

## Caracterización de capacitores MOS basados en películas de óxido de hafnio obtenidas a 150°C

S. Cerón<sup>a</sup>, J. Hernández<sup>a</sup> and M.A. Domínguez<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup>Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, 72570, México.

<sup>b</sup>Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores, Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, 72570, México.

\*e-mail: madominguezj@gmail.com

Tel/Fax: (52)(222) 229-55-00 Ext 7876

Received 23 May 2016; accepted 22 August 2016

En este trabajo, se describe la fabricación y caracterización de capacitores MOS con óxido de hafnio como dieléctrico obtenido a 150°C. La obtención de películas delgadas de óxido de hafnio se realizó mediante spin-coating con un tratamiento térmico a 150°C. Los capacitores MOS fueron caracterizados empleando mediciones de capacitancia vs. voltaje, capacitancia vs. frecuencia y corriente eléctrica vs. voltaje. Los resultados demuestran la viabilidad de la película de óxido de hafnio como dieléctrico en dispositivos electrónicos.

*Descriptores:* Óxido de hafnio; capacitor MOS; caracterización eléctrica.

The fabrication and characterization of MOS capacitors with Hafnium Oxide as dielectric obtained at 150°C is described. The Hafnium Oxide thin films were obtained by spin-coating. The MOS capacitors were characterized employing measurements of capacitance vs. voltage, capacitance vs. frequency and current vs. voltage. The results demonstrate the feasibility of Hafnium Oxide film as a dielectric in electronic devices.

*Keywords:* Hafnium oxide; MOS capacitor; electrical characterization.

PACS: 85.30.Tv; 85.30.De

### 1. Introducción

Actualmente los transistores de película delgada flexibles son de gran interés ya que fácilmente se pueden adaptar a nuevas aplicaciones de bajo costo. Para lograr un funcionamiento adecuado en estos dispositivos es necesario que los dieléctricos que los componen se obtengan a bajas temperaturas [1-3]. Sin embargo, en general, las temperaturas convencionales para realizar los depósitos de estas películas están en intervalos de 300 a 350°C y reducir la temperatura a 150°C podría presentar problemas para conservar un bajo valor de corriente en el dieléctrico [4]. Por ello, la búsqueda de nuevos compuestos químicos y materiales ha sido importante para la fabricación de dispositivos electrónicos cuyas propiedades faciliten su depósito en sustratos de bajo costo y a bajas temperaturas.

El uso de óxido de hafnio en los capacitores se debe a que este compuesto presenta estabilidad mecánica, térmica y química, además de un índice de refracción de 1.89 cuando se forma la película, estas propiedades en conjunto otorgan al capacitor buen aislamiento eléctrico y propiedades ópticas adecuadas en dispositivos opto-electrónicos. Por su estabilidad es sugerido como una alternativa al dióxido de silicio, que también funciona como aislante en las estructuras MOS [5-7]. Particularmente para depósitos de óxido de hafnio, se han reportado que las temperaturas ideales están en intervalos de 300 a 500°C [8,9], también se reporta la obtención de películas de óxido de hafnio a temperaturas superiores a 500°C bajo condiciones de atmósfera inerte [9,10] y

otros depósitos han sido con dopaje usando otros óxidos aplicados a la fabricación de capacitores MOS [11,12] formándose una película de estructura cristalina que no es posible usar en sustratos de plástico utilizados en la electrónica flexible. Además, se ha reportado que para películas de óxido de hafnio obtenidas a menores temperaturas presentan una estructura amorfa con propiedades eléctricas eficientes [13].

Por otro lado, los capacitores MOS son dispositivos con una estructura metal-dieléctrico-semiconductor que pueden proporcionar suficiente información para conocer la calidad de la interfaz dieléctrico-semiconductor en dispositivos de efecto de campo, como lo son los Transistores de película delgada. En esta interfaz se llevan a cabo los mecanismos de transporte de carga que rigen el funcionamiento del dispositivo. Por esta razón, para evaluar la calidad de una película delgada como dieléctrico, es recomendable usar esta película para fabricar un capacitor MOS.

En este trabajo, se presenta la fabricación y caracterización de capacitores MOS con óxido de hafnio (HfO<sub>2</sub>) como dieléctrico obtenido a 150°C y se demuestra que a pesar de la baja temperatura, las propiedades dieléctricas en los capacitores MOS son buenas. Además, la fabricación de éstos implica un costo bajo. La obtención de películas delgadas de óxido de hafnio se realizó mediante spin-coating con tratamiento térmico de 150°C. Los capacitores MOS fueron caracterizados empleando mediciones de capacitancia vs. Voltaje, capacitancia vs. frecuencia y densidad de corriente vs. voltaje.

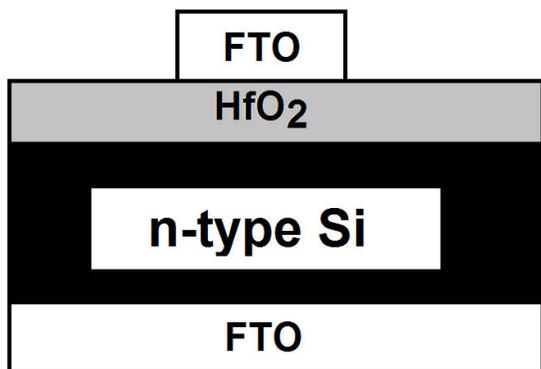


FIGURA 1. Estructura del capacitor MOS fabricado.

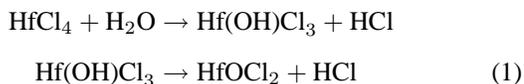
## 2. Experimento

La solución precursora se preparó a partir de cloruro de hafnio ( $\text{HfCl}_4$ , 98 %, Aldrich) con concentración de 0.1 M en agua tridestilada. La solución se homogeneizó bajo vibraciones ultrasónicas hasta obtener una solución completamente transparente. Para la fabricación de los capacitores MOS se utilizaron obleas de silicio tipo  $n$  (Fosforo, conductividad 1-10  $\Omega\text{cm}$ ). Los procesos de limpieza se realizaron con acetona (10 minutos) y 2-propanol (10 minutos) bajo vibración ultrasónica, se eliminó la capa de óxido nativo con solución de ácido fluorhídrico y finalmente se enjuagaron con agua tridestilada. La solución precursora se aplicó a los sustratos mediante spin-coating a 3000 rpm durante 30 segundos. Posteriormente se realizó el curado de la película con un tratamiento térmico a una temperatura de 150°C durante 1 hora. Esto dio como resultado una película de  $\text{HfO}_2$  con un grosor aproximado de 50 nm. Finalmente se depositaron electrodos de FTO (Fluorine-Tin Oxide) mediante rocío pirolítico, para obtener la estructura que se muestra en la Fig. 1.

Para la caracterización eléctrica del capacitor MOS se utilizó el equipo Keithley-4200 Semiconductor Characterization System equipado con el 4200-CVU Integrated C-V. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y oscuridad.

## 3. Resultados y discusión

Debido a la presencia de átomos de cloro en la estructura del compuesto de hafnio ( $\text{HfCl}_4$ ), éste tiene la propiedad de ser altamente higroscópico. Dependiendo de las condiciones el cloruro de hafnio puede reaccionar de dos formas diferentes para convertirse en óxido de hafnio [13]; la primera es la reacción de hidrólisis de  $\text{HfCl}_4$  formando hidroxocloruros de hafnio  $\text{Hf}(\text{OH})\text{Cl}_3$  que por su inestabilidad en exceso de agua se forma  $\text{HfOCl}_2$ :



Cuando el  $\text{HfOCl}_2$  se coordina con moléculas de agua y se calienta, se forma  $\text{Hf}_2\text{O}_3\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  con una configura-

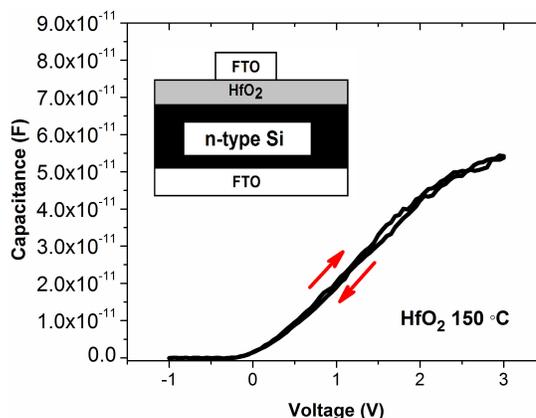
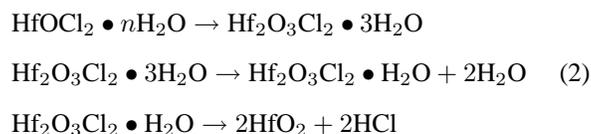
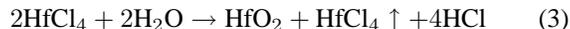


FIGURA 2. Curva Capacitancia vs. Voltaje del Capacitor MOS usando la película de  $\text{HfO}_2$  a 150°C

ción tetraédrica cuando  $n \geq 4$ . Posteriormente con el tratamiento térmico durante 1 hora ocurre la oxidación:



La segunda reacción es la solución de  $\text{HfCl}_4$  cuando reacciona a 317°C y bajo presión atmosférica ocurre la sublimación de  $\text{HfCl}_4$  formándose  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{HfCl}_4$  y  $\text{HCl}$ :



Sin embargo, en los experimentos realizados no se tienen las condiciones en la reacción para la formación de óxido de hafnio por la ruta (3) y por lo tanto la reacción obtenida es la (2).

La Fig. 2 muestra la curva capacitancia-voltaje del capacitor MOS fabricado. Se puede observar el incremento de la capacitancia a un valor de  $5.5 \times 10^{-11}$  aproximadamente. Este incremento se debe a una acumulación de electrones en la oblea de silicio cerca de la película de óxido de hafnio (interfaz dieléctrico-semiconductor). Se muestra que los capacitores tienen una región de acumulación con forma definida, una baja histerétesis debido a que el atrapamiento de carga en la interfaz dieléctrico-semiconductor es muy bajo [14,15]. Esto demuestra que se obtiene una película dieléctrica de buena calidad.

La Fig. 3 muestra la respuesta en frecuencia del capacitor MOS. Se muestra una caída de la capacitancia a una frecuencia superior a los 200 KHz. El decrecimiento de la capacitancia a medida que aumenta la frecuencia puede deberse a residuos y defectos presentes en la película, al obtenerse a baja temperatura es probable que existan algunos residuos de la solución precursora, los cuales ocasionan una inestabilidad en el dieléctrico [16,17]. La imagen insertada muestra la dependencia de la constante dieléctrica con la frecuencia. Se observa que la dependencia es la misma que con la capacitancia. Además, se puede observar que la constante dieléctrica

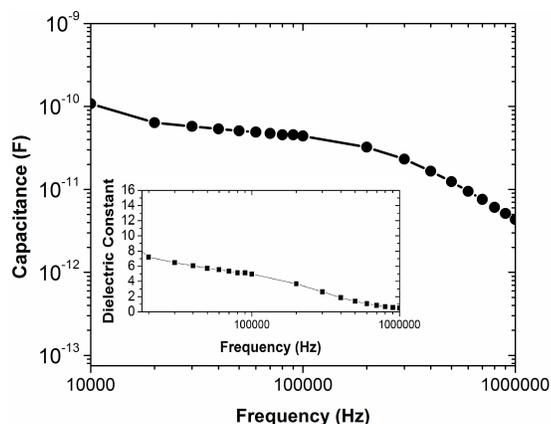


FIGURA 3. Capacitancia en función de la frecuencia del Capacitor MOS. Imagen insertada: Dependencia de la constante dieléctrica con la frecuencia.

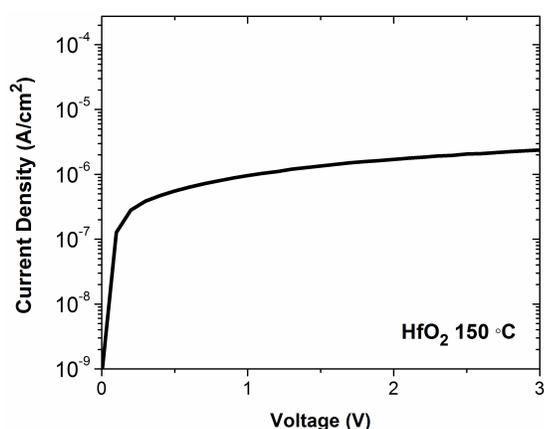


FIGURA 4. Densidad de corriente en función del voltaje del Capacitor MOS.

es cercana a 6 para frecuencias menores a 200 kHz. Por otra parte, la respuesta en frecuencia se mejoraría para películas con una temperatura de depósito superior a los 150°C [6]. Es necesario realizar una investigación más profunda usando la técnica de spin-coating y con temperaturas superiores a 150°C para corroborar la mejoría en la respuesta en frecuencia.

A pesar de que no se corroboró la identificación de los compuestos de la película obtenida con las reacciones descritas previamente, se puede corroborar la presencia de óxido

de hafnio con base en las características de capacitancia vs. voltaje.

En la Fig. 4 se muestra la densidad de corriente del capacitor MOS. A partir de 1 V se observa una saturación en la corriente aproximadamente a  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, lo que indica un flujo reducido de electrones a través del capacitor MOS. Este valor de densidad de corriente es similar a los que se han reportado anteriormente para dieléctricos obtenidos a bajas temperaturas [16-18].

Considerando la caracterización eléctrica presentada en este trabajo, se puede observar una buena calidad en la película de HfO<sub>2</sub> a pesar de la baja temperatura de obtención. Además, esta película es prometedora para ser usada en dispositivos electrónicos en sustratos flexibles ya que es compatible con las temperaturas requeridas en esta tecnología.

## 4. Conclusiones

En este trabajo, se fabricaron y caracterizaron capacitores MOS con óxido de hafnio como dieléctrico obtenido a 150°C. Los resultados muestran que las propiedades del capacitor son buenas sin superar la temperatura típicamente usada, desde la preparación de la solución de HfCl<sub>4</sub> con H<sub>2</sub>O hasta el depósito de la misma para la formación del óxido. La obtención de películas delgadas de óxido de hafnio se realizó mediante spin-coating con tratamiento térmico a 150°C. Se demuestra que los capacitores tienen una región de acumulación bien definida y una baja histéresis debido a que el atrapamiento de carga en la interfaz dieléctrico-semiconductor es muy bajo. La densidad de corriente es similar a las que se han reportado anteriormente para dieléctricos obtenidos a bajas temperaturas. Se obtuvo una película de HfO<sub>2</sub> de buena calidad a pesar de la baja temperatura de preparación. Esta película es prometedora para ser usada en dispositivos electrónicos fabricados en sustratos flexibles, ya que es compatible con las temperaturas requeridas en esta tecnología.

## Agradecimientos

M. Dominguez agradece al Programa Nuevo PTC del PRO-DEP por el apoyo financiero a este proyecto y por la beca otorgada a S. Cerón.

1. M. Dominguez, P. Rosales, A. Torres, M. Moreno, A. Orduña, *Thin Solid Films* **520** (2012) 5018.
2. M. Dominguez *et al.*, *Solid State Electron* **99** (2014) 45.
3. J.-Y. Know *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 183503.
4. H. Gleskova, S. Wagner, V. Gasparik and P. Kovac, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) G370.
5. R. Chora-Corella, M. Garcia, O. Alvarez, M. Alvarez and C. Falcony, *Rev. Mex. Fis.* **55** (2009) 226.
6. F. Zhang, G. Liu, A. Liu, B. Shin and F. Shan, *Ceram. Int.* **41** (2015) 13218.
7. L. Kang *et al.*, *IEEE Electron Device Lett.* **21** (2000) 181.
8. A. Ávila-García and M. García-Hipólito, *Sensor. Actuat. B-Chem.* **133** (2008) 302.
9. C.-S. Pang and J.-G. Hwu, *Nanoscale Res. Lett.* **9** (2014) 464.
10. Y. Suh, Ph.D. thesis, *North Carolina State University*, (Raleigh, North Carolina, 2003).
11. J.J.-H. Chen *et al.*, *IEEE Trans. Electron. Dev.* **51** (2004) 1441.

12. J. Zhang *et al.*, *J. Alloys Compd.* **647** (2015) 1054.
13. Y. Yoo, J. Park, K. Lee, H. Lee, K. Song, S. Lee and H. Baik, *J. Mater. Chem. C* **1** (2013) 1651.
14. D. Neamen, in *Semiconductor Physics and Devices*, 3rd ed. (McGraw Hill, Manhattan, NY, 2003), pp. 480-482.
15. M. Tyagi, in *Introduction to semiconductor Material and Devices*, 1st ed. (John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, 1991), pp. 480-482.
16. S. Gu *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **317** (2014) 1022.
17. S. Kaya *et al.*, *J. Alloys Compd.* **583** (2014) 476.
18. M.A. Dominguez *et al.*, *Rev. Mex. Fis.* **62** (2016) 282.