N_1, N_2, d, \theta_0)$$

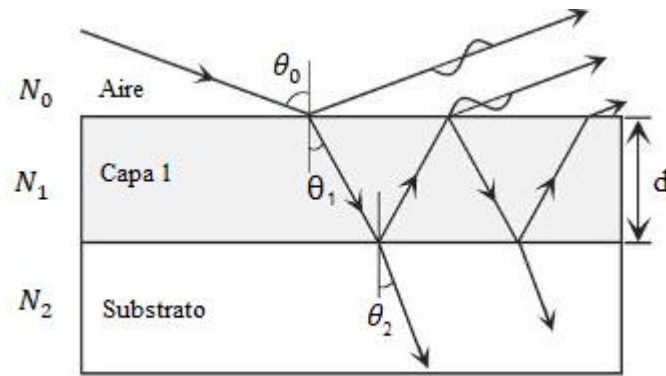


Figura 1.12 Dibujo de vista cruzada de una muestra multicapa con esquema de reflexión y refracción de luz [29]

Una vez que se han obtenido los valores de  $\Psi$ ,  $\Delta$  a partir de la caracterización de la reflexión de luz, se ajusta hacia el modelo de  $\rho$  para así lograr obtener el valor  $d$  (espesor). Este modelo y proceso de ajuste matemático es obtenido automáticamente mediante el software inherente a la herramienta con que realiza la proyección de la luz sobre la muestra y su posterior caracterización [29].

## 1.9 Scanning and Transmission Electron Microscopy (SEM,TEM)

Ambas técnicas se llevan a cabo dentro de una cámara de alto vacío y se utiliza una fuente de electrones para bombardear a la muestra.

La microscopía de escaneo de electrones (Scanning Electron Microscopy SEM) revela una imagen de la superficie a una resolución nanométrica limitada a 0.5nm, en donde el contraste es obtenido por la absorción o emisión de los electrones. Además, se ayuda de muchas otras características para la generación del contraste, como por ejemplo la energía perdida del electrón o también el espectro de fluorescencia de los rayos X que pueden ser usadas para visualizar la distribución de los elementos. Para incrementar el contraste y la resolución, la superficie se puede cubrir con una capa muy delgada conductora, la cual típicamente es rociada con un cierto ángulo con respecto a la recta normal de la superficie para obtener efectos de sombreado [30].

La microscopía por transmisión de electrones (Transmission Electron Microscopy) a diferencia de SEM revela una imagen dada por los electrones transmitidos, electrones los cuales pasan a través de la muestra antes de ser colectados, ofreciendo una resolución incluso menor a 50pm [31].

En conclusión, la principal diferencia entre SEM y TEM es que SEM crea una imagen al detectar electrones reflejados o desprendidos, mientras que TEM utiliza electrones transmitidos (electrones que pasan a través de la muestra) para crear una imagen [24].

## Referencias

- <sup>9</sup> Johnson Richard W., Hultqvist Adam, Bent Stacey F (2014). "A brief review of atomic layer deposition: from fundamental to application", *Materials Today*, 17(5), 236-246
- <sup>10</sup> Steven M. George (2001). "Atomic Layer Deposition: An Overview", *Chemical Reviews*, 110(1), 111-131.
- <sup>11</sup> Adriaan J. M. Mackus, Marc J. M. Merkx, and Wilhelmus M. M. Kessels (2019), "From the Bottom-Up: Toward Area-Selective Atomic Layer Deposition with High Selectivity", *Chemistry of Materials*, 31 (1), 2-12.
- <sup>12</sup> A. Delabie, Atomic layer deposition, molecular layer
- <sup>13</sup> Crahaij Steven (2018), "Study of dimethylamino-trimethylsilane treatment a passivation for atomic layer deposition of oxides" (Master of Science in Chemistry), KU Leuven – IMEC.
- <sup>14</sup> Eric Stevens, Yoann Tomczak, B. T. Chan, Efrain Altamirano Sanchez, Gregory N. Parsons, and Annelies Delabie (2018), "Area-Selective Atomic Layer Deposition of TiN, TiO<sub>2</sub>, and HfO<sub>2</sub> on Silicon Nitride with inhibition on Amorphous Carbon", *Chemistry of Materials*, 30 (10), 3223-3232
- <sup>15</sup> Steven M. George (2001). "Atomic Layer Deposition: An Overview", *Chemical Reviews*, 110(1), 111-131.
- <sup>16</sup> Kumar Pravin (2015). "What is the difference between NMOS, PMOS and CMOS transistors?", <https://www.quora.com/What-is-the-difference-between-NMOS-PMOS-and-CMOS-transistors>.
- <sup>17</sup> Kikuchi, Hideo, Haruyoshi Takaoka, and Shigenori Baba (1981). "Complementary metal-oxide semiconductor." U.S. Patent No. 4,288,804.
- <sup>18</sup> Sedra Adel S (1999). "Circuitos Microelectrónicos" Oxford, 370-374.
- <sup>19</sup> Moore G. E (1965). "Cramming more components onto integrated circuits," *Electronics*, 38(8), 114–118.
- <sup>20</sup> Fontana, R.E., Jr.; Decad, G.M. (2018). "Moore's law realities for recording systems and memory storage components: HDD, tape, NAND, and optical", *AIP Advances* 8(5).
- <sup>22</sup> Adriaan J. M. Mackus, Marc J. M. Merkx, and Wilhelmus M. M. Kessels (2019), "From the Bottom-Up: Toward Area-Selective Atomic Layer Deposition with High Selectivity", *Chemistry of Materials*, 31 (1), 2-12.
- <sup>24</sup> Crahaij Steven (2018), "Study of dimethylamino-trimethylsilane treatment a passivation for atomic layer deposition of oxides" (Master of Science in Chemistry), KU Leuven – IMEC.
- <sup>25</sup> Verma Hem Raj (2006), "Atomic and Nuclear Analytical Methods" ed. 2, Springer, 91-141
- <sup>26</sup> Yasaka Miho (2010), "X-ray thin-film measurement techniques", *Rigaku Journal*, 24(1), 10-15.
- <sup>27</sup> R. Van Grieken and A. Markowicz (2001), "Handbook of X-Ray Spectrometry" ed. 2, CRC Press.
- <sup>28</sup> Crahaij Steven (2018), "Study of dimethylamino-trimethylsilane treatment a passivation for atomic layer deposition of oxides" (Master of Science in Chemistry), KU Leuven – IMEC.
- <sup>29</sup> Fujiwara Hiroyuki (2003), "Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications" first edition, Wiley.
- <sup>30</sup> Stam Manfred (2008), "Polymer Surfaces and Interfaces" ed. 2, Springer, p12.
- <sup>31</sup> Antonis Nanakoudis "SEM and TEM, What's the difference?", <https://blog.phenom-world.com/sem-tem-difference>



## **2 Estado del arte**

La fabricación de dispositivos nano electrónicos requiere de técnicas cada vez más específicas para construir nano estructuras en 3D. Esto en vistas de reducir el tamaño de los nano transistores y alcanzar la tecnología de 7nm para transistores de efecto de campo, por sus siglas en inglés FET (fiel effect transistor). Dentro de las técnicas de deposición de materiales se encuentran diversas opciones como Deposición de Química de Vapor (Chemical Vapor Deposition, CVD), Deposición Física de Vapor (Physical Vapor Deposition) y Deposición de Capas Atómicas (Atomic Layer Deposition ALD).

### **2.1 Deposición Química de Vapor (Chemical Vapor Deposition, CVD)**

CVD consiste en hacer reaccionar dos compuestos gaseosos dentro de una cámara de reacción para que interactúen entre sí y se depositen sobre el sustrato de la cámara. La principal diferencia entre CVD y ALD es que en CVD los gases fluyen simultáneamente mientras que en ALD los gases nunca se sobreponen.

En CVD también se habla de reacciones espontaneas por lo que son activadas a altas temperaturas, más altas que en ALD. Para depositar TiN se utilizan temperaturas de alrededor de 1000°C lo cual altera las propiedades de algunos sustratos. Debido a que se busca una deposición selectiva basada en la deactivación de superficies sería un inconveniente utilizar una técnica que modifique las propiedades de los sustratos [32].

### **2.2 Deposición Física de Vapor (Physical Vapor Deposition PVD)**

Como su nombre indica, PVD es una técnica que utiliza principalmente medios físicos para depositar una capa delgada de material. PVD implica una serie de pasos realizados en condiciones de vacío de alta temperatura. Primero, el precursor sólido se gasifica, típicamente mediante el uso de electricidad o láser de alta potencia. Los átomos gasificados se mueven luego a una cámara de reacción donde se encuentra el sustrato sobre el cual se desea realizar la deposición. Los átomos del material fuente se adhieren al sustrato y forman una capa delgada [32].

A diferencia de CVD, PVD utiliza temperaturas menores, para depositar TiN generalmente se utilizan temperaturas de 500°C.

Debido a su naturaleza PVD no proporciona reacciones autolimitadas, ALD si lo permite. Esto significa que una vez que toda la superficie del sustrato está cubierta con el material de depósito, la reacción se detiene, ya que no existen más sitios catalíticos activos para los precursores, esta característica tampoco existe utilizando CVD, razón por la cual se utilizó ALD en este trabajo.

La técnica de ALD requiere conocimiento específico del comportamiento químico de los precursores con los sustratos ya que las reacciones necesitan ser complementarias, esto quiere decir, que cada reacción debe dejar preparado el sustrato para que se lleve a cabo la siguiente reacción, en otras palabras, debe existir una correcta estequiometría entre cada una de las reacciones [33]. La técnica de AS-ALD resulta muy interesante para lograr patrnados e incluso lograr dobles patrnados con materiales duros que no serían posibles de lograr con técnicas convencionales de litografía.

### 2.3 Reacción entre precursores de ALD ( $\text{TiCl}_4$ & $\text{NH}_3$ ).

En este trabajo se busca depositar una capa de TiN para lo cual se utilizarán dos precursores que reaccionen en conjunto para lograr la deposición, por un lado, el  $\text{TiCl}_4$ , como primera parte del ciclo, reaccionara con el sustrato creando enlaces a través del Ti con el N ya presente, posteriormente en la segunda parte del ciclo el  $\text{NH}_3$  generara enlaces entre el Ti con N, mientras que los átomos de H generarán enlaces con el Cl del  $\text{TiCl}_4$  (ver figura 2.1) [33].

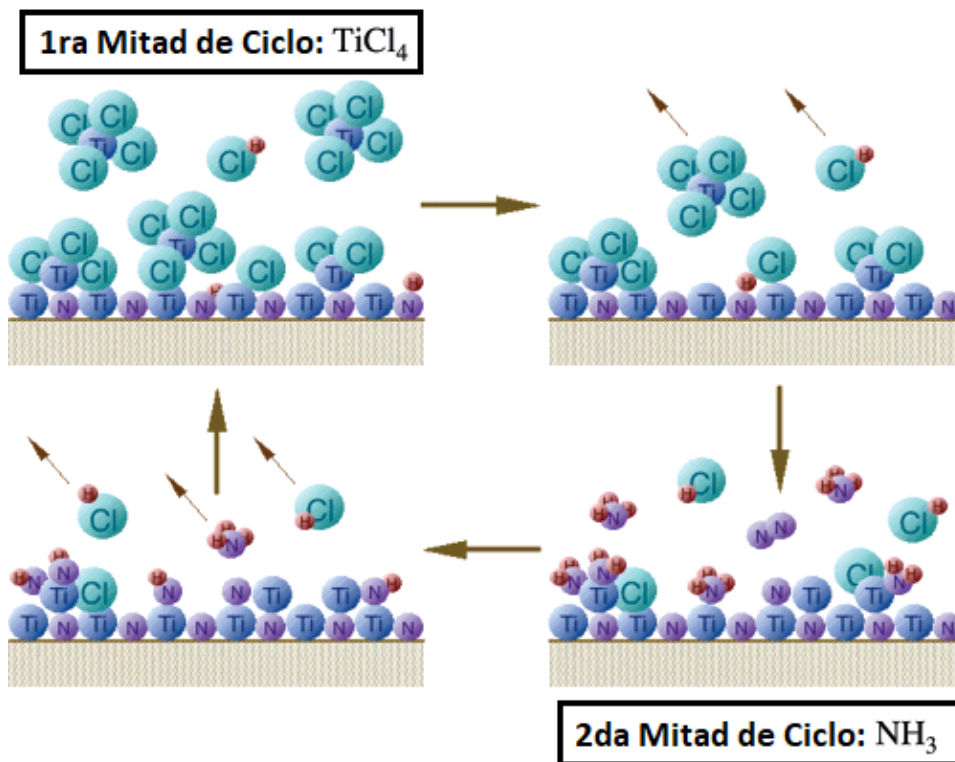


Figura 3.1 Representación esquemática de TiN ALD a través de  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{NH}_3$ [32]

Es importante mencionar que aún existen algunas preguntas sin responder sobre los roles de los precursores, por ejemplo, se ha observado que existe una contaminación por Cl remanente en la capa de TiN depositada. Mucho del conocimiento de TiN ALD se ha generado de manera empírica por lo que la estequiometría del proceso a hoy en día, no queda totalmente clara, ha sido observado que no sólo se genera una capa de TiN, además se encuentra contenido de  $\text{Ti}_3\text{N}_4$ , además del ya mencionado Cl. Sin embargo, el enfoque de esta investigación prioriza la química de las reacciones, este

trabajo se encuentra limitado a utilizar las reacciones y procesos ya exploradas para lograr una deposición selectiva [33].

En 2017 se realizaron experimentos para depositar TiN sobre obleas cubiertas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y aC de 300mm de diámetro en la misma herramienta Polygon 8300 utilizando el rector Emerald. Dichos experimentos servirán como punto de partida al ser la base más reciente con la que se puede comenzar a trabajar. Durante dicha deposición en la cámara emerald el electrodo inferior (soporte para oblea) fue calentado a  $390^\circ\text{C}$  mientras que las paredes y la regadera por donde los precursores fluyen a la cámara fueron mantenidos en  $160^\circ\text{C}$ . Los precursores  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{NH}_3$  fueron fluidos a través de la regadera por 0.8s y 4s respectivamente separados por 1.5s de Ar para purgar la cámara. Los resultados mostrados en la figura 2.2 muestran la cantidad de átomos depositados por centímetro cuadrado, corroborando que la deposición se realizó correctamente y sin selectividad de materiales ya que se depositó tanto en los substratos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y los de aC [34].

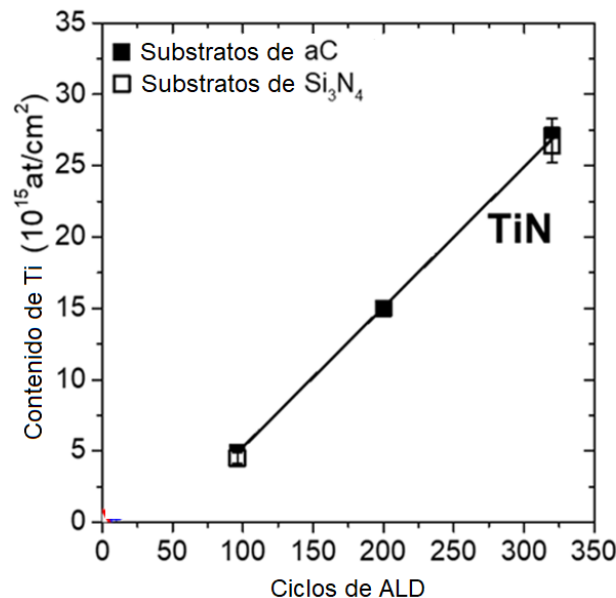


Figura 2.2 Número de átomos de Ti para diferente número de ciclos de ALD de TiN sobre substratos de aC y  $\text{Si}_3\text{N}_4$  medido por RBS [33]

## 2.2 Tratamiento de plasma de hidrógeno para eliminar oxígeno de APF

La deposición selectiva implica depositar material en áreas específicas, como ya se vio, esto puede funcionar a través de activar y/o pasivar áreas específicas. En este trabajo intentaremos pasivar un área específica compuesta por carbón amorfo (aC) para así no depositar material sobre él.

El aC que buscamos pasivar es APF (Advanced Patterning Film), el cual es ampliamente usado en la industria para procesos de litografía y paternado. El APF aC se deposita sobre obleas de 300mm de diámetro a través de la técnica conocida como Deposición por Vapor Químico con Plasma Mejorado, por sus siglas en inglés



PE-CVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Se obtiene capas con una densidad de  $1.5\text{g/cm}^3$  (alta densidad)

Se sabe que la capa de APF contiene grupos OH, los cuales propician la nucleación ya que los precursores ( $\text{TiCl}_4$  y  $\text{NH}_3$ ) reaccionan con las especies de oxígeno. Por ello es importante remover el oxígeno presente de la capa de APF y para ello un tratamiento de plasma de hidrogeno (plasma  $\text{H}_2$ ) es necesario. El hidrógeno presente en el plasma reacciona con el oxígeno y lo elimina de la capa de APF, sin embargo, también genera enlaces  $\text{CH}_x$ , lo cual reduce el carbón y por lo tanto también reduce el APF [34].

Se han tratado diferentes pretratamientos de plasma  $\text{H}_2$  en orden de determinar cuál funciona mejor, dichos pre tratamientos son seguidos de ALD de  $\text{TiO}_2$  en la misma cámara de deposición (in situ) para evitar exposición al aire y la oxidación del APF. La cantidad de  $\text{TiO}_2$  depositada en APF pre tratado con  $\text{H}_2$  plasma es usada para estudiar la eficiencia de los distintos pretratamientos usados en el retraso de ALD sobre substratos de APF [34].

Para el proceso de ALD de área selectiva se desea que la cantidad de material de APF reducida sea mínima, al mismo tiempo que se maximiza la inhibición del material depositado por medio de ALD.

El plasma es generado con una concentración de 25%  $\text{H}_2$  y 75% Ar y exposición directa durante diferentes tiempos a las obleas cubiertas con APF con poder entre 50 y 400 W a  $300^\circ\text{C}$  seguido de un flujo de un segundo de Ar para purgar la cámara y una exposición final durante 60s a 100% de  $\text{H}_2$ . Los parámetros de poder y tiempo son variados para generar diferentes pretratamientos [34].

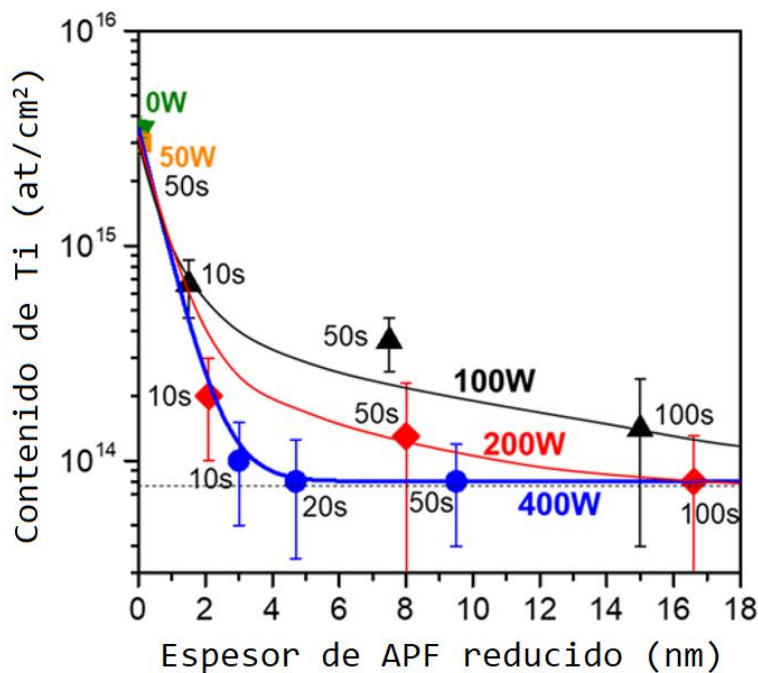


Figura 2.3 Contenido de Ti (medido por RBS) sobre APF con 50W, (cuadros naranjas) 100W (triángulos negros), 200W (diamantes rojos), 400W (círculos azules) de potencia en el plasma por 10 50 y 100 s de tiempo de exposición, seguido de 30 ciclos de ALD de  $\text{TiO}_2$  a  $250^\circ\text{C}$  [33].



La figura 2.3 muestra la cantidad de Ti depositado como función del material de APF reducido utilizando diferentes potencias y tiempo de exposición al plasma. Se observa que incrementar la potencia y el tiempo de exposición del plasma, reduce la cantidad de Ti depositado. Sin embargo, al mismo tiempo se incrementa la cantidad de material reducido.

Eric Stevens concluye que una exposición al plasma durante 20s a 400W de poder da una cantidad de APF reducido aceptable (4nm) y un contenido de Ti depositado mínimo (menor a  $1 \times 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>)

---

## Referencias

<sup>32</sup> Encinas Baca Cesar, Esparza Ponce Hilda (2006), "Deposición de Películas Delgadas de TiN mediante Erosión Catódica Reactiva sobre Sustratos Nanoporosos de Alúmina", CIMAV

<sup>33</sup> Tiznado Hugo, Zaera Francisco (2006), "Surface Chemistry in the Atomic Layer Deposition of TiN Films from TiCl<sub>4</sub> and Ammonia", The Journal of Physical Chemistry, 110(27), 13491-8.

<sup>34</sup> Eric Stevens, Yoann Tomczak, B. T. Chan, Efrain Altamirano Sanchez, Gregory N. Parsons, and Annelies Delabie (2018), "Area-Selective Atomic Layer Deposition of TiN, TiO<sub>2</sub>, and HfO<sub>2</sub> on Silicon Nitride with inhibition on Amorphous Carbon", Chemistry of Materials, 30 (10), 3223-3232



## **3 Dependencia de temperatura para TiN ALD**

Uno de los principales desafíos en el Area Selective ALD es reducir la deposición de material en el área de no crecimiento tanto como sea posible. Como ALD es un proceso de deposición térmica, la temperatura juega un papel crucial. Una temperatura estándar para  $\text{TiCl}_4 / \text{NH}_3$  ALD es de  $390^\circ\text{C}$  [35]. Reducir la temperatura de la ALD de TiN podría ayudarnos a reducir la cantidad de material depositado en el área de no crecimiento. Sin embargo, esto también puede reducir la cantidad de material depositado en el área de crecimiento. Por lo tanto, es importante estudiar el impacto de la temperatura de deposición para TiN ALD. Además, se busca reducir la temperatura de ALD debido a que a menor temperatura se podría facilitar la compatibilidad con otros procesos y materiales, por ejemplo, sería más compatible con materiales orgánicos y también sería compatible con la temperatura del pretratamiento de plasma de  $\text{H}_2$  que es de  $300^\circ\text{C}$  permitiendo experimentos totalmente in-situ entre pretratamiento de plasma de  $\text{H}_2$  y TiN ALD.

### **3.1 Detalles experimentales**

La deposición de la capa atómica se realizó en una cámara EMERALD conectada a una plataforma ASM Polygon 8300. El electrodo inferior de la cámara EMERALD (temperatura de la oblea) se varió entre  $250^\circ\text{C}$  y  $390^\circ\text{C}$ , mientras que las paredes y el cabezal de ducha (temperatura de la cámara) se ajustaron a  $160^\circ\text{C}$ . Los sustratos consisten en obleas de silicio de 300 mm cubiertas con 50 nm de  $\text{SiO}_2$  y otras obleas cubiertas con una capa de 100 nm de APF de alta densidad con un pretratamiento de plasma de hidrógeno, 20s de exposición a  $300^\circ\text{C}$  y 400 W de potencia con un flujo de 25%  $\text{H}$  y 75%  $\text{Ar}$ . El tiempo de pulso para cada precursor fue 0,8s para  $\text{TiCl}_4$  y 4s para  $\text{NH}_3$  separados por 1,5s de  $\text{Ar}$  para purgar la cámara. Las deposiciones se realizaron con 50 a 400 ciclos para obtener la curva de crecimiento.

### **3.2 TiN ALD dependencia de temperatura en $\text{SiO}_2$**

La Figura 3.1 muestra la gráfica del grosor en nm del TiN depositado contra el número de ciclos ALD (growth per cycles, GPC) para cada temperatura de deposición sobre  $\text{SiO}_2$  obtenido a través de la técnica de SE. Como se esperaba, al disminuir la temperatura se reduce la cantidad de material depositado debido a la cinética más lenta de las reacciones entre el precursor y la superficie. Un resultado importante es que la deposición todavía ocurre a  $250^\circ\text{C}$ . Sin embargo, se observa un menor crecimiento por ciclo (GPC) y un período de inhibición de aproximadamente 100 ciclos. Es relevante que a  $300^\circ\text{C}$  como temperatura de ALD se observa que aún existe deposición lo que presenta la ventaja antes mencionada para realizar el

pretratamiento con plasma in situ sin tener que sacar del reactor a la oblea para realizar el proceso de plasma y de ALD.

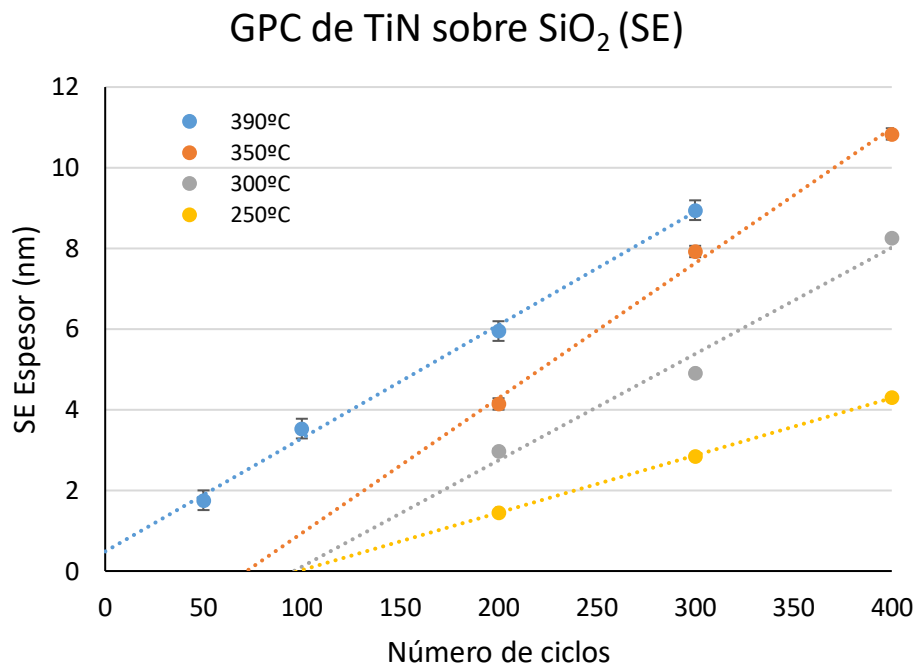


Figura 3.1 Gráfica de crecimiento del espesor por ciclos medido por Spectroscopic Ellipsometry (SE) a diferentes temperaturas de ALD sobre substratos de SiO<sub>2</sub>.

Partiendo de la idea de que bajar la temperatura ralentizará la cinética de las reacciones de la superficie, se propone que al aumentar el tiempo de exposición para cada precursor, se aumentará el GPC. El principio es que las reacciones ocurren rápidamente a alta temperatura al ser una reacción térmica y espontánea, pero a baja temperatura, las reacciones pueden requerir más tiempo para alcanzar la saturación. El impacto de la exposición más larga a los precursores se explorará en futuros capítulos.

La figura 3.2 muestra el contenido de átomos de Ti por cada centímetro cuadrado contra el número de ciclos de ALD medido mediante la técnica RBS para cada temperatura de deposición sobre SiO<sub>2</sub>. Con esta gráfica se corrobora que las deposiciones a bajas temperaturas tienen menor GPC debido a que muestran menor contenido de Ti. Ahora que sabemos el espesor y el número de átomos de Ti que tiene la capa depositada es posible obtener la densidad para poder hacerse a una idea del impacto que puede tener el bajar la temperatura de deposición en las características de la misma.

### GPC de TiN sobre SiO<sub>2</sub> (RBS)

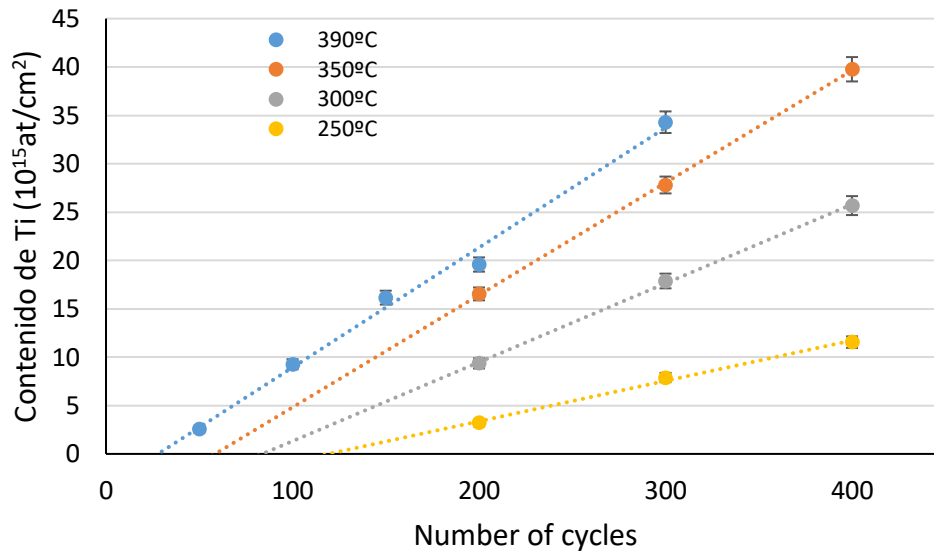


Figure 3.2 Densidad de átomos de Ti por cada centímetro cuadrado en función del número de ciclos de ALD sobre sustratos de SiO<sub>2</sub> para diferentes temperaturas de deposición.

De los valores de las figuras 3.1 y 3.2 podemos obtener la densidad de las capas depositadas de TiN para cada temperatura de deposición. Sabemos que es posible obtener la densidad ( $\rho$ ) a partir de los valores de masa y volumen .

$$TiN \rho = \frac{TiN \text{ masa}}{TiN \text{ volumen}}$$

*Ecuación 3.1*

Sustituyendo los valores de masa y volumen por los valores de número de átomos y espesor obtenemos la ecuación 5.1

$$TiN \rho = \frac{(átomos \text{ de Ti RBS})(masa \text{ molar de TiN})}{(espesor \text{ de TiN SE})(número \text{ de Avogadro})}$$

*Ecuación 3.2*

Donde la masa molar de TiN es de 61.876 g/mol [36] y el número de Avogadro es de 6.023x10<sup>23</sup> partículas por mol[37].

Cuando las capas depositadas son muy delgadas, la densidad puede verse afectada, por eso seleccionamos muestras con una capa de grosor de TiN cercano a un valor fijo de 5 nm, dichas muestras tenían un diferente número de ciclos de ALD debido a que a diferentes temperaturas diferente número de ciclos es necesario para obtener 5nm de espesor, fueron necesarios 100 ciclos de ALD para la temperatura de 390°C, 200 ciclos de ALD para 350°C de temperatura de deposición, 300 ciclos para 300°C y finalmente 400 ciclos para 250°C y así obtener 5nm aproximadamente de espesor.

La Tabla 5.1 y la figura 5.5 muestran la densidad de TiN obtenida de los valores de espesor por SE y masa por RBS. El valor estándar de la densidad de TiN (densidad aparente) es 5.22 g/cm<sup>3</sup>.

Temp (°C)	Espesor por SE (nm)	Átomos de Ti por RBS (Ti/cm <sup>2</sup> )	Densidad de TiN por ALD (g/cm <sup>3</sup> )
390	4.9	1.62x10 <sup>16</sup>	3.38
350	5.8	1.65x10 <sup>16</sup>	2.92
300	6.2	1.79x10 <sup>16</sup>	2.97
250	4.9	1.16x10 <sup>16</sup>	2.40

Table 3.1

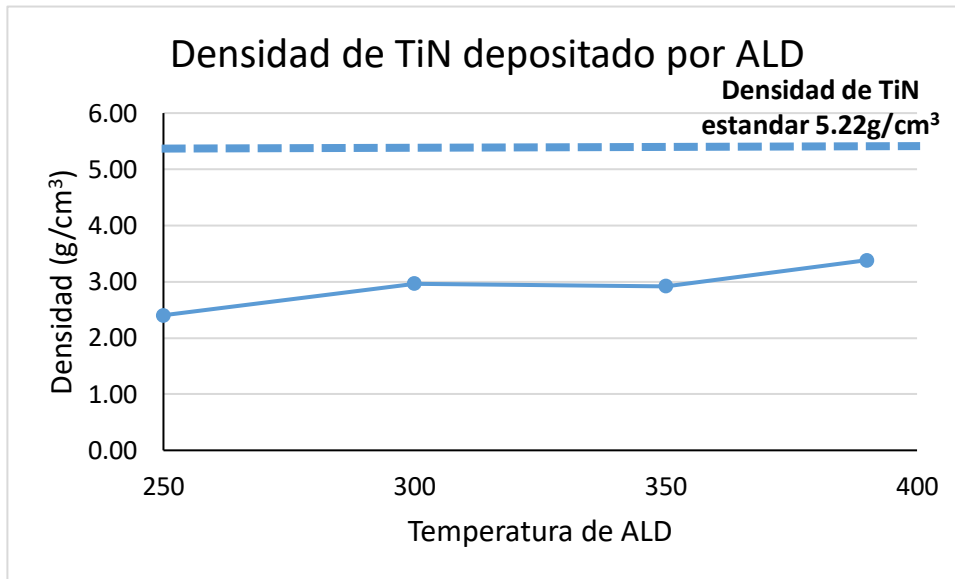


Figura 3.3 Densidad de TiN para diferentes temperaturas de deposición y la densidad estándar de TiN

La disminución en la densidad de las capas depositadas de TiN por ALD observadas en la figura 3.3 cuando la temperatura de deposición es menor puede ser explicada debido a que las reacciones espontaneas presentan más dificultad para generar enlaces con el sustrato por lo los precursores son más difícilmente depositados. Además, es importante mencionar que se puede observar en la tabla 3.1 que el tener un espesor mayor, no implica tener mayor densidad de TiN ya que la técnica de RBS fue configurada para sólo detectar la cantidad de átomos de Ti presentes en la capa, sin embargo, cuando se trata de una capa depositada a baja temperatura puede haber presencia de Cl que contribuye a aumentar el espesor pero no a la composición del material.

Uno de los factores más importantes al disminuir la temperatura en ALD es que las reacciones entre los precursores y el sustrato se vuelven más lentas. Esto puede producir impurezas en la capa de TiN. Por lo tanto, es necesario un estudio de la composición de la capa. Usando la técnica XPS se obtuvieron los siguientes datos (figura 3.4).

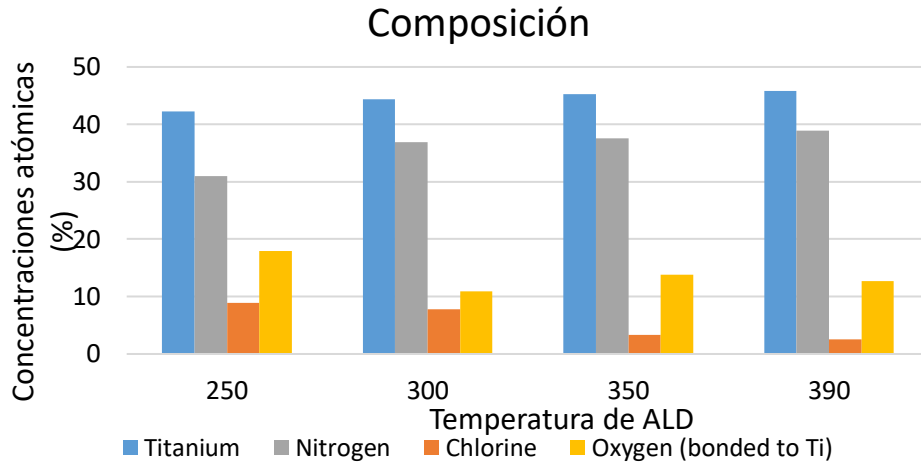


Figura 3.4 Porcentaje de concentraciones atómicas para cada temperatura de deposición medidas por XPS

La concentración de oxígeno y cloro (O, Cl) aumenta significativamente al tiempo que reduce la temperatura de deposición. Esto podría significar que la reacción entre los precursores es de hecho más lenta a baja temperatura y que el cloro (Cl) ligado al  $TiCl_4$  no ha podido romper su enlace. Además, la capa de TiN se oxida durante la exposición al aire, y a baja temperatura la calidad estructural de la capa de TiN depositada es menor, lo que significa que hay más espacio entre las moléculas y esto permite que el oxígeno interactúe y oxide la capa de TiN.

En conclusión, la deposición de TiN todavía ocurre incluso cuando la temperatura de deposición disminuye a 250°C. Sin embargo, la densidad de la capa de TiN depositada disminuye, debido a la cinética más lenta de las reacciones de los precursores con el sustrato. Por lo tanto, la capa contiene más impurezas y se oxida más fácilmente durante la exposición al aire.

### 3.3 TiN ALD dependencia de temperatura en APF

Como se mencionó anteriormente, en AS-ALD depositamos material sólo en un área de crecimiento y demoramos la deposición en el área de no crecimiento. En esta sección, se exponen y discuten los resultados hechos sobre obleas de APF y su dependencia de la temperatura de ALD de TiN de acuerdo a los experimentos detallados en la sección 3.1, a fin de comprender el impacto de la temperatura de deposición en la selectividad (sección 3.4).

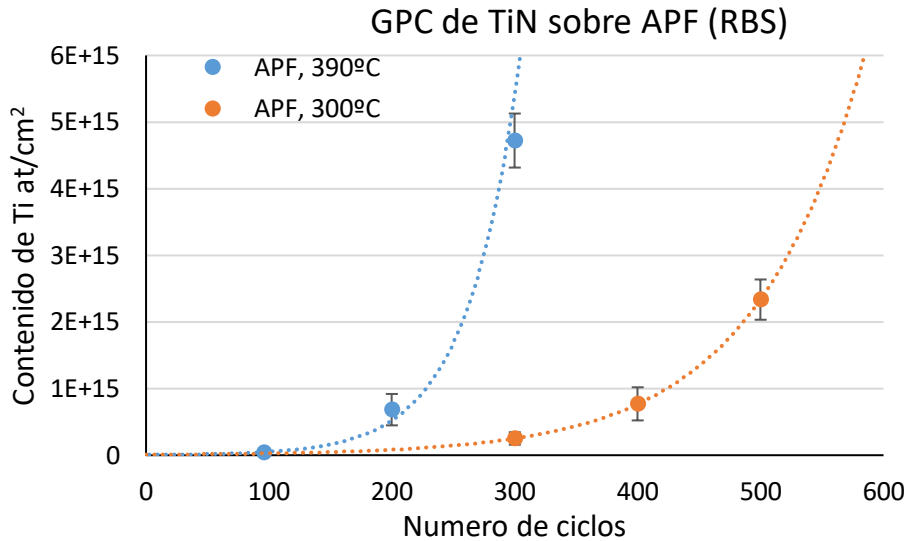


Figure 3.5 Densidad de Ti por centímetro cuadrado en función del número de ciclo ALD en APF para diferentes temperaturas de ALD de TiN

De acuerdo con la figura 3.5, se puede observar que reducir la temperatura de deposición produce una inhibición más prolongada en el APF con pre tratamiento de plasma de hidrógeno. Las moléculas de los precursores encuentran más dificultad en reaccionar con el sustrato principalmente por dos razones. Debido a la remoción de las especies de oxígeno presentes en el APF eliminadas por el plasma de H<sub>2</sub> y por la baja temperatura de ALD que provoca baja energía cinética de las moléculas precursores y dificulta las reacciones espontaneas.

Sin embargo, esto no significa necesariamente que la selectividad haya mejorado al bajar la temperatura. En la sección 3.2, demostramos que la cantidad de material depositado en SiO<sub>2</sub> también muestra inhibición al bajar la temperatura de la deposición. Por lo tanto, Se debe estudiar una comparación de selectividad a diferentes temperaturas.

### 3.4 Selectividad a baja temperatura

Para investigar cómo la temperatura afecta la selectividad, se realizaron deposiciones sobre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y APF con las mismas condiciones con dos temperaturas diferentes 300°C y 390°C. Ambas superficies fueron expuestas al mismo pre tratamiento de plasma y los mismos tiempos de los precursores mencionados antes (sección 5.1). El contenido de Ti se midió por la técnica de RBS.

En la figura 3.6 se muestra una comparación entre la cantidad de material depositado en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y la cantidad de material depositado en APF con el mismo proceso para las dos temperaturas de deposición.



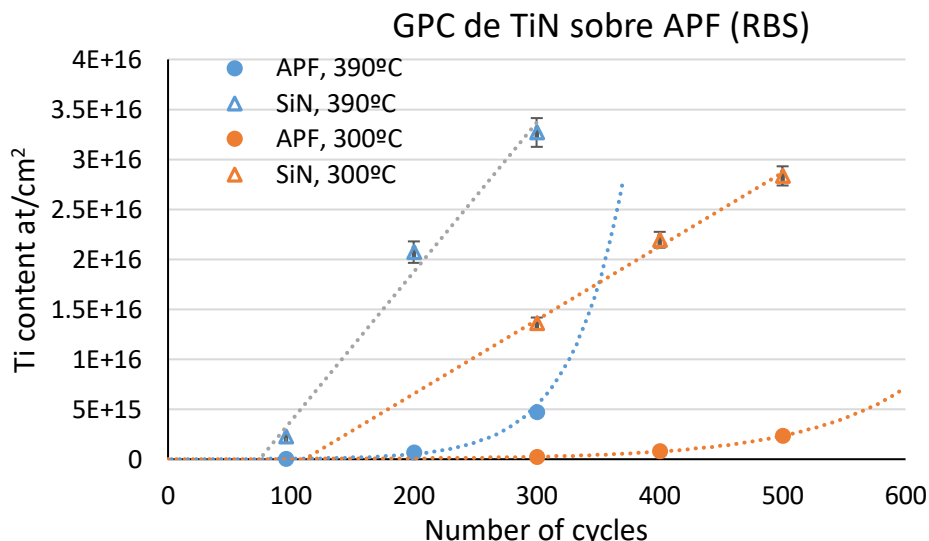


Figure 3.6 Densidad de TiN por centímetro cuadrado en función del número de ciclos de ALD en APF y Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para diferentes temperaturas de ALD de TiN

Con la gráfica 3.6 es difícil poder concluir sobre cual temperatura favorece más la selectividad por lo que es necesario generar un parámetro que nos indique la selectividad para lo cual realizaremos el cociente del contenido de Ti depositado sobre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sobre la cantidad de Ti depositado sobre APF:

$$Selectivity = \frac{Ti\ content\ on\ SiN}{Ti\ content\ on\ APF}$$

Como la selectividad puede depender del grosor de TiN depositado sobre el área de crecimiento deseada, se graficó la selectividad como función del grosor del TiN depositado en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (medido por XRR).

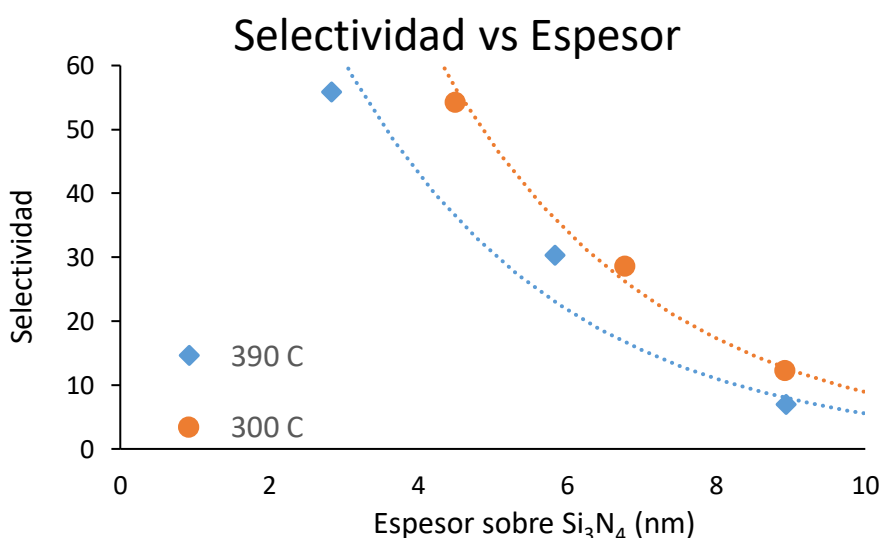


Figure 3.7 Selectividad de ALD de TiN sobre APF/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a diferentes temperaturas par diferente espesor depositado sobre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

De la figura 3.7 aprendemos que la selectividad mejora ligeramente cuando se usa una temperatura más baja, 300°C tiene mejor selectividad en comparación con 390°C. Esto debido a que la saturación de los precursores tiene un ritmo distinto para cada superficie cuando la temperatura de la ALD es menor. Este resultado es conveniente para otros experimentos, ya que la temperatura estándar para el plasma de hidrógeno es de 300 ° C y esto facilita los experimentos in situ. A pesar de que se notó un incremento en la selectividad, este no fue significativo, por lo que otras estrategias necesitan ser desarrolladas para aumentar la selectividad de la deposición de TiN sobre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/APF por medio de ALD. Este resultado es conveniente para otros experimentos, ya que la temperatura estándar para el plasma de hidrógeno es de 300°C y esto facilita los experimentos in situ.

---

## Referencias

<sup>35</sup> Eric Stevens, Yoann Tomczak, B. T. Chan, Efrain Altamirano Sanchez, Gregory N. Parsons, and Annelies Delabie (2018), "Area-Selective Atomic Layer Deposition of TiN, TiO<sub>2</sub>, and HfO<sub>2</sub> on Silicon Nitride with inhibition on Amorphous Carbon", Chemistry of Materials, 30 (10), 3223-3232

<sup>36</sup> "Masa molar de TiN" extraído de <https://es.webqc.org/molecular-weight-of-TiN.html>

<sup>37</sup>"El número de Avogadro" extraído de [http://www.iesdmjac.educa.aragon.es/departamentos/fq/temasweb/QUI2BAC/QUI2BAC%20Tema%20%20Fundamentos%20de%20Quimica/21\\_el\\_numero\\_de\\_avogadro.html](http://www.iesdmjac.educa.aragon.es/departamentos/fq/temasweb/QUI2BAC/QUI2BAC%20Tema%20%20Fundamentos%20de%20Quimica/21_el_numero_de_avogadro.html)

## 4 Optimización de la receta de TiN ALD

Hemos demostrado en el capítulo anterior que la reacción de los precursores con el sustrato se vuelve más lenta al bajar la temperatura de TiN ALD. La ALD se basa en reacciones precursoras saturadas. Sin embargo, esta saturación requiere más tiempo cuando la temperatura es más baja debido a la cinética más lenta de las reacciones de la superficie [38]. Por lo tanto, en este capítulo investigamos el impacto del tiempo de exposición del precursor en el comportamiento de crecimiento, la densidad de la capa y la selectividad.

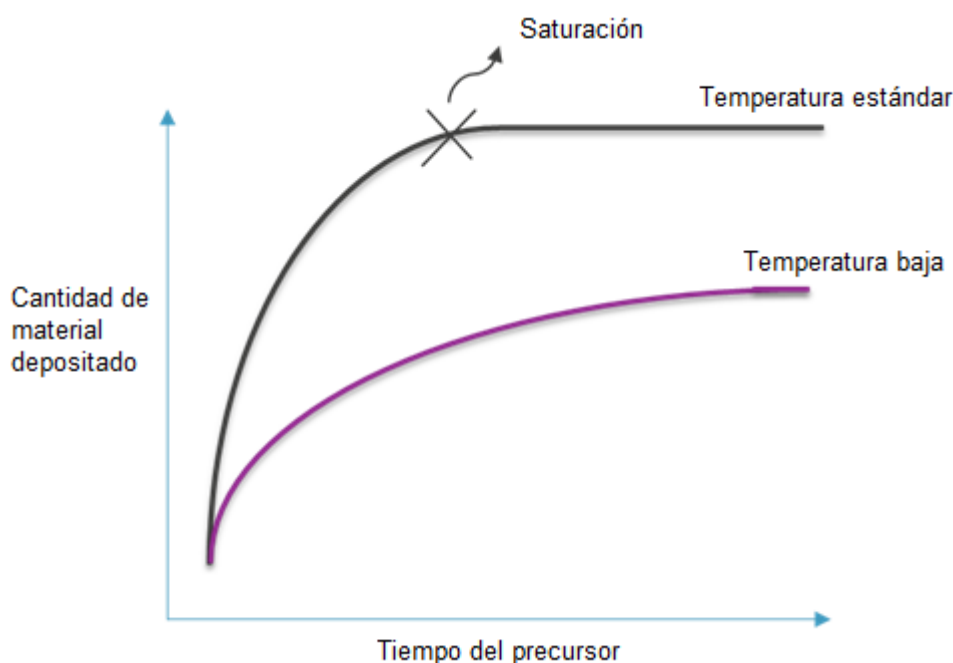


Figura 4.1 Gráfica de la hipótesis sobre la saturación de los precursores a bajas temperaturas.

### 4.1 Aumento en el tiempo de exposición de $\text{NH}_3$

En la receta original de ALD de TiN para deposición a  $390^\circ\text{C}$ , las reacciones alcanzan la saturación con pulsos de 4s para  $\text{NH}_3$  y 0,8s para  $\text{TiCl}_4$ . El tiempo de pulso para  $\text{NH}_3$  se incrementó de 4s a 7s, 11s y 20s para investigar la saturación a temperaturas de deposición más bajas ( $300^\circ\text{C}$  y  $250^\circ\text{C}$ ). El sustrato fue obleas de Si de 300 mm de diámetro cubiertas con 50 nm de  $\text{SiO}_2$ . EL número de ciclos se fijó en 400 debido a que cuando la temperatura de deposición es más baja es necesario más ciclos para lograr depositar una capa más espesa que pueda ser caracterizada.

La Figura 4.2 muestra la cantidad de material depositado mientras aumenta el tiempo de exposición del  $\text{NH}_3$ . La cantidad de material depositado aumenta significativamente al aumentar a 7 y 11 segundos para ambas temperaturas de

deposición, pero después de 11 segundos de NH<sub>3</sub> se estabiliza, lo que indica una saturación. Por lo que aumentar aún más el tiempo de pulso no produce un aumento significativo en la cantidad de material depositado.

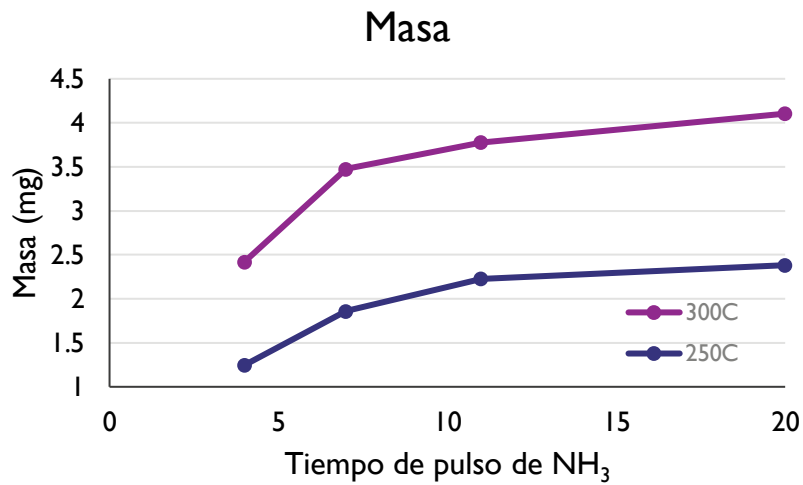


Figura 4.3 Masa depositada de TiN sobre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a diferentes temperaturas (Violeta 300C. Azul 250C) con diferentes tiempos de pulso para NH<sub>3</sub> con 400 ciclos de ALD de TiN

Con el fin de obtener más información de la capa de TiN depositada con un tiempo de pulso de NH<sub>3</sub> más largo se realizó un estudio por medio de la técnica XPS. Los resultados del análisis XPS de la composición de la capa de TiN depositada a 300°C (ver figura 4.3) muestran que la concentración de cloro y oxígeno disminuye cuando aumenta el tiempo de exposición del NH<sub>3</sub>. El aumento del tiempo de exposición conduce a una reacción más completa del precursor ya que permite la saturación sobre el substrato incluso a baja temperatura, lo que explica la menor concentración de cloro.

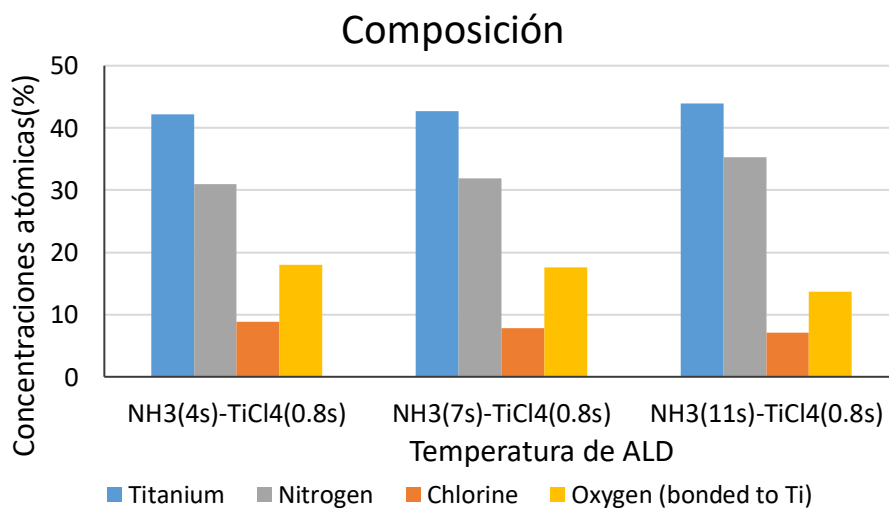


Figura 4.4 Composición de la capa de TiN medida por XPS depositada a 300°C con diferentes tiempos de exposición de NH<sub>3</sub>

A partir de las gráficas 4.2 y 4.3 se llegó a la conclusión de que 11s de exposición a  $\text{NH}_3$  serían suficientes para hablar de saturación, basado en que la composición de la capa mostró menos cloro y oxígeno y también aumentó la cantidad de material depositado. Aunque la exposición a 20s de  $\text{NH}_3$  mostro más cantidad de material depositado, esto incrementaría de manera significativa el tiempo del proceso de la ALD ya que al ser un proceso cíclico aumentar el tiempo de exposición de un precursor afectaría en proporción al número de ciclos que se repitan, en nuestro caso se consideran deposiciones con altos números de ciclos (300 a 500 ciclos)

## 4.2 Aumento en el tiempo de exposición de $\text{TiCl}_4$

Una vez que el tiempo de pulso para  $\text{NH}_3$  se fijó a 11s, el tiempo de pulso para  $\text{TiCl}_4$  se incrementó de 0,8 a 1,6s. ALD de TiN se realizó con 11s de  $\text{NH}_3$ , 0.8s y 1.6s de  $\text{TiCl}_4$ , a  $300^\circ\text{C}$  y  $250^\circ\text{C}$  por una cantidad fija de ciclos, 400ciclos. La figura 4.4 muestra la cantidad de material depositado incrementando el tiempo de pulso de  $\text{TiCl}_4$  para ambas temperaturas investigadas.

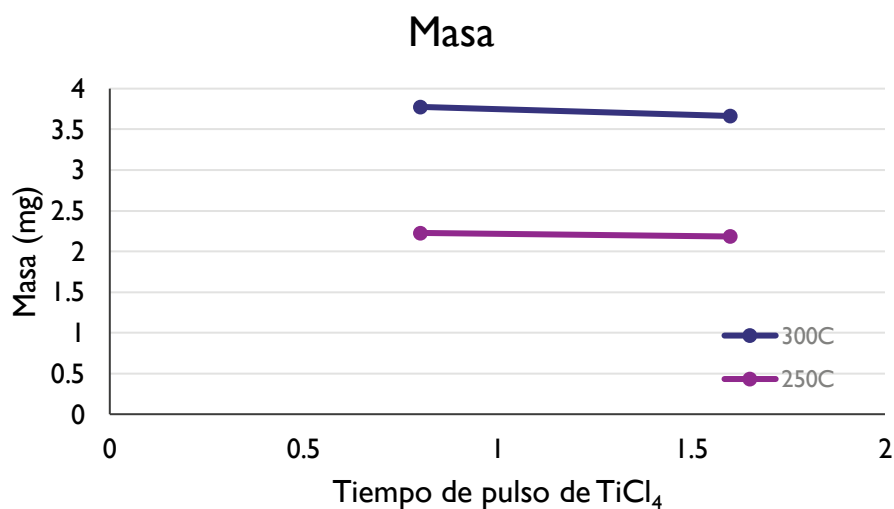


Figure 4.5 Masa depositada de TiN sobre  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a diferentes temperaturas (Violeta  $300^\circ\text{C}$ . Azul  $250^\circ\text{C}$ ) con diferentes tiempos de pulso para  $\text{TiCl}_4$  con 400 ciclos de ALD de TiN

El aumento del tiempo del pulso de  $\text{TiCl}_4$  no dio lugar a un aumento de la masa depositada a ambas temperaturas de deposición. Se puede concluir que el pulso de  $\text{TiCl}_4$  ya estaba en el punto de saturación.

Después de aumentar el tiempo de cada precursor, se decidió que una receta práctica para la ALD de TiN a temperaturas entre 250 y  $300^\circ\text{C}$  consideraría 11s para los pulsos de  $\text{NH}_3$  y 0.8s para los pulsos de  $\text{TiCl}_4$ . Esta receta proporciona un compromiso razonable entre la saturación y el rendimiento del proceso. Se debe tener en cuenta que la concentración de oxígeno y cloro es todavía 7 y 13%, respectivamente, para la deposición a  $300^\circ\text{C}$ . Sin embargo, este trabajo se centra en la selectividad, y no en

las características de la capa depositada por lo que se debe realizar un estudio del impacto sobre la selectividad del nuevo esquema de pulsos..

### 4.3 Selectividad con tiempo de pulso extendido para NH<sub>3</sub>

Una vez que verificamos que aumentar el tiempo de pulso de NH<sub>3</sub> aumenta la cantidad de material depositado, es necesario investigar cómo un pulso más largo de NH<sub>3</sub> podría afectar la selectividad, esto se realizara haciendo deposiciones con condiciones iguales en el área deseada y no deseada.

El reactor se ajustó a 300°C y se realizó un tratamiento previo con plasma seguido de ALD de TiN con dos diferentes pulsos de NH<sub>3</sub> en obleas de 300 mm cubiertas con 100nm de APF de alta densidad y otras obleas cubiertas con 50 nm de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para comparar la cantidad de material depositado en cada sustrato y así comparar la selectividad. El tratamiento previo con plasma fue de 400W de potencia con 20s de exposición en dos pulsos de 10s cada uno con un flujo de 25% de hidrógeno, 75% de argón. ALD de TiN se realizó con 4s de NH<sub>3</sub> como pulso corto y 11s de NH<sub>3</sub> como un pulso largo con diferentes números de ciclos para obtener una curva de crecimiento.

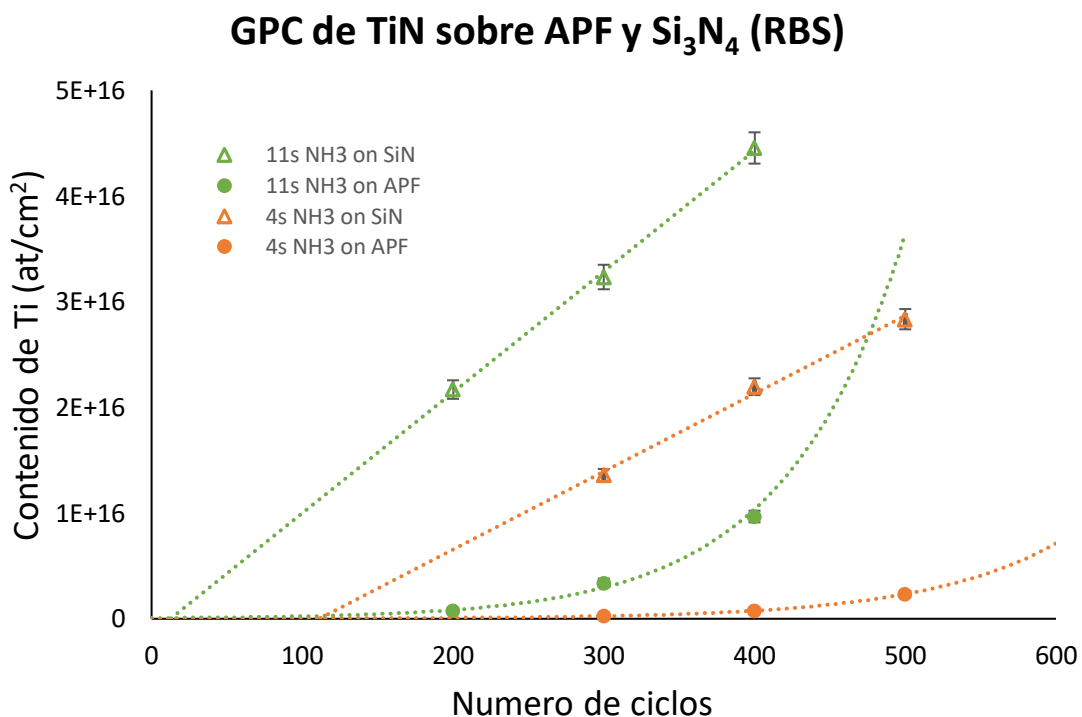


Figura 4.6 Átomos de Ti por centímetro cuadrado depositados por ALD de TiN a 300°C usando diferentes pulsos de NH<sub>3</sub> sobre obleas de SiN y APF con tratamiento previo de plasma de H<sub>2</sub>

De la figura 4.5 es posible darse cuenta de que usar un pulso más largo de NH<sub>3</sub> a baja temperatura permite una mejor deposición, pero no sólo en el área deseada, también en el área no deseada lo cual no implica que la selectividad haya aumentado

necesariamente. Para obtener un indicador de selectividad usaremos la siguiente fórmula:

$$Selectivity = \frac{Ti\ content\ on\ SiN}{Ti\ content\ on\ APF}$$

Y al graficar la selectividad frente al espesor medido por XRR en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> podemos ver si hay un impacto usando un pulso NH<sub>3</sub> más largo.

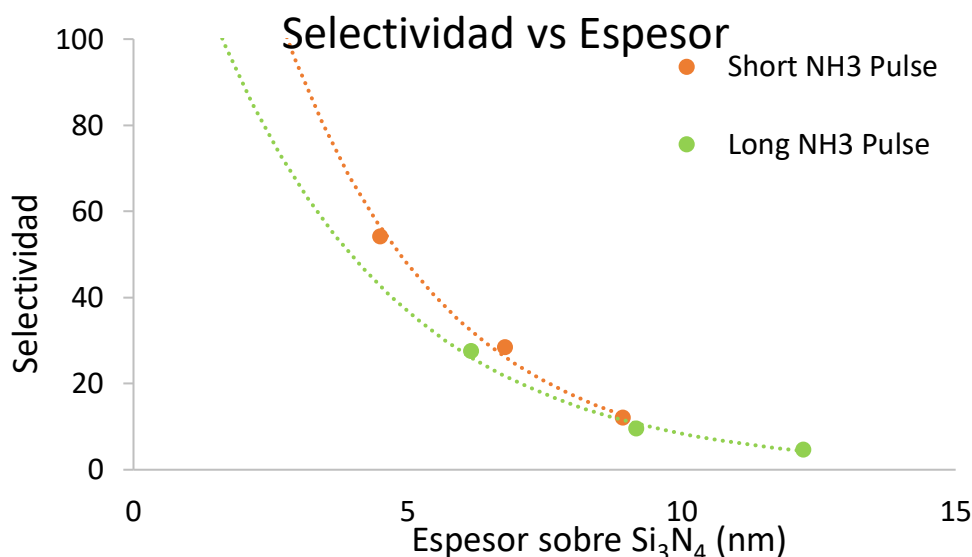


Figure 4.7 Selectividad para ALD de TiN sobre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/APF usando pulso corto (4s) y pulso largo (11s) para NH<sub>3</sub> graficado contra el espesor depositado sobre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> medido por XRR

De acuerdo con la figura 4.6 es posible ver que no hay un impacto significativo en la selectividad usando un pulso NH<sub>3</sub> más largo, por lo que se determina que se continuara usando el pulso corto de NH<sub>3</sub> que consiste en 4s. ya que incrementar el tiempo a 11s sólo provocaría que el proceso de ALD de TiN se alargue considerablemente.

Por lo anterior podemos concluir que la receta de ALD de TiN con la cual se continuara trabajando consiste en 4s de NH<sub>3</sub> y 0.8s de TiCl<sub>4</sub>.

## Referencias

<sup>38</sup> Catherine Marichy, Mikhael Bechelany, and Nicola Pinna (2012), "Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials for Energy and Environmental Applications", *Advanced Materials* 24(8), 1017-1032.





## **5 Optimización de la receta del plasma de hidrógeno**

Es sabido que las especies de oxígeno en la superficie de APF permiten la nucleación durante la ALD de TiN<sup>[39]</sup>. Por lo tanto, utilizamos un pre tratamiento de plasma de hidrógeno H<sub>2</sub> para pasivar la superficie APF debido a que el plasma H<sub>2</sub> elimina las especies de oxígeno de la superficie de APF. Sin embargo, el plasma H<sub>2</sub> también reducirá la capa de APF debido a que se generaran enlaces de carbón-hidrógeno (grupos de CH<sub>x</sub>) y una exposición más prolongada dará como resultado un espesor decreciente del material de APF <sup>[40]</sup>. La optimización de las condiciones del plasma H<sub>2</sub> es crucial para aumentar la pasivación reduciendo la mayor cantidad de oxígeno presente posible, pero al mismo tiempo disminuir el material reducido por la misma exposición al plasma H<sub>2</sub>.

El plasma se genera en el reactor PEALD EMERALD, utilizando una temperatura de 300°C para el suscepter. Antes de la ignición del plasma, gas argón (Ar) fluye en la cámara durante 2 minutos, para permitir el equilibrio térmico de la oblea. Luego, se aplican dos pulsos de 10s de exposición directa al plasma H<sub>2</sub> con una concentración de 25% de hidrógeno y 75% de Ar a 400W de potencia, con 1s de flujo de Ar para purgar la cámara en medio de cada pulso de plasma. Como tal, el tiempo total de exposición al plasma H<sub>2</sub> es de 2 s. Finalmente, el sustrato se sometió a 60s de H<sub>2</sub> al 100% en un intento por pasivar los enlaces de valencia insatisfechos en la superficie de la película APF..

### **5.1 Dilución del plasma en áreas de APF grandes**

Eric Stevens realizó experimentos utilizando plasma H<sub>2</sub> sobre cupones de obleas de APF y ALD de TiN, sus resultados mostraron una cantidad de átomos de Ti menor a la que se encontró en este trabajo durante los experimentos de los capítulos 5 y 6 <sup>[38]</sup>. Por lo cual se decidió replicar los experimentos de Eric Stevens utilizando cupones de obleas en lugar de utilizar obleas completas para clarificar el porqué de los resultados no concordantes obtenidos. Se realizaron experimentos en cupones de APF de diferentes tamaños, los cupones se colocaron en obleas portadoras de 300 mm fabricadas con Si puro y además de los cupones, se realizó un experimento de oblea completa para hacer una comparación del comportamiento entre los cupones y la oblea completa (figura 7.1).

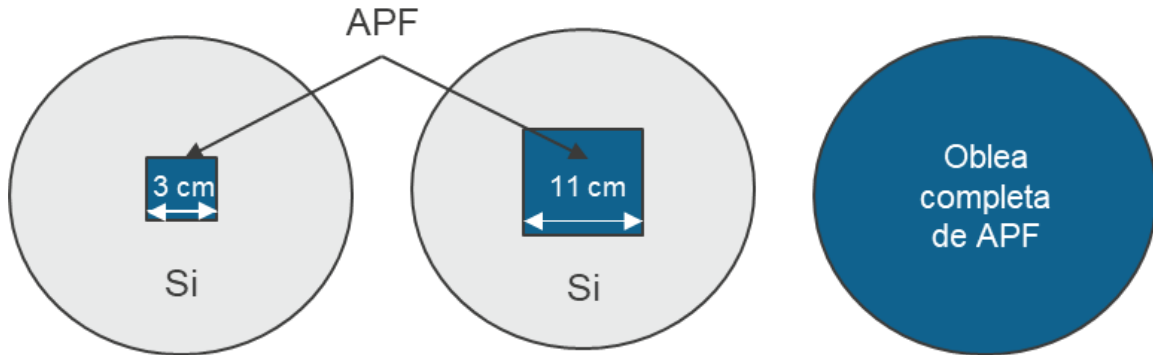


Figura 5.1 Dibujo esquemático de los tres diferentes sustratos para realizar pretratamiento de plasma de  $H_2$  seguido de ALD de TiN

Los tres sustratos, cupones de 3 cm x 3 cm, 11 cm x 11 cm y oblea completa, se procesaron igual. Un pretratamiento de plasma con 20 s de exposición con una concentración del 25% de hidrógeno y 75% de argón a 300°C, seguido por 300 ciclos de TiN ALD a 390 ° C.

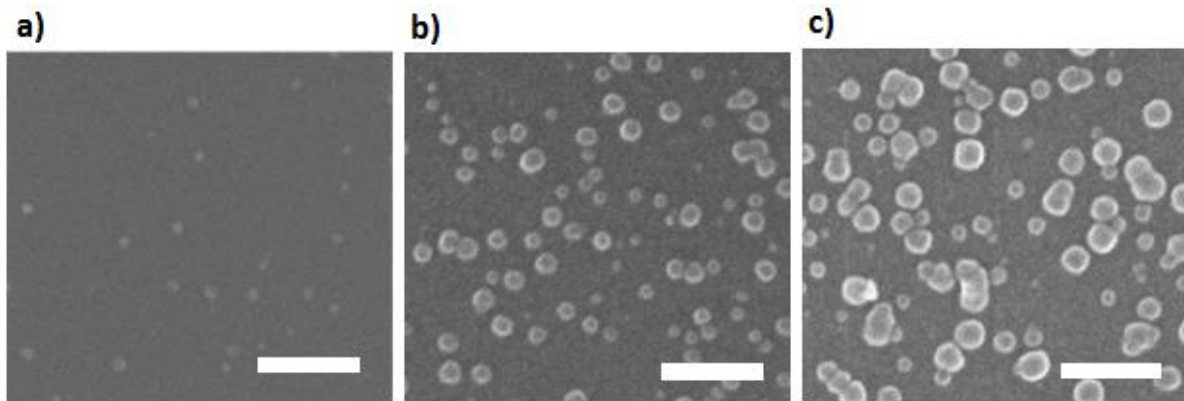


Figura 5.2 Imágenes de vista superior de SEM para diferentes tamaños de sustratos de APF con 20s de pretratamiento de plasma  $H_2$  a 300°C seguido de 300 ciclos de ALD de TiN a 390°C. a) cupón 3cm x 3cm. b) copón 11cmx 11cm. c) oblea completa de 300mm. Todas las barras de escala son de 100nm

Las condiciones para los tres sustratos mostrados en la figura 7.2 fueron las mismas, pero los resultados obtenidos son muy diferentes. Cuando el área a pasivar es menor la imagen de vista superior de SEM muestra una menor densidad de nucleación y partículas más pequeñas, sin embargo, cuando el área a pasivar aumenta, se observa un incremento en la cobertura de la superficie con partículas de TiN.

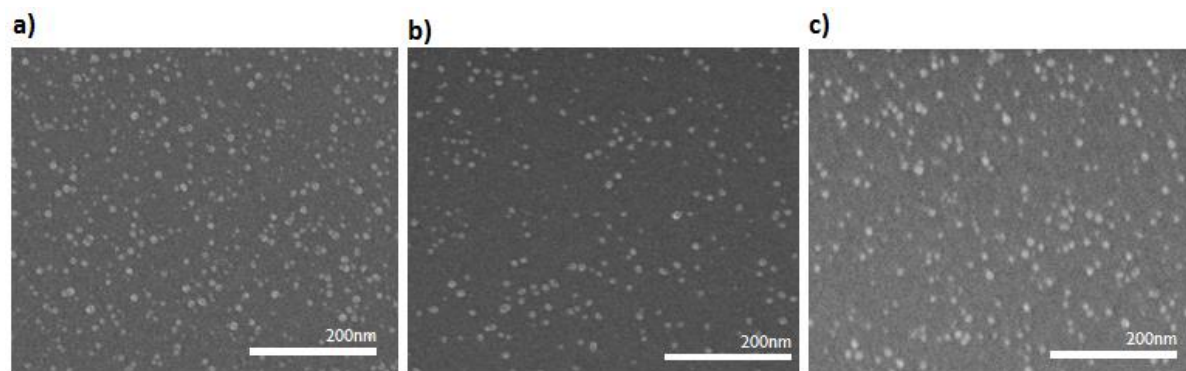
Este fenómeno, denominado efecto de carga, es debido a que los radicales del plasma de hidrógeno se concentran en un área pequeña cuando se usa un cupón más pequeño, mientras que cuando se pasiva una oblea completa de APF, los radicales se diluyen en un área más grande.

Para intentar revertir el efecto de carga, diversas estrategias deben ser estudiadas, en el resto de este capítulo se intentará que la cantidad de defectos de TiN depositados sobre cupones de APF sea la misma que sobre obleas completas de APF.

## 5.2 Impacto de la concentración de hidrógeno en el plasma

Con el propósito de obtener una mejor pasivación y más inhibición para las áreas de APF más grandes (obleas completas), se consideró un aumento en el flujo de Hidrogeno durante el tratamiento con plasma  $H_2$ , apuntando a una mayor concentración de especies reactivas en el plasma. Anteriormente, la relación de flujo de gas era 25%  $H_2$  / 75% Ar. La relación de flujo de gas se modificó a 50%  $H_2$  / 50% Ar y 75%  $H_2$  / 25% Ar. Esto debería aumentar el número de radicales que actúan sobre la superficie APF y resolver el problema de la dilución en el caso de un área de superficie de oblea completa de APF.

Las diferentes concentraciones de hidrógeno mencionadas anteriormente se realizaron para plasma de  $H_2$  con 20s de exposición a 300°C seguido de 400 ciclos de ALD de TiN a 300°C en obleas de Si de 300 mm con 100 nm de APF como sustrato.



*Figura 5.3 Imágenes de vista superior de SEM a) 25% H / 75% Ar, b) 50% H / 75% Ar, c) 75% H / 25% Ar, para el plasma  $H_2$  con 20s de exposición a 300°C seguido de 400 ciclos de ALD de TiN a 300°C sobre obleas completas de APF*

A partir de la figura 7.3 y con la ayuda de software de computadora se puede hacer un análisis por contraste de imagen y así analizar la cantidad de partículas de TiN que se han depositado para obtener la cantidad de área que fue cubierta por los defectos de TiN y poder hacer un análisis cuantitativo.

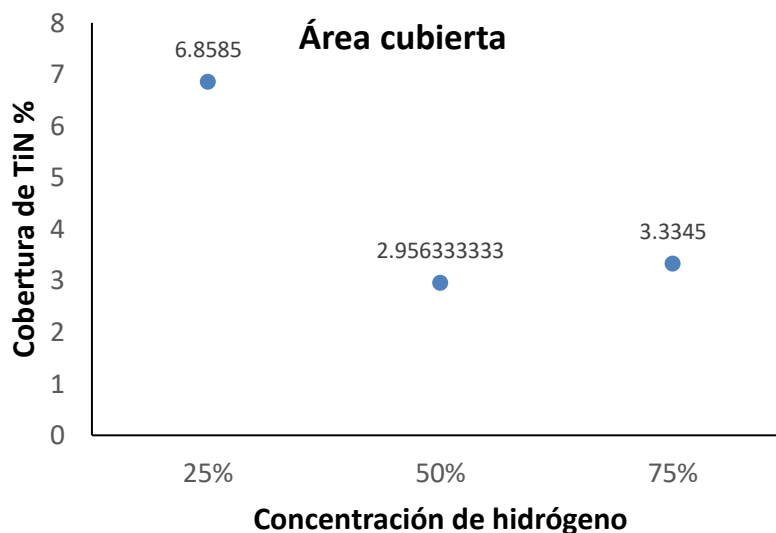


Figura 5.4 Gráfica de porcentaje de área cubierta por TiN sobre obleas completas de APF con 20s de exposición al pretratamiento de plasma de H<sub>2</sub> con diferentes concentraciones de hidrógeno seguido de 400 ciclos de ALD de TiN a 300C

De las figuras 7.3 y 7.4 podemos ver que aumentar la concentración de hidrógeno a 50% disminuye la cobertura de la superficie de TiN de 7% a 3%. Sin embargo, la cobertura de la superficie no disminuye más cuando la concentración de hidrógeno se incrementa al 75%. Esto puede ser un indicador de que al incrementar la concentración de H<sub>2</sub> al 50% se logra la saturación de las especies reactivas con el sustrato, por lo tanto incrementar aún más la concentración de H<sub>2</sub> a 75% no ayuda más

Además de medir la cantidad de defectos que fueron depositados aumentando la concentración de hidrógeno en el plasma, es importante medir la cantidad de material APF que fue reducido por el mismo proceso del plasma de H<sub>2</sub>. Mediante el uso de la técnica XRR, es posible determinar el espesor de la capa de APF. Este grosor se midió antes del proceso de plasma H<sub>2</sub> - ALD de TiN, así como después del proceso. La diferencia de grosor indica la cantidad de material APF reducido al tratar con plasma H<sub>2</sub> el sustrato.

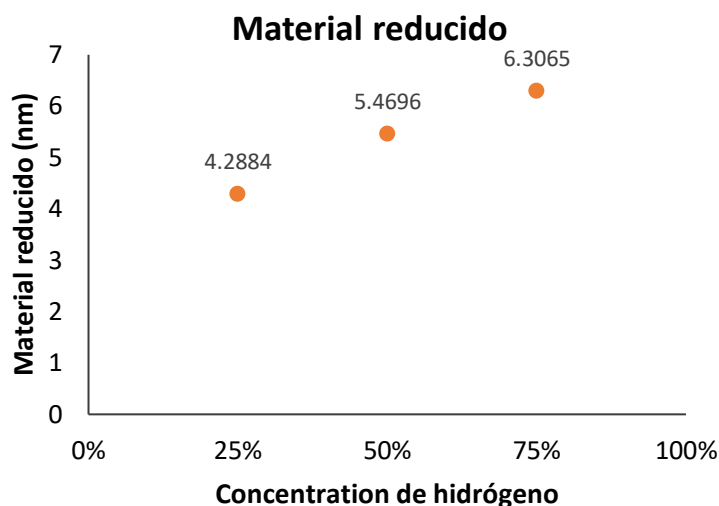


Figura 5.5 Gráfica de la cantidad de material reducido (nm) para las diferentes concentraciones de hidrógeno en el plasma. Medido por XRR antes y después de ser procesado por el plasma de H<sub>2</sub> y la ALD de TiN

Según la figura 7.5, podemos aprender que la cantidad de APF reducido aumenta de manera lineal cuando se usa una mayor concentración de hidrógeno y de la figura 7.4 es notable que la inhibición mejoró cuando la concentración de H<sub>2</sub> paso de 25% a 50% de hidrógeno. Sin embargo, aumentar al 75% ya no mejora la inhibición, pero el sustrato de APF se continúa reduciendo.

### 5.3 Impacto del tiempo de exposición del plasma

Después de determinar que la concentración de hidrógeno que saturan los radicales del sustrato es 50% H<sub>2</sub> y 50% de Ar, se realizó una prueba que aumenta el tiempo de exposición para descubrir si una exposición más prolongada al plasma H<sub>2</sub> aumenta la inhibición.

Se realizó el tratamiento de plasma de H<sub>2</sub> con 20s, 40s y 60s de exposición a 300°C con 50% H<sub>2</sub> y 50% Ar de concentración en el plasma seguido por 400 ciclos de ALD de TiN a 300°C en obleas de Si de 300 mm con 100 nm de APF como sustrato

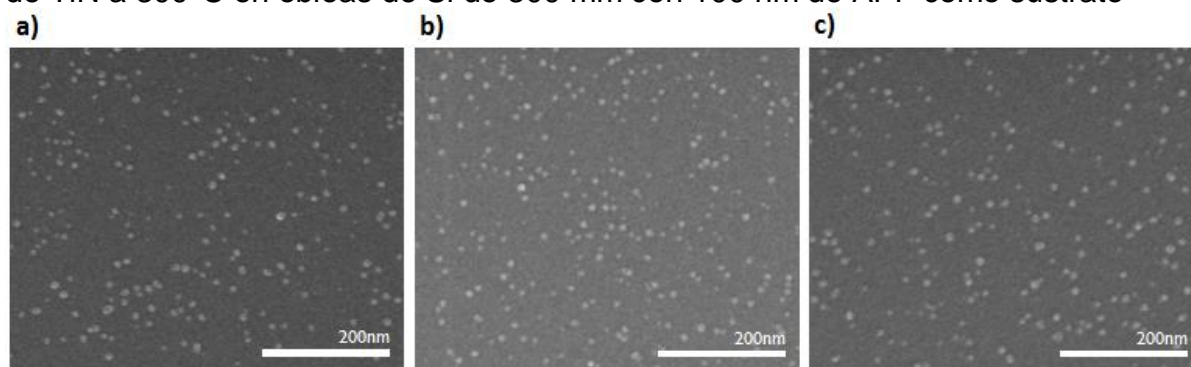


Figura 5.6 Imágenes de vista superior de SEM con diferentes tiempos de exposición a) 20s, b) 40s, c) 60s, para plasma de H<sub>2</sub> con una concentración de 50% H / 50% Ar a 300°C seguido de 400 ciclos de ALD de TiN a 300°C sobre obleas completas de APF

Al observar las imágenes de la figura 7.3 resulta difícil interpretar si en verdad se redujo la cantidad de partículas depositadas así que nuevamente se utilizó la ayuda de software de computadora para hacer un análisis por contraste de imagen y así analizar la cantidad de área que fue cubierta por los defectos de TiN y poder hacer un análisis cuantitativo.

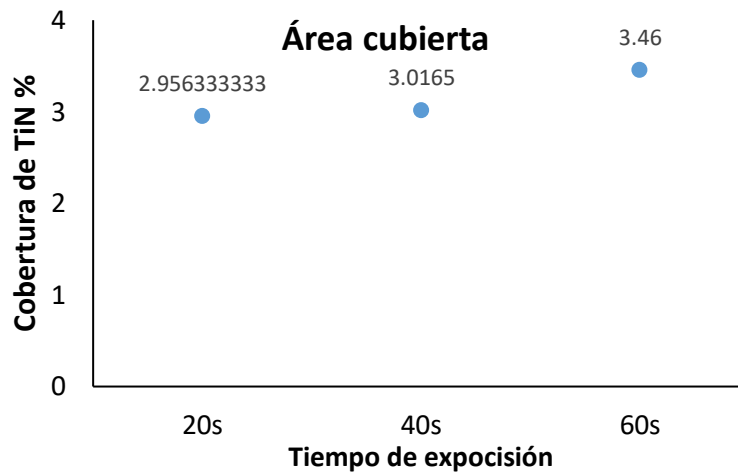


Figura 5.7 Porcentaje de área cubierta por TiN sobre obleas completas de APF con pretratamiento de plasma de H<sub>2</sub> con diferentes tiempos de exposición seguido de 400 ciclos de ALD de TiN a 300°C

De igual manera, es relevante conocer la cantidad de material que fue reducido al aumentar el tiempo de exposición y esto se logra mediante el estudio de los resultados de la técnica de XRR realizados antes y después del proceso plasma de H<sub>2</sub> – ALD de TiN.

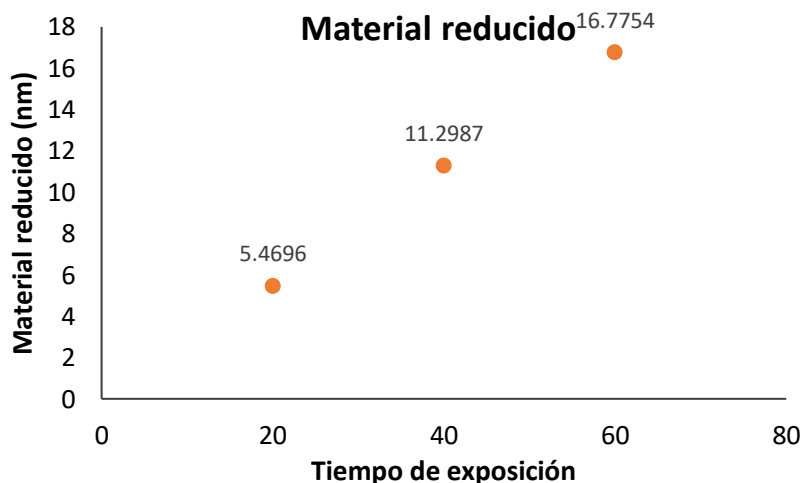


Figura 5.8 Gráfica de la cantidad de material APF reducido (nm) para diferentes tiempos de exposición a plasma de H<sub>2</sub> con una concentración de 50% H / 50% Ar a 300°C. Medido por XRR antes y después de ser procesado por el plasma de H<sub>2</sub> y la ALD de TiN

A partir de las figuras 5.7 y 5.8 se puede observar que la inhibición no mejoró aumentando el tiempo de exposición, sin embargo, se notó un aumento en la cantidad de material de APF que se redujo debido al proceso de plasma de H<sub>2</sub>, Esto quiere decir que el hidrógeno además de reaccionar con el oxígeno para eliminarlo de la

capa de APF está reaccionando con el carbón presente generando enlaces CH reduciendo el material.

Para concluir, después de intentar la optimización con las mejores condiciones del plasma de H<sub>2</sub> se determinó que el mejor proceso para inhibir el crecimiento de TiN en obleas completas es 20s de exposición con una concentración de 50% H / 50% Ar a 300°C.

---

## Referencias

<sup>39</sup> Eric Stevens, Yoann Tomczak, B. T. Chan, Efrain Altamirano Sanchez, Gregory N. Parsons, and Annelies Delabie (2018), "Area-Selective Atomic Layer Deposition of TiN, TiO<sub>2</sub>, and HfO<sub>2</sub> on Silicon Nitride with inhibition on Amorphous Carbon", *Chemistry of Materials*, 30 (10), 3223-3232

<sup>40</sup> Adriaan J. M. Mackus, Marc J. M. Merckx, and Wilhelmus M. M. Kessels (2019), "From the Bottom-Up: Toward Area-Selective Atomic Layer Deposition with High Selectivity", *Chemistry of Materials*, 31 (1), 2-12.





## 6 Selectividad en superficies paternadas

Anteriormente, todos los experimentos se han realizado en sustratos con una sola composición para comprender el comportamiento de las diferentes superficies en diferentes tratamientos. Sin embargo, la idea fundamental de la deposición de área selectiva es depositar capas selectivamente sobre una superficie compuesta de diferentes materiales con un patrón determinado (superficies paternadas), y particularmente en este trabajo, sobre superficies compuestas por APF y  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Se observó en el trabajo de Eric Stevens que la selectividad puede ser diferente en superficies paternadas que, en los sustratos con una sola composición, se espera menos selectividad en superficies paternadas debido a que en el proceso de construcción de las superficies paternadas es posible que se dejen contaminantes que afecten la selectividad<sup>[41]</sup>. En esta sección intentaremos replicar los mismos resultados obtenidos anteriormente sobre sustratos uniformes pero ahora sobre superficies paternadas.

El sustrato a usar se compone de obleas de Si de 300 mm de diámetro con 40 nm de  $\text{SiO}_2$  depositado, 20 nm de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  depositado sobre la capa de  $\text{SiO}_2$  y encima estructuras de APF con un alto de 80nm y un ancho de 45nm, la distancia entre las estructuras es de 45nm (ver figura 6.1).

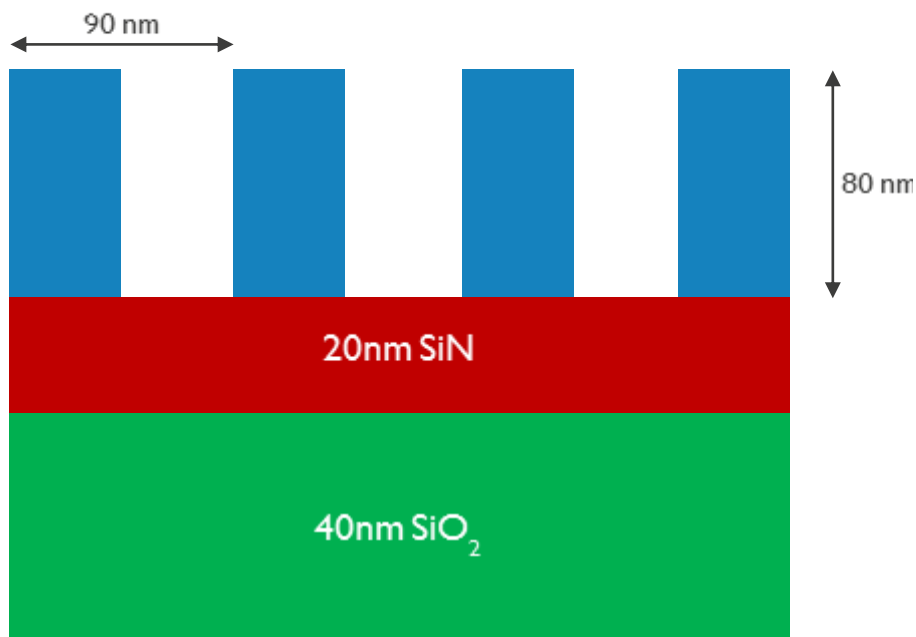


Figura 6.1 Dibujo esquemático de vista cruzada del sustrato paternado en el cual se desea llevar a cabo los experimentos de AS-ALD

Para lograr las estructuras de APF, se depositó una capa completa de 80nm de APF en la parte superior y luego se depositó una capa paternada de  $\text{SiO}_2$  en la parte superior a manera de máscara para proteger la capa de APF. Después se redujo la capa de APF en las áreas desprotegidas por la máscara de  $\text{SiO}_2$  con un tratamiento de plasma de  $\text{O}_2$ . Con el fin de eliminar la máscara de  $\text{SiO}_2$  en la parte superior de

las estructuras de APF, se utilizó un proceso de limpieza por remoción húmeda con fluoruro de hidrógeno (HF) durante 70s (ver figura 6.2).

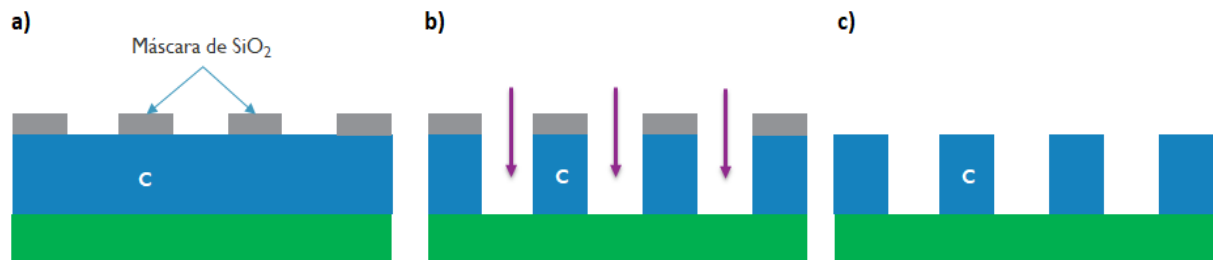


Figura 6.2 Dibujo esquemático de vista cruzada de la construcción de la capa de APF paternada. a) Deposición de la máscara de SiO<sub>2</sub>. b) Remoción de APF con plasma de O<sub>2</sub>. c) Remoción de la máscara de SiO<sub>2</sub> con fluoruro de hidrógeno

Para corroborar que la estructura final obtenida sea la esperada se realizó un estudio de vista cruzada de SEM (ver figura 6.3) y se encontró que la capa de 20nm de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se redujo debido al proceso de reducción húmeda con HF, sin embargo, 13nm siguen presentes y son suficientes para el propósito deseado de ALD Área Selectiva.

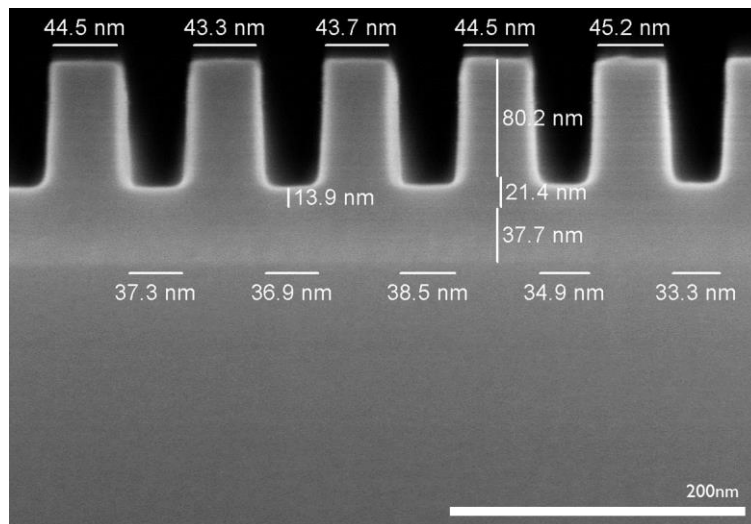


Figura 6.3 Imagen de vista cruzada de SEM de las estructuras paternadas de APF

## 8.1 Menor selectividad en superficies paternadas

Hasta este punto, y de acuerdo con las secciones 3, 4 y 5 en las que se experimentó con superficies uniformes se sabe que las condiciones que más aumentan la selectividad son 20s de exposición al plasma H<sub>2</sub> con una concentración de 50% H y 50% Ar a 300°C seguido de TiN ALD a 300°C con NH<sub>3</sub> y TiCl<sub>4</sub> como precursores con una longitud de pulsos de 4s y 0.8s respectivamente. Estas condiciones se replicaron en estructuras paternadas con 400 ciclos de ALD de TiN. Se obtuvieron imágenes de vista superior de SEM y se compararon con los resultados anteriores en sustratos de composición uniforme, ver figura 6.4.

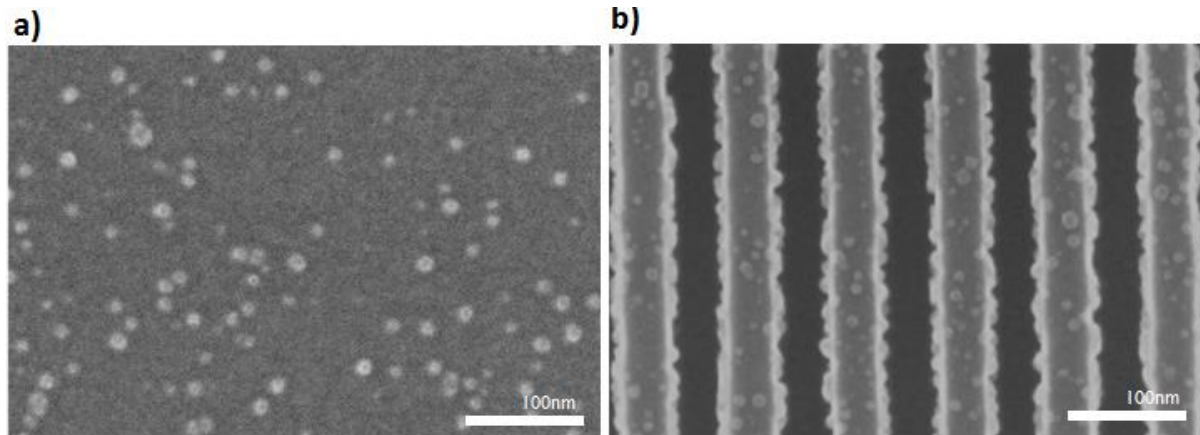


Figura 6.4 Imágenes de vista superior SEM, a) sustrato uniforme de APF, b) sustrato paternado con APF/SiN. Ambos sustratos con 20s de pretratamiento de plasma de H<sub>2</sub> a 300C con 50% de concentración de H seguido por 400ciclos de TiN ALD a 300C

El área cubierta por TiN sobre el sustrato APF en superficie uniforme que se muestra en la figura 6.4 a) es del 3%, mientras que el área cubierta por TiN en la superficie paternada APF/SiN mostrada en la figura 8.4 b) es del 17% (extraído solamente de las líneas compuestas por APF, excluyendo del análisis las trincheras vacías de APF). Se obtuvo sospechosamente un aumento significativo de defectos en los sustratos paternados, esto podría deberse a una contaminación en la parte superior de las estructuras de APF, ocasionada por la máscara de SiO<sub>2</sub> utilizada para paternar la capa de APF por lo cual una limpieza extra de las estructuras de APF pueda ser necesaria.

## 8.2 Limpieza extra para superficies paternadas

Para eliminar la contaminación de SiO<sub>2</sub> que podría producir la nucleación y, por lo tanto, defectos de TiN en la estructura de APF, se implementó una etapa de limpieza adicional justo después de paternar la capa de APF (figura 6.2). Este paso consistió en un proceso de limpieza por ataque húmedo con hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) y fluoruro de hidrógeno HF con 30s y 10s de exposición, respectivamente. Después del paso de limpieza extra se realizó una exposición al plasma de H<sub>2</sub> y la ALD de TiN con las mismas condiciones realizadas en la sección 8.1.

La figura 6.5 muestra las imágenes de vista superior de SEM en las que se observa una disminución significativa de los defectos depositados cuando se usó el paso de limpieza adicional, yendo del 17% del área cubierta con TiN al 6%, sin embargo, las superficies lisas mostraron aún menos cobertura de TiN con un 3% (sección 5.2). En las imágenes de vista transversal se observa que los defectos que se redujeron utilizando el paso de limpieza adicional, no sólo son en la parte superior de las estructuras APF, sino también en las paredes laterales. En principio, la idea del paso de limpieza adicional fue eliminar la contaminación por SiO<sub>2</sub> presente en la parte superior de las estructuras de APF ya que ahí se colocaba la máscara de SiO<sub>2</sub>, pero este paso de limpieza también parece reducir el contenido de oxígeno en las paredes laterales de las estructuras de APF.

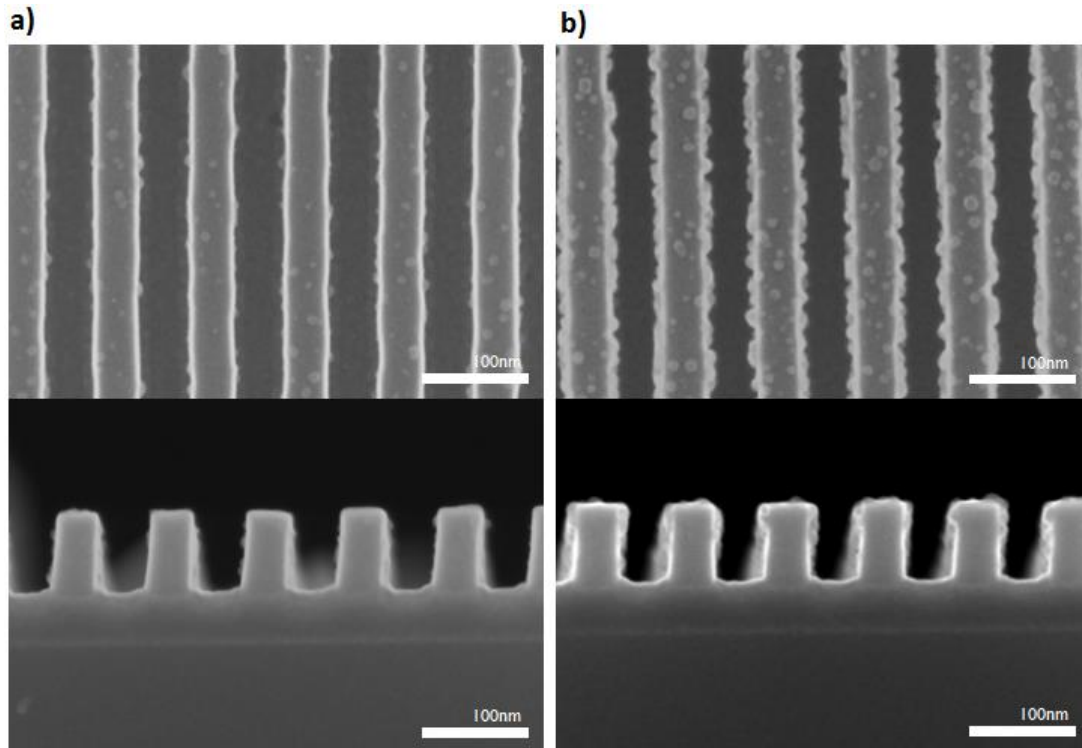


Figure 6.5 Imágenes de vista aérea y vista cruzada de SEM de sustratos paternados de APF/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con a) proceso de limpieza extra (30s y 10s de TMAH y HF respectivamente) y b) sin proceso de extra limpieza. Ambos sustratos fueron pre tratados con 20s de exposición al plasma de H<sub>2</sub> con una concentración de 50% H y 50% Ar a 300C seguido de 400 ciclos de ALD de TiN a 300C con NH<sub>3</sub> y TiCl<sub>4</sub> como precursores con tiempos de pulso de 4. Y 0.8s respectivamente. Todas las barras de escala son de 100nm

El tratamiento con TMAH para eliminar la contaminación en la parte superior de las estructuras de APF, involuntariamente redujo los defectos de TiN depositados sobre las paredes verticales. Afortunadamente este resultado inesperado ayuda de manera significativa a lograr el objetivo de selectividad deseado, sin embargo, la mecánica y comportamiento de este resultado son desconocidos, por lo que, representa una oportunidad de estudio para futuras investigaciones acerca de los tratamientos de inhibición de ALD para las deposiciones selectivas por desactivación de superficies. En este trabajo, desafortunadamente no se estudió más a profundidad este comportamiento.

Idealmente se espera que la deposición de TiN no presente defectos sobre las estructuras de APF para así poder hablar de AS-ALD, sin embargo, ese resultado, en la práctica resulta imposible de alcanzar para los 5nm que se buscan depositar sobre el Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ya que para reducir la cantidad de defectos habría que reducir la cantidad de ciclos de ALD, pero si se reduce la cantidad de ciclos también reduciría el espesor de la capa de TiN sobre las áreas deseadas. Por eso, hasta este punto de la investigación se dan por satisfactorios los resultados obtenidos en términos de selectividad con una presencia de defectos de TiN sobre APF de 6%.

Es así que se concluye que el proceso de AS-ALD se logró con una presencia del 6% de TiN en las áreas no deseadas, con un espesor de TiN depositado en las áreas deseadas de 8nm. Con estos resultados se intentará llevar a cabo la técnica de inverso de tono.

## **Referencias**

<sup>41</sup> Eric Stevens, Yoann Tomczak, B. T. Chan, Efrain Altamirano Sanchez, Gregory N. Parsons, and Annelies Delabie (2018), "Area-Selective Atomic Layer Deposition of TiN, TiO<sub>2</sub>, and HfO<sub>2</sub> on Silicon Nitride with inhibition on Amorphous Carbon", *Chemistry of Materials*, 30 (10), 3223-3232



## 7 Inverso de tono

Por último y una vez que se depositó de manera selectiva el TiN a través de ALD sobre la superficie paternada, se necesita remover la capa de sacrificio de APF que se depositó para así finalmente obtener el inverso de tono.

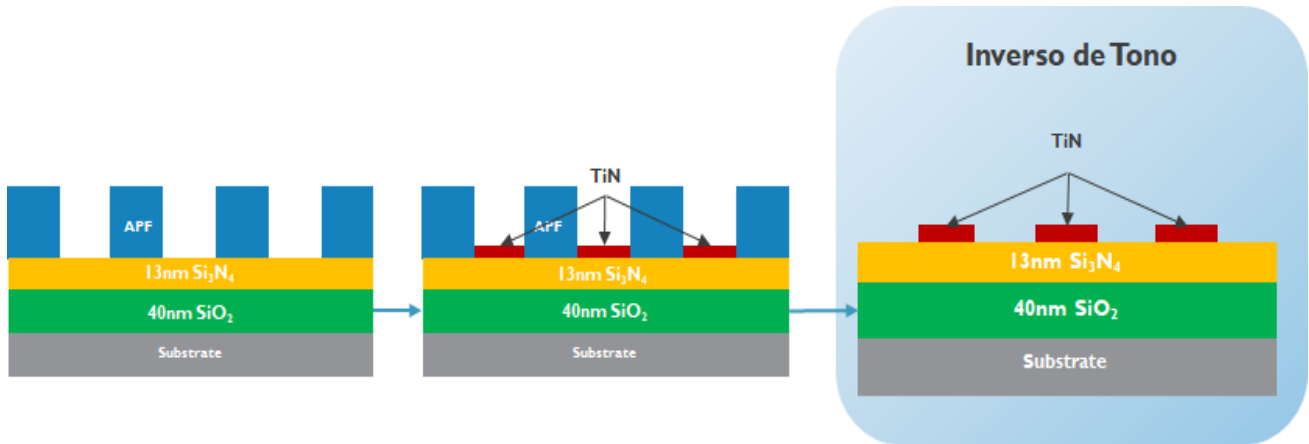


Figura 7.1 Dibujo de vista cruzada de los pasos para lograr el inverso de tono, la estructura inicial paternada, posteriormente la deposición selectiva de TiN y finalmente la remoción de la capa de APF para lograr el inverso de tono

El objetivo de este capítulo es remover la capa de sacrificio de APF sin remover (o reducir lo menos posible) el material de TiN depositado selectivamente, de otra manera si se remueven ambos materiales, APF y TiN, de nada habrá servido realizar la AS-ALD de TiN.

Además, se debe considerar que durante la deposición selectiva de TiN algunos defectos mínimos de TiN fueron depositados las estructuras de APF, por lo que en este paso se vuelve un objetivo crítico remover la capa de APF incluyendo dichos defectos de TiN, siempre y cuando no afecte (o afecte lo menos posible) la capa de TiN depositada selectivamente la cual es de interés que permanezca lo más espesa posible.

### 7.1 Plasma de Oxígeno (O<sub>2</sub>) para remover APF

Para lograr remover la capa de APF se aplicó un tratamiento de plasma de oxígeno O<sub>2</sub> durante 90 segundos sobre estructuras que ya contaban con la deposición selectiva con las mejores condiciones logradas en el capítulo anterior. El tratamiento de plasma de oxígeno sólo es capaz de remover la capa de APF debido a que genera enlaces con los elementos de carbón presentes en el APF, mientras que con los otros elementos no genera interacciones.

En la figura 7.2 se muestran imágenes de SEM de vista superior y vista cruzada para las estructuras paternadas después de realizar el tratamiento de plasma de oxígeno para para remover el APF.



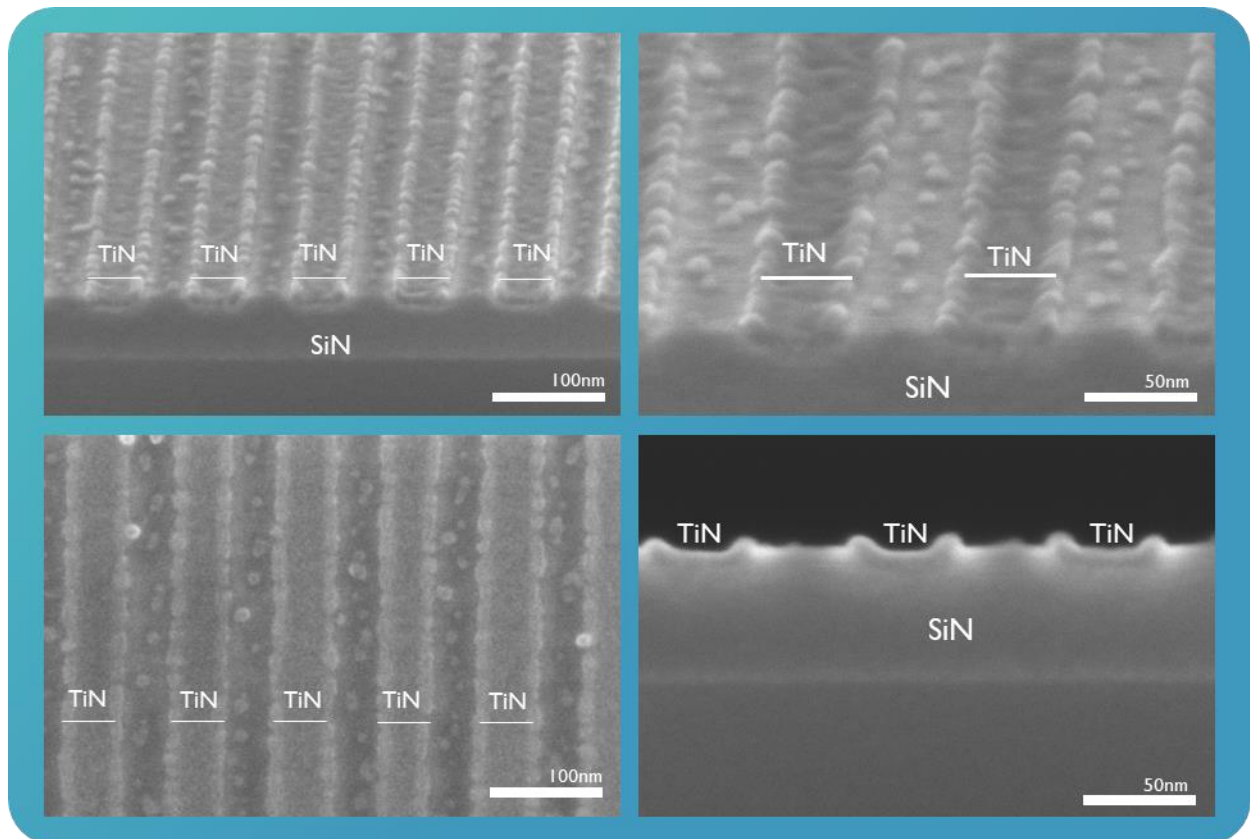


Figura 7.2 Imágenes de vista superior y cruzada de SEM para sustratos de APF/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con 400 ciclos de AS-ALD de TiN seguidos de 90s de plasma de O<sub>2</sub> para remover la capa de APF de sacrificio.

En la figura 7.2, las partículas que se observan en los espacios entre el TiN son los defectos remanentes que se encontraban sobre la capa de APF de sacrificio que fueron depositadas indeseablemente en el proceso de la AS-ALD de TiN y que al remover el APF colapsan al sustrato de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en un resultado absolutamente indeseable. Esto debe ser evitado intentando otros tratamientos que remuevan estas partículas junto con el APF.

El espesor final de TiN después de realizar el inverso de tono a través del tratamiento de plasma de O<sub>2</sub> fue medido en 8nm, mientras que el porcentaje del área cubierta por los defectos de TiN que colapsaron sobre los espacios compuestos por Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es de 8%, un porcentaje que se ajusta al porcentaje de TiN mostrado sobre las estructuras de APF antes de removerlo, que fue del 6%, además se debe tomar en cuenta que los defectos que se encontraban sobre las paredes laterales de las estructuras de APF no se tomaron en cuenta para obtener el porcentaje de área cubierta para el estudio de porcentaje de área cubierta de TiN sobre APF y también debieron haber colapsado al sustrato, por eso que haya aumentado el porcentaje de 6% a 8%.

El tratamiento de plasma de oxígeno no pudo eliminar las partículas de TiN sobre el APF debido a que el oxígeno sólo genera enlaces con las moléculas de carbón reduciendo sólo el APF sin interactuar con otros elementos, por eso las partículas de TiN no son eliminadas y colapsan hacia los espacios que se encuentran debajo, en este caso Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

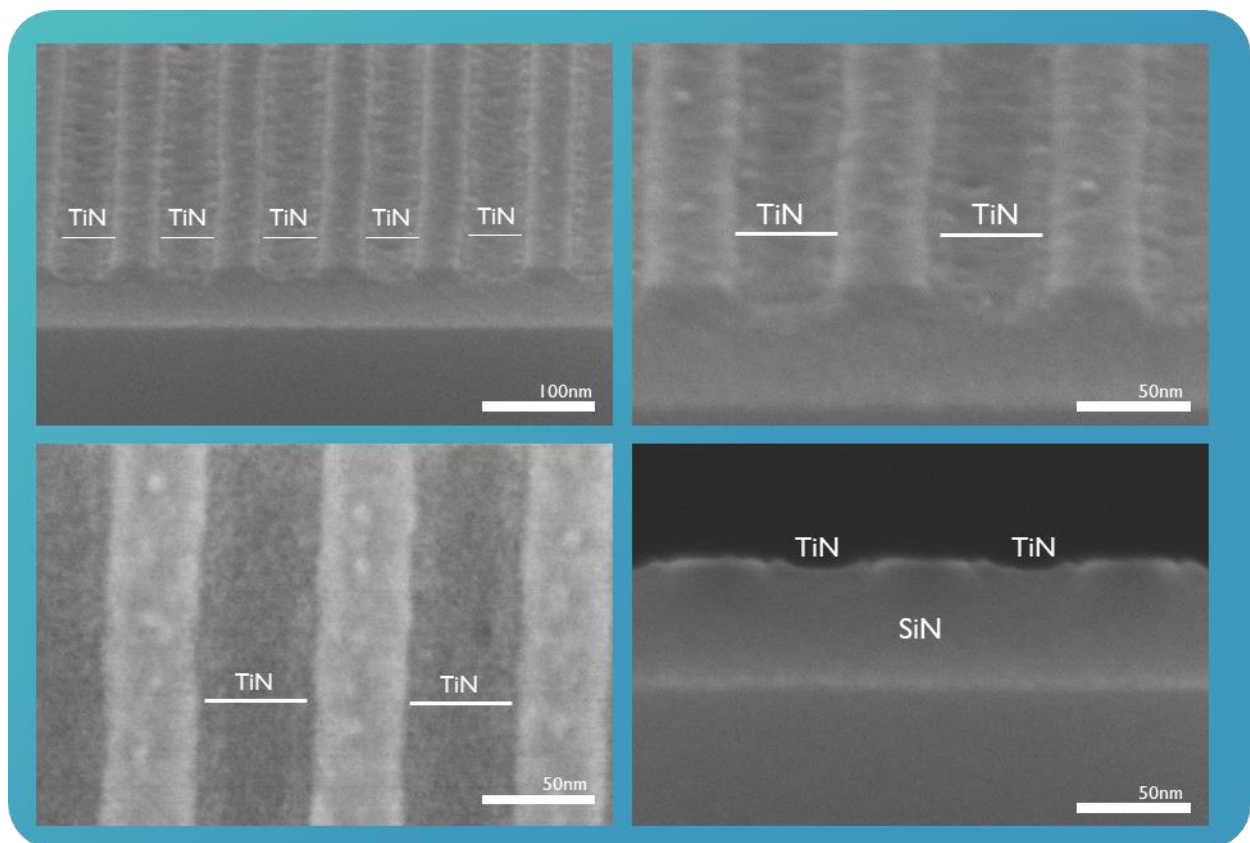


Es importante considerar que al intentar cualquier otro tratamiento para remover el APF junto con los defectos de TiN depositados sobre él, podría reducir o incluso remover por completo la capa de TiN depositada selectivamente, arruinando por completo los experimentos realizados hasta ahora por eso se fue muy cuidadoso en seleccionar la estrategia a seguir.

## **7.2 Plasma de trifluoruro de nitrógeno y oxígeno(NF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>) para remover APF**

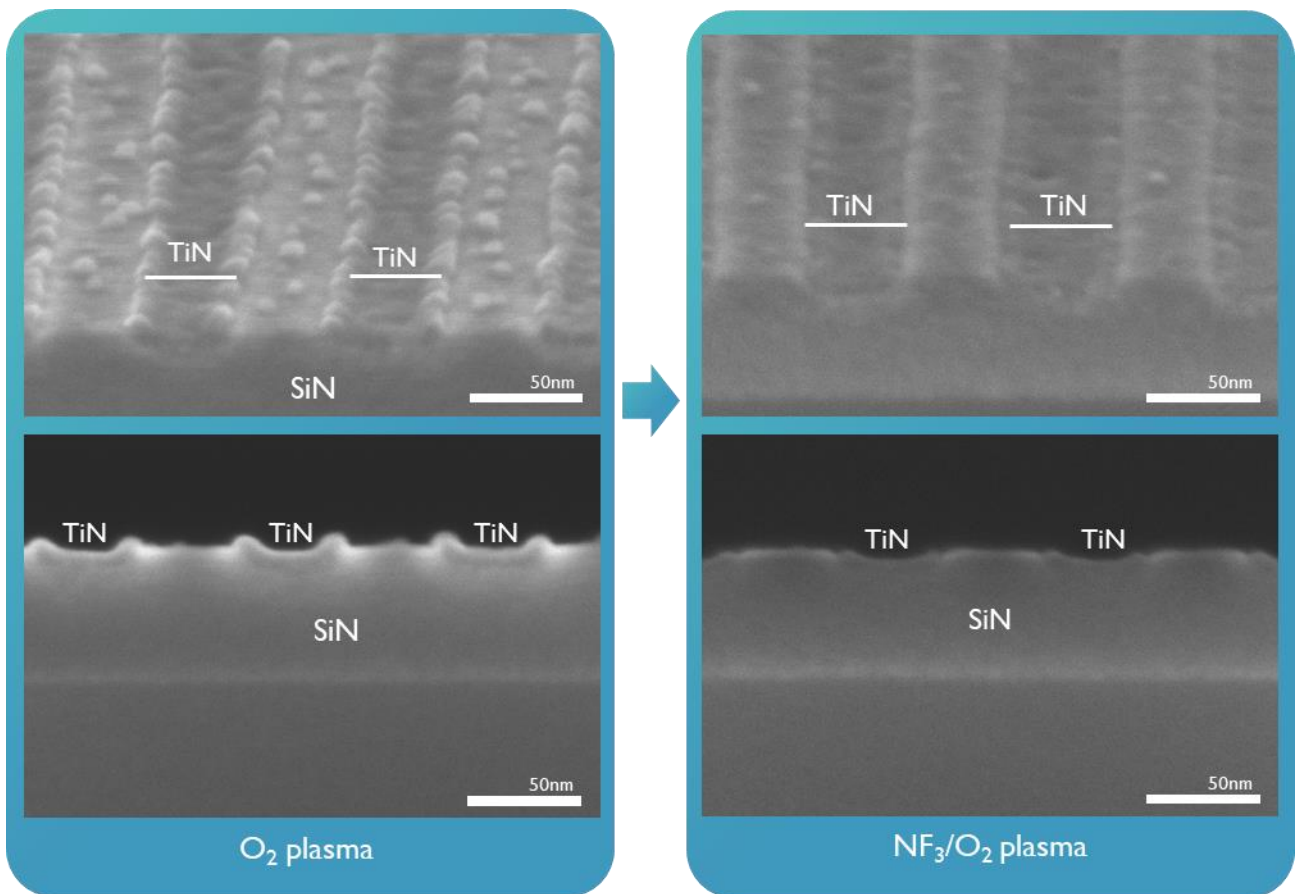
En un intento por remover los defectos de TiN se utilizó plasma compuesto por trifluoruro de nitrógeno y oxígeno(NF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>). Esto debido a que en la industria de los semiconductores se utiliza el NF<sub>3</sub> para eliminar TiN, en particular, para limpiar las cámaras en las cuales se deposita TiN (como por ejemplo Polygon8300 chamber2-EMERALD), ya que al depositar TiN, este no sólo se deposita sobre el sustrato, además se deposita sobre las paredes de la cámara por lo que es necesario limpiar la cámara periódicamente. Generalmente se utiliza plasma de NF<sub>3</sub> para realizar dicha limpieza. [42]

Los sustratos paternados con deposición selectiva de TiN fueron sometidos al plasma de NF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> durante 10 segundos con el objetivo de remover los defectos de TiN, seguido de una exposición a plasma de O<sub>2</sub> durante 90 segundos para eliminar la capa de APF de sacrificio. En la figura 7.3 se muestran las imágenes SEM de vista superior y vista cruzada resultantes de este proceso.



*Figura 7.3 SEM imágenes de vista cruzada y vista superior para TiN ALD seguido de plasma de NF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> para remover la capa de APF de sacrificio*

Al estudiar las SEM imágenes obtenidas de la figura 7.3 se observó que no existían defectos remanentes después de remover la capa de APF, lo que significa que en efecto, al utilizar plasma de  $\text{NF}_3/\text{O}_2$  se eliminan los defectos de TiN, por otro lado, desafortunadamente es apreciable que la capa de TiN depositada selectivamente también se vio reducida, aunque aún existe una capa de TiN remanente, se logra apreciar que el espesor es menor en comparación a cuando se utilizó solamente plasma de  $\text{O}_2$  para remover el APF (ver figura 7.4). El espesor final de TiN depositado resulta muy difícil de medir con las SEM imágenes actuales, por lo que se realizaron imágenes de TEM.



27

Figura 7.4 SEM imágenes de vista cruzada de TiN depositado selectivamente sobre SiN con diferentes tratamientos para remover la capa de APF de sacrificio, a la izquierda tratamiento de plasma de  $\text{O}_2$ , a la derecha tratamiento de plasma de  $\text{NF}_3/\text{O}_2$ .

La resolución de las imágenes SEM es insuficiente para determinar el espesor de la capa de TiN depositada cuando se utilizó el proceso de plasma de  $\text{NF}_3/\text{O}_2$  para remover los defectos de TiN. La figura 7.5 muestra las imágenes TEM, a través de las cuales se puede apreciar de mejor manera el espesor de TiN remanente, además se muestran imágenes de la estructura justo después de realizar la deposición selectiva de TiN

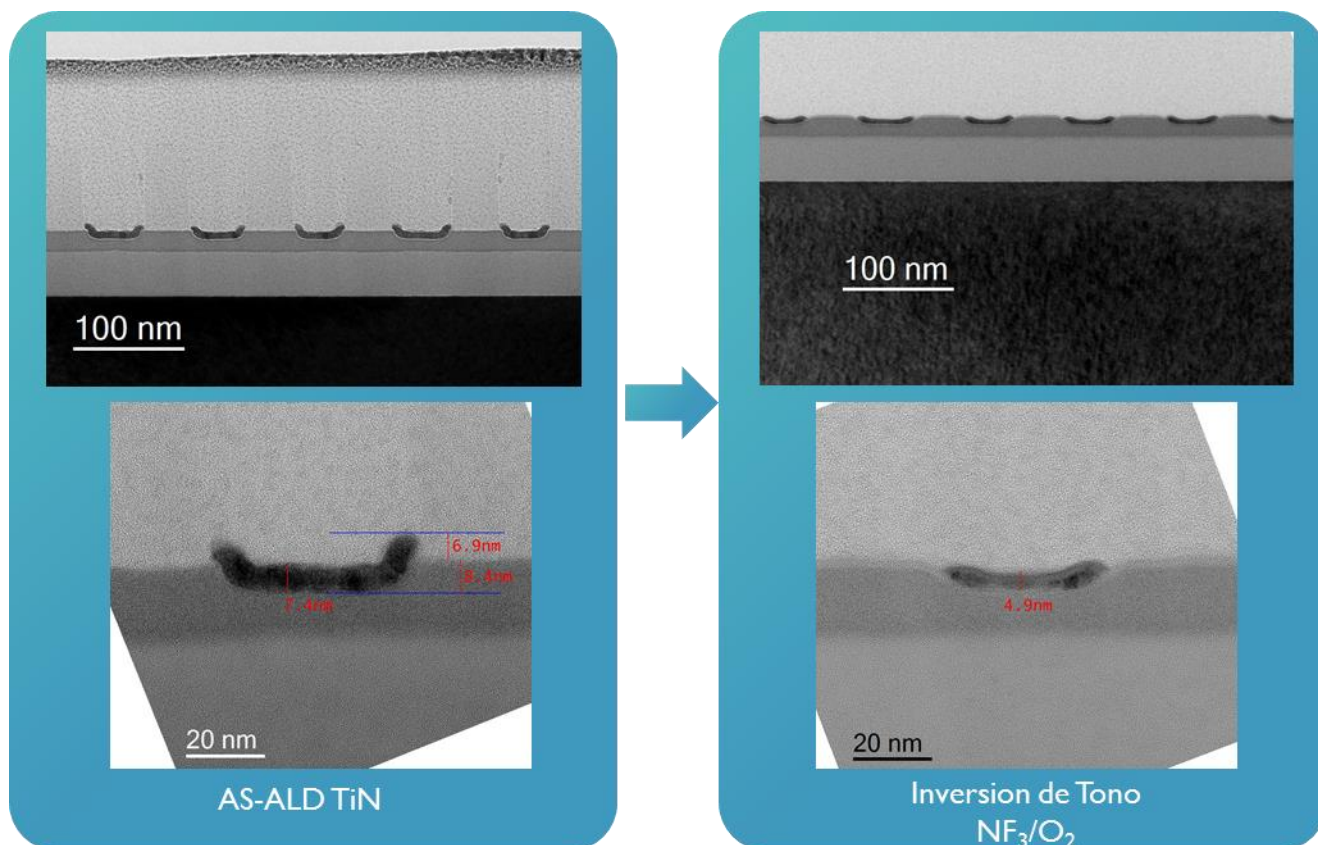


Figura 7.5 A la izquierda se observan imágenes TEM de vista cruzada a diferentes escalas de la estructura después haber realizado la AS-ALD de TiN. A la derecha imágenes TEM de vista cruzada después de remover la capa de APF de sacrificio por medio de plasma de  $NF_3/O_2$

Las imágenes TEM revelaron que efectivamente existían pequeñas partículas de TiN sobre las estructuras de APF y que el espesor de TiN depositado sobre  $Si_3N_4$  es de aproximadamente 7nm. Así mismo, al remover la capa de sacrificio de APF por medio de plasma de  $NF_3/O_2$  y plasma de  $O_2$ , en efecto se logró remover el APF junto con los defectos de TiN situados sobre él, además dejando una capa de TiN paternada remanente de 4.9nm de grosor. El objetivo de inversión de tono fue logrado satisfactoriamente.

## Referencias

<sup>42</sup> Ronald Hellriegela, Matthias Albertb, Bernd Hintzea, Hubert Winziga, J. W. Barthab (2016), "Remote plasma etching of titanium nitride using  $NF_3$ /argon and chlorine mixtures for chamber clean applications", *Elsevier*, 84(1), 37-41.



## **8 Conclusiones y prospectos**

Al inicio de la investigación se plantearon diversas metas que se fueron logrando conforme se avanzaba en el proyecto, en este capítulo se desglosan las conclusiones de los resultados obtenidos de dichas metas, así como un planteamiento de los prospectos para futuras investigaciones. El objetivo general de depositar TiN de manera selectiva fue logrado y con ello el inverso de tono se realizó con éxito.

Usar una temperatura de 300°C en la deposición de TiN en lugar de la temperatura estándar de 390°C favoreció la selectividad ya que a pesar de que bajar la temperatura inhibe la deposición en ambos sustratos, es inhibida en mayor medida sobre APF que sobre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y así la relación de material depositado entre los sustratos APF y Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> resulta favorecedora ya que el parámetro de selectividad paso de 6 utilizando 390°C a 12 utilizando 300°C. Sin embargo, reducir la temperatura también provoca que la capa de TiN que se deposita tenga mayor contenido de impurezas de Cl provenientes del precursor TiCl<sub>4</sub>. Utilizando la temperatura de 390C se obtuvo una presencia de Cl de 2% en la capa de TiN mientras que con 300C se obtuvo una presencia de 7%. Esto debido a que la energía cinética de las moléculas es menor y resulta más difícil romper los enlaces. Además, se obtiene una capa con una densidad menor que permite la presencia de oxígeno (oxidación), la densidad con 390C es de 3.38g/cm<sup>3</sup> y con 300C es de 3.00 g/cm<sup>3</sup>.

A pesar de que no todos los resultados obtenidos al bajar la temperatura fueron positivos se decidió utilizar esta nueva temperatura de 300°C por la mejora observada en cuanto a selectividad. Dependerá del propósito de la capa de TiN, la importancia de tener una capa más densa que se acerque al valor estándar de TiN puro que es de 5.22 g/cm<sup>3</sup>. Si el propósito de tener una capa de TiN paternada es para utilizarla como máscara, se puede intentar realizar AS-ALD de TiN a diferentes temperaturas para obtener capas con mayor densidad y pureza obtenidas en este trabajo y así al ser utilizadas para proteger del ataque y enmascarar se podrá comprobar si es que la constitución del TiN realmente afecta en el rendimiento de la máscara y por lo tanto si es que afecta en la profundidad y conformidad de las trincheras construidas.

En un intento por mejorar las características de la capa de TiN depositada a baja temperatura (300°C) se incrementó el tiempo de exposición de los precursores, el principio de esto es para que al aumentar el tiempo de exposición se permita que los precursores saturen la superficie y se permita que las moléculas de los precursores puedan generar enlaces con el sustrato a pesar de que la temperatura sea menor. Aumentar el tiempo de exposición de TiCl<sub>4</sub> de 0.8s a 1.6s no aumento la cantidad de material depositado ya que la masa de TiN depositada permaneció en 3.7 mg. Si bien, al aumentar el tiempo de exposición de NH<sub>3</sub> se observó más material de TiN depositado, la presencia de Cl no fue reducida de manera significativa ya que pasó de 8% a 7% para 4s y 11s de NH<sub>3</sub> respectivamente. Esto quiere decir que el TiCl<sub>4</sub> ya se encontraba saturando la superficie sin necesidad de incrementar el tiempo de exposición, mientras que el NH<sub>3</sub> aún no se encontraba en el tiempo que permitía la saturación. En términos de selectividad incrementar el tiempo de los precursores no ayudo en nada al proceso ya que el valor calculado de selectividad permaneció igual, por lo que se concluyó que se utilizarían los tiempos de exposición anteriormente determinados, 0.8s y 4s de TiCl<sub>4</sub> y NH<sub>3</sub> respectivamente.



En cuanto a la optimización del plasma de  $H_2$  se puede concluir que incrementar el tiempo de exposición no ayudó, esto sólo redujo la capa de APF sin pasivarla, con tiempos de exposición al plasma de 20s, 40s y 60s se redujeron 4nm, 5nm y 6nm de APF respectivamente, mientras que el porcentaje de TiN en la superficie fue de aproximadamente de 3% para los tres tiempos de plasma. La razón es que debido a que el Hidrógeno del plasma reacciona con el Oxígeno (pasivando) al inicio del proceso y posteriormente reacciona con el Carbón (reduciendo), la pasivación solo ocurre al inicio del proceso y aumentar el tiempo no favorece en nada. Además, fue encontrado que cuando se trataba de pasivar una superficie de APF más extensa el efecto de pasivación del plasma se diluía debido a que las especies reactivas del plasma se dividían entre una mayor área de APF por pasivar, este efecto fue llamado efecto de carga, se utilizaron superficies de APF de  $9cm^2$ ,  $22cm^2$  y  $2827cm^2$  (oblea 300mm) y el resultado fue muy distinto (ver figura 8.1). Por lo que fue necesario incrementar la relación de Hidrógeno dentro del flujo del plasma para lograr una mayor concentración de especies reactivas, comenzando con una concentración de H de 25% hasta 75% obteniendo como resultado un porcentaje de cobertura de TiN de 6.8% a 3.3%.

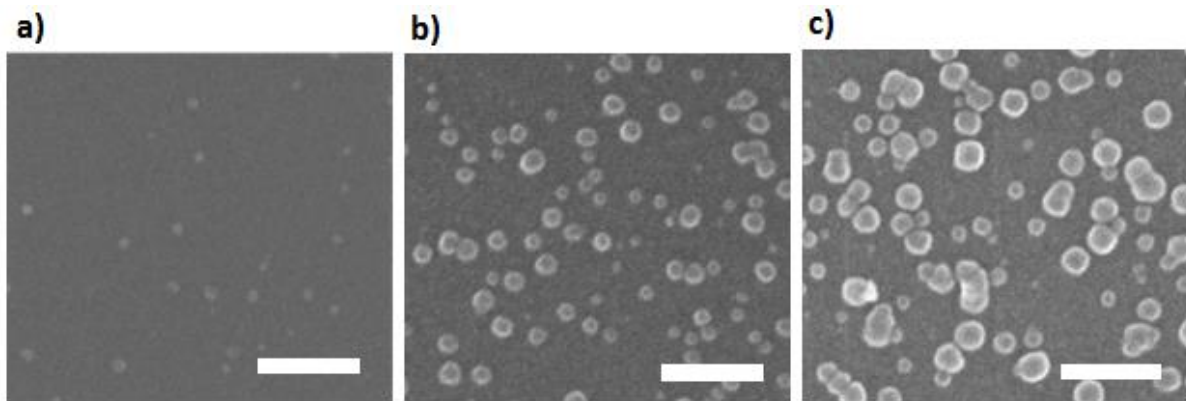
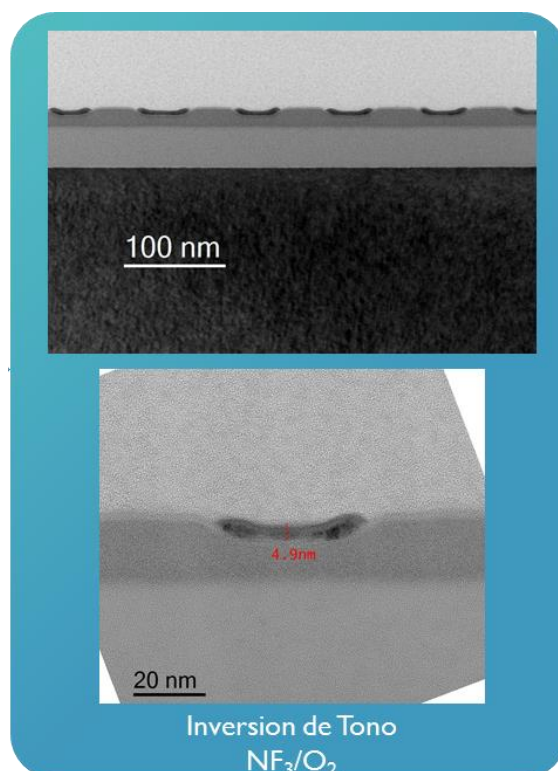


Figura 8.1 Imágenes de vista superior de SEM para diferentes tamaños de sustratos de APF con 20s de pretratamiento de plasma  $H_2$  a  $300^\circ C$  seguido de 300 ciclos de ALD de TiN a  $390^\circ C$ . a) cupón  $3cm \times 3cm$ . b) copón  $11cm \times 11cm$ . c) oblea completa de 300mm. Todas las barras de escala son de 100nm

Al utilizar superficies paternadas se descubrió que la selectividad de la deposición disminuía significativamente, esto debido a que durante el proceso de construcción de las estructuras de APF se utiliza una máscara de  $SiO_2$  la cual deja contaminación remanente sobre el APF y que permite la nucleación del TiN, en superficies uniformes se observó 3.3% de cobertura de TiN mientras que en paternadas 17%. Con la finalidad de eliminar dicha contaminación se implementó un paso de limpieza que consiste en un proceso de limpieza por ataque húmedo con hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) y fluoruro de hidrógeno HF con 30s y 10s de exposición, respectivamente. Esto logró reducir los defectos de TiN depositados sobre APF como era de esperarse, como consecuencia de eliminar la contaminación por  $SiO_2$ , ya que se mejoró la presencia de TiN a solo 6%. Pero además redujo los defectos sobre las paredes verticales del APF, lo que quiere decir que además de eliminar la contaminación, ayudó a pasivar la capa de APF. Este resultado merece, sin duda, ser investigado a profundidad en futuras investigaciones para clarificar la mecánica detrás de este resultado.

El objetivo de depositar TiN de manera selectiva es para realizar la inversión de tono y así obtener una nueva máscara compuesta por un material duro (TiN). Una vez que la deposición selectiva fue lograda con un mínimo de defectos depositados se realizó la remoción del APF con  $O_2$ , sin embargo, no se tuvo éxito, ya que los defectos remanentes de la deposición que se encontraban sobre el carbón colapsan hacia las trincheras formadas después de la remoción con  $O_2$ , esto debido a que el  $O_2$  sólo actúa sobre el APF sin afectar el TiN. Por lo tanto, se intentó una remoción del APF con plasma compuesto por  $NF_3/O_2$ , con la cual se logró también remover los defectos de TiN junto con las estructuras de APF debido a que el  $NF_3$  reacciona y remueve el TiN. Desafortunadamente, también se redujo la capa de TiN depositada selectivamente, sin embargo, 5nm de TiN paternados exitosamente presentes y el inverso de tono fue exitosamente logrado ver (figura 8.2).



*Figura 8.2 TEM de vista cruzada después de remover la capa de APF de sacrificio por medio de plasma de  $NF_3/O_2$  mostrando 5nm de TiN paternados remanentes*

Una vez que se descubrió que los defectos de TiN pueden ser eliminados con plasma de  $NF_3/O_2$  resulta interesante investigar la cantidad y dimensiones de los defectos que se pueden remover, siempre y cuando se pueda mantener una capa espesa de TiN depositada selectivamente. En otras palabras, intentar una ALD de TiN con más ciclos para generar una capa con mayor espesor a los 8nm que se lograron sin importar que se generen más defectos ya que se podrían eliminar con  $NF_3/O_2$ .





# Apéndices

## Estudio de RBS

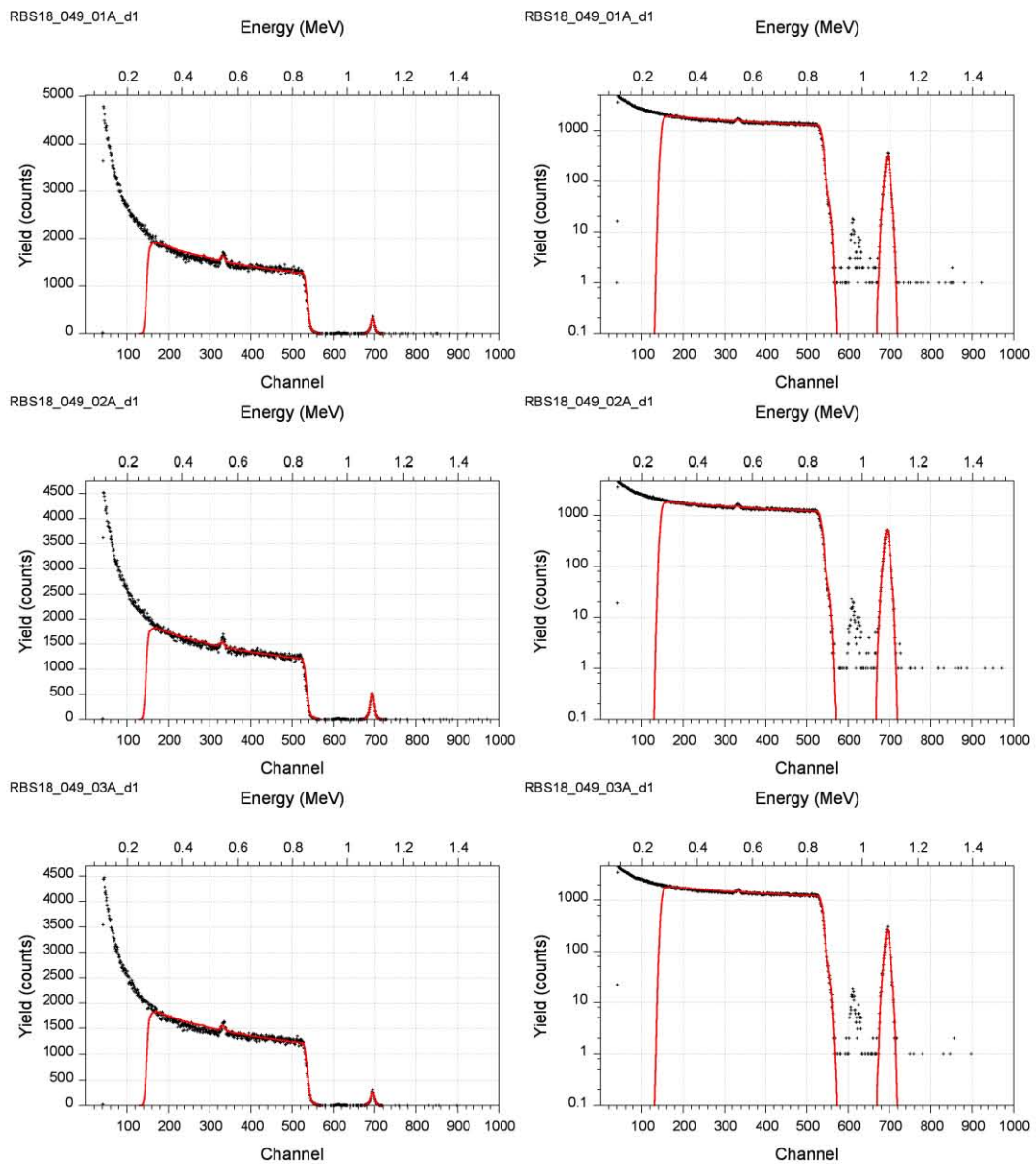
### Descripción de la muestra

<i>Sample ID</i>	<i>Description</i>
RBS18_049_01A	200 TiN ALD cycles @ 390C
RBS18_049_02A	300 TiN ALD cycles @ 390C
RBS18_049_03A	200 TiN ALD cycles @ 350C
RBS18_049_04A	300 TiN ALD cycles @ 350C
RBS18_049_05A	400 TiN ALD cycles @ 350C
RBS18_082_01A	50 TiN ALD cycles @ 390C
RBS18_082_02A	100 TiN ALD cycles @ 390C
RBS18_082_03A	150 TiN ALD cycles @ 390C
RBS18_082_04A	200 TiN ALD cycles @ 300C
RBS18_082_05A	300 TiN ALD cycles @ 300C
RBS18_082_06A	400 TiN ALD cycles @ 300C
RBS18_082_07A	200 TiN ALD cycles @ 250C
RBS18_082_08A	300 TiN ALD cycles @ 250C
RBS18_082_09A	400 TiN ALD cycles @ 250C

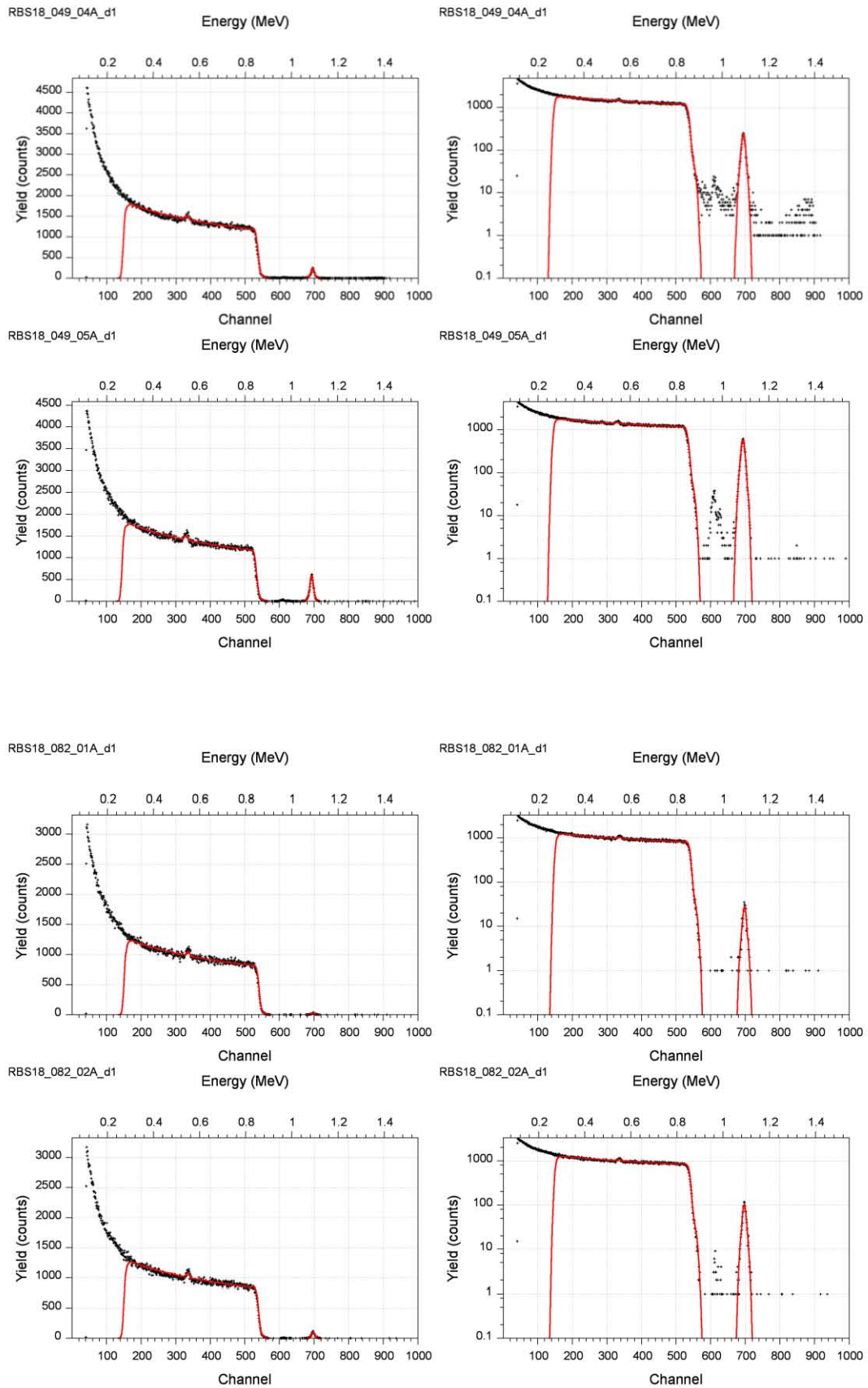
### Condiciones experimentales

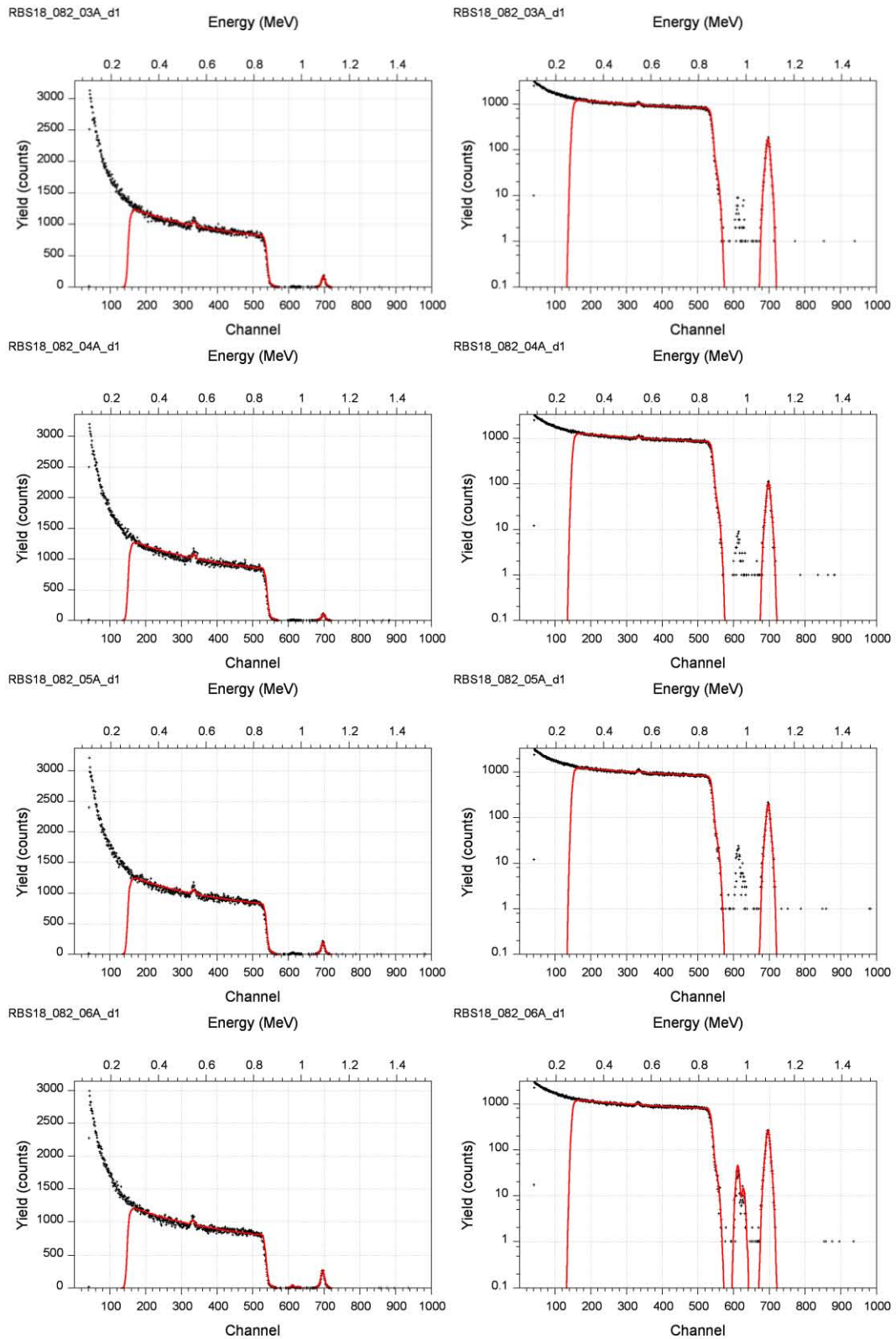
	A-series
<b>Energy:</b>	1.523 MeV
<b>Beam:</b>	He+
<b>D1 Scattering angle:</b>	170 °
<b>Sample tilt angle:</b>	11 °
<b>Beam Current on sample:</b>	50 nA
<b>Data Acquisition:</b>	08/03/2018
<b>Detector calibration</b>	
<b>Offset [keV]</b>	49.416
<b>Gain [keV]</b>	1.5096
<b>FWHM [MeV]</b>	0.1571E-01

### Datos experimentales

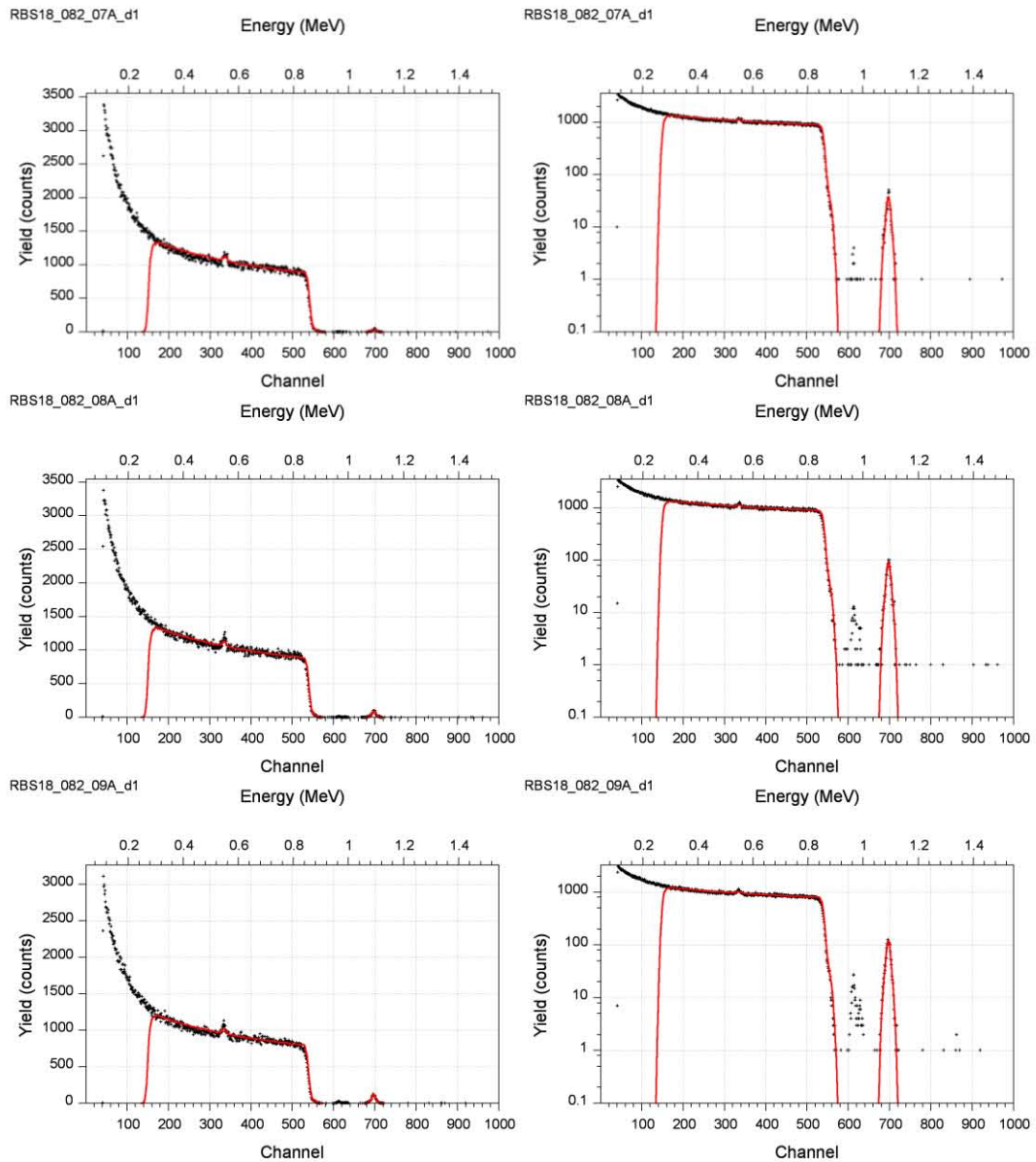


# Deposición Selectiva de TiN como Máscara para Transferencia de Patrones en Circuitos Integrados





# Deposición Selectiva de TiN como Máscara para Transferencia de Patrones en Circuitos Integrados



## Resultados

		Charge[nC]	Ti thickness ( $\cdot 10^{15}$ at/cm <sup>2</sup> )	stat uncertainty ( $\cdot 10^{15}$ at/cm <sup>2</sup> )	absolut error ( $\cdot 10^{15}$ at/cm <sup>2</sup> )	total uncertainty ( $\cdot 10^{15}$ at/cm <sup>2</sup> )
RBS18_049_01A	2	203.2	19.6	0.3	0.4	0.7
RBS18_049_02A	3	192.7	34.3	0.4	0.7	1.1
RBS18_049_03A	4	193.9	16.5	0.3	0.4	0.7
RBS18_049_04A	5	189.6	16.3	0.3	0.4	0.7
RBS18_049_05A	6	187.1	39.8	0.4	0.8	1.3
RBS18_082_01A	7	131.1	2.6	0.1	0.2	0.3
RBS18_082_02A	8	134.1	9.3	0.3	0.3	0.5
RBS18_082_03A	9	130.7	16.2	0.3	0.4	0.7
RBS18_082_04A	10	135.4	9.4	0.3	0.3	0.5
RBS18_082_05A	11	132.2	17.9	0.4	0.4	0.8
RBS18_082_06A	12	127.6	25.7	0.4	0.6	1
RBS18_082_07A	13	142	3.2	0.1	0.2	0.4
RBS18_082_08A	14	141.8	7.9	0.2	0.3	0.5
RBS18_082_09A	15	127.7	11.6	0.3	0.3	0.6

## Estudio de XPS

### Descripción de la muestra

Sample	Description
04	TiN ALD at 350C 200 cycles
09	TiN ALD at 390C 150 cycles
11	TiN ALD at 300C 300 cycles
15	TiN ALD at 250C 400 cycles
16	400cy TiN ALD at 300C 7s of NH <sub>3</sub> and 0.8s of TiCl <sub>4</sub>
17	400cy TiN ALD at 300C 11s of NH <sub>3</sub> and 0.8s of TiCl <sub>4</sub>
18	400cy TiN ALD at 250C 7s of NH <sub>3</sub> and 0.8s of TiCl <sub>4</sub>
19	400cy TiN ALD at 250C 11s of NH <sub>3</sub> and 0.8s of TiCl <sub>4</sub>
23	400cy TiN ALD at 250C 11s of NH <sub>3</sub> and 1.6s of TiCl <sub>4</sub>
24	400cy TiN ALD at 250C 11s of NH <sub>3</sub> and 3s of TiCl <sub>4</sub>

### Condiciones experimentales

Las mediciones se llevaron a cabo en modo *Angle Resolved* utilizando un sistema *Theta300* de *ThermoInstruments*. Se registraron 16 espectros en ángulos de salida entre 22 y 78 grados, medidos desde la normalidad de la muestra. Las mediciones se realizaron utilizando una fuente de rayos X Al K $\alpha$  monocromatizada (1486,6 eV) y un tamaño de punto de 400 micrómetros.



### Datos experimentales

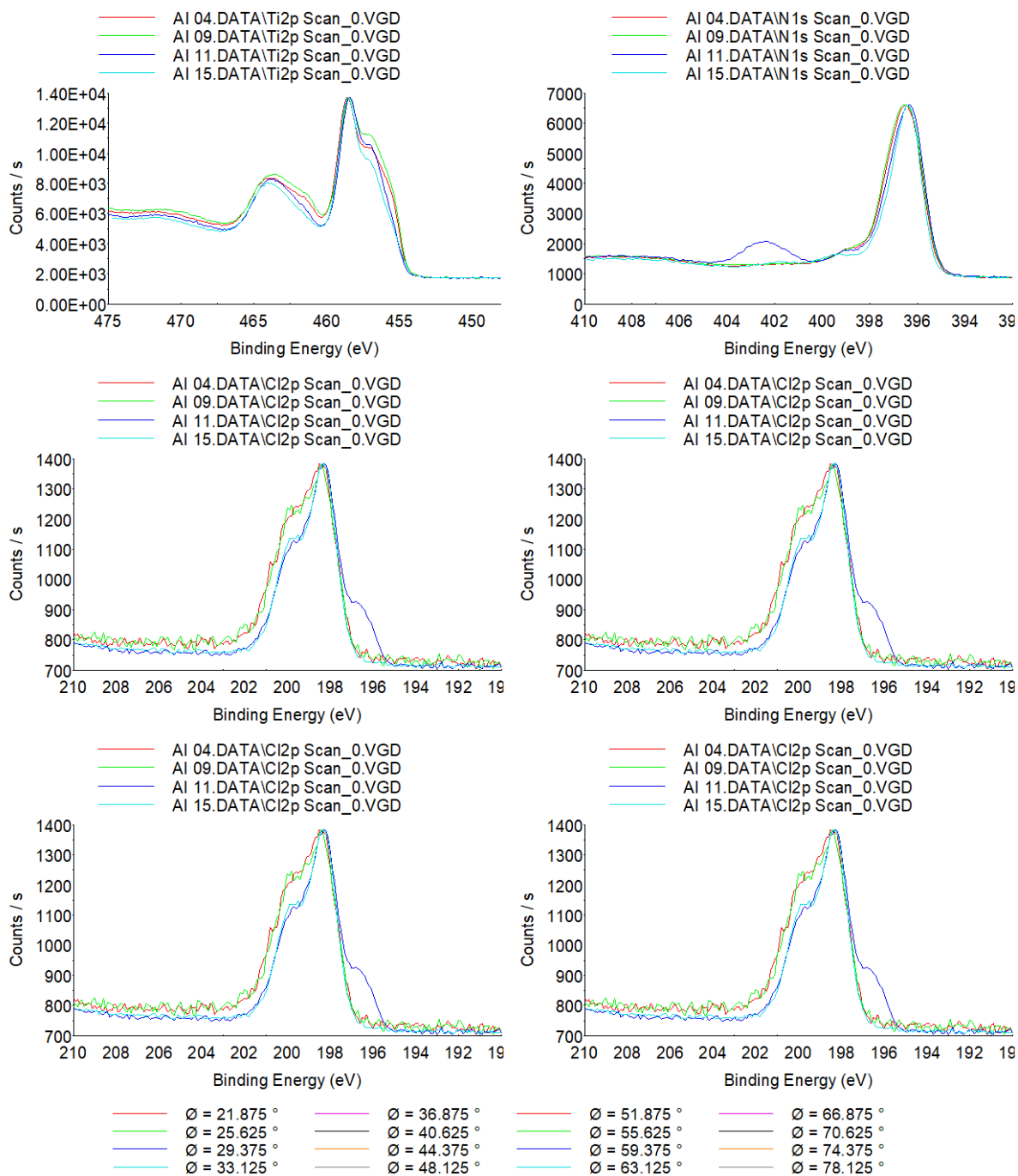
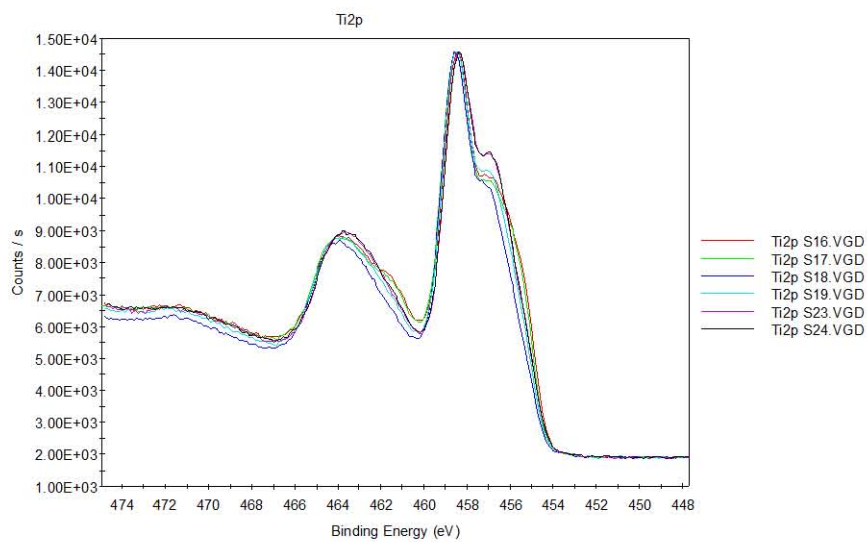
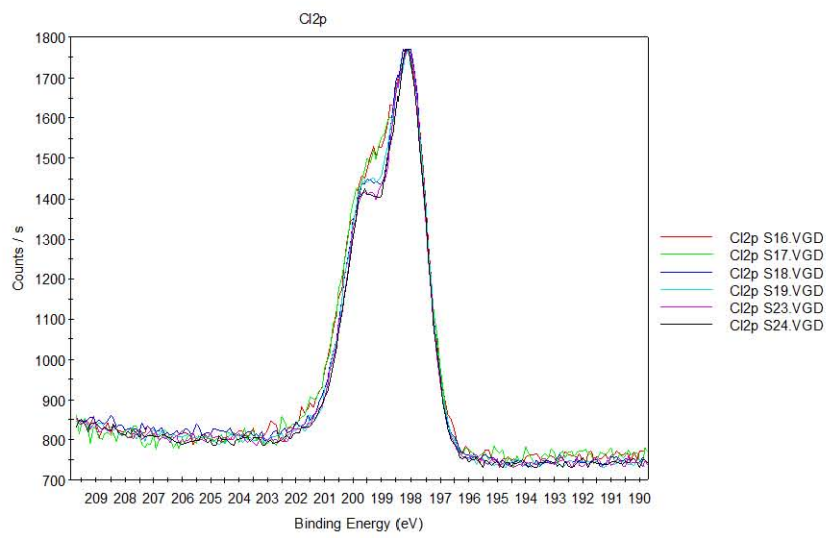
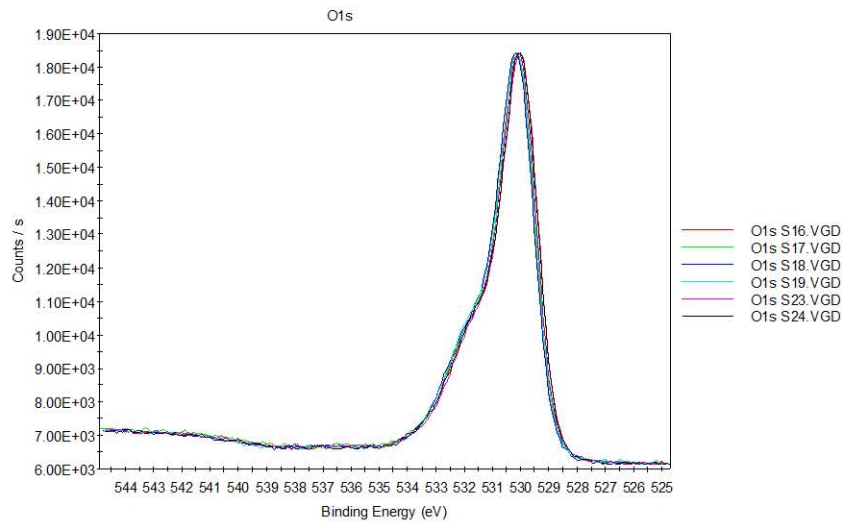


Figure 2 Angle resolved N1s and Cl2p curves for sample 11



# Deposición Selectiva de TiN como Máscara para Transferencia de Patrones en Circuitos Integrados



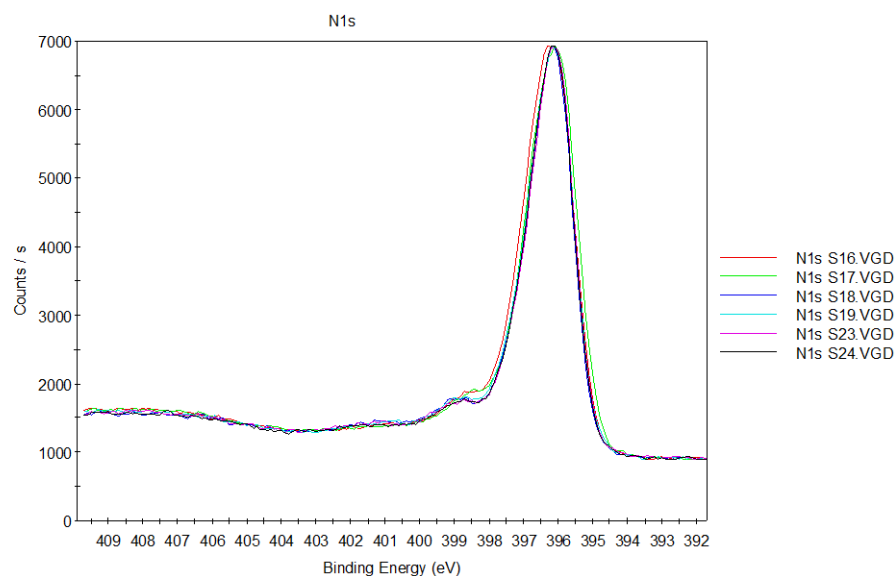


Figure 3: Overlays for O1s, Cl2p, Ti2p and N1s

### Resultados

Sample	N	Ti	O	Cl
S15	21.58	29.37	42.9	6.16
S11	26.29	31.59	36.54	5.57
S4	26.86	32.38	38.35	2.41
S9	27.94	32.94	37.27	1.84

Table 1: Atomic concentration, presented in angle integrated mode (all angles summed)

Sample	Cl1s	Cl2p low BE	Cl2p high BE	N1s	O1s	Ti2p
S16	16.77	3.06	0.55	25.64	26.24	27.73
S17	16.16	2.39	0.47	25.70	27.35	27.93
S18	16.46	4.88	0.44	21.72	29.76	26.73
S19	18.48	4.16	0.46	23.17	26.70	27.03
S23	18.07	5.00	0.49	23.47	26.18	26.79
S24	18.36	4.76	0.61	24.16	25.77	26.34

Table 1: Atomic concentration, measured at 22 deg from the normal (bulk)

Sample	Cl1s	Cl2p low BE	Cl2p high BE	N1s	O1s	Ti2p
--------	------	-------------	--------------	-----	-----	------

*Deposición Selectiva de TiN como Máscara para Transferencia de Patrones en Circuitos Integrados*

S16	46.05	1.01	0.25	9.27	28.36	15.06
S17	46.97	0.59	0.27	9.55	28.8	13.82
S18	44.53	1.32	0.53	8.74	30.14	14.74
S19	48.34	1.12	0.50	7.89	29.42	12.72
S23	45.10	1.51	0.64	10.06	28.99	13.71
S24	46.46	1.30	0.29	8.47	30.04	13.45

*Table 2: Atomic concentration, measured at 78 deg from the normal (surface)*

<i>Sample</i>	<i>C1s</i>	<i>Cl2p low BE</i>	<i>Cl2p high BE</i>	<i>N1s</i>	<i>O1s</i>	<i>Ti2p</i>
S16	23.90	2.43	0.31	20.30	28.81	24.26
S17	24.02	1.93	0.31	20.37	28.79	24.58
S18	23.87	3.98	0.31	17.44	31.07	23.32
S19	25.98	3.39	0.31	18.44	28.94	22.94
S23	25.45	3.85	0.42	18.57	28.56	23.15
S24	26.23	3.86	0.32	18.50	28.22	22.86

*Table 3: Atomic concentration, presented in angle integrated mode (all angles summed)*