



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Multicapas nanoestructuradas de Cr/CrN<sub>x</sub> como barrera de difusión entre Cu y Si**

**Diana Maritza Marulanda Cardona**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Escuela de Materiales y Procesos  
Medellín, Colombia

2011

# Multicapas nanoestructuradas de Cr/CrN<sub>x</sub> como barrera de difusión entre Cu y Si

**Diana Maritza Marulanda Cardona**

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Doctor en Ingeniería – Ciencia y Tecnología de los Materiales**

Director:

Ph.D Jhon Jairo Olaya Florez

Codirector:

Ph.D. Arturo Lousa Rodriguez

Línea de Investigación:

Nanomateriales

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Escuela de Materiales y Procesos

Medellín, Colombia

2011

## Agradecimientos

Este trabajo no podría haberse realizado sin la colaboración de muchas personas con las que estaré en deuda por su valiosa colaboración, y por eso trataré resumir mis agradecimientos en unas cortas palabras. En particular doy las gracias,

Al Doctor Jhon Jairo Olaya Florez, director de esta tesis, por recibirme como su estudiante sin conocerme, permitiéndome desarrollar la investigación prestándome toda su colaboración.

Al Doctor Arturo Lousa Rodriguez, no tengo palabras para expresar mi agradecimiento por recibirme en el grupo de capas finas del Departamento de Física Aplicada y Óptica. Sin sus valiosos aportes, enseñanzas e interés, este trabajo no hubiera finalizado felizmente.

Al Doctor Guillermo Santana, por acogerme en su laboratorio y hacerme sentir confianza a pesar de los inconvenientes.

A Colciencias, por otorgarme el crédito con el cual pude realizar mis estudios de Doctorado.

Al Doctor Alfonso Devia Cubillos (q.e.p.d), porque me introdujo y me animó a estudiar e investigar en los temas que me llevaron a hacer el Doctorado.

A mis compañeros del Laboratorio de Física del Plasma, Diego Arias y Willfrand Perez, por su compañerismo y colaboración durante los primeros semestres, hubiera sido más difícil sin su compañía.

A mis compañeros de la Universidad de Barcelona, Luis, Jorge, Leyre, Noemí, Coté, Damarys, gracias, porque me hicieron sentir como en casa.

A las personas de los Servicios científico-técnicos de la Universidad de Barcelona, en especial Pep y Francisco por su paciencia y explicaciones cada vez que preguntaba.

A Jhon Galindo, Adriana Antolinez, Hugo, Gerardo Garzón, Adrian y todas las personas de los laboratorios de la Universidad Nacional de Colombia que me prestaron su colaboración pacientemente.

A Emerson Lopez, por su amor, compañía y paciencia durante este tiempo y por animarme en los momentos difíciles. Gracias por las maravillosas experiencias que permanecerán en nuestras mentes.

A Fabio Enrique Castillejo, por su amistad, compañerismo y apoyo en los momentos difíciles.

A mi familia, que siempre creyó en mí y me animó para seguir adelante.

A todas las personas que se me escapan en este momento, que sé son muchas, agradezco su colaboración porque contribuyeron al éxito de este trabajo.

## Resumen

Esta tesis se enfoca en el crecimiento y la caracterización funcional de multicapas basadas en Cr y CrNx depositadas por técnicas de deposición en fase vapor, con énfasis en el comportamiento como barrera de difusión entre cobre y silicio. Para este propósito se prestó especial atención en sus características de espesor, resistividad, y formación de compuestos a altas temperaturas.

Las técnicas de deposición utilizadas para obtener las multicapas fueron la técnica de sputtering con magnetrón desbalanceado D.C. de campos variables y la técnica de sputtering con magnetrón R.F. La primera se utilizó para producir multicapas nanométricas basadas en Cr y CrN mientras que la segunda se utilizó para obtener multicapas basadas en Cr y Cr<sub>2</sub>N. De esta forma los resultados obtenidos en la tesis se dividen en dos partes: la primera se enfoca en la producción, caracterización y evaluación de las propiedades como barrera de difusión de multicapas basadas en Cr y CrN al variar el grado de desbalanceo del magnetrón utilizado en su producción, y la periodicidad de la multicapa que estuvo en el rango nanométrico. En la segunda parte se evalúan las características de las multicapas basadas en Cr y Cr<sub>2</sub>N, variando su período de la misma forma en el rango nanométrico.

Los resultados obtenidos para las multicapas basadas en Cr y CrN mostraron que tuvieron buen desempeño hasta 600 °C, y la menor resistividad obtenida fue 195  $\mu\Omega\text{-cm}$  para la bicapa crecida con el menor desbalanceo del magnetrón. Para el caso de las multicapas basadas en Cr y Cr<sub>2</sub>N se encontró una temperatura de falla de 900 °C para la bicapa, la cual fue superior a la encontrada en los sistemas basados en CrN. Por otro lado la resistividad de esta bicapa fue 26.2  $\mu\Omega\text{-cm}$ , la cual no es sólo menor a la obtenida en las multicapas basadas en CrN sino también menor a las resistividades de las monocapas y multicapas reportadas en la literatura para ser usadas como barrera de difusión en dispositivos electrónicos que utilizan contactos Cu y Si.

Estos resultados permiten proponer las bicapas basadas en Cr y Cr<sub>2</sub>N para ser aplicadas como barrera de difusión en este tipo de dispositivos, ya que cumplen con las

características requeridas para este fin: bajo espesor, del orden de los nanómetros, baja difusividad a altas temperaturas y baja resistividad.

**Palabras clave: Nanomateriales, multicapas, sputtering, magnetron, barreras de difusión, microestructura, resistividad**

## Abstract

This thesis is focused on the growth and performance characterization of Cr and CrN<sub>x</sub> based multilayers using physical vapor deposition techniques, placing special attention on their properties as diffusion barriers between copper and silicon, in order to study their applicability in the integrated circuits manufacturing technology, which uses copper as metallization layer. For this purpose the efforts were focused on their thickness, resistivity and compound formation at high temperatures characteristics.

Deposition techniques used to obtain the multilayers were variable field unbalanced magnetron sputtering and magnetron sputtering R.F. The first was used to produce nanometric multilayers based on Cr and CrN and the latter was used to obtain Cr and Cr<sub>2</sub>N based multilayers. In this way, results obtained in this thesis are divided in two parts: the first one is focused on the production, characterization and evaluation of Cr and CrN based diffusion barrier properties when varying unbalance degree and multilayer period, which was in the nanometric range. The second one evaluates Cr and Cr<sub>2</sub>N based multilayer characteristics when varying its period in the same way in the nanometric range.

Results obtained for Cr and CrN based multilayers showed that they had good performance at 600 °C, and the minor resistivity was found to be 195 μΩ-cm for the bilayer grown with the minor unbalance degree of the magnetron. For the case of Cr and Cr<sub>2</sub>N based multilayers, the best result was found for the bilayer with failure temperature at 900 °C, which is higher than that found for CrN based multilayers. On the other hand, resistivity in this case was found to be 26.2 μΩ-cm, which is not only minor than that obtained for CrN based multilayers, but also minor to that reported in literature for

monolayers and multilayers to be used as diffusion barriers in electronic devices using Cu and Si contacts.

These results allow to propose Cr and Cr<sub>2</sub>N based bilayers to be used as diffusion barriers in this kind of devices, because they fulfill the requirements for this purpose: low thickness, in the range of nanometers, low diffusivity at high temperatures and low resistivity.

**Keywords: Nanomaterials, multilayers, sputtering, magnetron, diffusion barriers, microstructure, resistivity**

# Contenido

	Pág.
<b>Resumen</b> .....	<b>V</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>XI</b>
<b>Lista de tablas</b> .....	<b>XVII</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>Bibliografía</b> .....	<b>4</b>
<b>1. Fundamentos teóricos y antecedentes</b> .....	<b>7</b>
1.1 Estado del arte en el uso de películas delgadas como barreras de difusión .....	7
1.1.1 Dispositivos electrónicos que utilizan contactos de cobre-silicio .....	7
1.1.2 Barreras de difusión en la fabricación de circuitos integrados .....	11
1.1.3 Barreras de difusión de multicapas a escala nanométrica .....	15
1.2 Cromo y nitruro de cromo como materiales para barreras de difusión .....	16
1.3 Deposición de películas delgadas por técnicas PVD .....	18
1.3.1 Técnicas PVD para deposición de películas con aplicaciones en electrónica .....	18
1.3.2 Sputtering .....	19
1.3.2.1 Magnetron sputtering .....	21
1.3.2.2 Sputtering con magnetron desbalanceado (UBMS) .....	22
1.3.2.3 Sputtering R.F. con magnetron .....	24
1.4 Técnicas de caracterización .....	26
1.4.1 Composición química .....	26
1.4.1.1 Espectroscopia de masas de iones secundarios (SIMS) .....	26
1.4.1.2 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) .....	28
1.4.2 Microestructura .....	30
1.4.2.1 Difracción de rayos X (XRD) .....	30
1.4.2.2 Reflectividad de Rayos X (XRR) .....	33
1.4.2.3 Esfuerzos residuales (usando XRD) .....	39
1.4.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) .....	41
1.4.3 Caracterización superficial .....	45
1.4.3.1 Perfilometría .....	45
1.4.4 Caracterización eléctrica .....	45
1.4.4.1 Método de las cuatro puntas (FPP) .....	45
1.4.4.2 Método de Van der Pauw .....	48
<b>Bibliografía</b> .....	<b>50</b>



<b>2. Desarrollo experimental .....</b>	<b>57</b>
2.1 Sistema de sputtering reactivo con magnetrón desbalanceado de campos variables.....	57
2.1.1 Sistema de deposición .....	57
2.1.2 Sistema de sputtering.....	60
2.1.3 Configuración de los parámetros del magnetrón desbalanceado .....	62
2.1.4 Parámetros de deposición comunes en el proceso .....	68
2.2 Sistema de sputtering R.F. con magnetrón.....	71
2.2.1 Sistema de sputtering.....	73
2.2.2 Parámetros de deposición comunes en el proceso .....	74
2.3 Condiciones de medida de las técnicas de caracterización.....	77
2.3.1 Espectrometría de masas de iones secundarios .....	77
2.3.2 Espectrometría de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	77
2.3.3 Difracción de rayos X (XRD) .....	78
2.3.4 Reflectividad de rayos X (XRR).....	78
2.3.5 Esfuerzos residuales .....	79
2.3.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	79
2.3.7 Perfilometría .....	80
2.3.8 Método de las cuatro puntas .....	80
2.3.9 Método de Van der Pauw .....	80
<b>Bibliografía .....</b>	<b>82</b>
<b>3. Resultados y discusión .....</b>	<b>83</b>
3.1 Multicapas nanométricas de Cr/CrN depositadas por la técnica de sputtering con magnetrón desbalanceado.....	84
3.1.1 Deposición de monocapas de nitruro de cromo .....	84
3.1.1.1 Establecimiento de los parámetros de deposición .....	84
3.1.1.2 Caracterización e influencia del grado de desbalanceo .....	86
3.1.2 Deposición de monocapas de cromo .....	92
3.1.2.1 Parámetros de deposición e influencia del grado de desbalanceo .....	92
3.1.3 Deposición de multicapas a escala nanométrica de Cr/CrN .....	96
3.1.3.1 Parámetros de deposición.....	96
3.1.3.2 Microestructura de las multicapas de Cr/CrN.....	96
3.1.3.3 Caracterización eléctrica de las multicapas de Cr/CrN .....	105
3.1.4 Deposición del sistema silicio/multicapa/cobre .....	110
3.1.4.1 Parámetros de deposición.....	110
3.1.4.2 Microestructura y composición del sistema silicio/multicapa/cobre....	111
3.1.4.3 Esfuerzos residuales del sistema silicio/multicapa/cobre.....	114
3.1.5 Aplicación de tratamientos térmicos al sistema Si/multicapa/Cu .....	117
3.1.5.1 Características de los tratamientos .....	117
3.1.5.2 Microestructura y perfiles de composición del sistema Si/multicapa/Cu después de los tratamientos térmicos .....	117
3.1.5.3 Caracterización eléctrica del sistema Si/multicapa/Cu después de los tratamientos térmicos .....	146
3.2 Multicapas nanométricas de Cr/Cr <sub>2</sub> N depositadas por la técnica de sputtering R.F. con magnetrón .....	149
3.2.1 Deposición de monocapas de nitruro de dicromo (Cr <sub>2</sub> N).....	149
3.2.1.1 Establecimiento de los parámetros de deposición .....	149
3.2.1.2 Caracterización química de las monocapas de Cr <sub>2</sub> N .....	153
3.2.2 Deposición de monocapas de cromo (Cr).....	156

3.2.2.1	Parámetros de deposición .....	156
3.2.3	Deposición de multicapas a escala nanométrica de Cr/Cr <sub>2</sub> N.....	160
3.2.3.1	Parámetros de deposición .....	160
3.2.3.2	Microestructura de las multicapas de Cr/Cr <sub>2</sub> N .....	160
3.2.3.3	Caracterización eléctrica de las multicapas de Cr/Cr <sub>2</sub> N.....	168
3.2.4	Deposición del sistema silicio/multicapa/cobre .....	169
3.2.4.1	Parámetros de deposición de las monocapas de cobre .....	169
3.2.4.2	Microestructura y composición del sistema silicio/multicapa/cobre ....	170
3.2.5	Aplicación de tratamientos térmicos al sistema Si/multicapa/Cu .....	172
3.2.5.1	Características de los tratamientos.....	172
3.2.5.2	Microestructura y perfiles de composición del sistema Si/multicapa/Cu después de los tratamientos térmicos .....	173
3.2.5.3	Caracterización eléctrica del sistema Si/multicapa/Cu después de los tratamientos térmicos .....	186
<b>Bibliografía .....</b>		<b>190</b>
<b>4.</b>	<b>Resumen general, conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>204</b>
4.1	Resumen general.....	204
4.1.1	Deposición de monocapas de nitruro de cromo.....	204
4.1.2	Obtención de multicapas nanométricas basadas en Cr/CrN .....	205
4.1.3	Desempeño como barrera de difusión de los sistemas Si/Cr/CrN/Cu	206
4.1.4	Obtención de multicapas nanométricas basadas en Cr/Cr <sub>2</sub> N .....	208
4.1.5	Desempeño como barrera de difusión de los sistemas Si/Cr/Cr <sub>2</sub> N/Cu	209
4.2	Conclusiones .....	213
4.2.1	Conclusiones sobre las multicapas nanométricas de Cr/CrN .....	213
4.2.2	Conclusiones sobre las multicapas nanométricas de Cr/Cr <sub>2</sub> N.....	214
4.2.3	Conclusiones globales .....	214
4.3	Recomendaciones para trabajos futuros .....	216

## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 1-1:</b> Pasos para la fabricación de un transistor MOS simple. S: Fuente o surtidor, G: compuerta, D: Drenador [1].	9
<b>Figura 1-2:</b> Microestructura de las barreras de difusión, (a) monocristalina, (b) policristalina, (c) policristalina columnar, (d) nano-cristalina y (e) amorfa [14].	13
<b>Figura 1-3:</b> Microestructura de las barreras de difusión, (a) monocristalina, (b) policristalina, (c) policristalina columnar, (d) nano-cristalina y (e) amorfa [14].	17
<b>Figura 1-4:</b> Configuración de los imanes en la técnica de magnetron sputtering [35].	22
<b>Figura 1-5:</b> Confinamiento del plasma observado en a) magnetron convencional y b) magnetron desbalanceado [37].	23
<b>Figura 1-6:</b> Confinamiento del plasma observado en a) magnetron convencional y b) magnetron desbalanceado [37].	26
<b>Figura 1-7:</b> Esquema del funcionamiento de SIMS, (a) Principio básico, (b) componentes del equipo utilizado.	28
<b>Figura 1-8:</b> Diagrama esquemático del proceso XPS, (a) fotoionización de un átomo por la expulsión de un electrón 1s, (b) Relajación del átomo ionizado por la emisión de un electrón Auger.	30
<b>Figura 1-9:</b> Representación esquemática de la difracción de rayos X en una estructura cristalina.	31
<b>Figura 1-10:</b> Representación esquemática de la difracción de rayos X en una estructura cristalina.	33
<b>Figura 1-11:</b> Geometría para la reflexión especular. El vector de transferencia K es normal a la superficie del plano [51].	35
<b>Figura 1-12:</b> Reflexión y transmisión en una interface, $r$ es el haz reflejado y $t$ es el haz transmitido.	35
<b>Figura 1-13:</b> Simulación de un patrón de reflectividad de una bicapa de Cr(30nm)/CrN(20nm) sobre sustrato de silicio.	39
<b>Figura 1-14:</b> Diagrama esquemático de la medida de esfuerzos residuales.	41
<b>Figura 1-15:</b> Interacciones de los electrones con la materia.	42
<b>Figura 1-16:</b> Esquema general de un microscopio electrónico de transmisión operando en el modo de imagen.	43
<b>Figura 1-17:</b> Configuración utilizada a través de la técnica FPP lineal.	46
<b>Figura 1-18:</b> Configuración de Van der Pauw para la medida de resistividad.	48
<b>Figura 2-1:</b> Diagrama esquemático del sistema de deposición: (a) sistema de vacío y válvula principal, (b) medidor de vacío, (c) entrada para el sistema de gases, (d) portamuestras, (e) shutter, (f) magnetron.	59
<b>Figura 2-2:</b> Fotografía del sistema de deposición: (a) sistema de vacío y válvula principal, (b) medidor de vacío, (c) entrada para el sistema de gases, (f) magnetron, (g) sistema para el control de flujos, (h) fuente de potencia.	60
<b>Figura 2-3:</b> Diagrama esquemático del sistema de sputtering: portamuestras, shutter y blanco.	61

<b>Figura 2-4:</b>	Modelo de la configuración desbalanceada del magnetrón [1].	63
<b>Figura 2-5:</b>	Componentes del campo magnético para el magnetrón utilizado en función de (a) distancia radial y (b) distancia axial.	65
<b>Figura 2-6:</b>	Coefficiente de desbalanceo geométrico ( $K_G$ ) en función del número de vueltas ( $N_V$ )	66
<b>Figura 2-7:</b>	Caracterización I – V para el magnetrón utilizado	67
<b>Figura 2-8:</b>	Confinamiento del plasma en función de $K_G$ para el magnetrón utilizado.	67
<b>Figura 2-9:</b>	Plasma característico durante la deposición de las capas de cromo	69
<b>Figura 2-10:</b>	Fotografía del sistema de deposición por sputtering R.F. con magnetrón: (a) campana, (b) sistema de vacío, (c) entrada de gases, (d) medidor Piranni, (e) medidor penning, (f) medidor capacitivo, (g) sistema de control de flujos, (h) fuente de polarización del sustrato, (i) sistema de ajuste de impedancias, (j) Fuente de polarización del cátodo, (k) sistema de ajuste de impedancias.	72
<b>Figura 2-11:</b>	Esquema del sistema experimental de sputtering R.F. con magnetrón	73
<b>Figura 2-12:</b>	Fotografía del sistema de sputtering: (a) portamuestras, (b) shutter, (c) blanco	74
<b>Figura 3-1:</b>	Patrones de difracción obtenidos al variar la relación de flujos de Ar y $N_2$ . Las líneas punteadas marcan los proyecciones de las posiciones de la fase fcc del CrN de acuerdo a la base de datos (JCPDS 06-0694).	85
<b>Figura 3-2:</b>	Patrón de difracción con la configuración de incidencia rasante para las muestras CrN_2 y CrN_3. Las líneas punteadas marcan los proyecciones de las posiciones de la fase bcc del CrN de acuerdo a la base de datos JCPDS 06-0694 y de la fase hcp del $Cr_2N$ de acuerdo a la base de datos 35-0808.	86
<b>Figura 3-3:</b>	Condiciones de deposición utilizadas para la deposición de las monocapas de CrN. Coeficiente de desbalanceo geométrico ( $K_G$ ), flujo de argón ( $\phi_{Ar}$ ), flujo de nitrógeno ( $\phi_{N_2}$ ), presión de trabajo ( $P_w$ ), potencia de la descarga ( $P$ ), corriente regulada ( $I$ ), Espesor ( $t$ )	87
<b>Figura 3-4:</b>	Espectros completos de XPS para las monocapas de CrN depositadas y después de limpieza con iones de argón. a) $K_G = 0.87$ , b) $K_G = 1.32$ .	88
<b>Figura 3-5:</b>	Espectros Cr2p de las películas de nitruro de cromo crecidas con $K_G = 1.32$ y $K_G = 0.87$ .	90
<b>Figura 3-6:</b>	Espectros N1s de las películas de nitruro de cromo crecidas con $K_G = 1.32$ y $K_G = 0.87$ .	91
<b>Figura 3-7:</b>	Espectros O1s de las películas de nitruro de cromo crecidas con $K_G = 1.32$ y $K_G = 0.87$ .	92
<b>Figura 3-8:</b>	Patrón de difracción de las monocapas de cromo de 100 nm de espesor.	93
<b>Figura 3-9:</b>	Imagen TEM de la sección transversal para la monocapa de Cr crecida con $K_G = 1.32$ .	94
<b>Figura 3-10:</b>	Variación de la resistividad con el grado de desbalanceo y con el espesor de las monocapas de cromo	95

<b>Figura 3-11</b>	Patrones de difracción para las multicapas nanométricas a) configuración $\theta$ - $2\theta$ para $K_G = 1.32$ , b) configuración $\theta$ - $2\theta$ para $K_G = 0.87$ , c) incidencia rasante para $K_G = 1.32$ , d) incidencia rasante para $K_G = 0.87$ .....	98
<b>Figura 3-12</b>	Imágenes TEM de la sección transversal de las multicapas crecidas con $K_G = 0.87$ , a) $\Lambda = 100$ nm, b) $\Lambda = 50$ nm, c) $\Lambda = 25$ nm .....	99
<b>Figura 3-13</b>	Tamaño de grano calculado de los picos de difracción CrN (111) y Cr (100) en función del periodo para los dos grados de desbalanceo geométrico utilizados. Las líneas punteadas son una guía visual. ....	100
<b>Figura 3-14</b>	Espectros de reflectividad de las muestras crecidas con período nominal de 100 nm. Las líneas punteadas corresponden a los datos experimentales y las líneas continuas al perfil calculado. ....	102
<b>Figura 3-15</b>	Espectros de reflectividad de las muestras crecidas con período nominal de 50 nm. Las líneas punteadas corresponden a los datos experimentales y las líneas continuas al perfil calculado. ....	103
<b>Figura 3-16</b>	Espectros de reflectividad de las muestras crecidas con período nominal de 25 nm. Las líneas punteadas corresponden a los datos experimentales y las líneas continuas al perfil calculado. ....	105
<b>Figura 3-17</b>	Resistividad calculada por las dos técnicas de cuatro puntas para las multicapas .....	107
<b>Figura 3-18</b>	Configuración transversal utilizada para verificar la influencia de las interfaces .....	108
<b>Figura 3-19</b>	Resistividad transversal calculada por las multicapas .....	109
<b>Figura 3-20</b>	Patrones de difracción para las multicapas nanométricas con película de cobre en la configuración $\theta$ - $2\theta$ a) $K_G = 1.32$ , b) $K_G = 0.87$ .....	111
<b>Figura 3-21</b>	Perfiles de profundidad SIMS para los sistemas silicio/multicapa/cobre, a) Cr/CrNx1_N0/Cu, b) Cr/CrNx1_N15/Cu, c) Cr/CrNx2_N0/Cu, d) Cr/CrNx2_N15/Cu, e) Cr/CrNx4_N0/Cu, f) Cr/CrNx4_N15/Cu.....	113
<b>Figura 3-22</b>	Esfuerzos residuales calculados para el pico CrN (111) de las multicapas crecidas con los dos grados de desbalanceo .....	115
<b>Figura 3-23</b>	Patrones de difracción para el sistema Si/Cr/CrNx1_N0/Cu, a) Sin tratamiento térmico, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C, TT: tratamiento térmico.....	119
<b>Figura 3-24</b>	Diagrama de fases Cr-Si. Tomado de ASM Handbook, volumen 3.....	121
<b>Figura 3-25</b>	Ilustración del régimen de difusión cinética utilizado para explicar la difusión a través de las fronteras de grano. Tomado de (Mehrer 2007) .....	122
<b>Figura 3-26</b>	Perfiles de profundidad SIMS para el sistema Cu/Cr/CrNx1/Si_N0, a) Temperatura ambiente, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C. TT: Tratamiento térmico .....	124
<b>Figura 3-27</b>	Perfiles de Imagen TEM de la sección transversal del sistema Si/Cr/CrNx1_N0/Cu a 600 °C.....	125
<b>Figura 3-28</b>	Mapas químicos de la sección transversal del sistema Si/Cr/CrNx1_N0/Cu (a) Si-K 600 °C, (b) Cr-L 600 °C, (c) Cu-K 600 °C, (d) Si-K 700 °C, (e) Cr-L 700 °C, (f) Cu-K 700 °C.....	126
<b>Figura 3-29</b>	Patrones de difracción para el sistema Cu/Cr/CrNx2/Si_N0, a) Temperatura ambiente, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C, TT: Tratamiento térmico .....	128

<b>Figura 3-30</b>	Perfiles de profundidad SIMS para el sistema Cu/Cr/CrNx2/Si_N0, a) Temperatura ambiente, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C, TT: Tratamiento térmico....	130
<b>Figura 3-31</b>	Imagen TEM de la sección transversal del sistema Cu/Cr/CrNx2/Si_N0 a 600 °C .....	131
<b>Figura 3-32</b>	Mapas químicos de la sección transversal del sistema Cu/Cr/CrNx2/Si_N0 (a) Si-K 600 °C, (b) Cr-L 600 °C, (c) Cu-K 600 °C.....	132
<b>Figura 3-33</b>	Patrones de difracción para el sistema Cu/Cr/CrNx4 /Si_N0, a) Sin tratamiento térmico, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C, TT: tratamiento térmico.....	133
<b>Figura 3-34</b>	Perfiles de profundidad SIMS para el sistema Cr/CrNx4_N0/Cu, a) Temperatura ambiente, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C .....	135
<b>Figura 3-35</b>	Patrones de difracción para el sistema Cu/Cr/CrNx1/Si_N15 .....	137
<b>Figura 3-36</b>	Perfiles de profundidad SIMS para el sistema Cu/Cr/CrNx1/Si_N15, a) Temperatura ambiente, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C, TT: tratamiento térmico .....	138
<b>Figura 3-37</b>	Patrones de difracción para el sistema Cu/Cr/CrNx2/Si_N15, TT: tratamiento térmico .....	139
<b>Figura 3-38</b>	Perfiles de profundidad SIMS para el sistema Cu/Cr/CrNx2/Si_N15, a) Temperatura ambiente, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C .....	141
<b>Figura 3-39</b>	Imagen TEM de la sección transversal del sistema Si/Cr/CrNx2_N15/Cu después del recocido a 700 °C .....	142
<b>Figura 3-40</b>	Patrones de difracción para el sistema Cu/Cr/CrNx4/Si_N15 .....	143
<b>Figura 3-41</b>	Perfiles de profundidad SIMS para el sistema Cu/Cr/CrNx4/Si_N15, a) Temperatura ambiente, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C, TT: tratamiento térmico .....	145
<b>Figura 3-42</b>	Resistividad en función de la temperatura para los sistemas Si/Cr/CrN/Cu crecidos con $K_G = 1.32$ .....	147
<b>Figura 3-43</b>	Resistividad en función de la temperatura para los sistemas Si/Cr/CrN/Cu crecidos con $K_G = 0.87$ .....	149
<b>Figura 3-44</b>	Patrones de difracción obtenidos al variar la relación de flujos de Ar y N <sub>2</sub> (Muestras Cr <sub>2</sub> N_1 y Cr <sub>2</sub> N_2).....	151
<b>Figura 3-45</b>	Patrones de difracción obtenidos al variar el voltaje bias (Muestras Cr <sub>2</sub> N_2 y Cr <sub>2</sub> N_3).....	152
<b>Figura 3-46</b>	Patrón de difracción obtenido con la configuración de incidencia rasante para la muestra Cr <sub>2</sub> N_3 .....	153
<b>Figura 3-47</b>	Espectro general de XPS para la muestra de Cr <sub>2</sub> N después de una limpieza con iones de argón durante 3 minutos. ....	154
<b>Figura 3-48</b>	Espectro Cr2p de la muestra Cr2N_3.....	154
<b>Figura 3-49</b>	Espectros N1s y O1s de la muestra de Cr <sub>2</sub> N_3.....	156
<b>Figura 3-50</b>	Patrón de difracción obtenido con la configuración $\theta$ -2 $\theta$ para las monocapas de cromo .....	157
<b>Figura 3-51</b>	Diagrama esquemático de la aproximación de la orientación de crecimiento más rápida propuesta por Van der Drift. Tomado de (Carter 2000).....	158
<b>Figura 3-52</b>	Patrones de difracción para las multicapas basadas en Cr/Cr <sub>2</sub> N, a) incidencia normal, b) incidencia rasante. Las líneas punteadas de color verde	

corresponden a la fase $\delta$ -A15 del cromo mientras que las líneas azules corresponden a la fase $\alpha$ -bcc del cromo.....	162
<b>Figura 3-53</b> Tamaño de grano calculado de los picos de difracción $\text{Cr}_2\text{N}$ (111) y $\delta$ -Cr (210) en función del período .....	164
<b>Figura 3-54</b> Espectro de reflectividad de las muestras crecidas con período nominal de 100 nm. La línea punteada corresponde a los datos experimentales y la línea continua al perfil calculado .....	166
<b>Figura 3-55</b> Espectro de reflectividad de las muestras crecidas con período nominal de 50 nm y 25 nm. Las líneas punteadas corresponden a los datos experimentales y las líneas continuas al perfil calculado. ....	167
<b>Figura 3-56</b> Resistividad medida por la técnica de Van der Pauw para las multicapas basadas en $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{N}$ .....	168
<b>Figura 3-57</b> Patrones de difracción de rayos X para el sistema $\text{Cu}/\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{Nx1}/\text{Si}_{\text{RF}}$ ....	171
<b>Figura 3-58</b> Perfiles de profundidad para los sistemas a) $\text{Cu}/\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{Nx1}/\text{Si}_{\text{RF}}$ , b) $\text{Cu}/\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{Nx2}/\text{Si}_{\text{RF}}$ , c) $\text{Cu}/\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{Nx4}/\text{Si}_{\text{RF}}$ .....	172
<b>Figura 3-59</b> Patrones de difracción para el sistema $\text{Cu}/\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{Nx1}/\text{Si}_{\text{RF}}$ a temperatura ambiente (sin tratamiento térmico), 500 °C y 600 °C. TT: tratamiento térmico .....	174
<b>Figura 3-60</b> Patrones de difracción para el sistema $\text{Cu}/\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{Nx1}/\text{Si}_{\text{RF}}$ a 700 °C y 800 °C .....	175
<b>Figura 3-61</b> Perfiles de profundidad SIM para el sistema $\text{Cu}/\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{Nx1}/\text{Si}_{\text{RF}}$ , a) Muestra depositada, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C, e) 800 °C, f) 900 °C, TT: tratamiento térmico. ....	177
<b>Figura 3-62</b> Patrones de difracción para el sistema $\text{Cu}/\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{Nx2}/\text{Si}_{\text{RF}}$ después de los recocidos a 500 °C y 600 °C, TT: tratamiento térmico .....	179
<b>Figura 3-63</b> Patrones de difracción para el sistema $\text{Si}/\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{Nx2}/\text{Cu}$ después de los recocidos a 700 °C y 800 °C.....	180
<b>Figura 3-64</b> Perfiles de profundidad SIMS para el sistema $\text{Cu}/\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{Nx2}/\text{Si}_{\text{RF}}$ , a) Muestra depositada, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C, e) 800 °C.....	182
<b>Figura 3-65</b> Patrones de difracción para el sistema $\text{Cu}/\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{Nx4}/\text{Si}_{\text{RF}}$ después de los recocidos a 500 °C y 600 °C .....	183
<b>Figura 3-66</b> Patrones de difracción para el sistema $\text{Cu}/\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{Nx4}/\text{Si}_{\text{RF}}$ después de los recocidos a 700 °C y 800 °C. ....	184
<b>Figura 3-67</b> . Perfiles de profundidad SIMS para el sistema $\text{Cu}/\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{Nx4}/\text{Si}_{\text{RF}}$ , a) Muestra depositada, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C, e) 800 °C.....	185
<b>Figura 3-68</b> Resistividad en función de la temperatura para los sistemas $\text{Si}/\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{N}/\text{Cu}$ .....	187
<b>Figura 4-1</b> Diagrama esquemático de los mecanismos de falla presentados en las barreras de difusión basadas en $\text{Cr}/\text{CrN}$ a) $\Lambda = 100$ nm, b) $\Lambda = 50$ nm, c) $\Lambda = 25$ nm. Se presenta el mismo mecanismo de falla para los dos grados de desbalanceo del magnetrón. ....	211
<b>Figura 4-2</b> Diagrama esquemático de los mecanismos de falla presentados en las barreras de difusión basadas en $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{N}$ a) $\Lambda = 100$ nm, b) $\Lambda = 50$ nm, c) $\Lambda = 25$ nm...212	





## Lista de tablas

	Pág.
<b>Tabla 1-1:</b> Factores geométricos utilizados para la configuración mostrada en la figura 1.16 [58].	47
<b>Tabla 2-1:</b> Resumen de las condiciones de depósito utilizadas para producir los recubrimientos por medio de la técnica de sputtering con magnetrón desbalanceado de campos variables. Coeficiente de desbalanceo geométrico ( $K_G$ ), flujo de argón ( $\phi_{Ar}$ ), flujo de nitrógeno ( $\phi_{N_2}$ ), presión de trabajo ( $P_w$ ), potencia de la descarga ( $P$ ), corriente de la descarga ( $I$ ).	70
<b>Tabla 2-2:</b> Notación utilizada para la identificación de los sistemas Si/multicapa/Cu. Coeficiente de desbalanceo geométrico ( $K_G$ ), período nominal ( $\Lambda$ ), espesor de la película de cobre medido por perfilometría ( $t_{Cu}$ ).	71
<b>Tabla 2-3:</b> Resumen de las condiciones de depósito utilizadas para producir los recubrimientos por medio de la técnica de sputtering r.f. con magnetrón desbalanceado. Flujo de argón ( $\phi_{Ar}$ ), flujo de nitrógeno ( $\phi_{N_2}$ ), presión de trabajo ( $P_w$ ), voltaje bias ( $V_b$ ), voltaje de la descarga ( $V_d$ ).	76
<b>Tabla 2-4:</b> Notación utilizada para la identificación de los sistemas Si/multicapa/Cu. Período nominal ( $\Lambda$ ).	76
<b>Tabla 3-1:</b> Condiciones de deposición utilizadas en la determinación de la relación de flujos para la obtención de la fase CrN. Coeficiente de desbalanceo geométrico ( $K_G$ ), flujo de argón ( $\phi_{Ar}$ ), flujo de nitrógeno ( $\phi_{N_2}$ ), presión de trabajo ( $P_w$ ), potencia de la descarga ( $P$ ), corriente regulada ( $I$ ), tiempo de deposición ( $t$ ).	84
<b>Tabla 3-2:</b> Condiciones de deposición utilizadas para la deposición de las monocapas de CrN. Coeficiente de desbalanceo geométrico ( $K_G$ ), flujo de argón ( $\phi_{Ar}$ ), flujo de nitrógeno ( $\phi_{N_2}$ ), presión de trabajo ( $P_w$ ), potencia de la descarga ( $P$ ), corriente regulada ( $I$ ), Espesor ( $t$ ).	87
<b>Tabla 3-3:</b> Composición química de las monocapas de nitruro de cromo. Coeficiente de desbalanceo geométrico ( $K_G$ ), relación nitrógeno/cromo (N/Cr), porcentaje atómico de cromo (Cr), porcentaje atómico de nitrógeno (N), porcentaje atómico de oxígeno (O).	89
<b>Tabla 3-4:</b> Condiciones de deposición utilizadas para la deposición de las monocapas de cromo. Coeficiente de desbalanceo geométrico ( $K_G$ ), presión de trabajo ( $P_w$ ), potencia de la descarga ( $P$ ), voltaje de la descarga ( $V$ ), corriente regulada ( $I$ ).	93
<b>Tabla 3-5:</b> Condiciones de deposición utilizadas para la deposición de las multicapas de Cr/CrN. Coeficiente de desbalanceo geométrico ( $K_G$ ), período nominal ( $\Lambda$ ), presión de trabajo ( $P_w$ ), potencia de la descarga ( $P$ ), voltaje de la descarga ( $V$ ), espesor ( $t$ ).	96

<b>Tabla 3-6:</b>	Propiedades calculadas para las multicapas: densidad de la película de CrN ( $\delta_{CrN}$ ), espesor de la película de CrN ( $t_{CrN}$ ), densidad de la película de Cr ( $\delta_{Cr}$ ), espesor de la película de Cr ( $t_{Cr}$ ), espesor total ( $t$ ) .....	101
<b>Tabla 3-7:</b>	Notación utilizada para la identificación de los sistemas Si/multicapa/Cu. Coeficiente de desbalanceo geométrico ( $K_G$ ), período nominal ( $\Lambda$ ), espesor de la película de cobre medido por perfilometría ( $t_{Cu}$ ).....	110
<b>Tabla 3-8:</b>	Condiciones de deposición utilizadas en la determinación de la relación de flujos y el voltaje bias para la obtención de la fase Cr <sub>2</sub> N. Flujo de argón ( $\phi_{Ar}$ ), flujo de nitrógeno ( $\phi_{N_2}$ ), presión de trabajo ( $P_w$ ), voltaje bias ( $V_b$ ), voltaje de la descarga ( $V_d$ ), tiempo de deposición ( $t$ ).....	150
<b>Tabla 3-9:</b>	Condiciones de deposición utilizadas en la producción de las multicapas de Cr/Cr <sub>2</sub> N, período ( $\Lambda$ ), presión de trabajo ( $P_w$ ), voltaje bias ( $V_b$ ), voltaje de la descarga ( $V_d$ ), espesor ( $t$ ).....	160
<b>Tabla 3-10:</b>	Propiedades calculadas para la bicapa: densidad de la película de Cr <sub>2</sub> N ( $\delta_{CrN}$ ), espesor de la película de Cr <sub>2</sub> N ( $t_{CrN}$ ), densidad de la película de Cr ( $\delta_{Cr}$ ), espesor de la película de Cr ( $t_{Cr}$ ), espesor total ( $t$ ), rugosidad interfacial ( $\sigma_{int}$ ) .....	165
<b>Tabla 3-11</b>	Notación utilizada para la identificación de los sistemas Si/multicapa/Cu. Período nominal ( $\Lambda$ ), espesor total medido por perfilometría ( $t$ ) .....	169
<b>Tabla 3-12</b>	Resumen de barreras de difusión encontradas en la literatura.....	188
<b>Tabla 4-1</b>	Resumen de barreras de difusión encontradas en la literatura.....	210

## Introducción

Actualmente, el cobre es un material utilizado como elemento de interconexión en circuitos integrados (IC's) o chips fabricados sobre silicio donde es necesario transferir señales eléctricas de un componente a otro o dentro de un mismo componente. Entre las ventajas de su uso se tiene que posee alta resistencia a la electromigración y baja resistividad [1], lo que permite la transferencia de las señales a velocidades mayores en dispositivos de menor tamaño. El principal inconveniente del uso del cobre es que a temperaturas de trabajo, del orden de 200 °C, se produce la formación del compuesto  $\text{Cu}_3\text{Si}$  [2-4] que ocasiona un aumento en la resistividad y produce fallas en el dispositivo a través de la formación de huecos y la ruptura de las conexiones eléctricas del chip. Para no afectar la confiabilidad en estos dispositivos se ha propuesto el uso de una barrera de difusión entre el cobre y el silicio que disminuya el efecto ocasionado por la reacción, y así aumentar el tiempo de vida de los dispositivos. Esta barrera de difusión debe contar con características que permitan su aplicación, tales como estabilidad a altas temperaturas, baja resistividad, buena adherencia a los materiales que separa y bajo espesor. Estudios previos a esta investigación han orientado sus resultados al desempeño de los materiales como barrera de difusión. Por ejemplo, se han estudiado barreras basadas en titanio, tántalo, cromo y tungsteno entre otros, además de sus aleaciones binarias y ternarias que incluyen combinaciones metal-silicio o metal-nitrógeno [5]. Estas barreras han sido depositadas por diferentes técnicas de depósito tales como sputtering D.C. [6, 11, 15], deposición química en fase vapor (CVD – por sus siglas en inglés - Chemical Vapor Deposition) [7, 12], deposición atómica de capas o ALD (por sus siglas en inglés – Atomic Layer Deposition) [8], sputtering R.F. [9, 10], deposición por láser pulsado [13], arco catódico [14], sputtering por haz de iones [16], magnetron sputtering [17, 18, 19] y R.F. magnetron sputtering [20] entre otras. Muchos de estos materiales presentan fallas en determinados ambientes o su desempeño se reduce a altas temperaturas; por ejemplo el nitruro de titanio (TiN) es conocido como una barrera de baja resistividad, pero sus propiedades no son adecuadas para evitar la difusión del cobre a altas temperaturas [21].

Por otro lado, recubrimientos de Cr y CrN se han utilizado como barrera de difusión hasta temperaturas del orden de 500-650 °C, y la resistividad a la temperatura de falla de la barrera varía entre 350-800  $\mu\Omega\text{-cm}$  [27-29]. Los valores de resistividad encontrados en la literatura para películas de CrN<sub>x</sub> subestequiométricas ( $0.93 < x < 0.98$ ) se encuentran alrededor de 300  $\mu\Omega\text{-cm}$  [30] y en películas de Cr de 105  $\mu\Omega\text{-cm}$ , Cr<sub>2</sub>N de 79  $\mu\Omega\text{-cm}$  y CrN estequiométrico de 120  $\mu\Omega\text{-cm}$  [31]. También se ha estudiado CrN y Cr/CrN sobre silicio obteniendo valores de  $50 \pm 2$   $\mu\Omega\text{-cm}$  y  $160 \pm 60$   $\mu\Omega\text{-cm}$  respectivamente [32]. Sin embargo, al conocimiento de la autora, el comportamiento como barrera de difusión de multicapas basadas en Cr/Cr<sub>2</sub>N no ha sido estudiado. Por tal motivo, el propósito general de esta investigación fue el de aumentar el conocimiento en el uso de recubrimientos en multicapas basados en cromo, nitruro de cromo y nitruro de dicromo como barreras de difusión entre cobre y silicio con el fin de extender el tiempo de vida de los dispositivos electrónicos que utilizan este tipo de contactos así como mejorar su desempeño a altas temperaturas, ya que la microestructura y la baja resistividad encontrada principalmente en las películas de Cr<sub>2</sub>N podría llevar a la obtención de buenas barreras de difusión con baja resistividad. Para este propósito, se produjeron multicapas nanométricas basadas en cromo y nitruro de cromo por medio de la técnica de sputtering reactivo con magnetrón desbalanceado variando la intensidad del campo magnético y el período de la multicapa, mientras que las multicapas basadas en cromo y nitruro de dicromo se produjeron con la técnica de sputtering reactivo r.f. variando el período de la multicapa. El estudio se centró principalmente en las características microestructurales y eléctricas de las multicapas, y en su desempeño eléctrico y como barrera de difusión al ser sometidas a tratamientos térmicos a altas temperaturas.

De acuerdo a lo anterior, en la primera parte de este trabajo (capítulo 1) se expone el marco teórico en donde se presentan los conceptos fundamentales utilizados en la fabricación de dispositivos electrónicos que utilizan contactos de cobre-silicio y los problemas encontrados al trabajar con estos dispositivos a altas temperaturas, llevando a una descripción de las características de las barreras de difusión que deben utilizarse para superar estos problemas. Posteriormente se presenta una descripción de las técnicas utilizadas comúnmente para depositar películas delgadas para aplicaciones en electrónica, prestando especial interés en las utilizadas en esta tesis: sputtering reactivo con magnetrón desbalanceado de campos variables y sputtering reactivo r.f. con magnetrón. Finalmente se describen las técnicas utilizadas para el estudio de la

composición química, microestructura, textura cristalina y comportamiento eléctrico de las multicapas producidas, presentando el principio de funcionamiento de cada una de las técnicas.

En la segunda parte (capítulo 2) se describen los equipos experimentales utilizados para depositar las multicapas nanométricas basadas en Cr/CrN a través de la técnica de sputtering con magnetrón desbalanceado con campos variables, y Cr/Cr<sub>2</sub>N a través de la técnica de sputtering R.F con magnetrón. Igualmente se presentan los parámetros principales de los sistemas y las características y condiciones de medida de los equipos utilizados para el estudio de la composición química, microestructura, textura cristalina y comportamiento eléctrico.

Una vez establecidas las condiciones para la producción y análisis de las multicapas, el siguiente paso es la descripción de los parámetros de deposición de las monocapas de Cr y CrN, así como de las multicapas de Cr/CrN variando el campo magnético y el período de la bicapa (capítulo 3). Igualmente se presenta el análisis de la caracterización y la influencia de los parámetros de depósito en las propiedades de las multicapas producidas. Posteriormente se describe la producción del sistema Si/Cr/CrN(x)/Cu, y su desempeño como barrera de difusión al aplicársele tratamientos térmicos a altas temperaturas. El análisis de estos resultados permite evaluar su confiabilidad y posible aplicación a dispositivos electrónicos que utilizan contactos cobre-silicio. También en este capítulo se presenta la descripción de la producción y el análisis de las propiedades de las monocapas y multicapas basadas en Cr y Cr<sub>2</sub>N, analizando igualmente el desempeño del sistema Si/Cr/Cr<sub>2</sub>N(x)/Cu al ser sometido a tratamientos térmicos a altas temperaturas.

Finalmente en el capítulo 4 se presenta las conclusiones globales y una revisión final que permite plantear recomendaciones para trabajos futuros.

## Bibliografía

[1] Schwartz, Geraldine. Srikrishnan, Kris. Handbook of Semiconductor Interconnection Technology, Second Edition. Taylor & Francis Group, 2006, pp. 320.

[2] M. Hansen, Constitution of binary alloys. McGrawHill, New York, 1958, pp. 629.

[3] Chin-An Chang. Formation of copper silicides from Cu(100)/Si(100) and Cu(111)/Si(111) structures. J. Appl. Phys. 67 (1) 1990, pp. 566-569.

[4] A. Cros, M.O. Aboelfotoh, and K.N. Tu. Formation, oxidation, electronic and electrical properties of copper silicides. J. Appl. Phys. 67 (7) 1990, pp. 3328-3336.

[5] A. E. Kaloyeros and E. Eisenbraun. Ultrathin diffusion barriers/liners for gigascale copper metallization. Annu. Rev. Mater. Sci. 30, 2000, pp. 363-85.

[6] Y-L Kuo, C Lee, J-C Lin, C-H Peng, L-C Chen, C-H Hsieh, S-L Shue, M-S Liang, B. J. Daniels, C-L Huang, C-H Lai, Characteristics of DC Reactively Sputtered Ti,Zr.N Thin Films as Diffusion Barriers for Cu Metallization, Electrochem. Solid State Lett. 6 (2003) C123-C125.

[7] W.C. Gau, P.T. Liu, T.C. Chang and L.J. Chen, Characterization of CVD  $Ti_xCyN_z$  Films Deposited as Diffusion Barriers for Cu on Low-k Dielectrics Methylsilsequiazane, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 766 (2003) E10.6.1-E10.6.6.

[8] J. Y. Kim, H. K. Kim, Y. Kim, Y. D. Kim, W. M. Kim, H. Jeon, Comparison of TiN and TiAlN as a Diffusion Barrier Deposited by Atomic Layer Deposition, *Journal of the Korean Physical Society*, 40 (2002) 176-179.

[9] L. Le Brizoual, S. Guilet, G. Lempérière, A. Granier, N. Coulon, M. Lancin, G. Turban, Analysis of Ti-Si-N diffusion barrier films obtained by r.f. magnetron sputtering, *Mic. Eng.* 50 (2000) 509–513.

[10] Shou-Yi Chang, Ming-Ku Chen, High thermal stability of AlCrTaTiZr nitride film as diffusion barrier for copper metallization, *Thin Solid Films* 517 (2009) 4961–4965.

[11] Z. Ji-cheng, C. Hai-bo, L. You-zhen, Diffusion barrier performance of nanoscale TaN, thin-film, *Trans. Nonferrous Met. SOCC. hina* 17(2007) 733-738.

[12] C. E. Tsai, S. H. Chuang, and H. T. Chiu, Comparison of the diffusion barrier properties of chemical-vapor-deposited TaN and sputtered TaN between Cu and Si, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 6932-6938.

[13] H. Wang, Ashutosh Tiwari, X. Zhang, A. Kvit, and J. Narayan, Copper Diffusion Characteristics in Single Crystal and Polycrystalline TaN, *Appl. Phys. Lett.*, 81, (2002) 1453.

[14] G.Q. Yu, B. K. Tay, S. P. Lau, K. Prasad, J. X. Gao, Low temperature deposition of tantalum diffusion barrier by filtered cathodic vacuum arc, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) 1355–1359.

[15] W. Qingxiang, L. Shuhua, W. Xianhui, F. Zhikang, Diffusion barrier performance of amorphous W-Ti-N films in Cu metallization, *Vacuum* 84 (2010) 1270–1274.

[16] X-P Qu, M. Zhou, T. Chen, Q. Xie, G-P Ru, B-Z Li, Study of ultrathin vanadium nitride as diffusion barrier for copper interconnect, *Mic. Eng.* 83 (2006) 236–240.

[17] J-L Ruan, D-F Lij, J.S. Chen, J-L Huang, Investigation of substrate bias effects on the reactively sputtered ZrN diffusion barrier films, *Ceramics International* 35 (2009) 1999–2005.

- [18] Z.X. Song, J.A. Wang, Y.H. Li, F. Ma, K.W. Xu, S.W. Guo, The self-formation graded diffusion barrier of Zr/ZrN, *Microelectronic Engineering* 87 (2010) 391–393.
- [19] Y. Wang, F. Cao, L. Shao, M-h Ding, Diffusion barrier capability of Zr–Si films for copper metallization with different substrate bias voltage, *Thin Solid Films* 517 (2009) 5593–5596
- [20] Y. Wang, F. Cao, X-d Yang, M-h Ding, Barrier capability of Zr–N films with titanium addition against copper diffusion, *Materials Chemistry and Physics* 117 (2009) 425–429.
- [21] J. O. Olowolafe, C. J. Mogab, R.B. Gregory and M. Kottke, Interdiffusions in Cu reactive-ion-sputtered TiN, Cu/chemical-vapor-deposited TiN, Cu/TaN, and TaN/Cu/TaN thin-film structures: Low temperature diffusion analyses. *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 4099-4103.



# **1. Fundamentos teóricos y antecedentes**

En este capítulo se presentan los conceptos fundamentales utilizados en la fabricación de dispositivos electrónicos que utilizan contactos de cobre-silicio y los problemas encontrados al trabajar con estos dispositivos a altas temperaturas, llevando a una descripción de las características de las barreras de difusión que deben utilizarse para superar estos problemas. Posteriormente se presenta una descripción de las técnicas utilizadas comúnmente para depositar películas delgadas para aplicaciones en electrónica, prestando especial interés en las utilizadas en esta tesis: sputtering reactivo con magnetrón desbalanceado de campos variables y sputtering reactivo r.f. con magnetrón. Finalmente se describen las técnicas utilizadas para el estudio de la composición química, microestructura, textura cristalina y comportamiento eléctrico de las multicapas producidas, presentando el principio de funcionamiento de cada una de las técnicas.

## **1.1 Estado del arte en el uso de películas delgadas como barreras de difusión**

## **1.2 Dispositivos electrónicos que utilizan contactos de cobre-silicio**

En la industria electrónica un circuito es fabricado a partir de cientos o miles de pequeños componentes tales como transistores que son conectados con el fin de producir sistemas complejos. Estos circuitos se elaboran sobre obleas de silicio a través de la repetición de diferentes procesos que incluyen la aplicación de patrones a la superficie (en inglés patterning), el dopado de regiones específicas, y la aplicación de capas de diferentes materiales. En el proceso llamado “patterning” se aplican patrones definidos a través de fotolitografía y se remueven porciones seleccionadas de la superficie con el fin de

separar los diferentes componentes o darle forma a los mismos. Posteriormente se realiza el dopado de regiones seleccionadas a través de procesos de difusión o de implantación iónica; estas regiones determinarán el comportamiento del dispositivo [1]. Finalmente, en el proceso de aplicación de capas, se depositan películas de diferentes materiales que se encargan de realizar la interconexión del dispositivo o de separar componentes o partes de éste. El proceso en el que se aplican capas metálicas para conectar las diferentes partes del dispositivo es llamado metalización o simplemente interconexión. En la figura 1.1 se muestra un ejemplo de la fabricación de un transistor MOS (Metal – Óxido – Semiconductor) simple [1].

La propagación de las señales hacia y desde el dispositivo ocurre a través de las interconexiones (capa de metalización). Estas interconexiones portan la carga y son acopladas capacitivamente a los dieléctricos llevando al llamado retardo RC (Resistencia – Capacitancia) en la transmisión de las señales. Para un circuito MOS como el de la figura 2.1, el retardo RC se define en términos de la respuesta del circuito que está dada por [2]:

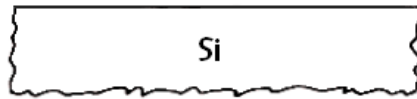
$$V_{out} = 1 - \exp\left(\frac{-t}{RC}\right) \quad (1.1)$$

Donde  $V_{out}$  es el voltaje de salida del circuito,  $t$  es el tiempo y  $R$  y  $C$  son considerados respectivamente como la resistencia total efectiva de la interconexión y la capacitancia asociada con el dieléctrico. El retardo RC es el tiempo en que  $V_{out}$  (en  $t = RC$ ) alcanza un valor de 63.2% de su valor máximo y puede aproximarse por [2].

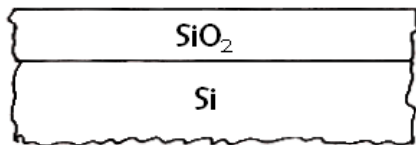
$$RC = \frac{\rho}{t_m} \frac{L^2 \epsilon_{ILD}}{t_{ILD}} = R_s \frac{L^2 \epsilon_{ILD}}{t_{ILD}} \quad (1.2)$$

Donde  $\rho$ ,  $t$  y  $L$  son la resistividad, el espesor y la longitud de la interconexión respectivamente, y  $\epsilon_{ILD}$  y  $t_{ILD}$  son la permitividad y el espesor de la intercapa dieléctrica. La relación  $\rho/t_m$  puede expresarse como  $R_s$  que es la resistencia de la capa de interconexión.

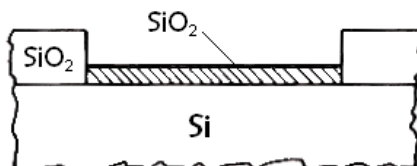
**Figura 1-1:** Pasos para la fabricación de un transistor MOS simple. S: Fuente o surtidor, G: compuerta, D: Drenador [1].



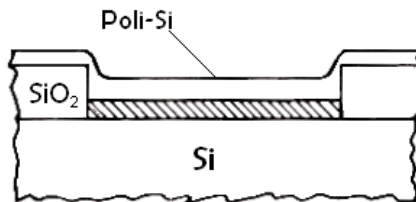
Oblea inicial de silicio tipo p



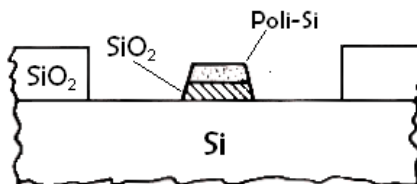
Oxidación de la superficie para fabricar óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) que funcionará como el dieléctrico del dispositivo.



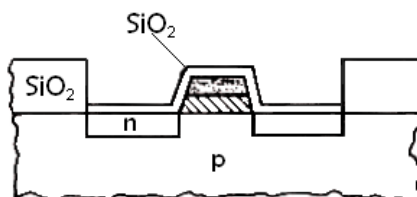
Disminución de la capa gruesa de  $\text{SiO}_2$  para crear una capa delgada que hará parte de la compuerta del transistor



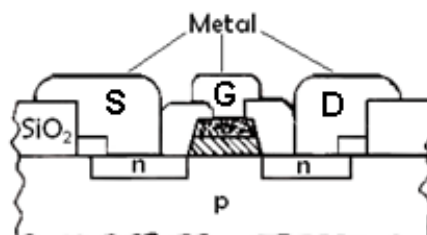
Deposición de una capa de polisilicio (silicio policristalino) que formará la compuerta del transistor.



Fotolitografía y grabado para definir las partes activas del transistor (fuente y drenador).



Dopado de las partes activas y reoxidación de la superficie para prevenir la contaminación de las uniones.



Fotolitografía y grabado para definir los contactos. Deposición de una capa metálica (metalización) para definir la interconexión del dispositivo.

Bajo este concepto, para tener una velocidad de operación alta en los circuitos integrados debe disminuirse el retardo en la transmisión de las señales, es decir, disminuir el retardo RC. Esto dependerá de las características de baja resistencia y capacitancia de los materiales utilizados en la fabricación del dispositivo. Para el caso específico de las películas delgadas utilizadas en la interconexión entre los diferentes componentes, la resistividad y por lo tanto la resistencia es función de varios parámetros tales como pureza, espesor de la película, cristalinidad, presencia de defectos y esfuerzos [2]. El espesor de la película afectará en gran medida la resistividad siempre y cuando sea comparable con el camino libre medio de los electrones debido a que la superficie constituye puntos de esparcimiento que aumentan la resistividad [3].

Con el fin de disminuir los retardos en la transmisión de las señales, la tecnología de fabricación de circuitos integrados ha utilizado aluminio como la capa metálica de interconexión debido a su baja resistividad ( $2.65 \mu\Omega \text{ cm}$ . a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ), su capacidad de ser removido en soluciones que no atacan las películas subyacentes y su buena adherencia a otras películas metálicas y dieléctricas [4]. Sin embargo, el uso del aluminio se ha visto limitado dado que factores desfavorables como su fácil interacción con el silicio y su baja resistencia a la electromigración llevan a fallas en la operación del dispositivo. Para enfrentar estos problemas se han utilizado aleaciones de Al con diferentes materiales tales como Si, Cu y Ti, con la desventaja que la aleación produce un aumento en la resistencia de las líneas de interconexión. Otra alternativa utilizada es el uso de películas de Al más gruesas para reducir la resistencia de las líneas pero esto produce un aumento en la capacitancia línea a línea. Estos inconvenientes, unidos a la creciente miniaturización de los circuitos integrados a dispositivos que contienen más de 1.000.000 de componentes por chip y que requieren velocidades de operación cada vez más altas, han llevado al uso del cobre como elemento de interconexión ya que presenta baja resistividad ( $1.678 \mu\Omega \text{ cm}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) comparada con Al y sus aleaciones. Además presenta alta resistencia a la electromigración así como a la formación de huecos inducidos por los esfuerzos [4].

A pesar de estas ventajas el uso del cobre también presenta algunas limitaciones que llevan a fallas en los dispositivos o reducen su rendimiento y confiabilidad. Estas limitaciones incluyen [5]: (1) el cobre forma un óxido superficial inestable que no lo protege contra los procesos oxidantes y esto hace necesario el uso de una capa de

pasivación; (2) la adherencia entre el cobre y las capas dieléctricas es baja de tal manera que deben usarse procesos que la mejoren o utilizar capas intermedias con buenas características de adherencia; (3) A bajas temperaturas (del orden de 150 °C), se forman varios compuestos principalmente Cu<sub>3</sub>Si [6-8]. La rápida difusión del cobre en el silicio se debe a su radio atómico pequeño, a la interacción débil con la red de silicio y a la ubicación intersticial del cobre en el silicio [9]. Con este proceso de difusión se destruyen las conexiones eléctricas del chip debido al aumento de la resistencia del contacto y la formación de huecos en las uniones.

### 1.3 Barreras de difusión en la fabricación de circuitos integrados

La reacción desfavorable entre el cobre y el silicio señalada anteriormente hace necesaria la utilización de una barrera de difusión entre ellos para fabricar circuitos integrados más confiables. Para ello, se requiere entender los mecanismos que involucran la movilidad atómica y los procesos de interdifusión con el objetivo de diseñar y fabricar barreras apropiadas. La migración atómica puede producirse por la presencia de diferencias de concentración, la aplicación de un campo eléctrico, la disponibilidad de energía térmica, la generación de un gradiente de tensión o alguna combinación de uno o todos estos factores [10]. Esta migración atómica da como resultado un flujo de difusión, cuyo flujo neto de átomos está caracterizado por el coeficiente de difusión  $D$  que está descrito por la primera ley de Fick [11]:

$$J = -D(dC/dx) \quad (1.3)$$

Donde  $C$  es la concentración atómica,  $J$  es el flujo atómico por unidad de área por segundo y  $x$  es la longitud en la cual varía la concentración. La tasa de difusión  $D$  es usualmente analizada por la ecuación de Arrhenius [12]:

$$D = D_0 \exp \frac{-E_D}{RT} \quad (1.4)$$

Donde  $D_0$  es un factor pre-exponencial constante,  $E_D$  es la energía de activación para la difusión,  $R$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura.  $D_0$  y  $E_d$  dependen de la naturaleza del soluto y de la matriz, y del camino específico que tomen los átomos, que en el caso de la barrera de difusión, puede presentarse a través de tres mecanismos principales: (a) la interdifusión de los átomos a través del volumen, b) la difusión de los átomos a través de los defectos presentes en la barrera (sitios vacantes y dislocaciones), (c) la difusión a través de las fronteras de grano y (c) la difusión superficial. Se ha mostrado experimentalmente que las tasas de difusión son proporcionales a la temperatura de fusión absoluta  $T_M$  del material, y su comportamiento está dado por la siguiente relación empírica [13]:

$$D \approx AT_M \quad (1.5)$$

Donde  $A$  es una constante de proporcionalidad que depende de la estructura de la red y del tipo de material. Las tasas de difusión debidas al intercambio átomo-sitios vacantes tienden a ser las más bajas, lo que implica una constante  $A$  baja, mientras que las tasas asociadas con las dislocaciones y las fronteras de grano son de tipo medio y alto respectivamente [14], ya que el transporte de átomos a través de estos caminos requiere menos energía que para el movimiento a través del volumen debido al menor confinamiento atómico, lo que representa menos obstáculos físicos para la difusión.

Las siguientes expresiones describen típicamente la difusividad de los átomos a través de los caminos indicados [12]. Estos valores se obtuvieron asumiendo un ancho de frontera de grano y un radio de dislocación de 0.5 nm:

$$D_L = 0.5 \exp -17.0 T_M/T \frac{cm^2}{s} \quad (1.6)$$

$$D_D = 0.7 \exp -12.5 T_M/T \frac{cm^2}{s} \quad (1.7)$$

$$D_{GB} = 0.3 \exp -8.9 T_M/T \frac{cm^2}{s} \quad (1.8)$$

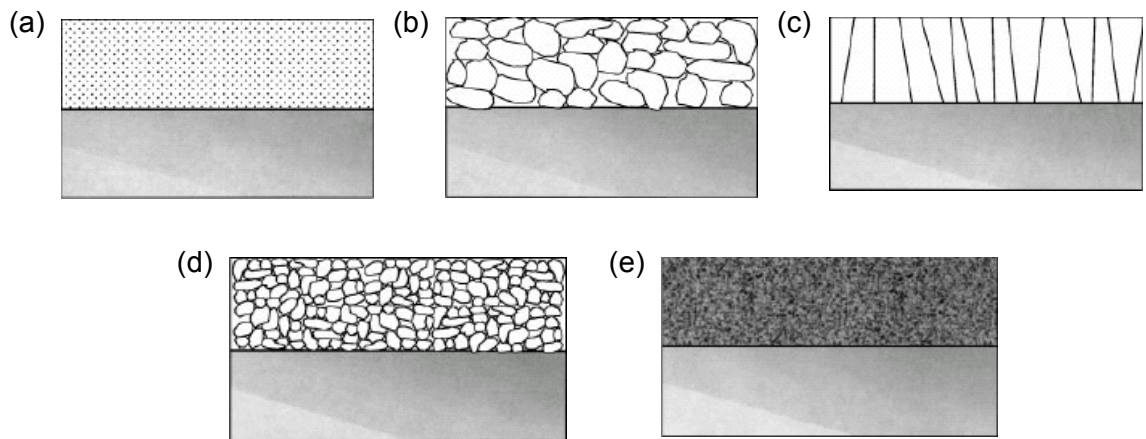
$$D_S = 0.014 \exp -6.5 T_M/T \frac{cm^2}{s} \quad (1.9)$$

Siendo  $D_L$  la difusión de red o de volumen,  $D_D$  la difusión debida a las dislocaciones,  $D_{GB}$  la difusión por las fronteras de grano y  $D_S$  la difusión superficial. Por lo tanto, estos mecanismos de difusión tienen energías de activación que varían como  $17RT_M$ ,  $12.5RT_M$ ,  $8.9RT_M$ , y  $6.5RT_M$ , respectivamente. Ahora bien, la difusividad en presencia de fronteras de grano puede caracterizarse por medio de la ecuación de Hart, que describe un coeficiente de difusión efectiva simple,  $D_{eff}$ , el cual representa un promedio entre las contribuciones de los mecanismos de difusión de red y de fronteras de grano [15]:

$$D_{eff} = gD_{GB} + (1 - g)D_L \quad 1.10$$

Donde  $g$  es la fracción de volumen de fronteras de grano en la muestra, que es la relación del espesor de la frontera del grano con el diámetro del grano. Lo anterior muestra la importancia del tamaño de grano sobre la durabilidad de la barrera de difusión. Es así que la microestructura de la barrera juega un papel muy importante en su desempeño y para entender su comportamiento eléctrico. Las microestructuras más típicas que se encuentran en las barreras de difusión se presentan en la figura 1.2 [14]:

**Figura 1-2:** Microestructura de las barreras de difusión, (a) monocristalina, (b) policristalina, (c) policristalina columnar, (d) nano-cristalina y (e) amorfa [14].



En la figura 1.2 (a) se presenta un monocristal que sería la situación ideal en una barrera de difusión debido a la ausencia de fronteras de grano, vacancias y dislocaciones. Sin

embargo, es difícil obtener este tipo de barreras debido a las limitaciones de los sistemas de deposición disponibles en nuestro medio y en algunos casos del mismo material. Las figuras 1.2 (b) y (c) corresponden a barreras con estructura policristalina y la presencia de fronteras de grano. En las estructuras columnares las dimensiones de sus granos son comparables al espesor de la barrera y se convierten en caminos rápidos de difusión. La barrera nano-cristalina (figura 1.2 (d)) es una de las más interesantes debido a que su estructura de granos de dimensiones mucho menores al espesor de la barrera constituye largos caminos para la difusión a través de las fronteras. Finalmente, la eliminación de los caminos rápidos de difusión puede realizarse a través de una barrera de estructura amorfa como la mostrada en la figura 1.2 (e). Sin embargo, las capas amorfas son metaestables y pueden cristalizar eventualmente lo que llevaría nuevamente a la presencia de fronteras de grano [16], además de la alta resistividad que puede presentarse en este tipo de estructuras. Por otro lado en una estructura no ordenada se pueden generar espacios libres a través de los cuales los átomos podrían difundirse. De acuerdo a lo anterior, en esta investigación se estudiaron las barreras con estructura nano-cristalina, en la cual se tienen en cuenta la combinación de las características principales de las barreras de difusión [14, 17]:

- Bajo espesor, tal que no se contribuya al espesor total de dispositivo y se continúe con la miniaturización de los chips a escalas de integración cada vez mayores.
- Baja difusividad a altas temperaturas, lo que implica la producción de barreras con microestructura que eviten o retarden el proceso de difusión.
- Baja resistividad, tal que los retardos en el dispositivo dados por la relación RC sean bajos.

Diferentes materiales han sido usados como barrera de difusión, entre ellos monocapas de metales refractarios tales como Ti, Ta, Cr, Zr y W entre otros, además de sus aleaciones binarias y ternarias que incluyen combinaciones metal-silicio o metal-nitrógeno. Típicamente, su utilización se ha enfocado en las propiedades de resistencia a la difusión a altas temperaturas de los recubrimientos en monocapa presentando máximos de operación entre 700 y 800 °C, dando menor importancia a los



requerimientos de baja resistividad y espesor que son también características determinantes en la velocidad de operación de los dispositivos.

### **1.3.1 Barreras de difusión de multicapas a escala nanométrica**

Una alternativa a las barreras de difusión en monocapa son las multicapas, que consisten de dos o más materiales diferentes que tienen capas con espesor individual; el espesor para el cual se repite la composición de la bicapa es denominado el período. Este tipo de estructura y en especial las del tipo metal/nitruro metálico han sido aplicadas durante muchos años a campos como el mecánico, el óptico, el magnético y el electrónico. En los últimos años se han desarrollado las multicapas constituidas por capas de espesor nanométrico, también llamadas multicapas nanométricas y/o “superredes”. En este tipo de estructuras el período de la bicapa ( $\Lambda$ ) es un factor determinante ya que muchas de sus propiedades están relacionadas con este parámetro y por lo tanto es importante realizar una distinción en cuanto a lo que se considera “nano-multicapas” y “multicapas”. En las nano-multicapas,  $\Lambda$  se encuentra en el rango de unos cuantos Å o algunas capas atómicas (como mínimo) a decenas de una micra (como máximo), y las multicapas comunes se encuentran por encima de esta magnitud [18]. Con el fin de satisfacer el requerimiento de bajo espesor para las barreras de difusión, esta tesis se enfoca en las nano-multicapas utilizando aproximadamente 100 nm como límite para el espesor total. A este nivel prevalece la aproximación bidimensional y los efectos superficiales dominan por encima de los efectos de volumen.

Las características de difusión en las multicapas pueden variar en comparación con las respectivas monocapas. Por ejemplo, en las multicapas metálicas (M/M) puede presentarse migración de vacancias a temperaturas relativamente bajas, y la concentración de vacancias puede aumentar por la presencia de los esfuerzos mecánicos presentes comúnmente en estas estructuras [19]. Además, la diferencia de tamaño entre los átomos de las capas constituyentes juega un papel importante para la difusión intersticial. En las multicapas nanométricas, el menor tamaño de grano, de unos

cuantos nanómetros, constituye largos caminos para la difusión lo que puede impedir la formación de compuestos. Sin embargo las interfaces presentes entre capas limitarían el movimiento de las dislocaciones y por lo tanto la difusión producida a través de este mecanismo.

La resistividad en las multicapas es afectada igualmente por los defectos presentes en los materiales constituyentes tales como fronteras de grano, vacancias y dislocaciones, además de las interfaces entre capas, que constituyen puntos de esparcimiento electrónico que disminuyen la conductividad. La resistividad en las multicapas difiere de la resistividad de las monocapas de los materiales por las siguientes razones:

1. El esparcimiento electrónico en las interfaces entre distintos materiales.
2. El esparcimiento electrónico en las fronteras de grano dentro de una capa
3. El esparcimiento electrónico en la superficie.
4. Las transiciones estructurales que ocurren en las multicapas.

Se han propuesto diferentes modelos para estos fenómenos de esparcimiento electrónico en multicapas compuestas por metal/metal, algunos de los cuales tienen en cuenta la influencia individual de las fronteras de grano y las interfaces, o la combinación de ambas influencias [20-22]. Se ha observado que el efecto del esparcimiento por las fronteras de grano es mayor que el esparcimiento debido a las interfaces para períodos y espesores pequeños debido a que el número de fronteras de granos en cada capa aumenta y por lo tanto el efecto de esparcimiento aumenta. Por otro lado, las características de esparcimiento en la interface dependen de la estructura de la interface y de su coherencia. En espesores pequeños se puede formar una interface coherente entre las dos capas tal que la interface permite fácilmente el paso de electrones de conducción a través de ella [23].

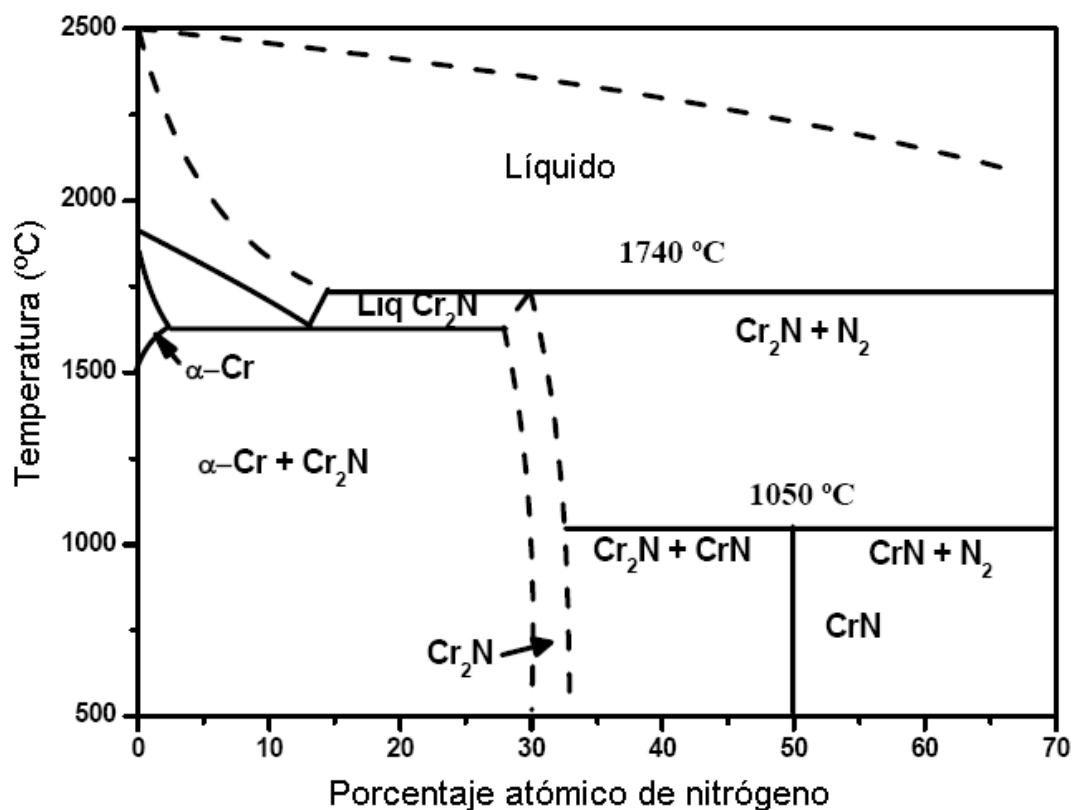
## **1.4 Cromo y nitruro de cromo como materiales para barreras de difusión**

La fase estable del cromo a temperatura ambiente tiene una estructura BCC, llamada la estructura A-2, que se transforma en la estructura FCC (A-1) a 2113 K. También se ha

reportado una fase A-15 llamada cromo  $\delta$  [24] obtenida por procesos de sputtering, que es una fase metaestable que se transforma en la fase BCC con el recocido. La resistividad del cromo es  $12.9 \mu\Omega \text{ cm}$  [25] y tiene una densidad de  $7.15 - 7.19 \text{ g/cm}^3$ , lo que lo hace un buen candidato para interconexiones de baja resistividad.

Por otro lado, se pueden obtener diferentes fases de  $\text{CrN}_x$  dependiendo de la presión parcial del gas reactivo ( $\text{N}_2$ ). Las principales fases que se han producido son: Cr, Cr+N,  $\text{Cr}_2\text{N}$  (hcp),  $\text{Cr}_2\text{N}+\text{CrN}$  y CrN (fcc), independientemente de la técnica de deposición [26]. Sin embargo, sólo la fase hexagonal  $\text{Cr}_2\text{N}$  ( $a = b = 4.8 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.5 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ) y la fase cúbica CrN ( $a = 4.14 \text{ \AA}$ ) son estables a contenidos específicos de nitrógeno, tal como se muestra en el diagrama de fases de la figura 1.3.

**Figura 1-3:** Microestructura de las barreras de difusión, (a) monocristalina, (b) policristalina, (c) policristalina columnar, (d) nano-cristalina y (e) amorfa [14].



Recubrimientos de Cr y CrN se han utilizado como barrera de difusión hasta temperaturas del orden de 500-650 °C, y la resistividad a la temperatura de falla de la barrera varía entre 350-800  $\mu\Omega\text{-cm}$  [27-29]. Por otro lado, los valores de resistividad encontrados en la literatura para películas de CrN<sub>x</sub> subestequiométricas ( $0.93 < x < 0.98$ ) se encuentran alrededor de 300  $\mu\Omega\text{-cm}$  [30] y en películas de Cr de 105  $\mu\Omega\text{-cm}$ , Cr<sub>2</sub>N de 79  $\mu\Omega\text{-cm}$  y CrN estequiométrico de 120  $\mu\Omega\text{-cm}$  [31]. También se ha estudiado CrN y Cr/CrN sobre silicio obteniendo valores de  $50 \pm 2$   $\mu\Omega\text{-cm}$  y  $160 \pm 60$   $\mu\Omega\text{-cm}$  respectivamente [32].

## **1.5 Deposición de películas delgadas por técnicas PVD**

### **1.5.1 Técnicas PVD para deposición de películas con aplicaciones en electrónica**

Durante el siglo XIX se produjeron las primeras películas delgadas por medio de evaporación en vacío lo cual constituyó la base de las técnicas llamadas PVD o de deposición física en fase vapor (PVD – por sus siglas en inglés - Physical Vapor Deposition); sin embargo, fue a finales de la Segunda Guerra Mundial cuando comenzó el uso de esta técnica para producir recubrimientos a nivel industrial. En los procesos PVD, el material contenido en un crisol se evapora por medio de calor en una cámara en condiciones de alto vacío, y las especies evaporadas se depositan sobre la pieza que se quiere recubrir. Igualmente a finales del siglo XIX se produjeron las primeras aplicaciones de la deposición química en fase vapor (CVD – por sus siglas en inglés - Chemical Vapor Deposition), en la cual el recubrimiento se forma a partir de reacciones químicas sobre la superficie de un sustrato caliente inmerso en una mezcla gaseosa, cuyas especies pueden reaccionar químicamente entre sí [33]. Posteriormente, a mediados del siglo XX, se empezaron a investigar los plasmas de alta temperatura lo que generó que a partir de 1960 se utilizara el plasma en los procesos de modificación superficial. Un plasma es un gas cuasi-neutro de partículas cargadas y neutras que tiene un comportamiento colectivo. El rápido desarrollo de las técnicas de procesamiento basadas en plasma fue impulsado por las necesidades de la industria electrónica y en particular de la fabricación

de circuitos integrados, lo que a partir de 1963 fue el motor para el uso de esta técnica y favoreció el rápido crecimiento de la industria [34]. En 1966 se introdujo el plateado iónico en el cual se usa un plasma en un método clásico de evaporación, adoptándose el uso del plasma en las técnicas PVD que pasaron a llamarse procesos de PVD asistidos por plasma o PAPVD (por sus siglas en inglés - Plasma Assisted Physical Vapor Deposition).

Actualmente, los procesos PAPVD incluyen una gran variedad de técnicas entre las que se encuentran: sputtering reactivo, sputtering asistido por campos magnéticos o magnetrón sputtering, sputtering R.F., plateado iónico, arco catódico continuo, arco catódico pulsado, ablación láser y técnicas tipo dúplex que pueden combinar las anteriores. Ahora bien, para la fabricación de un circuito CMOS como el mostrado en la figura 1.1 se requiere la aplicación de capas de diferentes materiales que pueden ser depositadas por métodos puramente físicos, tales como sputtering o evaporación, mientras que otras requieren métodos químicos tales como la deposición química en fase vapor. El sputtering reactivo combina tanto las características físicas como químicas por lo cual es frecuentemente usado para la fabricación de este tipo de dispositivos y es la técnica en la cual se enfoca esta investigación.

### **1.5.2 Sputtering**

La técnica de “sputtering”, conocida también como espurreo, pulverización catódica o erosión catódica utiliza un proceso en el cual los átomos del material que se quiere depositar, llamado blanco, son físicamente expulsados o “pulverizados” por la transferencia de momento producida por su bombardeo con partículas energéticas positivas. Estas partículas energéticas provienen de un plasma y son aceleradas hacia el blanco a través de un potencial negativo. En su trayectoria, los átomos expulsados se depositarán sobre la pieza o sustrato que se quiere recubrir gracias a las condiciones de vacío. Al expulsar los átomos o moléculas, también se expulsarán electrones secundarios que son fundamentales para mantener el plasma. Como el sputtering es el resultado de

la transferencia de momento, puede pensarse en él como un “juego de billar” a nivel atómico, en el cual los iones, que son las partículas energéticas (bola blanca), golpean los átomos densamente empaquetados (bolas de billar). La eficiencia de sputtering depende del número de átomos expulsados por partícula incidente, lo que a su vez depende de las masas atómicas de la partícula incidente y del material del blanco, y de la energía de incidencia y de enlace respectivamente. Ahora bien, es posible depositar compuestos y aleaciones a través del sputtering reactivo, en el cual el blanco está en presencia de gases reactivos que pueden reaccionar tanto con el material pulverizado como con la superficie del sustrato. Dentro de las ventajas de la técnica de sputtering se pueden señalar las siguientes [35, 36]: 1) Puede utilizarse un rango ilimitado de materiales para el blanco y la eficiencia de sputtering varía poco de un material a otro, 2) Se elimina la emisión de gotas, que en procesos como la evaporación constituyen una desventaja, 3) pueden depositarse películas multicomponente y aleaciones por medio del sputtering reactivo con uniformidad en el espesor y 4) es un proceso amigable con el medio ambiente. Sin embargo también presenta algunas limitaciones, la principal de ellas se centra en las bajas tasas de deposición, típicamente menores a 300 nm/min, lo que es producto a su vez de la imposibilidad de controlar la trayectoria de los electrones ya que éstos pueden escapar hacia las paredes de la cámara.

El sputtering comprende una familia de técnicas basadas en su principio básico, con modificaciones que buscan mejorar las limitaciones del proceso. Estas técnicas son: Sputtering tródo, sputtering D.C o R.F. asistido con magnetrón convencional o magnetrón sputtering (MS), sputtering con magnetrón desbalanceado (UBMS – por sus siglas en inglés - Unbalanced Magnetron Sputtering), sputtering con magnetrón desbalanceado de campos variables, sputtering con magnetrón desbalanceado de campo cerrado, (CFUBMS – por sus siglas en inglés - Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering), sputtering confocal, sputtering con magnetrón pulsado (PMS – por sus siglas en inglés - Pulsed Magnetron Sputtering) y sputtering con magnetrón de impulso de alta potencia (HIPIMS – por sus siglas en inglés - High Power Impulse Magnetron Sputtering), entre otras. Dentro de estas técnicas, las técnicas de sputtering con magnetrón desbalanceado de campos variable y sputtering R.F. con magnetrón son explicadas en las siguientes secciones, debido a que sus características permiten su fácil

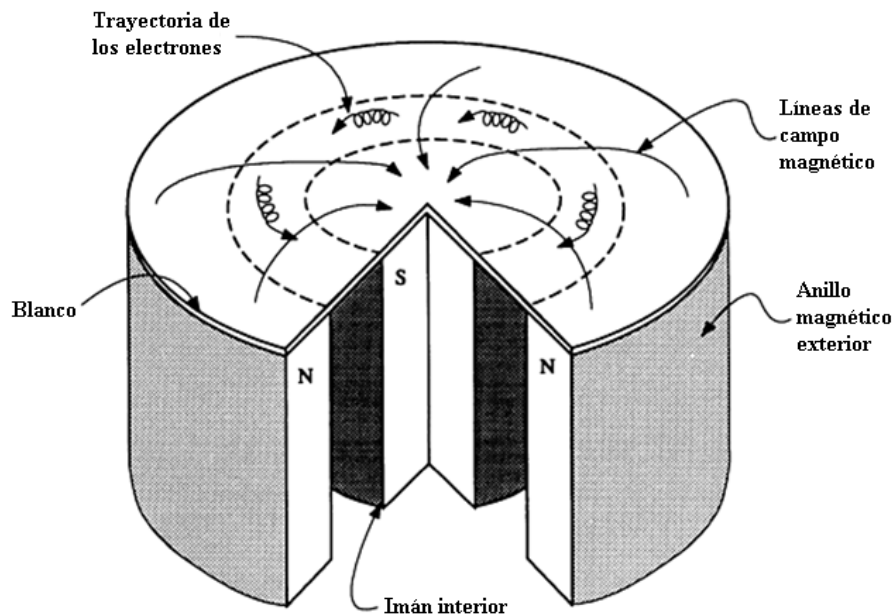
utilización en la deposición de multicapas a escala nanométrica y su aplicabilidad a la fabricación de circuitos integrados.

### **1.5.2.1 Magnetron sputtering**

La técnica de magnetron sputtering hace el uso del hecho que un campo magnético configurado paralelamente a la superficie del blanco puede restringir el movimiento de los electrones secundarios a la vecindad de éste [37]. Los imanes se disponen de tal forma que uno de los polos se ubica en el eje central del blanco mientras que el segundo polo está formado por un anillo de imanes alrededor del borde exterior del blanco. De esta forma los electrones siguen la trayectoria del campo magnético y quedan confinados a la vecindad del blanco lo que evita que escapen hacia las paredes de la cámara, aumentando la eficiencia de ionización y produciendo un plasma más denso, mayor bombardeo sobre el blanco y como resultado mayores tasas de deposición. Igualmente, ya que los electrones están confinados, se reduce el sputtering del sustrato y de las paredes de la cámara. En la figura 1.4 se muestra un ejemplo de un magnetron planar, que es la geometría comúnmente utilizada, y del confinamiento electrónico en este tipo de magnetron [35].

Debido a que los campos magnéticos fuerzan una trayectoria definida de los electrones, se produce una erosión del blanco no uniforme como si fuera una “pista de carreras” (racetrack) lo que limita el porcentaje de su uso. Por otro lado, el confinamiento del plasma cerca a la región del cátodo limita la distancia entre el blanco y el sustrato ya que para distancias muy grandes los sustratos se encontrarán en un plasma de baja densidad y podrían producirse bajas tasas de depósito y defectos en las películas tales como poros.

**Figura 1-4:** Configuración de los imanes en la técnica de magnetron sputtering [35].

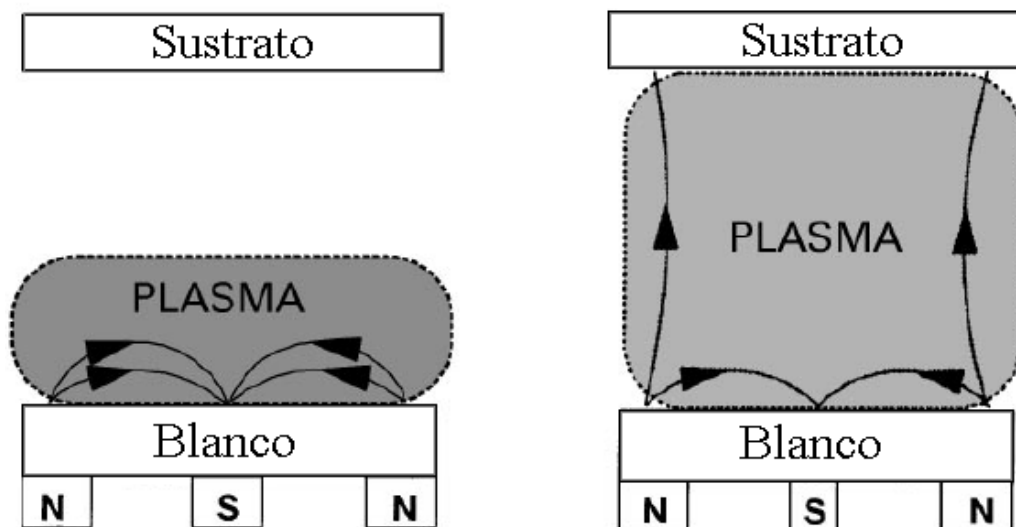


### 1.5.2.2 Sputtering con magnetron desbalanceado (UBMS)

La limitación presentada a causa del confinamiento electrónico en la configuración convencional o “balanceada” del magnetron sputtering es superada a través del uso de un magnetron desbalanceado, en el cual el anillo exterior de imanes se refuerza con respecto al polo central. En este caso no todas las líneas del campo magnético se cierran entre el polo central y los polos externos, sino que algunos electrones secundarios (y por lo tanto iones) pueden seguir las líneas de campo magnético [37], tal como se muestra en la figura 1.5.



**Figura 1-5:** Confinamiento del plasma observado en a) magnetrón convencional y b) magnetrón desbalanceado [37].



A través de esta configuración se escapan pocos electrones hacia las paredes de la cámara y puede obtenerse un plasma más denso que no está confinado a la vecindad del blanco sino que alcanza al sustrato, mejorando así las tasas de deposición y la calidad de las películas. A su vez el bombardeo iónico obtenido sobre la superficie del sustrato produce modificaciones en el crecimiento de la película debido principalmente a que aumenta la movilidad de los adátomos (átomos adsorbidos) y favorece la formación de películas más densas y superficies homogéneas. Sin embargo no sólo el flujo de iones es importante para modificar la estructura, sino también la energía con la que estos iones llegan al sustrato para lo cual se aplica una polarización o "bias" al sustrato. Esta polarización permite que una fracción de los iones positivos de la descarga ( $< 1 \text{ mA/cm}^2$ ) sea desviada hacia el sustrato aumentando la corriente iónica hasta un factor 5 sobre el caso sin polarización [38].

De acuerdo a lo anterior, la energía de los iones que inciden sobre el sustrato y la relación del flujo de estos iones con el flujo de los átomos que se condensan son parámetros fundamentales en la determinación de la estructura y las propiedades de las películas producidas por medio de UBMS. El grado de bombardeo iónico es influenciado tanto por la relación de flujo ion – átomo ( $J_i / J_a$ ) como por la energía de los iones

incidentes ( $E_i$ ), y estas dos dependen de la presión, la distancia blanco-sustrato y el voltaje bias del sustrato [39, 40]. Un parámetro que combina tanto la energía de los iones como el flujo ha sido sugerido por diferentes autores [39, 41, 42], y se define como el parámetro de energía:

$$E_p = E_i \times \frac{J_i}{J_a} \quad (2.11)$$

Donde  $E_i$  es la energía de los iones,  $J_i$  es el flujo de iones incidentes y  $J_a$  es el flujo de la película en formación. La energía de los iones se estima del potencial del plasma ( $V_p$ ), el bias del sustrato ( $V_s$ ), y la carga elemental  $e$ :

$$E_i = e(|V_s - V_p|) \quad (2.12)$$

$J_a$  se obtiene de la densidad del material en bulto, la tasa de deposición y la masa de los átomos que llegan.

La relación ión-átomo puede variarse a través de la configuración del campo magnético. Sin embargo, cuando se usan magnetrones fijos o “balanceados” esta relación puede variarse solo en un rango muy limitado por lo que se usan magnetrones en los cuales el grado de desbalanceo puede variarse in-situ. Para esto, tanto el juego de imanes exterior como el interior en el arreglo magnético pueden moverse con respecto al otro [37]. Este sistema permite que el magnetrón opere desde virtualmente balanceado a fuertemente desbalanceado y por lo tanto la relación ión-átomo puede variarse en cualquier etapa de la deposición.

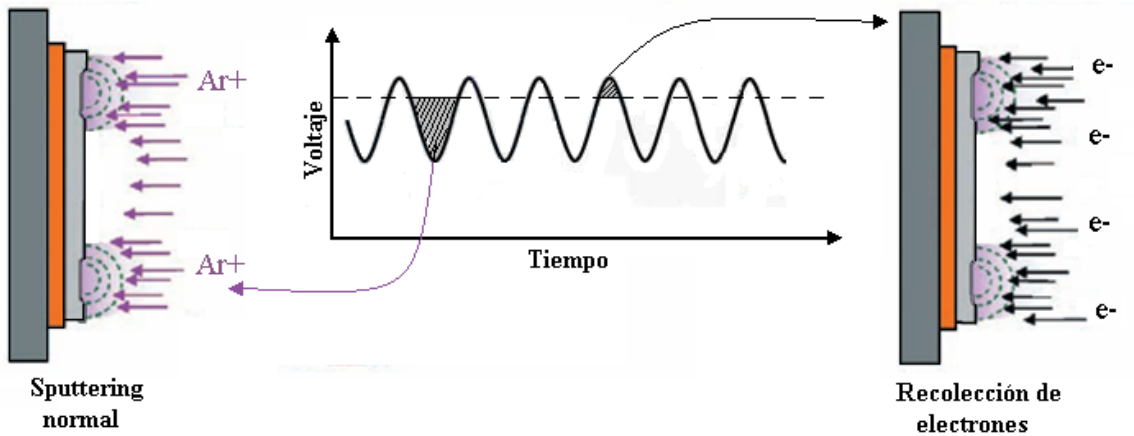
### 1.5.2.3 Sputtering R.F. con magnetrón

Uno de los parámetros importantes al trabajar con las técnicas de sputtering reactivo con magnetrón es la fuente de potencia que puede ser DC, AC o pulsada. La más comúnmente utilizada es la fuente DC debido a su facilidad de operación. Sin embargo, el uso de fuentes DC puede causar inconvenientes al utilizar blancos metálicos ya que a causa de la disponibilidad de gas reactivo en la cámara es probable que el recubrimiento también se deposite sobre la superficie del blanco en los lugares donde no se realiza el sputtering, es decir, fuera de la “pista de carreras”. Este fenómeno es llamado

envenenamiento del blanco o “poisoning” [43] y a medida que se deposita el recubrimiento sobre el blanco se produce una caída en la tasa de deposición acompañada de un aumento en la presión parcial de las especies del gas reactivo en frente del blanco. La potencia del blanco también se ve afectada debido a que los requerimientos de corriente – voltaje cambian a medida que el blanco se envenena [35]. Por otro lado, si se quieren depositar películas aislantes, el potencial DC no puede aplicarse directamente y se acumula una carga positiva sobre la superficie durante el bombardeo iónico que no puede neutralizarse [44]. Para superar estos inconvenientes se utiliza un potencial de alta frecuencia aplicado a un electrodo metálico ubicado detrás del blanco, en el caso que éste sea aislante, y de esta forma puede realizarse el sputtering normalmente dado que el blanco será alternadamente bombardeado con iones y con electrones. La carga positiva que se acumula sobre la superficie durante el ciclo negativo, que es el ciclo durante el cual se realiza el sputtering, será neutralizada por los electrones durante el ciclo positivo, tal como se ilustra en la figura 1.6. Para el caso de un blanco conductor, el uso de este tipo de fuentes AC o pulsadas evita el envenenamiento del blanco y por lo tanto la disminución en la tasa de deposición.

La frecuencia utilizada típicamente en el sputtering R.F. es 13.56 MHz [44]. A esta frecuencia la movilidad de los electrones es varios órdenes de magnitud mayor a la movilidad de los iones por su diferencia de masa y se produce un flujo neto de electrones sobre el blanco aislante que genera una carga negativa durante los primeros ciclos. Esta carga electrónica se traslapa con el potencial alterno promoviendo la llegada de más iones y reduciendo la llegada de más electrones. Finalmente este proceso alcanza el equilibrio a un voltaje de polarización negativo que mantiene el sputtering por los iones del plasma del blanco dieléctrico [18]. El proceso de erosión sobre la superficie del blanco se produce en el semiciclo negativo, en el cual los iones positivos son atraídos hacia la superficie del blanco, mientras que en el semiciclo positivo se realiza la recolección de electrones que evita el envenenamiento del blanco.

**Figura 1-6:** Confinamiento del plasma observado en a) magnetrón convencional y b) magnetrón desbalanceado [37].



Las fuentes utilizadas para realizar el sputtering R.F. generalmente trabajan con una impedancia de carga definida (típicamente  $50 \Omega$ ) debido a las limitaciones de voltaje y corriente, y esta impedancia normalmente es diferente a la impedancia del plasma. Por tal motivo debe realizarse un ajuste de impedancias a través de un sintonizador que se conecta entre el cátodo y el generador de R.F. El generador usado con el sintonizador de impedancias debe ser robusto debido a que debe tolerar la potencia reflejada que se produce cuando la impedancia de la carga es diferente a la requerida por la fuente.

## 1.6 Técnicas de caracterización

### 1.6.1 Composición química

#### 1.6.1.1 Espectroscopia de masas de iones secundarios (SIMS)

La espectroscopia de masas de iones secundarios (SIMS – por sus siglas en inglés - Secondary Ion Mass Spectrometry) hace uso del mismo principio utilizado en el sputtering: al bombardear un material con partículas energéticas se desprenden partículas secundarias atómicas y moleculares, algunas de las cuales se ionizan al

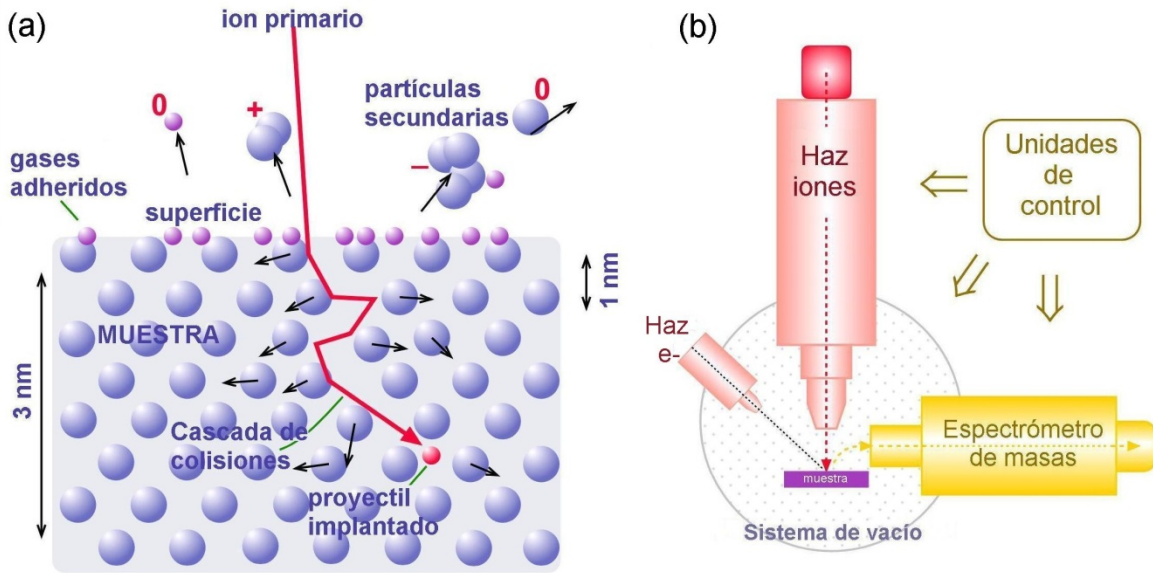
---

abandonar la superficie y pueden ser detectadas por un espectrómetro de masas, lo que permite el análisis de composición y estructura tanto en superficie como en profundidad. Cuando las partículas incidentes chocan con la superficie del sólido, parte de la energía puede perderse por excitaciones electrónicas, pero la mayor parte se transfiere mediante un mecanismo de frenado nuclear en una cascada de colisiones elásticas [45]. La partícula incidente puede ocasionar diferentes mecanismos dentro del sólido del material analizado tales como el desplazamiento de átomos de sus posiciones regulares de red, o colisiones dirigidas a la superficie que provocan la expulsión de átomos y moléculas, tal como se muestra en la figura 1.7 (a). Las señales que detecta el espectrómetro de masas son intensidades en función de  $M/q$  (masa/carga) y no sólo de  $M$ .

Ahora bien, cuando se bombardea la superficie de la muestra con una densidad de iones suficientemente grande se produce una erosión apreciable en la superficie de manera que ésta va perdiendo capas atómicas sucesivamente. Si se recogen los datos dados por el espectrómetro de masas en función del tiempo se obtiene información sobre la composición del material no sólo en la superficie sino también en la profundidad [46]. La pérdida de capas atómicas del material hace de SIMS una técnica de análisis destructiva ya que produce un cráter en la muestra analizada.

El bombardeo con iones primarios energéticos también puede producir una mezcla atómica por el desplazamiento de los átomos de sus posiciones de red, lo que al momento del análisis puede limitar la resolución con la que se define la profundidad en la que se encuentran los elementos detectados. Esto a su vez hace que la extracción de información cuantitativa no sea fácil y se considere la técnica como de tipo cuantitativo. A pesar de estas limitaciones la técnica ofrece ventajas tales como su sensibilidad al medir muy bajas concentraciones de elementos, tales como dopantes, su habilidad al identificar todos los elementos de la tabla periódica (incluyendo H y He) y la confiabilidad al realizar perfiles de profundidad de recubrimientos con espesores en el rango de los micrómetros. En materiales aislantes puede producirse acumulación de carga por el bombardeo con iones positivos, por lo cual se utiliza un cañón de electrones para compensar dicha carga (Figura 1.7 (b)).

**Figura 1-7:** Esquema del funcionamiento de SIMS, (a) Principio básico, (b) componentes del equipo utilizado.



### 1.6.1.2 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, (XPS por sus siglas en inglés - X-ray Photoelectron Spectroscopy), es una de las técnicas más utilizadas actualmente para la caracterización química de materiales debido a que permite identificar los elementos que constituyen la superficie, así como determinar los estados químicos y la cantidad de dichos elementos presentes.

Básicamente, la técnica hace uso de un haz de fotones de rayos X que al chocar contra la muestra a analizar excita los electrones que se encuentran en los niveles internos o en la banda de valencia expulsándolos con energía cinética  $E_K$ , tal como se muestra en la figura 2.8 (a). La radiación incidente se obtiene de rayos X blandos, generalmente  $AlK\alpha$  o  $MgK\alpha$ . La energía cinética del electrón expulsado depende de la energía del haz de fotones incidente ( $h\nu$ ), por lo que esta cantidad experimental no da por sí sola la información del material. La energía de enlace del electrón ( $E_B$ ) es el parámetro que

identifica al electrón específicamente tanto en términos del elemento como del nivel de energía atómico, y se obtiene a través de la relación:

$$E_B = h\nu - E_k - W \quad (1.13)$$

Donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente,  $E_k$  es la energía cinética del electrón expulsado y  $W$  es la función de trabajo del espectrómetro.

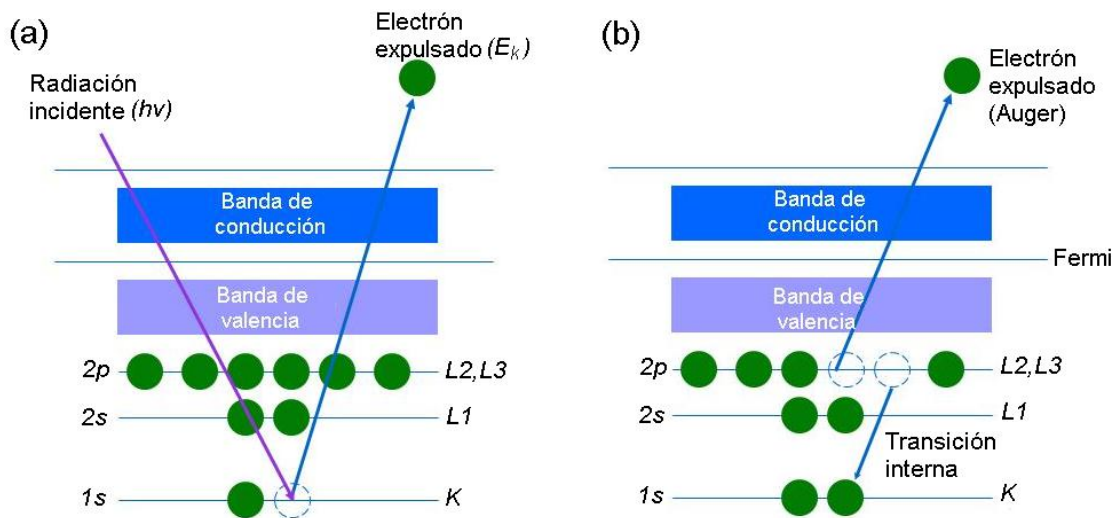
Una vez se emite un electrón, el átomo ionizado debe relajarse de alguna forma, lo que se logra a través de la emisión de un fotón de rayos X, conocido como fluorescencia, o a través de la expulsión de un electrón Auger. En este caso, el sitio vacante es llenado con un electrón de un nivel superior (Figura 1.8 (b)) causando que se expulse otro electrón del átomo por el principio de conservación de la energía [47].

La energía de enlace es por lo tanto el parámetro característico del material, y el espectro obtenido está formado por los picos de los fotoelectrones individuales de cada elemento relacionados con la energía de enlace, y las líneas Auger asociadas resultantes del proceso de des-excitación que sigue al proceso de fotoemisión. La presencia química de cada elemento constituyente se determina comparando el área del pico correspondiente con el área de todos los picos de las diferentes especies del material analizado, cada uno de ellos relacionado a un factor de peso de acuerdo a la sensibilidad de cada elemento a la ionización a través de rayos x [18]. La información del enlace químico se obtiene comparando la desviación de la posición del pico medido con respecto a la energía de enlace de un material puro donde los átomos están enlazados a átomos idénticos. Hay varias compilaciones de las energías de enlace pero la más extensa y comúnmente utilizada es la del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST – por sus siglas en inglés - National Institute of Standards and Technology).

La sensibilidad superficial de esta técnica es tan alta que cualquier contaminación puede producir desviaciones de la composición química real por lo que se utilizan condiciones de ultra alto vacío (UHV) para realizar el análisis, junto con una limpieza de la superficie a través de sputtering para remover contaminantes. Sin embargo, el proceso de limpieza

también puede causar sputtering preferencial de algunos elementos y cambios estructurales en algunas muestras afectando los resultados finales.

**Figura 1-8:** Diagrama esquemático del proceso XPS, (a) fotoionización de un átomo por la expulsión de un electrón 1s, (b) Relajación del átomo ionizado por la emisión de un electrón Auger.



## 1.6.2 Microestructura

### 1.6.2.1 Difracción de rayos X (XRD)

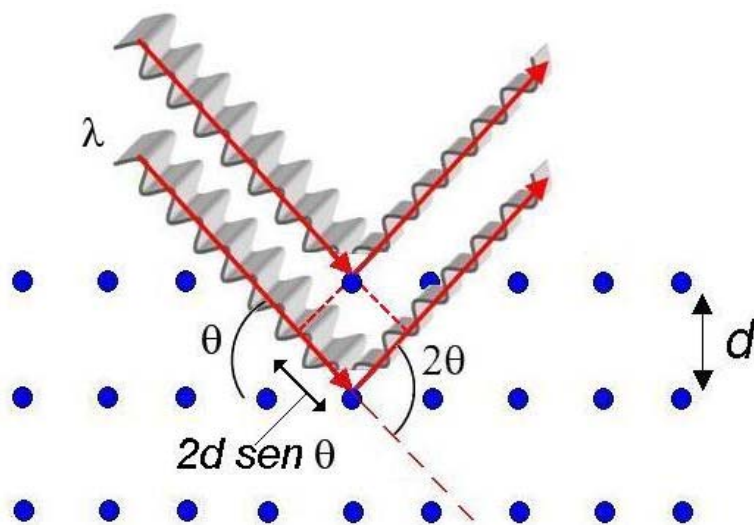
Esta técnica hace parte de las más comúnmente utilizadas para la caracterización de películas delgadas debido a su versatilidad, sensibilidad y rapidez al suministrar información acerca de la fase, textura y esfuerzos residuales. La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés – X-Ray Diffraction) utiliza radiación electromagnética con una longitud de onda alrededor de 1 Å que al chocar contra la superficie de la muestra a analizar interactúa con los electrones de los átomos del material los cuales constituyen puntos de dispersión o “scattering”. Las ondas difractadas interfieren unas con otras generando patrones de interferencia destructiva y constructiva, siendo éstas las que



producen las intensidades visibles en el patrón de difracción suministrado por la técnica [48]. La intensidad difractada depende principalmente del tipo de material y de la densidad atómica del plano cristalino, mientras que el ángulo de difracción específico de interferencia constructiva es una función de la distancia interplanar siguiendo la ley de Bragg que es la base de todas las técnicas de difracción [18]:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (1.14)$$

**Figura 1-9:** Representación esquemática de la difracción de rayos X en una estructura cristalina



Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de difracción como se muestra en la figura 1.9.

Los picos de difracción que se obtienen para un material específico son teóricamente un delta matemático ubicado en los ángulos de difracción específicos. Sin embargo, en los patrones de rayos X estos picos presentan un ensanchamiento debido a diferentes factores entre los que se incluyen el tamaño de grano reducido, la presencia de esfuerzos, las limitaciones de la instrumentación utilizada y factores de temperatura. El

perfil del pico es una convolución de los perfiles de todas estas contribuciones. El ensanchamiento del pico, llamado FWHM (por sus siglas en inglés - Full Width at Half Maximum) está relacionado con el tamaño de cristalito promedio a través de la fórmula de Scherrer [49]:

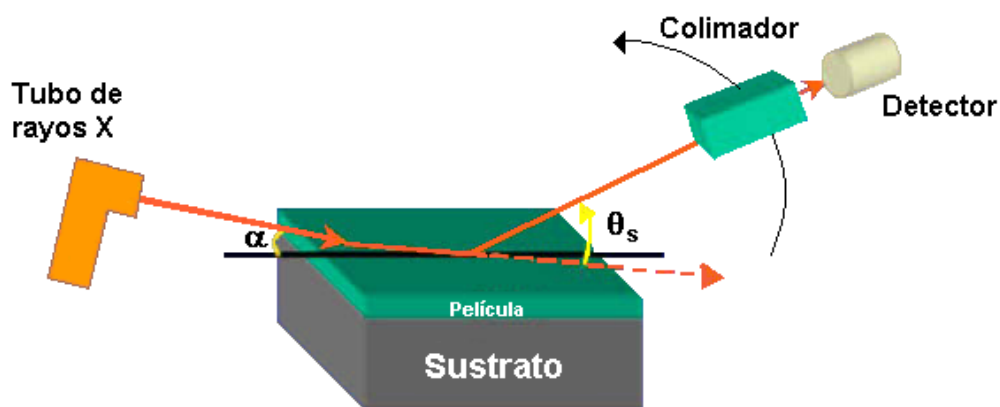
$$B = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (1.15)$$

Donde  $B$  es el tamaño de cristalito aparente,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $L$  es el ensanchamiento del pico (en radianes) y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.  $K$  es una constante adimensional del orden de la unidad conocida como constante de Scherrer, y su valor depende de la forma del cristalito y de la distribución de tamaños de cristalito, siendo la forma esférica con simetría cúbica la más comúnmente utilizada tomando un valor de  $K = 0.94$  [49]. El tamaño obtenido por los métodos de rayos X es la longitud efectiva, medida en la dirección del vector de difracción a lo largo de la cual la difracción es coherente. El tamaño de cristalito calculado a través de la fórmula de Scherrer generalmente es igual al tamaño de grano, aunque con algunas excepciones, y diferente al tamaño de partícula, ya que partículas individuales pueden contener varios cristalitos, o dominios con diferentes orientaciones [49]. De acuerdo a lo anterior, en este trabajo se utilizó la medida del tamaño de cristalito como medida del tamaño de grano.

La geometría utilizada en la difracción de rayos X es otra característica importante de la técnica, ya que puede obtenerse información complementaria a través de ella. En el caso de la configuración  $\theta$ - $2\theta$  o Bragg-Brentano ( $\theta > 10^\circ$ ), los ángulos de incidencia y de detección se mantienen idénticos variando ambos simultáneamente para estar en condición de reflexión en el rango adecuado [50], razón por la cual sólo se detectan los cristalitos con planos paralelos a la superficie. Esto puede esconder detalles estructurales relevantes suministrando poca información en el caso de difractogramas de muestras altamente orientadas. Por otro lado, la penetración del haz incidente puede alcanzar el sustrato lo que puede ocasionar una mezcla entre la señal proporcionada por el material de estudio y el sustrato sobre el cual se encuentra. Para minimizar este efecto en ocasiones se utiliza un “desacople” entre el ángulo de incidencia y el ángulo del detector (alrededor de  $0.5 - 1^\circ$ ).

Para los casos de películas delgadas altamente orientadas, es conveniente el uso de la geometría de incidencia rasante o GIXRD (por sus siglas en inglés - Glancing Incidence X-Ray Diffraction) en la cual el ángulo de incidencia es muy pequeño ( $\alpha < 5^\circ$ ) y se mantiene fijo mientras el detector barre en ángulos  $\theta_s$  el haz difractado [50] (ver figura 1.10). Esta configuración presenta dos ventajas principales: la primera es el aumento de la señal detectada puesto que el volumen de la película que contribuye a la difracción es mayor debido al bajo ángulo de incidencia. La otra ventaja es la disminución de la contribución del sustrato a la señal detectada dado que el haz incidente es absorbido considerablemente por la película.

**Figura 1-10:** Representación esquemática de la difracción de rayos X en una estructura cristalina



### 1.6.2.2 Reflectividad de Rayos X (XRR)

Otra familia de análisis de rayos X, llamada reflectividad de rayos X (XRR por sus siglas en inglés – X-Ray Reflectometry) o difracción de rayos X de bajo ángulo (LAXRD – por sus siglas en inglés – Low Angle X-Ray Diffraction), es usada para la caracterización de películas delgadas y multicapas, pero en este caso se obtiene información acerca de la

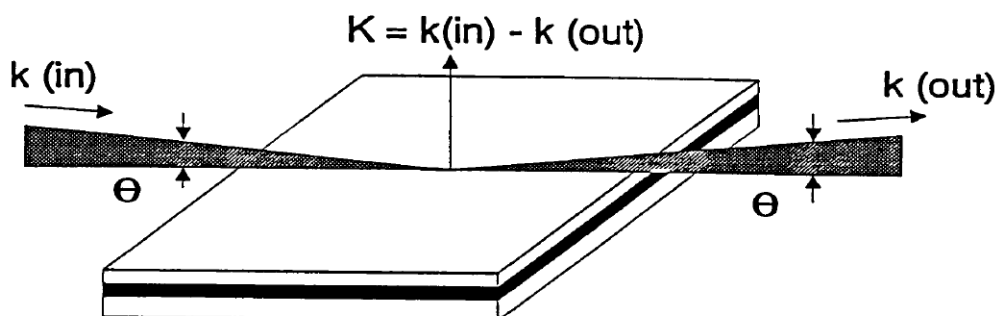
morfología de la superficie, el espesor y densidad de la película, y de la rugosidad de intercaras ocultas de películas cristalinas o amorfas e incluso líquidas. Estas características se determinan a través del estudio de las variaciones de intensidad de un haz de rayos X reflejado por la película delgada que se encuentra depositada sobre un sustrato. Las variaciones en la intensidad son debidas a las interferencias que se producen en las reflexiones sufridas en la superficie y en todas sus intercaras, que son a su vez originadas por las diferencias de densidad en la superficie de la película delgada y en la intercara película-sustrato. Las diferencias de densidad son asociadas a la diferencia en el número de electrones de los elementos químicos que componen los medios aire-película y película-sustrato [50].

Específicamente, la medida consiste en el monitoreo de la intensidad de un haz de rayos X reflejado de una superficie con respecto a la intensidad del haz incidente, en función del vector de transferencia  $K$ , definido como  $K = K_{out} - K_{in}$ , donde  $K_{in}$  y  $K_{out}$  son los vectores de onda incidente y reflejado, respectivamente [51] (figura 1.11). La magnitud de  $K$  define la escala de longitud de la medida, en el rango de dimensiones atómicas para  $K$  grandes ( $\geq 2\pi/a$ , donde  $a$  es el parámetro de red), a dimensiones mesoscópicas para  $K$  más pequeños. La dirección de  $K$  con respecto a la superficie de la muestra determina la dirección en la cual se obtiene la información estructural.

La configuración más común para este análisis es la reflectometría especular realizada a bajos ángulos, en la cual los ángulos incidente y reflejado son iguales, como se muestra en la figura 2.11, tal que  $K$  está orientado para analizar estructuras normales a la superficie ( $K \perp$ ). Para  $K \perp$  pequeños se analizan escalas de longitud mayores a las dimensiones atómicas, y en esta región la reflectividad es tratada frecuentemente desde el formalismo óptico usando las leyes de Fresnel. Este régimen es particularmente confiable para el estudio de la estructura de películas delgadas y la morfología superficial. La reflectividad especular, o su desviación del comportamiento ideal, está relacionada con las variaciones en la densidad electrónica normal al plano de la superficie y por lo tanto puede usarse para deducir información acerca de la estructura de

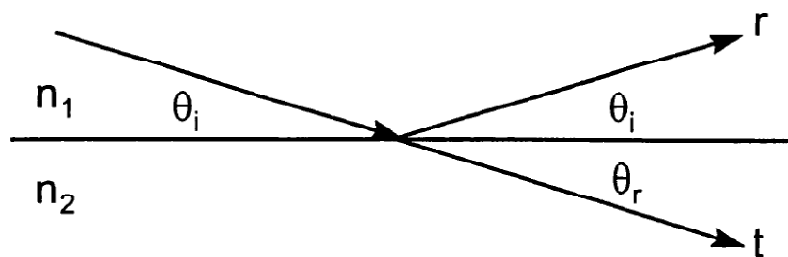
superficies rugosas, películas delgadas e interfaces y estructuras de películas periódicas [51].

**Figura 1-11:** Geometría para la reflexión especular. El vector de transferencia  $K$  es normal a la superficie del plano [51].



Para un mejor entendimiento del análisis realizado por reflectometría, debe tenerse en cuenta inicialmente las características de reflexión de superficies ideales. Cuando un plano de onda incide sobre la frontera entre dos medios homogéneos de diferentes propiedades ópticas, éste se divide en dos ondas: una transmitida (refractada) que se propaga en el segundo medio y una reflejada que se propaga nuevamente en el primer medio, tal como se muestra en la figura 1.12:

**Figura 1-12:** Reflexión y transmisión en una interface,  $r$  es el haz reflejado y  $t$  es el haz transmitido



La relación entre los ángulos de las ondas incidente y refractada con respecto al plano de la superficie está dada por la relación de Snell [51]:

$$\frac{\cos \theta_i}{\cos \theta_r} = \frac{n_2}{n_1} \quad (1.16)$$

Donde  $\theta_i$  es el ángulo de incidencia,  $\theta_r$  es el ángulo de la onda refractada,  $n_1$  es el índice de refracción del primer medio y  $n_2$  es el índice de refracción del segundo medio. Ahora bien, si el segundo medio es ópticamente más denso que el primero ( $n_2 > n_1$ ), el ángulo refractado es real para todos los ángulos de incidencia. Sin embargo, si  $n_2 < n_1$ , el ángulo refractado es real sólo para  $\cos \theta_i \leq \frac{n_2}{n_1}$ . De esta forma, por debajo de un cierto ángulo crítico ( $\theta_c$ ), la incidencia de un haz de rayos X sobre una superficie plana da lugar a reflexión total, teniendo en cuenta que el índice de refracción del vacío o del aire es igual a 1, tal que:

$$\cos \theta_c = \frac{n_2}{n_1}, \quad n_2 < n_1 \quad (1.17)$$

Los coeficientes de reflexión y transmisión, es decir, la relación de las amplitudes de las ondas reflejada y transmitida con la onda incidente para las dos componentes de polarización son dados por las ecuaciones de Fresnel [51]:

:

$$r_s = \frac{n_1 \sin \theta_i - n_2 \sin \theta_r}{n_1 \sin \theta_i + n_2 \sin \theta_r} \quad (1.18)$$

$$t_s = \frac{2n_1 \sin \theta_i}{n_1 \sin \theta_i + n_2 \sin \theta_r} \quad (1.19)$$

$$r_p = \frac{n_2 \sin \theta_i - n_1 \sin \theta_r}{n_2 \sin \theta_i + n_1 \sin \theta_r} \quad (1.20)$$

$$t_p = \frac{2n_1 \sin \theta_i}{n_2 \sin \theta_i + n_1 \sin \theta_r} \quad (1.21)$$

Donde  $r_s$  y  $t_s$  son los coeficientes de reflexión y transmisión para la componente de polarización perpendicular al plano de incidencia respectivamente, y  $r_p$  y  $t_p$  son las cantidades correspondientes para la componente de polarización paralela al plano de

incidencia. Debido a que el índice de refracción es cercano a la unidad sobre la región de los rayos X, de las ecuaciones de Fresnel puede verse que el coeficiente de reflexión para los rayos X sólo será apreciable a ángulos muy pequeños, es decir, cerca a la incidencia rasante. Para las energías típicas de los rayos X de ~5 a 10 keV, el ángulo crítico está en el rango de 0.1° a 0.6° para la mayoría de los materiales y depende de la densidad electrónica. Para valores de  $\theta$  cercanos a  $\theta_c$ , los coeficientes de reflexión de Fresnel pueden aproximarse por:

$$r_s = \frac{\theta_i - \theta_r}{\theta_i + \theta_r} \quad (1.22)$$

$$r_p = \frac{\theta_r - \theta_i}{\theta_r + \theta_i} \quad (1.23)$$

Y para  $\theta > \theta_c$  la reflectividad se reduce a una forma asintótica simple en función del ángulo de difracción [51]:

$$R \sim (2\theta/\theta_c)^{-4} \quad (1.24)$$

Para mostrar la dependencia de la reflectividad del ángulo y la energía, se expresa típicamente en función del vector de transferencia  $K$ :

$$R \sim (2K/K_c)^{-4} \quad (1.25)$$

Donde  $K = 4\pi/\lambda \sin \theta$ ,  $K_c = 4\pi/\lambda \sin \theta_c$  y  $\lambda$  es la longitud de onda incidente. Esta expresión es comúnmente llamada la reflectividad Fresnel, denotada por  $R_f$ . De acuerdo a lo anterior, las medidas deben ser realizadas en ángulos muy próximos al ángulo crítico de reflexión total y los detectores deben tener un gran rango dinámico de manera que se pueda medir fiablemente a lo largo de varios órdenes de magnitud de la señal reflejada.

Ahora bien, las superficies reales no son ideales en la escala de longitud de los rayos X, tal que las superficies rugosas, las interfaces y las fronteras de granos de los materiales policristalinos causan desviaciones del comportamiento ideal en el coeficiente de reflexión especular y ocasionan esparcimiento en direcciones no especulares, por lo cual es conveniente normalizar la reflectividad medida por  $R_f$  para enfatizar las desviaciones

del comportamiento de la superficie ideal. Als-Nielsen [56] presentó una derivación para la reflectividad en superficies no ideales de la siguiente forma:

$$R(K) = (2K/K_c)^{-4} \left| \int \rho'(z) \exp(iKz) dz \right|^2 \quad (1.26)$$

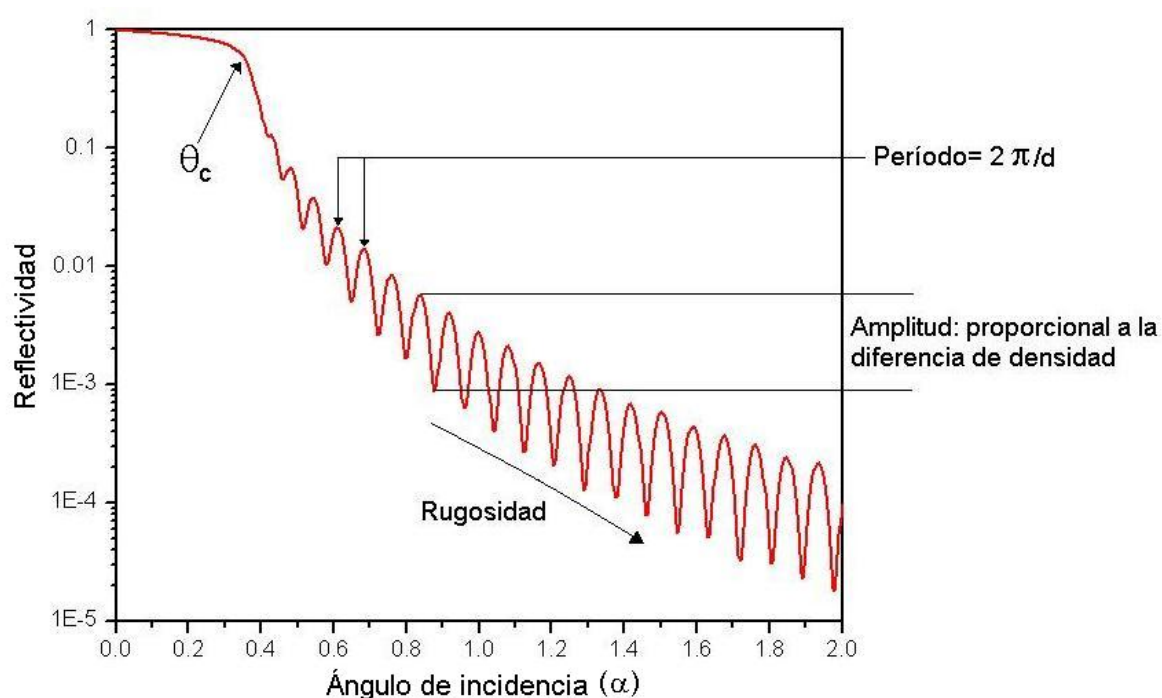
Donde  $\rho'(z)$  es el gradiente de la densidad electrónica en la dirección perpendicular a la superficie, la integral es la transformada de Fourier de dicho gradiente y el término en frente de la integral es la reflectividad Fresnel. Usando esta ecuación pueden examinarse cualitativamente las características encontradas en un espectro de reflectividad experimental, teniendo en cuenta las siguientes consideraciones [51]: Para una película de índice de refracción similar al del sustrato, una superficie sin rugosidad alguna de la interface película/vacío da como resultado una reflectividad que es igual a la reflectividad Fresnel. Sin embargo, una superficie muy rugosa con un gradiente que sea distinto de cero a lo largo de una gran distancia, da como resultado una reflectividad que decae mucho más rápidamente que la reflectividad Fresnel. De esta manera, la anchura de la interface (o rugosidad) se puede obtener del decaimiento de la reflectividad al aumentar  $K$ . Por otro lado, si se considera una película con una densidad electrónica distinta del sustrato, las dos interfaces tienen influencia en la reflectividad (sustrato/película y película/vacío), de manera que aparecen unos máximos y mínimos de interferencia cuyo espaciado entre máximos cumple la igualdad  $\Delta K = 2\pi m/t$  (donde  $t$  es el espesor de la película y  $m$  el número de orden de la interferencia). La amplitud de la oscilación depende de la diferencia de densidad electrónica entre la película y el sustrato, y la fase relativa de la oscilación depende del signo del cambio en la densidad de la interface en la interface más profunda.

La forma usual para el análisis de los perfiles de reflectividad es la simulación de los resultados experimentales mediante el cálculo de la reflectividad con la ecuación 1.26. En primera aproximación, la manera de llegar a un ajuste aceptable consiste en obtener una buena reproducción de los datos experimentales que se puede evaluar por comparación directa en una representación logarítmica. En la figura 1.13 se muestra un ejemplo de un patrón de reflexión simulado para una bicapa de Cr(30 nm)/CrN(20 nm)/Si. Para el caso de las multicapas el patrón de reflectividad da cuenta tanto del espesor total del recubrimiento como del espesor individual de las capas. Los máximos entre las



reflexiones son debidos a la anchura de cada una de las capas, mientras que los máximos mayores pueden dar información acerca del espesor total.

**Figura 1-13:** Simulación de un patrón de reflectividad de una bicapa de Cr(30nm)/CrN(20nm) sobre sustrato de silicio.



### 1.6.2.3 Esfuerzos residuales (usando XRD)

En las películas producidas por sputtering pueden presentarse esfuerzos residuales principalmente cuando se realiza su deposición a bajas temperaturas, ya que no todos los átomos se ubican en las posiciones de mínima energía. En general, si los átomos se ubican en posiciones alejadas uno de otro se inducen esfuerzos de tensión, mientras que en el caso contrario se inducen esfuerzos de compresión. Este tipo de esfuerzos se conocen como esfuerzos residuales intrínsecos y su nivel depende de la morfología del

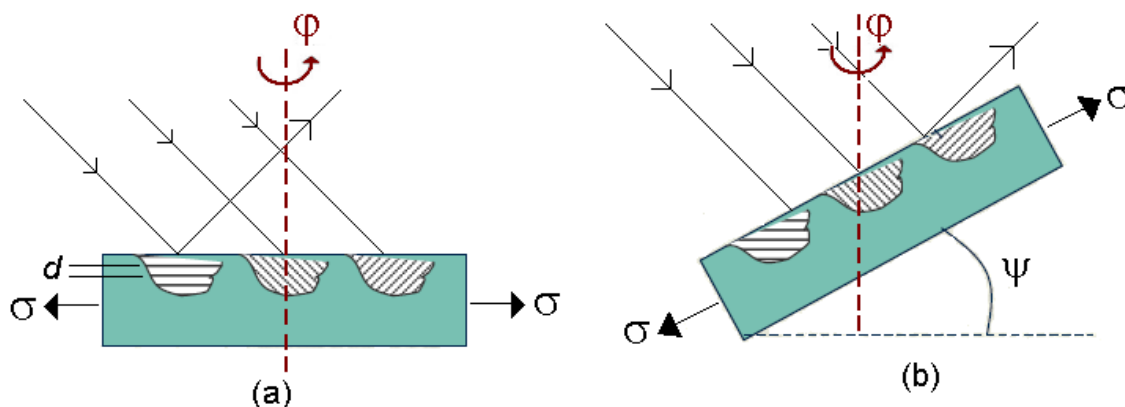
recubrimiento y su densidad, los cuales son controlados por las condiciones de deposición tales como presión del gas, polarización del sustrato y temperatura de deposición [53]. Los esfuerzos residuales pueden medirse indirectamente utilizando el mismo principio de la difracción de rayos x, determinando el espaciamiento producido entre los planos de red por la presencia de los esfuerzos. Considerando nuevamente la ley de Bragg (ecuación 1.14), puede verse que cualquier cambio en el espaciamiento dará como resultado un cambio en el ángulo de difracción  $2\theta$ . Por ejemplo, al aplicar un esfuerzo de tensión, como se muestra en la figura 1.14 (a), la contracción en la relación de Poisson reducirá el espaciamiento de red, aumentando el ángulo de difracción  $2\theta$ . Si posteriormente se inclina la muestra un ángulo  $\Psi$  (Figura 1.14 (b)), un conjunto diferente de cristalitos difractarán, y cada conjunto de cristalitos resolverá una componente direccional diferente del esfuerzo al cual la muestra está sujeta. La posición del pico cambiará durante la rotación ya que los cristalitos están sujetos a diferentes magnitudes del esfuerzo. La medida del cambio en la posición angular del pico de difracción para al menos dos rotaciones de la muestra definidas por el ángulo  $\varphi$  y un ángulo de inclinación  $\Psi$  hace posible el cálculo de los esfuerzos presentes en la superficie de la muestra [48, 54].

Ahora bien, el cambio en la posición angular para el pico de difracción (hkl) se ve reflejado en el espaciamiento de red y es una función lineal de  $\sin^2 \Psi$  de la siguiente forma [48]:

$$d_{\varphi\Psi}^{hkl} = \left(\frac{1+\nu}{E}\right)_{(hkl)} \sigma_{\varphi\Psi} d_{0\varphi}^{hkl} \sin^2 \Psi \quad (1.27)$$

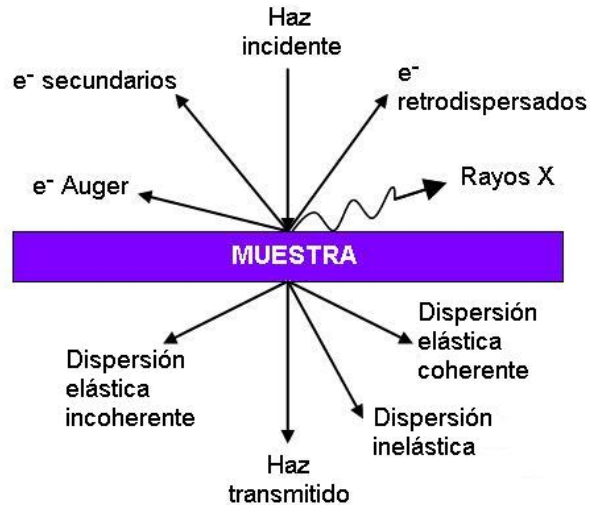
Donde E es el módulo de elasticidad,  $\nu$  es la relación de Poisson,  $d_{\varphi\Psi}$  es el espaciamiento en la dirección definida por  $\Psi$  y  $\varphi$  y  $d_{0\varphi}^{hkl}$  es el espaciamiento interplanar sin esfuerzos en la dirección (hkl). Por medio de esta técnica, llamada  $\sin^2 \Psi$ , se determina el espaciamiento de red para diferentes ángulos de rotación de la muestra y la gráfica obtenida ( $d$  vs  $\sin^2 \Psi$ ) es ajustada a una línea recta por mínimos cuadrados. El esfuerzo se calcula a partir de la pendiente del mejor ajuste.

**Figura 1-14:** Diagrama esquemático de la medida de esfuerzos residuales.



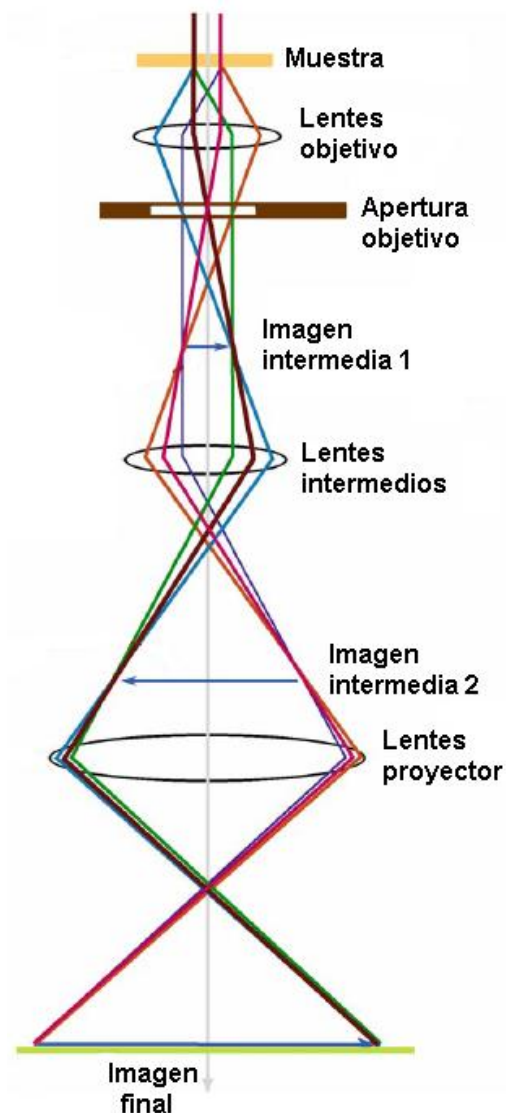
#### 1.6.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Entre las técnicas de caracterización microestructural de películas delgadas la microscopía electrónica de transmisión (TEM – por sus siglas en inglés - Transmission Electron Microscopy) se ha convertido en una herramienta casi necesaria especialmente cuando se estudian materiales a nano-escala, para los cuales esta técnica provee rangos de observación desde la escala atómica, pasando por el régimen nano (desde  $< 1$  nm a  $\sim 100$  nm) hasta el nivel de los micrómetros y más [55]. La técnica se basa en el estudio de la interacción de un haz de electrones de alta energía ( $>100$  kV) con el material de estudio, tal como se muestra en la Figura 1.15. Los electrones resultantes de la interacción pueden ser recuperados y analizados, suministrando información microestructural, química o topográfica, dependiendo del tipo de interacción de la que provienen. Los electrones que atraviesan la muestra son utilizados para formar una imagen magnificada que es enfocada a través de un sistema de lentes y proyectada sobre una pantalla fluorescente. Enfocando el haz de electrones se pueden medir patrones de difracción de regiones microscópicas y es posible seleccionar un solo microcristal para una medida de difracción [56].

**Figura 1-15:** Interacciones de los electrones con la materia.

El sistema puede dividirse en tres componentes: el sistema de iluminación, los lentes objetivo/portamuestras, y el sistema de imagen [55]. El sistema de iluminación comprende la fuente del haz de electrones y los lentes condensadores y su papel es tomar los electrones y transferirlos a la muestra. Los lentes objetivo y la etapa del portamuestras son el corazón del microscopio, ya que es aquí donde toman lugar las interacciones entre el haz y la muestra y ocurren las dos operaciones fundamentales del TEM, la creación de imágenes y de patrones de difracción, que son posteriormente magnificados. El sistema de imagen usa varios lentes para magnificar la imagen o el patrón de difracción producido por los lentes objetivo y para enfocarlos sobre el medio de visualización disponible, ya sea una pantalla o cámara. En la figura 1.16 se muestra un esquema de la operación básica de un sistema de microscopía electrónica de transmisión operado en el modo de obtención de imagen [55].

**Figura 1-16:** Esquema general de un microscopio electrónico de transmisión operando en el modo de imagen.



En el proceso de formación de la imagen se utilizan generalmente los electrones transmitidos a través de la muestra y que interactúan con ésta tal como se muestra en la figura 1.15. Si el electrón no choca con un átomo de la muestra, será transmitido en línea recta hasta alcanzar la pantalla en la cual se visualiza la imagen. Sin embargo, si el electrón choca con un átomo de la muestra puede ocurrir alguna de las interacciones

mostradas, tal que puede ser dispersado elásticamente, es decir, sin pérdida de energía, o inelásticamente transfiriendo parte de la energía al átomo. En este caso, la cantidad de energía transferida del electrón a la muestra es variable y aleatoria, y por lo tanto cuando el electrón alcanza la pantalla tiene energía y ángulo de incidencia desconocidos, lo cual generará ruido en la imagen. Sin embargo, cuando el electrón es dispersado elásticamente, su energía es constante y la ley de conservación del momento determinará el ángulo al cual será dispersado, y por lo tanto este electrón puede ser usado para dar información de alta resolución sobre la muestra. La intensidad electrónica variable se traduce en contraste en la pantalla. En la imagen resultante obtenida, las áreas más densas y las áreas que contienen elementos más pesados aparecen más oscuras debido al esparcimiento de los electrones en la muestra y como resultado la imagen consistirá de niveles de grises. Este contraste también permite observar estructuras en multicapa a nivel nanométrico [55].

Por otro lado, el contraste en los patrones de difracción se produce debido a que la intensidad del haz difractado es diferente en regiones diferentes de la muestra. Estas variaciones pueden ocurrir debido a cambios en las condiciones de difracción o debido a diferencias en el espesor. Por lo tanto, en un patrón de difracción obtenido por medio de TEM, las distancias en la imagen corresponden a ángulos de esparcimiento o “scattering” en la muestra. En la imagen obtenida, el patrón es una representación a escala de una sección de la red recíproca y cada punto representa un plano en el cristal que ha difractado. Estos patrones se toman inclinando la muestra tal que el haz de electrones pasa a través de una zona cristalográfica en particular y cada punto en el patrón representa un plano que pasa a través de esa zona. El patrón producido variará con zonas diferentes y para diferentes estructuras cristalinas [55]. Otro de los modos utilizados comúnmente en esta técnica es el STEM (por sus siglas en inglés - Scanning Transmission Electron Microscopy), en el cual los electrones secundarios emitidos desde las superficies superior e inferior de la muestra se recolectan para producir una imagen del escaneo con la cual se puede identificar la distribución de los elementos en la muestra, suministrando un mapa químico de la misma.

Ahora bien, para que la recolección de electrones sea posible, la muestra debe ser preparada de tal forma que sea casi “transparente” a los electrones por lo que su espesor máximo debe ser 100 nm. Esta constituye una de las principales desventajas de la técnica, especialmente cuando se quiere observar la microestructura de forma transversal ya que el proceso de preparación de la muestra es costoso y toma mucho tiempo.

### **1.6.3 Caracterización superficial**

#### **1.6.3.1 Perfilometría**

La perfilometría es una técnica muy sencilla que permite obtener información de la topografía de la superficie de la muestra de forma rápida y económica. Utiliza un sistema de cantiléver para escanear la superficie al aplicar una fuerza constante baja tal que no se alcanza a penetrar la muestra, grabando el movimiento lateral y vertical del cantiléver para obtener el perfil superficial. Es una técnica no destructiva que puede utilizarse tanto en materiales conductores como aislantes y no se necesita vacío para su operación. Una de las principales aplicaciones de la técnica es la obtención del espesor de recubrimientos a través de la medida de un escalón creado cubriendo una parte del sustrato durante la deposición o rayando el recubrimiento hasta que éste se delamine.

### **1.6.4 Caracterización eléctrica**

#### **1.6.4.1 Método de las cuatro puntas (FPP)**

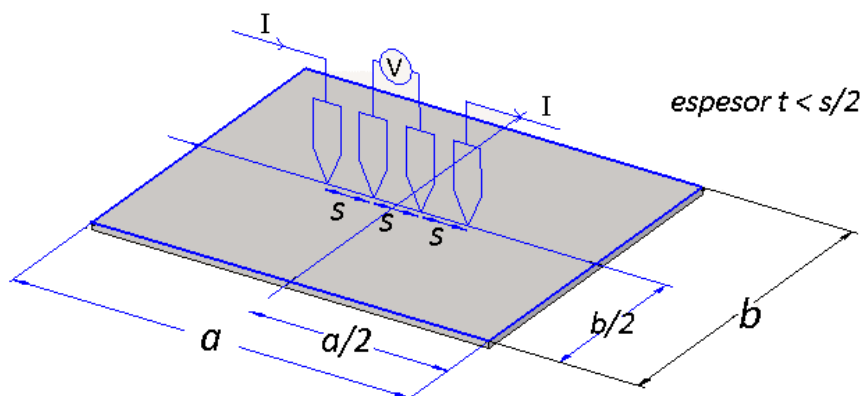
Como se explicó en la sección 1.1, la resistividad de la multicapa es una de las características principales al estudiar barreras de difusión ya que de ella depende la velocidad de operación del dispositivo. Para su medida se toman en cuenta tanto factores

geométricos como la relación entre el voltaje (V) que causa que la corriente (I) fluya a través del objeto:

$$\rho = G \frac{V}{I} \quad (1.28)$$

Donde  $\rho$  es la resistividad del material y G es un factor de corrección que depende de la forma y dimensiones de la muestra, y del arreglo de los contactos eléctricos utilizados para aplicar la corriente y medir el voltaje, lo que puede realizarse a través de dos puntos sobre la muestra. Sin embargo, cuando la resistencia de los contactos es comparable a la resistencia de la muestra es necesario separar los contactos que conducen la corriente de los contactos a través de los cuales se mide el voltaje para no medir la resistencia del contacto (resistencia parásita) junto con la resistencia de la muestra. Por este motivo se utiliza el método de las cuatro puntas o FPP (por sus siglas en inglés - Four Point Probe), en la cual la corriente es aplicada a través de dos de las puntas, mientras que el voltaje se mide por medio de las otras dos. Para una película delgada en la cual su espesor es mucho menor a la separación entre sondas, la configuración utilizada para la medida de la resistividad es la de una lámina rectangular tratada por Smits [57], tal como se muestra en la figura 1.17.

**Figura 1-17:** Configuración utilizada a través de la técnica FPP lineal





En esta configuración, la resistividad está dada por:

$$\rho = G \frac{V}{I}, \quad G = \frac{\pi}{\ln 2} \times t \times R_1 \left( \frac{b}{s}, \frac{a}{b} \right) \quad (1.29)$$

Donde  $\frac{\pi}{\ln 2} \times t$  es el factor geométrico para una muestra infinitamente grande de espesor  $t \ll s$ , y  $R_1 \left( \frac{b}{s}, \frac{a}{b} \right)$  es la corrección adicional que se aplica debido a la forma rectangular finita. El valor de  $R_1$  ha sido tabulado por [58] y se muestra en la tabla 1.1.

Además de las consideraciones geométricas se tomaron en cuenta cuatro factores que son importantes para tomar buenas medidas de resistividad [59]: 1) El espaciamiento entre sondas debe ser el mismo, 2) la presión de contacto sobre las cuatro sondas debe ser uniforme, 3) el borde de la muestra debe estar al menos a diez veces el espaciamiento entre sondas y 4) el espesor de la muestra debe ser menor que cuatro veces el espaciamiento entre sondas.

**Tabla 1-1:** Factores geométricos utilizados para la configuración mostrada en la figura 1.16 [58].

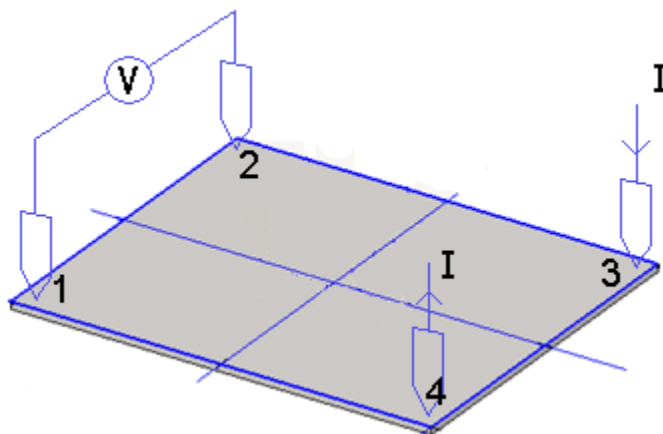
$\frac{b}{s}$	$\frac{a}{b} = 1$	$\frac{a}{b} = 2$	$\frac{a}{b} = 3$	$\frac{a}{b} \geq 4$
<b>1</b>			0.2204	0.2205
<b>1.25</b>			0.2751	0.2751
<b>1.5</b>		0.3263	0.3286	0.3286
<b>1.75</b>		0.3794	0.3803	0.3803
<b>2</b>		0.4292	0.4297	0.4297
<b>2.5</b>		0.5192	0.5194	0.5194
<b>3</b>	0.5422	0.5957	0.5958	0.5958
<b>4</b>	0.6870	0.7115	0.7115	0.7115
<b>5</b>	0.7744	0.7887	0.7888	0.7888
<b>7.5</b>	0.8846	0.8905	0.8905	0.8905
<b>10</b>	0.9313	0.9345	0.9345	0.9345

15	0.9682	0.9696	0.9696	0.9696
20	0.9822	0.9830	0.9830	0.9830
40	0.9955	0.9957	0.9957	0.9957
$\infty$	1	1	1	1

### 1.6.4.2 Método de Van der Pauw

El método de Van der Pauw para la medida de resistividad de películas delgadas es una de las técnicas más efectivas y ampliamente usadas, siendo también un método de cuatro puntas, a diferencia que los contactos son ubicados en el contorno de la muestra tal como se muestra en la figura 1.18. Para utilizar esta configuración se deben verificar las siguientes condiciones [60]: 1) los contactos están situados en el contorno, 2) los contactos son muy pequeños comparados con el contorno y 3) la superficie de la muestra es simplemente conexa.

Figura 1-18: Configuración de Van der Pauw para la medida de resistividad



La resistividad por medio del método de Van de Pauw es calculada a partir de la siguiente relación [60]:

$$\rho = \frac{\pi \cdot t}{\ln 2} \cdot \frac{R_{12,34} + R_{23,41}}{2} \cdot f \left[ \frac{R_{12,34}}{R_{23,41}} \right] \quad (1.30)$$

Donde  $t$  es el espesor de la muestra y los valores de las resistencias  $R_{ij,kl}$  se determinan haciendo circular una corriente  $I_{ij}$  entre dos contactos consecutivos y midiendo la diferencia de potencial que aparece entre los otros dos  $V_{kl}$ .  $f$  es la función de Van der Pauw que depende de la simetría de la muestra y que verifica la relación [60]:

$$\cosh \left[ \frac{(R_{12,34}/R_{23,41}) - 1}{(R_{12,34}/R_{23,41}) + 1} \cdot \frac{\ln 2}{f} \right] = \frac{1}{2} \cdot e^{\frac{\ln 2}{f}} \quad (1.31)$$

Van der Pauw [61] dio una descripción gráfica para el cálculo del factor de corrección. La solución numérica y la verificación experimental fue tabulada por [62]. Las principales ventajas del método de Van der Pauw con respecto a la técnica de cuatro puntas lineal son las siguientes [60]: 1) Las dimensiones de la muestra pueden ser muy pequeñas ( $\sim 6 \text{ mm}^2$ ) y 2) sólo es preciso conocer el espesor de la muestra, mientras que en la geometría lineal se precisa conocer las tres dimensiones geométricas. Sin embargo, el método de Van der Pauw exige realizar un mayor número de medidas que el necesario con la geometría lineal con el fin de obtener un resultado correcto debido a la existencia de tensiones parásitas o posibles inhomogeneidades.

## Bibliografía

- [1] Van Zant, Peter. Microchip Fabrication, A practical guide to semiconductor processing, Fourth Edition, Ed. Mc. Graw Hill. 2000.
- [2] Shyam P. Murarka. Multilevel interconnections for ULSI and GSI era. Mat. Sci. Eng. R19 (1997) 87-151.
- [3] E. Lee, N. Truong, B. Prater and J. Kardokus. Copper Alloys and Alternative Barriers for Sub-45 nm Nodes. Honeywell Electronic Materials – Semiconductor International, 2006, sin página. <http://www.semiconductor.net/article/CA6349958.html>.
- [4] Schwartz, Geraldine. Srikrishnan, Kris. Handbook of Semiconductor Interconnection Technology, Second Edition. Taylor & Francis Group, 2006, pp. 320.
- [5] R. Rosenberg, D. C. Edelstein, C. –K. Hu, and K. P. Rodbell. Copper Metallization for high performance silicon technology. Annu. Rev. Mater. Sci. 30 (2000) 229-62.
- [6] M. Hansen, Constitution of binary alloys, McGrawHill, New York, 1958, pp. 629.
- [7] Chin-An Chang. Formation of copper silicides from Cu(100)/Si(100) and Cu (111)/Si(111) structures. J. Appl. Phys. 67 (1990) 566-569.
- [8] A. Cros, M.O. Aboelfotoh, and K.N. Tu. Formation, oxidation, electronic and electrical properties of copper silicides. J. Appl. Phys. 67 (1990) 3328-3336.

- [9] Bhavna Mantha, Sean Donovan and Amy J Moll, Thermal stability of barrier layers for copper metallization, WMED, 2005, pp. 1-2.
- [10] P.S. Ho, General aspects of barrier layers for very-large-scale integration applications I: Concepts, Thin solid films, 96 (1982) 301-316.
- [11] Shewmon, Paul. Difusión in Solids. Second Edition, 1989, pp. 10
- [12] Milton Ohring, Reliability and Failure of Electronic Materials and Devices, 1998.
- [13] Gjostein NA. 1973. Diffusion in metals, Westerville, OH: Am. Soc. Met.
- [14] A. E. Kaloyeros and E. Eisenbraun. Ultrathin diffusion barriers/liners for gigascale copper metallization. Annu. Rev. Mater. Sci. 30 (2000) 363-85.
- [15] H. Mehrer, Diffusion in solids – Fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes, Springer, 2007.
- [16] Tomi Laurila, Tantalum-based diffusion barriers for copper metallization, Ph.D Tesis, Department of Electrical and Communications Engineering, Helsinki University of Technology, 2001, pp. 13.
- [17] Milton Ohring, Materials Science of Thin Films – Deposition and Structure, Second Edition, 2002, pp. 684-687.
- [18] Jordi Romero Mora, Cr-based nanometric multilayered coatings for protective applications by r.f. Magnetron Sputtering, PhD. Thesis, Universitat de Barcelona, 2009.
- [19] N. Zotov and A. Ludwig, Atomic mechanisms of interdiffusion in metallic multilayers, Mat. Sci. Eng. 27 (2007) 1470-1474.

- [20] A. F. Mayadas and M. Shatzkes, Phys. Rev. B, 1 (1970) 1382.
- [21] P. F. Carcia and A. Suna, J. Appl. Phys., 54 (1983) 2000.
- [22] R. Dimmich, J. Phys. F, 15 (1985) 2477.
- [23] Rajarshi Banerjee, Rajiv Ahuja, S. Swaminathan, Hamish L. Fraser, Resistivity of titanium-aluminum multilayered thin films, Thin Solid films, 269 (1995) 29-35.
- [24] J.P. Chu, J.W. Chang, P.Y. Lee, J.K. Wu, J.Y. Wang, Thin Solid Films, 312 (1998) 78.
- [25] C. J. Smithells, Metals Reference Book, Elsevier Butterworth-Heinemann, The Netherlands, 2004.
- [26] T. Hurkmans, D.B. Lewis, J.S. Brooks, W.-D. Münz, Surf. Coat. Technol. 86-87, (1996) 192.
- [27] Jui-Chang Chuang, Shuo-Lun Tu, and Mao-Chieh Chen, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 4290.
- [28] Jui-Chang Chuang, Shuo-Lun Tu, and Mao-Chieh Chen, Rapid Thermal Annealed Cr Barrier Against Cu Diffusion J. Electrochem Soc. 146 (7), 1999, pp. 2643-2647.
- [29] Jui-Chang Chuang and Mao-Chieh Chen, Properties of sputtered Cr–O and reactively sputtered Cr–N–O as passivation layers against copper oxidation, J. Vac. Sci. Technol. B 16 (6), 1998, pp. 3021-3026.
- [30] E.Martinez , R.Sanjines, O.Banakh, F.Levy, Thin Solid Films, 447 – 448 (2004) 332.
- [31] A. Guglya, I. Marchenko, I. Nekludov, Surf. Coat. Technol. 173 –174 (2003) 1248.

[32] Hong-Ying Chen, Sheng Han, Han C. Shih, *Mat. Lett.* 58 (2004) 2924.

[33] Apuntes “Décimo curso latinoamericano de procesamiento de materiales por plasma”, Buenos Aires, 6 - 31 de agosto de 2007.

[34] Stephen M. Rosnagel, *Handbook of Plasma Processing Technology*, Fundamentals, etching, deposition and surface interactions, Noyes publications, New Jersey, United States of America, 1990.

[35] ASM Handbook, *Surface Engineering*, Vol. 5, 1994

[36] I. Safi, Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review, *Surf. Coat. Technol.* 127 (2000) 203-219.

[37] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum* 56 (2000) 159-172.

[38] José M. Albella, *Láminas Delgadas y Recubrimientos – Preparación, propiedades y aplicaciones*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas CSIC, Madrid, 2003.

[39] J.J. Olaya, S.E. Rodil, S. Muhl, L. Huerta, Influence of the energy parameter on the microstructure of chromium nitride coatings, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 5743-5750.

[40] Jun Zhou, Zhe Wu, and Zhanhe Liu, Influence and determinative factors of ion-to-atom arrival ratio in unbalanced magnetron sputtering systems, *J. Univ. Sci. Technol. Beijing*, Vol. 15, 6 (2008) 775-781.

[41] J. Musil, S. Kadlec, Reactive sputtering of TiN films at large substrate to target distances, *Vacuum* 40 (1990) 435.

- [42] P. Ziemann, E. Kay Correlation between the ion bombardment during film growth of Pd films and their structural and electrical properties, *J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films* 1 (1983) 512.
- [43] D. Güttler, B. Abendroth, R. Grötzschel, W. Möller and D. Depla, Mechanisms of target poisoning during Magnetron Sputtering as Investigated by Real-Time in situ Analysis and Collisional Computer Simulation, *Annual Report IIM 2004*, 34-37.
- [44] P.D. Davidse and L.I. Majssel, Dielectric thin films through rf sputtering, *J. Appl. Phys.* 37,2 (1966) 574-579.
- [45] López Fernández, Francisco, “Espectrometría de masas de iones secundarios: Aportaciones a la técnica y caracterización de capas finas de a-C:H y de a-Si:H”, PhD thesis, España, 1993.
- [46] S. Hofmann, Sputter depth profiling for thin film analysis, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 362 (2004) 55-75.
- [47] Jhon F. Watts, John Wolstenholme, “An introduction to surface analysis by XPS and AES”, Ed. Jhon Wiley & Sons, England, 2003.
- [48] ASM Metals Handbook, Vol. 10, Materials Characterization.
- [49] J.I. Langford and A. J. C. Wilson, “Scherrer after Sixty Years: A Survey of Some New Results in the Determination of Crystallite Size”, *J. Appl. Cryst.* 11 (1978) 102-113.
- [50] José M. Albella, “Láminas Delgadas y Recubrimientos, Preparación, Propiedades y Aplicaciones”, Consejo superior de investigaciones científicas, Madrid, 2003.
- [51] E. Chason, T. M. Mayer, “Thin film and surface characterization by specular X-ray reflectivity”, *Crit. Rev. Sol. Sta. Mater. Sci.* 22 (1997) 1-67.



[52] Als-Nielsen, J., Structure and Dynamics of Surfaces, Schommers, W. and von Blankenhagen, P., Eds. Springer-Verlag, Berlin, 1986, 181.

[53] Mariusz Bielawski, Dongyi Seo, "Residual stress development in UMS TiN coatings", Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 1476-1482.

[54] U. Welzel, J. Ligot. P. Lamparter, A. C. Vermeulen, and E. J. Mittemeijer, Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction, J. Appl. Cryst. 38 (2005) 1-29.

[55] D. B. Williams, C. B. Carter, "Transmission Electron Microscopy – A textbook for Materials Science", Ed. Springer, New York, 2009.

[56] Brent Fultz, James M. Howe, "Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials", Ed. Springer, New York, 2009.

[57] F.M. Smits, "Measurement of sheet resistivities with the Four-Point Probe", The Bell System Technical Journal, 711-718, 1958.

[58] Haldor Topsoe semiconductor division, "Correction factors in four point resistivity measurements", 1968.

[59] L. B. Valdes in Proceedings of the IRE 42 (1954) 420.

[60] A. Lousa, "Conductividad eléctrica y efecto Hall en un semiconductor", Apuntes de Laboratorio Avanzado de Física, Departamento de Física Aplicada y Óptica, Universidad de Barcelona, 2001.

[61] L. J. Van der Pauw, "A method of measuring specific resistivity and Hall Effect of discs of arbitrary shape", Philips Res. Repts. 13 (1958) 1-9.

[62] A. A. Ramadan, R. D. Gould and A. Ashour, "On the Van der Pauw method of resistivity measurements", *Thin Solid Films*, 239 (1994) 272-275.

## **2. Desarrollo experimental**

En este capítulo se describen los equipos experimentales utilizados para depositar las multicapas nanométricas basadas en Cr/CrN a través de la técnica de sputtering con magnetrón desbalanceado con campos variables, y Cr/Cr<sub>2</sub>N a través de la técnica de sputtering R.F con magnetrón. Igualmente se presentan los parámetros principales de los sistemas y las características y condiciones de medida de los equipos utilizados para el estudio de la composición química, microestructura, textura cristalina y comportamiento eléctrico.

### **2.1 Sistema de sputtering reactivo con magnetrón desbalanceado de campos variables**

Para producir las multicapas nanométricas de Cr/CrN se utilizó la técnica de sputtering con magnetrón desbalanceado con campos variables, tal como se explicó en el capítulo anterior. Con el fin de realizar una descripción detallada del equipo utilizado se consideran las partes principales del sistema y se presenta la forma de variación del campo magnético utilizada.

#### **2.1.1 Sistema de deposición**

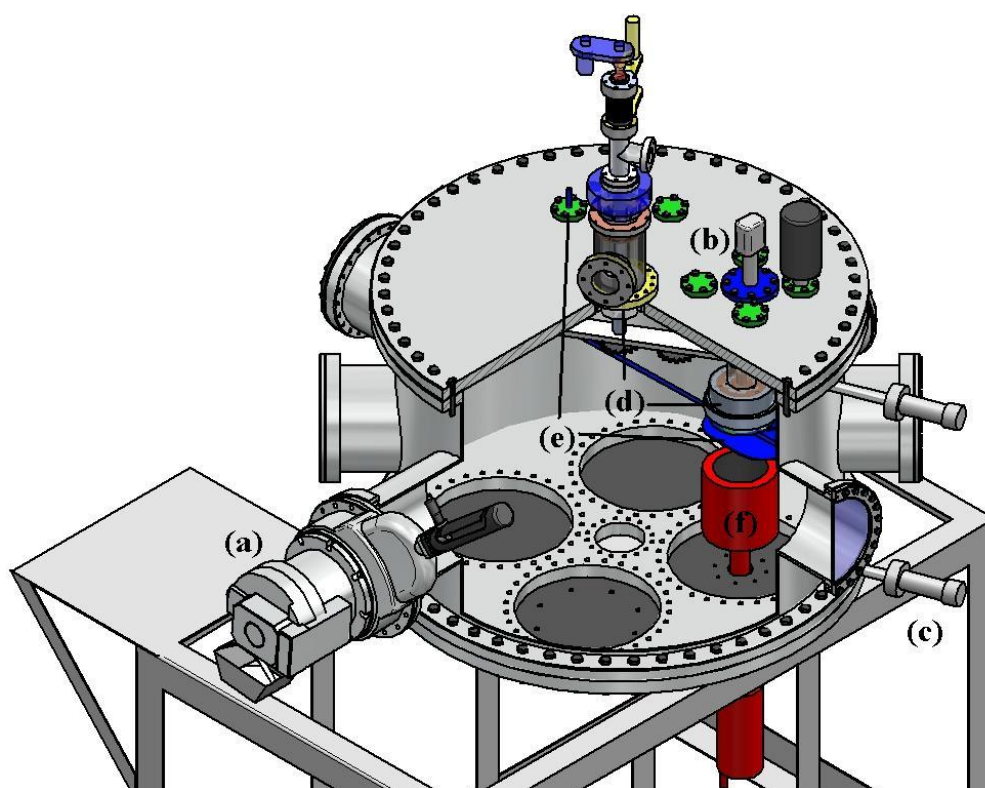
El sistema adecuado para la deposición de multicapas nanométricas por medio de la técnica de sputtering con magnetrón desbalanceado es mostrado esquemáticamente en la figura 2.1. El sistema está equipado con una cámara de acero inoxidable de 1 metro de

diámetro y 0.8 metros de longitud la cual se adecuó para realizar la conexión del sistema de vacío y la válvula principal (a), el medidor de vacío (b), las entradas para el sistema de gases (c), el portamuestras (d), el shutter (e) y el magnetrón (f). En la figura 2.2 se presenta una fotografía del sistema de deposición utilizado que se encuentra ubicado en el Laboratorio de Tratamientos Térmicos de la Unidad de Materiales y Procesos de Manufactura de la Universidad Nacional de Colombia (sede Bogotá).

El sistema de vacío (Figura 2.2(a)) consta de una bomba mecánica de paletas rotativas y una bomba turbomolecular con una velocidad de bombeo de  $10 \text{ m}^3/\text{s}$  y  $1800 \text{ m}^3/\text{s}$  respectivamente. La bomba mecánica realiza el vacío primario hasta una presión aproximada de  $10 \text{ Pa}$  y posteriormente funciona como respaldo de la bomba turbomolecular con lo cual se alcanza un vacío máximo de  $7.6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ . A través de la apertura de la válvula mecánica principal (Figura 2.2(a)) se realiza la conexión entre la cámara y el sistema de vacío y se controla el nivel de presión requerido durante la deposición.

Las medidas del nivel de vacío y de la presión de trabajo se realizaron con un medidor ITR 90 (Figura 2.2(b)) que combina un sensor pirani con un sistema de medida Bayard-Alpert y posee un rango desde  $1 \times 10^5 \text{ Pa}$  hasta  $5 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ .

**Figura 2-1:** Diagrama esquemático del sistema de deposición: (a) sistema de vacío y válvula principal, (b) medidor de vacío, (c) entrada para el sistema de gases, (d) portamuestras, (e) shutter, (f) magnetrón.



El sistema de alimentación de gases (Figura 2.2(c)) se diseñó para suministrar dos gases diferentes, uno de ellos argón (pureza 99.99%), utilizado para producir y mantener el plasma así como para la producción de las películas de cromo, y el otro nitrógeno (pureza 99.99%), que se usó para la formación de nitruro de cromo. El control de los flujos de los gases se realizó a través de flujómetros individuales de la marca MKS modelo M100B, conectados a un controlador multicanal MKS 247D (Figura 2.2(g)) que consiste de un suministro de potencia, cuatro canales para entrada de señal, cuatro circuitos para ajuste del cero y un panel digital a través del cual se muestra el flujo del canal seleccionado en unidades de centímetros cúbicos estándar por minuto (SCCM por sus siglas en inglés - Standard Cubic Centimeters per Minute).

**Figura 2-2:** Fotografía del sistema de deposición: (a) sistema de vacío y válvula principal, (b) medidor de vacío, (c) entrada para el sistema de gases, (f) magnetrón, (g) sistema para el control de flujos, (h) fuente de potencia.



### 2.1.2 Sistema de sputtering

El sistema de sputtering se describirá teniendo en cuenta tres partes: el portamuestras (figura 2.3 (d)), el shutter (Figura 2.3 (e)) y el blanco (Figura 2.3 (f)), tal como se muestra en el diagrama esquemático de la figura 2.3 en correspondencia con la numeración utilizada en las figuras 2.1 y 2.2.