

Zborníky z konferencií (prvoautorské)

[1] **Ľapajna, M.**, Harmatha, L., Electrophysical properties of irradiated MOS capacitors. In: Proc. 9th international workshop on Applied Physics of Condensed Matter, APCOM'03, Malá Lučivná, Slovakia, 2003, pp. 84-87.

CITAČNÝ OHLAS

Ľapajna M., Harmatha L., Hušeková K., Measurement of generation parameters on Ru/HfO₂/Si MOS capacitor. Solid-State Electron. 50 (2006) 177-180.

1. Búc D.: Chem. Phys. Let. **429** (2006) 617

Ľapajna M., Harmatha L., Hušeková K., Fröhlich K., Measurement of generation parameters on Ru/HfO₂/Si MOS capacitor. Measurement Sci. Rev. **5** (2005) 42.

1. Hur'yeva T.: Chemical Vapour Deposition **12** (2006) 429.

Ľapajna M., Písečný P., Lupták R., Hušeková K., Fröhlich K., Harmatha L., Hooker J.C., Roozeboom F., Jergel M., Application of Ru-based gate materials for CMOS technology. Materials Sci Semicond. Process. **7** (2004) 271-276.

1. Manke, C.: Microelectr. Eng. **82** (2005) 242.

2. Lu, Y.K.: Microelectr. Eng. **83** (2006) 371.

3. Yim S.S.: Applied Phys. Let. **89** (2006) 093115

4. Búc D.: Chem. Phys. Let. **429** (2006) 617

5. Manke C.: Microelectron. Eng. **83** (2006) 2412

Non-SCI citácie:

1. Manke C.: Electrochemical Society Proc. **5** (2005) 207.

2. Weber U.: Electrochemical Society Proc. **5** (2005) 293.

Ľapajna M., Harmatha L., Determining the generation lifetime in MOS capacitor using linear sweep techniques. Solid-State Technol. **48** (2004) 2339-2342.

1. Stuchlíková L.: Appl. Phys. Let. **88** (2006) 153509

Manke C., Boissière O., Weber U., Barbar G., Baumann P.K., Lindner J., **Ľapajna M.**, Fröhlich K., Growth of Ru/RuO₂ layers with atomic vapor deposition on plain wafers and into trench structures. In: Microelectron. Eng. Vol. **83** (2006) 2277-2281.

1. Li Z., et al.: J. Appl. Phys. **101** (2007) 034503-1-9.

Vedecká rada Fakulty elektrotechniky a informatiky
Slovenskej technickej univerzity v Bratislave

Ing. Milan Ľapajna

CHARAKTERIZÁCIA ELEKTROFYZIKÁLNYCH PROCESOV V ŠTRUKTÚRACH MOS PRE POKROČILÚ CMOS TECHNOLOGIU

Autoreferát dizertačnej práce

na získanie vedecko-akademickej hodnosti philosophiae doctor v
odbore doktorandského štúdia: Elektronika 26-13-9

Predseda: prof. Ing. Daniel Donoval, DrSc.

Bratislava, február 2007

Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia na Katedre mikroelektroniky Fakulty elektroniky a informatiky Slovenskej technickej univerzity v Bratislave.

Predkladateľ: Ing. Milan Ťapajna
Oddelenie tenkých vrstiev oxidov
Elektrotechnický ústav
Slovenská akadémia vied
Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava

Školiteľ: doc. Ing. Ladislav Harmatha, PhD.
Katedra mikroelektroniky
Fakulta elektrotechniky a informatiky
Slovenská technická univerzita v Bratislave
Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

Oponenti: prof. Ing. Štefan Luby, DrSc.
SAV, Bratislava

doc. Ing. Vladimír Áč, CSc.
FM TnU A.D., Trenčín

Ing. Štefan Kubíček, PhD.
IMEC, Leuven

Autoreferát bol rozoslaný dňa:

Obhajoba dizertačnej práce sa koná dňa o hod. pred komisiou pre obhajobu dizertačnej práce v odbore doktorandského štúdia 26-13-9 Elektronika, vymenovanou predsedom spoločnej odborovej komisie dňa na Fakulte elektrotechniky a informatiky STU, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava.

Predseda spoločnej odborovej komisie:

prof. Ing. Daniel Donoval, DrSc.
Katedra mikroelektroniky, FEI STU
Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

Zborníky z domácich konferencií (len prvoautorské)

- [1] **Ťapajna M.**, Písečný P., Harmatha L., Fröhlich K., Hušeková K., Lupták R. Hooker J.C., Jakabovič J., Ruthenium-based gate materials for advanced MOS devices. In: Proc. 10th Int. workshop on Applied Physics of Condensed Matter, APCOM 2004, Častá-Píla, Slovakia, 2004, pp. 270-273.
- [2] **Ťapajna M.**, Harmatha L., Csabay O., Separation of bulk and surface generation parameters of MOS capacitors. In: Proc. 11th Int. Conf. Electronic Devices and Systems EDS'04 - Proceedings. Brno, Czech republic, 2004, pp. 207-212.
- [3] **Ťapajna, M.**, Harmatha L., Fröhlich K., Hušeková K., De Gendt S., Schram T., Electrical characterization of Ru/Hf-based high- κ dielectric gate stacks for advanced CMOS technology. In: Proc. 11th Int. workshop on Applied Physics of Condensed Matter, APCOM'05, Malá Lučivná, Slovakia, 2005, pp. 98-101.
- [4] **Ťapajna M.**, Harmatha L., Hušeková K., Fröhlich K., Measurement of generation parameters on Ru/HfO₂/Si MOS capacitor. In: Proc. 5th Int. Conf. on Measurement, Measurement'05, Smolenice, Slovakia, 2005, pp. 442-445.
- [5] **Ťapajna M.**, Hušeková K., Fröhlich K., Harmatha L., Viemer C., Thermal Stability of ruthenium gate electrode for advanced CMOS technology. In: Proc. Int. Conf. on Advanced Materials, Micro- and Nanotechnology, CAMIN'05, Smolenice, Slovakia, 2005, pp. 77-78.
- [6] **M. Ťapajna**, K. Hušeková, J. P. Espinos, K. Fröhlich, L. Harmatha, Leakage characteristics in bevelled HfSiO₂ dielectric films with Ru gate electrode. In: Proc. 9th international workshop on Applied Physics of Condensed Matter, APCOM'06, Malá Lučivná, 2006, pp. 217-221.

Ostatné publikácie

Časopisecké publikácie

- [1] **Ťapajna M.**, Pjenčák J., Vrbický A., Harmatha L., Kúdela P., Application of open circuit voltage decay to the characterization of epitaxial layer. In: J. Electr. Eng. Vol. 55(9-10), 2004, pp. 239-244.
- [2] Stuchlíková L., **Ťapajna M.**, Harmatha L., MOS implanted structures irradiated by high-energy ions. In: J. Electr. Eng. Vol. 54(5-6), 2003, pp. 147-149.
- [3] Písečný P., **Ťapajna M.**, Harmatha L., Vrbický A., Determination of interface trap density in unipolar structures using quasistatic C-V method. In: J. Electr. Eng. Vol. 55(3-4), 2004, pp. 95-99.
- [4] Harmatha L., **Ťapajna M.**, Písečný P., Stuchlíková L., Donoval D., Characterisation of unipolar power devices technology. In: Adv. Electrical Electronic Eng. Vol. 3(2), 2004, pp. 305-307.
- [5] Písečný P., Stuchlíková L., Harmatha L., **Ťapajna M.**, Csabay O., Characterization of high energy irradiated MOS structures using the capacitance methods. In: Adv. Electrical Electronic Eng. Vol. 3(2), 2004, pp. 269-272.

[2] **Ľapajna, M.**, Harmatha, L., Hušeková, K., and Fröhlich, K.: Measurement of generation parameters on Ru/HfO₂/Si MOS capacitor, Measurement Sci Rev. Vol. 5, 2005, pp. 42-45.

[3] Hramatha L., Ballo P., Breza J., Pisečný P., **Ľapajna M.**, Properties of Si-SiO₂ interfaces in MOS structures with nitrogen-doped silicon. In: Adv. Electrical Electronic Eng. Vol. 5(1-2), 2006, pp. 334-336.

Zborníky zo medzinárodných konferencií

[1] **Ľapajna M.**, Čičo K., Lupták R., Hušeková K., Fröhlich K., Harmatha L., Hooker J.C., Roozeboom F., Thermal stability of ruthenium MOS gate electrodes. In: Proc. 6th Int. Conf. Adv. Semicond. Dev. Microsystems ASDAM'04 (Osvald J., Haščik S. eds.), Smolenice, Slovakia, 2004, pp. 167-171.

[2] Fröhlich K., Hušeková K., Machajdík D., Lupták R., **Ľapajna M.**, Hooker J.C., Growth and properties of ruthenium based metal gates for pMOS devices. In: Proc. 6th Int. Conf. Adv. Semicond. Dev. Microsystems ASDAM'04 (Osvald J., Haščik S. eds.), Smolenice, Slovakia, 2004, pp. 163-166.

[3] Fröhlich K., Lupták R., Hušeková K., Čičo K., **Ľapajna M.**, Weber U., Baumann P.K., Lindner J., Properties of Ru/Hf_xSi_{1-x}O_y/Si MOS gate stack structures grown by MOCVD. In: Proc. Int. Symp. Adv. Gate Stack, Source/Drain and Channel Engineering for Si-based CMOS: New Materials, Processes, and Equipment (Gusev E.P., Chen L.J., Iwai H., Kwong H., Östürk M.C., Roozeboom F., Timans P.J. eds.), Vol. 2005-05, The Electrochemical Society Inc., Quebec, Canada, 2005, pp. 339-346.

[4] Fröhlich K., Lupták R., **Ľapajna M.**, Hušeková K., Weber U., Baumann P.K., Lindner J., Fixed oxide charge in Ru-based chemical vapour deposited high-κ gate stacks. In: NATO Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry Vol. 220, Defects in High-κ Gate Dielectric Stack (Gusev E. ed.), Springer, St. Petersburg, Russia 2005, pp. 277-286.

[5] **Ľapajna, M.**, Hušeková K., Fröhlich K., Dobročka E., Roozeboom F., Leakage characteristics of advanced MOS capacitors with hafnium silicate dielectric and Ru electrode. In: Proc. 6th Internat. Conf. Advanced Semicond. Dev. Microsystems, ASDAM'06 (Breza J., Donoval D., Vavrinský E. eds.), Smolenice, 2006, pp. 21-24.

[6] Fröhlich K., Espinos J.P., **Ľapajna, M.**, Hušeková K., Lupták R., Energy band diagram of the Ru/Hf_{0.75}Si_{0.25}O_y/Si gate stack. In: Proc. 6th Internat. Conf. Advanced Semicond. Dev. Microsystems, ASDAM'06 (Breza J., Donoval D., Vavrinský E. eds.), Smolenice, 2006, pp. 29-32.

[5] Stuchlíková L., Harmatha L., **Ľapajna, M.**, Ballo P., Pisečný P., Benkovič M., Jakabovič J., The effect of rapid thermal annealing on oxygen precipitation in nitrogen doped silicon substrate. In: Proc. 6th Internat. Conf. Advanced Semicond. Dev. Microsystems, ASDAM'06 (Breza J., Donoval D., Vavrinský E. eds.), Smolenice, 2006, pp. 43-46.

[5] Franta M., Rosová A., **Ľapajna, M.**, Dobročka E., Fröhlich K., Microstructure of HfO₂ and Hf_xSi_{1-x}O_y dielectrics films prepared on Si for advanced CMOS application. In: Proc. 6th Internat. Conf. Advanced Semicond. Dev. Microsystems, ASDAM'06 (Breza J., Donoval D., Vavrinský E. eds.), Smolenice, 2006, pp. 47-50.

ÚVOD

Dlhodobý úspech Complementary Metal-Oxide Semiconductor (CMOS) technológie je zabezpečený dvoma technicko-ekonomickými pravidlami. Prvým je zväčšovanie plochy kremíkovej (Si) dosky, na povrchu ktorej sa vytvárajú jednotlivé integrované obvody (IO). Takto je možné pri rovnakom počte technologických operácií (vstupov) zvyšovať počet vyrobených IO (výstupov). Druhé pravidlo polovodičového priemyslu koncipoval už v roku 1965 Gordon E. Moore a je dodnes známe ako Mooreov zákon [1]. Podobne ako v predchádzajúcom pravidle, Mooreov zákon hovorí, že zvýšením stupňa integrácie (teda zmenšovaním jednotlivých súčiastok v IO) bude jednotková cena súčiastky alebo funkcie klesať. Moore predpokladal, že každých 18 (neskôr toto číslo spresnil na 24) mesiacov dôjde k zdvojnásobeniu počtu súčiastok v IO.

Obidve pravidlá však narážajú na praktické obmedzenia. V prvom prípade bude pri rozmere Si dosiek 300 mm a viac dôležitou otázkou ich mechanickej pevnosti. Okrem zväčšovania hrúbky dosky je jedným z možných riešení aj dotovanie Si dusíkom. Prítomnosť dusíka v Si monokryštále zvyšuje jeho mechanickejšiu pevnosť [2]. Na druhej strane môže mať dusík v monokryštálickom Si vážny vplyv na elektrické vlastnosti hotových súčiastok.

V druhom prípade naráža zmenšovanie rozmerov, a teda aj hrúbky SiO₂ hradlového dielektrika, na limit v podobe extrémne vysokých zvodových prúdov cez ultra-tenké (~1,2 nm) SiO₂. Takto tenké hradlové dielektrikum je potrebné z dôvodu zachovania hradlovej kapacity. Zvýšenie plošnej hradlovej kapacity bez ďalšieho zvýšenia zvodových prúdov je možné realizovať náhradou SiO₂ hradlovým dielektrikom s vyššou permitivitou (high-κ dielektrikom) a/alebo náhradou silne dotovaného polykryštálického Si hradla kovovou elektródou. Pre udržanie nízkej hodnoty prahového napätia poľom riadeného tranzistora MOS (MOSFET) je navyše potrebné implementovať dva rôzne kovy pre n resp. p-kanálový tranzistor s rôznymi hodnotami výstupnej práce. Podľa Medzinárodnej Technologickej Roadmapy pre Si technológiu [3] je problematika implementácie high-κ dielektrík a kovových elektród kľúčovým problémom pre úspešné pokračovanie Mooreovho zákona v rámci technologického nódu 45 nm a nižšie.

V tejto práci sme sa zaoberali všetkými tromi načrtnutými problematikami, teda (i) vplyvu dotácie dusíka do Si substrátu na elektrické vlastnosti vyrábaných štruktúr, (ii) vyhodnocovaniu efektívnej výstupnej práce kovu pri kontakte s high-κ dielektrikom ako aj (iii) analýze kvality samotného high-κ dielektrika. Uvedené problematiky boli riešené na základe elektrickej charakterizácie štruktúr MOS zahŕňajúcich kapacitné a prúdové merania. Relatívna jednoduchosť merania, nedeštruktúvnosť, vysoká citlivosť a široká variabilita metód využívajúcich kapacitné a prúdové charakteristiky štruktúry MOS umožňujú rýchlu a adresnú spätnú väzbu pre technologov.

Hoci elektrické charakteristiky reprezentujú komplexnú informáciu o vlastnostiach všetkých častí štruktúry MOS, všetky tri problematiky uvedené vyššie viac-menej zodpovedajú analýze (i) podpovrchovej oblasti Si a jeho rozhrania s oxidovou vrstvou, (ii) kovu a jeho rozhrania s oxidom a (iii) samotnej oxidovej vrstvy.

Kvalitu podpovrchovej oblasti Si a rozhrania SiO₂/Si sme vyhodnocovali na základe merania generačnej doby života minoritných nosičov náboja resp. jeho hĺbkového profilu a povrchovej generačnej rýchlosti kapacitnými meraniami. Pri analýze kvality rozhrania kovu a oxidovej vrstvy sme tiež pomocou kapacitných metód sledovali zmeny efektívnej výstupnej práce kovu, $\Phi_{m,eff}$. Z najnovších poznatkov vyplýva, že stav tohto rozhrania silne ovplyvňuje hodnotu $\Phi_{m,eff}$; odkiaľ potom možno vyvodzovať dôsledky pre technológiu prípravy kovového hradla. Kvalitu hradlového high- κ dielektrika sme vyhodnocovali na základe merania zvodových prúdov štruktúry MOS. V poslednej časti tejto práce sme využili prúdovo-napäťové charakteristiky štruktúry MOS s ultra tenkým high- κ dielektrikom v stave silnej inverzie na určenie generačnej doby života minoritných nosičov náboja a povrchovej generačnej rýchlosti.

Problematiky riešené v tejto práci boli zahrnuté do riešenia grantových úloh VEGA 1/0169/03, 1/9042/02, 2/2068/24, APVT-20-013902, APVT-51-017004 a EC IST-2000-28495-INVEST.

CIELE DEZERTAČNEJ PRÁCE

Na základe analýzy súčasného stavu CMOS technológie a výrobcov IO boli stanovené nasledovné ciele dizertačnej práce:

- Zistiť vplyv dotácie dusíka do Si substrátov ťahaných Czochralského metódou s rôznym typom vodivosti, na tvorbu elektricky aktívnych porúch v podpovrchovej oblasti Si pomocou merania doby života minoritných nosičov náboja. Analyzovať účinky rýchleho teplotného žihania s požiadavkou zvýšenia kvality funkčnej oblasti Si ako i rozhrania SiO₂-Si.
- Na základe elektrických meraní charakterizovať možnosť použitia alternatívnych kovových materiálov na báze Ru pre aplikáciu hradlovej elektródy p-kanálového MOSFET-u v novej generácii CMOS technológie. Vyhodnotiť veľkosť a správanie efektívnej výstupnej práce pri kontakte s high- κ dielektrikami, ako i jeho stabilitu počas vybraných teplotných operácií zahrnutých v danej technológii.
- Analyzovať vlastnosti ultra-tenkých hradlových high- κ dielektrík na základe zvodových charakteristík štruktúry MOS s kovovým hradlom. Zistiť vplyv rýchleho teplotného žihania vybraného dielektrika na jeho kvalitu s ohľadom na možnosti optimalizácie vybraných technologických parametrov.
- Na základe získaných výsledkov, teoretických poznatkov a skúseností sa pokúsiť o zdokonalenie existujúcich modelov elektrofyzikálnych procesov v štruktúrach MOS s kovovým hradlom a ultratenkým high- κ dielektrikom.

ZOZNAM PUBLIKOVANÝCH PRÁC

Publikované práce so vzťahom k riešenej problematike

Časopisecké publikácie (Current Content)

- [1] **Ľapajna M.**, Harmatha L., Determining the generation lifetime in a MOS capacitor using linear sweep techniques. In: Solid-State Electron. Vol. 48, 2004, pp. 2339-2342.
- [2] **Ľapajna M.**, Písečný P., Lupták R., Hušeková K., Fröhlich K., Harmatha L., Hooker J.C., Roozeboom F., Jergel J., Application of Ru-based gate materials for CMOS technology. In: Mater. Sci. Semicond. Proc. Vol. 7, 2004, pp. 271-276.
- [3] Lupták R., Fröhlich K., Rosová A., Hušeková K., **Ľapajna M.**, Machajdík D., Jergel M., Espinós J.P., Mansilla C., Growth of gadolinium oxide films for advanced MOS structure. In: Microelectron. Eng. Vol. 80, 2005, pp. 154-157.
- [4] Harmatha L., **Ľapajna M.**, Slugeň V., Ballo P., Písečný P., Šik J., Kögel G., Czochralski-grown nitrogen-doped silicon: Electrical properties of MOS structures; A positron annihilation study. In: Microelectron. J. Vol. 37, 2006, pp. 283-289.
- [5] Manke C., Boissière O., Weber U., Barbar G., Baumann P.K., Lindner J., **Ľapajna M.**, Fröhlich K., Growth of Ru/RuO₂ layers with atomic vapor deposition on plain wafers and into trench structures. In: Microelectron. Eng. Vol. 83, 2006, pp. 2277-2281.
- [6] **Ľapajna M.**, Hušeková K., Espinós J.P., Harmatha L., Fröhlich K., Precise determination of metal effective work function and fixed oxide charge in MOS capacitor with high- κ dielectric. In: Mat. Sci. Semicond. Proc. Vol. 9(6), 2006, pp. 969-974.
- [7] Fröhlich K., Lupták R., Hušeková K., Čičo K., **Ľapajna M.**, Weber U., Baumann P.K., Lindner J., Espinós J.P., Properties of Ru/Hf_xSi_{1-x}O_y/Si Metal Oxide Semiconductor Gate Stack Structures Grown by Atomic Vapor Deposition. In: J. Electrochem. Soc. Vol. 153(8), 2006, pp. F176-F179.
- [8] **Ľapajna M.**, Hušeková K., Machajdík D., Kobzev A.P., Schram T., Lupták R., Harmatha L., Fröhlich K., Electrical properties and thermal stability of MOCVD grown Ru gate electrodes for advanced CMOS technology. In: Microelectr. Eng. Vol. 83(11-12), 2006, pp. 2412-2416.
- [9] **Ľapajna M.**, Harmatha L., Hušeková K., Measurement of generation parameters on Ru/HfO₂/Si MOS capacitor. In: Solid-State Electron. Vol. 50, 2006, pp. 177-180.
- [10] Machajdík D., Kobzev A.P., Hušeková K., **Ľapajna M.**, Fröhlich K., Schram T., Thermal stability of advanced gate stacks consisting of a Ru electrode and Hf-based gate dielectrics for CMOS technology, In: Vacuum, In press, doi:10.1016/j.vacuum.2007.01.050.

Časopisecké publikácie (Non-Current Content)

- [1] **Ľapajna M.**, Gurnik P., Harmatha L., Fast determination of generation parameters of MOS structures. In: J. Electr. Eng. Vol. 53(9-10), 2002, pp. 272-276.

vacancies in Hf-silicate. The transition from the V_3^+ to the V_3 state corresponds to the capture of an electron from the gate electrode.

Finely, we propose simple technique for surface generation velocity (s_{geff}) determination using leakage characteristics of inverted MOS capacitor with ultra-thin high- κ dielectric and metal gate. s_{geff} was found to be 5.8 m/s after deposition and it decreases to value of 4.1 m/s and 0.9 m/s after FGA performed at 430 and 510 °C, respectively. Metallic contaminants incorporated into subsurface Si during high- κ and/or metal gate deposition are most likely responsible for such high s_{geff} .

ZOZNAM CITOVANEJ LITERATÚRY

- [1] Moore G.E., Cramming more components onto integrated circuit. In: Electronics. Vol. 38(8), 1965.
- [2] Orlov V., Richter H., Fischer A., Reif J., Müller T., Wahlich R., Mechanical properties of nitrogen-doped CZ silicon crystals. In: Mater. Sci. Semic. Proc. Vol. 5, 2003, pp. 403-407.
- [3] International Technology Roadmap for Semicond., 2005 (<http://public.itrs.net>).
- [4] Schroder D.K., Semiconductor Material and Device characterization. New York, Wiley, 1980.
- [5] Karoui A., Karoui F.S., Rozgonyi G.A., Hourai M., Structure, energetics, and thermal stability of nitrogen-vacancy-related defects in nitrogen doped silicon. In: J. Electrochem. Soc. Vol. 150(12), 2003, G771-G777.
- [6] Shimura F., Hockett R.S., Nitrogen effect on oxygen precipitation in Czochralski silicon. In: Appl. Phys. Lett. Vol. 48(3), 1986, pp. 224-226.
- [7] Pantisano L., Schram T., Li Z., Lisoni J.G., Pourtois G., De Gend S., Brunco D.P., Akheyar A., Afanas'ev V.V., Shamuilia S., Stesmans A., Ruthenium gate electrodes on SiO₂ and HfO₂: Sensitivity to hydrogen and oxygen ambients. In: Appl. Phys. Lett. Vol. 88, 2006, pp. 243514-1-3.
- [8] Schaeffer J.K., Fonseca L.R.C., Samavedam S.B., Liang Y., Contribution to the effective work function of platinum on hafnium dioxide. In: Appl. Phys. Lett. Vol. 86, 2004, pp. 1826-1828.
- [9] Sathaiya D.M., Karmalkar S., Thermionic trap-assisted tunneling model and its application to leakage current in nitrided oxides and AlGaIn/GaN high electron mobility transistors. In: J. Appl. Phys. 99, 2006, pp. 093701-1-6.
- [10] Lenahan P.M., Conley J.F. Jr., What can electron paramagnetic resonance tell us about the Si/SiO₂ system? In: J. Vac. Sci. Technol. B Vol. 16(4), 1998, pp. 2134-2153.
- [11] Stoneham M., Shluger A., Foster A., Szymanski M., Defects and defect-controlled behaviour in high-k materials: a theoretical perspective. In: High-k Gate Dielectrics (Houssa M. ed.), IoP Publishing Ltd, Bristol, 2004, pp. 293-324.
- [12] Liu C.Y., Chen B.Y., Tseng T.Y., Deep depletion phenomenon of SrTiO₃ gate dielectric capacitor. J. Appl. Phys. Vol. 95, 2004, pp. 5602-5607.

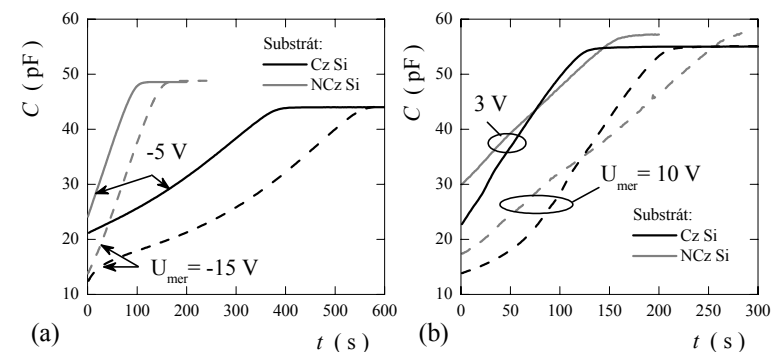
ZHRNUTIE DOSIAHNUTÝCH VÝSLEDKOV

V dizertačnej práci sme sa zaoberali tromi okruhmi tém spojenými s výskumom nových materiálov a technológií pre pokročilú CMOS technológiu. Spoločným menovateľom bolo štúdium týchto materiálov elektrickými meraniami na štruktúre MOS. V prvej časti sme skúmali elektrické vlastnosti dusíkom dotovaného Si rasteného Czochralského metódou (NCZ Si) ako substrátu štruktúry MOS meraním efektívnej generačnej doby života minoritných nosičov náboja (τ_{geff}) a jeho hĺbkového profilu [$\tau_{geff}(x)$] v podpovrchovej oblasti NCZ Si. V druhej časti sme vyhodnocovali hodnotu efektívnej výstupnej práce kovových hradiel na báze Ru pri kontakte s SiO₂ ako aj high- κ dielektrikom kapacitnými meraniami. V poslednej časti sme vyhodnocovali kvalitu samotných high- κ dielektrík meraním zvodových prúdov štruktúr MOS cez takéto dielektrikum. Okrem toho sme z prúdovo-napäťových (I - V) charakteristík štruktúry MOS s high- κ dielektrikom a kovovým hradlom v režime silnej inverzie určovali generačné parametre podpovrchovej oblasti Si.

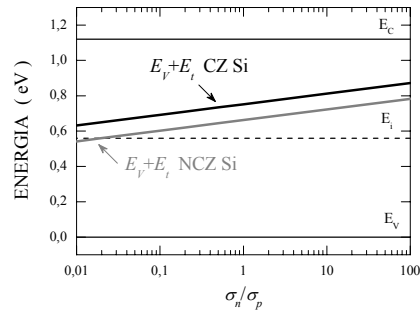
Doba života nosičov náboja v Si dotovanom dusíkom

Hodnotu τ_{geff} NCZ Si sme merali Zerbstovou kapacitno-časovou metódou (C - t) a na vyhodnocovanie $\tau_{geff}(x)$ sme použili techniku s udržiavaním konštantnej kapacity štruktúry MOS v nerovnovážnom stave (cC - t), ktorá patrí do skupiny techník s lineárne rozmiatým hradlovým napätím. Okrem toho sme merali aj rekombinačnú dobu života nosičov náboja (τ_{reff}) C - t metódou pri zvýšenej teplote a spektroskopii hlbokých hladín (DLTS) sme identifikovali jednotlivé hlboké hladiny v NCZ Si.

Ukázalo sa, že dotácia dusíka do Cz Si nemá výraznejší vplyv na poruchový náboj v oxide, avšak zvyšuje hodnotu hustoty stavov na rozhraní SiO₂-Si. Z C - t meraní štruktúr MOS s NCZ Si typu n sme pozorovali rapidný pokles τ_{geff}



Obr. 1 Typické C - t krivky štruktúr MOS s Cz (čierne čiary) a NCz (šedé čiary) Si typu n (a) a typu p (b). C - t merania boli realizované pri rôznych meracích napätiach privádzajúcich štruktúru MOS do stavu hlbokého ochudobnenia (plná resp. čiarkovaná čiara).



Obr. 2 Závislosť energetickej polohy dominantnej hladiny v E_g Si od pomeru záchytných prierezov pre elektróny a diery v prípade NCZ Si (šedá čiara) a CZ Si (čierna čiara), vypočítané z nameraných pomerov $\tau_{g,eff}$ a $\tau_{r,eff}$. Energie sú vzťahnuté na vrchný okraj valenčného pásma Si.

v porovnaní s nedotovaným CZ Si [Obr. 1(a)] o približne jeden rád (pokles z $\sim 1300 \mu s$ pre CZ na $\sim 80 \mu s$ pre NCZ Si). V prípade NCZ Si typu p sme tento trend nepozorovali [Obr. 1(b)], čo je však spôsobené injekciou minoritných nosičov náboja zo stavov rozhrania SiO_2 -Si na okraji oblasti priestorového náboja.

Pokles $\tau_{g,eff}$ v prípade n-typu NCZ Si je pravdepodobne spôsobený tvorbou N_xO_y komplexov v oblasti priestorového náboja. Aby sme dokázali určiť o aký komplex sa jedná, realizovali sme merania $\tau_{r,eff}$ a DLTS analýzu. Z pomeru $\tau_{g,eff}/\tau_{r,eff}$ sme určili závislosť polohy poruchovej hladiny (E_T) od pomeru záchytných prierezov pre elektróny a diery (σ_n resp. σ_p) pre CZ aj NCZ Si (Obr. 2) [4]. DLTS meraniami sme identifikovali jedenásť elektrónových a dve dierové záchytné centrá. Pri známej hodnote E_T a σ_n resp. σ_p sme pomocou závislosti na Obr. 2 určili z pomeru σ_p resp. σ_n . Za koncentráciu dominantných hladín sme dosadili koncentráciu dusíka v NCZ Si a následne sme vypočítali teoretickú hodnotu τ_g . Po porovnaní s nameranou hodnotou sme identifikovali dominantnú hladinu s energiou $E_T + E_T = 0,67$ eV. Porovnaním s hodnotou vypočítanou na základe klastrových simulácií ($E_T = E_T + 0,76$) sme prisúdili túto poruchu komplexu N_2O , ktorý je v NCZ Si najstabilnejší [5].

Vzorky s NCZ Si substrátom sme ďalej podrobili rýchlemu teplotnému žhaniu (RTA) v dusíkovej atmosfére v rozsahu teplôt 700 – 1000 °C/10 s. Z hĺbkových profilov $\tau_{g,eff}$ [Obr. 3(a-c)] je evidentné vytvorenie a postupné prehĺbovanie oblasti s vysokou kvalitou Si, tzv. denudovanej zóny. Podobný trend je v tomto prípade už možné sledovať aj v prípade NCZ Si typu p. Takéto správanie môžeme vysvetliť zvýšenou nukleáciou SiO_x klastrov v Si vďaka prítomnosti dusíka. Nukleácia zárodkov N_xO_y nastáva v podpovrchovej oblasti už počas chladnutia ingotu alebo počas nábehu na oxidačnú teplotu (nukleácia pri uvažovanom obsahu kyslíka 10^{18} cm^{-3} najrýchlejšie prebieha pri $\sim 750^\circ\text{C}$). V prípade CZ Si dochádza v tejto oblasti len k poklesu koncentrácie kyslíka vďaka jeho difúzii k povrchu Si [6]. Počas následnej oxidácie dochádza k precipitácii tam, kde je dostatok intersticiálneho kyslíka (O_i), čo má za následok rozpad N_xO_y komplexov tesne pod povrchom SiO_2/Si a postupne sa zväčšujúce precipitáty smerom do objemu Si ($2 \mu m$ a hlbšie). V podpovrchovej oblasti však môže časť N_xO_y komplexov opäť nukleovať, prípadne

pravdepodobne N_2O one with energy level $E_T + E_T = 0.67$ eV. This complex was reported to be the most stable in NCZ Si [5].

By means of generation lifetime depth profiling, we observed initial phases of denuded zone creation in NCZ Si after rapid thermal annealing (RTA) at temperatures ranges from 700 to 1000 °C. We introduced the model that describes this behaviour.

Using capacitance measurements, we have determined the effective metal work function of Ru-based materials grown by MOCVD on high- κ dielectrics as a gate stack for new generation of CMOS technology. Ru, RuO_2 and $SrRuO_3$ metal gates show the metal effective work function ($\Phi_{m,eff}$) of about 5.1 eV. This is most likely due to presence of the same RuO_x phase at the metal/dielectric interface after deposition of the gates. Afterwards, we introduced precise technique for metal electrode effective work function determination on MOS capacitor with ultra-thin high- κ dielectric. Ru shows $\Phi_{m,eff}$ of 5.1 eV after deposition and then it drops to 4.7 eV after forming gas annealing (FGA). It was concluded that thin RuO_x layer presented at the metal/dielectric interface is reduced during FGA. Moreover, from the oxide charge behavior, we suppose that RuO_x reduction occurs via creation of the $Ru(OH)_2$ groups proposed by Pantisano *et al.* [7]. These hydroxyl groups are then separated and they diffuse to the high- κ/SiO_x interface where they compensate the positive fixed charge located at the SiO_x/Si interface.

Based on *CV* measurements and other analytical methods, we constructed entire band diagram of the MOS structure $Ru/Hf_xSi_{1-x}O_y/Si$ grown by MOCVD. The band diagram was also consistent with *IV* measurements.

Temperature dependent *I-V* (*IV-T*) measurements were used to study the quality of ultra-thin ($t_{ox} \sim 4$ nm) $Hf_xSi_{1-x}O_y$ gate dielectrics annealed by RTA in oxygen ambient. RTA was performed at temperature ranges from 700 to 1000 °C prior to Ru gate deposition. MOS capacitors with dielectric annealed at 700 °C showed different *IV-T* characteristics compared to those annealed at 800 and 900 °C. The *IV-T* dependence of MOS capacitors with dielectric annealed at 700 °C are consistent with trap-assisted tunneling (TAT) [9] while the results obtained for samples with dielectrics annealed at 800 and 900 °C are consistent with a direct tunneling mechanism. For the former case, the Arrhenius plot gives an activation energy of 0.4 eV. For TAT, this is a level position in dielectric with respect to metal electrode Fermi level. As these traps are annealed out during RTA in O_2 ambient, we suppose that they correspond to oxygen vacancy in HfO_2 , having in mind microstructure of the dielectric (HfO_2 nanoclusters embedded in amorphous matrix, most likely SiO_2) and fact that SiO_2 oxygen vacancy (the so-called E' centre) creates a level deep in SiO_2 valence band.

By means of plane wave density functional theory, Foster *et al.* [11] calculated the position of the threefold coordinated neutral (V_3) and the positively charged (V_3^+) vacancy in hafnia to be 2.2 and 2.6 eV below the oxide conduction band (CB), respectively (for band gap $E_g = 5.7$ eV). As the band gap energy of our dielectric and the difference between the metal Fermi level and dielectric CB was found to be 5.5 eV and 2.4 eV, respectively, the experimentally observed traps are located 2 eV below the $Hf_xSi_{1-x}O_y$ CB. Therefore, we assume that the traps observed from *IV-T* data on the sample with dielectric annealed at 700 °C represents neutral hafnia

- Z analýzy J_g pri nízkych elektrických poliach v dielektriku žíhanom RTA v O_2 atmosfére sme vyvodili prítomnosť poruchovej hladiny v energetickej medzere dielektrika. Hladina sa nachádza 2 eV pod spodným okrajom vodivostného pásma dielektrika a je zrejme spojená s kyslíkovou vakanciou HfO_2 v $Hf_xSi_{1-x}O_y$ dielektriku.
- Na základe merania $I-V$ charakteristik štruktúry MOS s TiN/Ru/ HfO_2 /Si v režime silnej inverzie sme určili hodnoty τ_{geff} a s_{geff} v podpovrchovej oblasti Si, resp. na rozhraní SiO_2/Si . Dostali sme extrémne nízke hodnoty τ_{geff} a vysoké hodnoty s_{geff} , čo je zrejme spôsobené kontamináciou Si kovovými nečistotami.

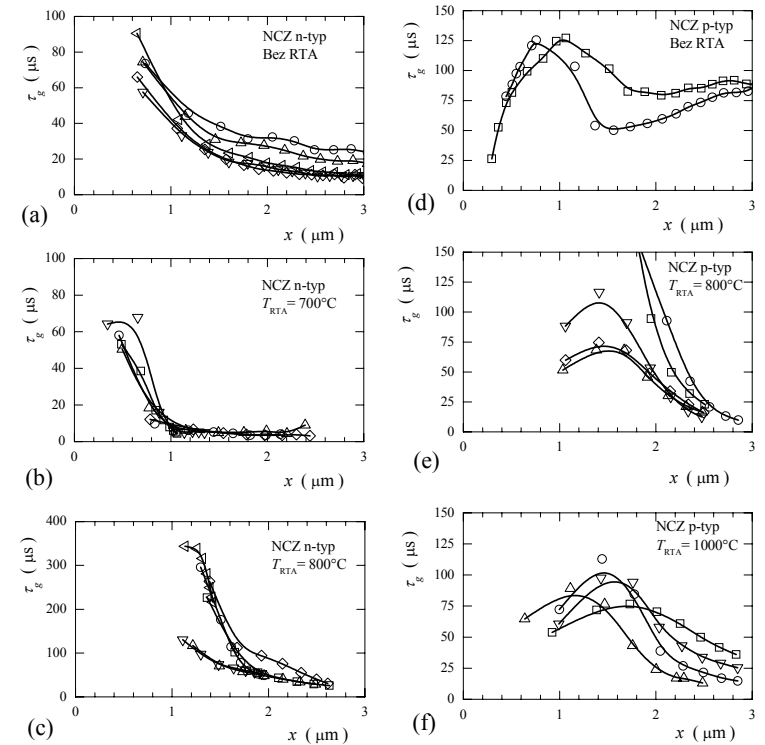
SUMMARY

The success of semiconductor industry in last five decades is driven by two economical/technical rules. First, the silicon wafers diameter is continuously enlarged in order to increase surface used for chip fabricating. Thus, the same process enables producing of more chips per wafer. Second, design rules for microprocessor unites and memories technologies, known as Moor's law [1], dictate permanent shrinkage of transistor's dimensions to improve its performance and increase the integration. However, in the first case the transition from 300 mm wafer size to 450 mm face to several issues such as mechanical strength of the wafer. In this particular case, nitrogen doping into the Si can significantly improve the mechanical properties of the wafer [2], although detail knowledge on influence of nitrogen in Si to its electrical properties is still limited.

In the second case, the situation is even more delicate. The conventional polycrystalline Si/SiON gate stack used in high-performance CMOS technology reaches its physical limitations due to polycrystalline Si (poly-Si) depletion effect and the high tunnelling current through SiON dielectric for equivalent SiO_2 thicknesses (EOT) below 1.5 nm [3]. Therefore, the scientific community makes an effort to search the appropriate replacement of poly-Si by a dual-metal gate and SiON by dielectrics with high permittivity (high- κ).

In this thesis, we report electrical characterisation of metal-oxide-semiconductor (MOS) structures composed of materials for advanced complementary MOS (CMOS) technology. First, using capacitance measurements, we have analysed the electrical properties of nitrogen doped Czochralski grown silicon substrates (NCz Si). Second, using capacitance-voltage ($C-V$) measurements, we have analysed MOS capacitors with Ru-based electrode as a metal gate for p-channel MOS field effect transistors. Finally, gate current voltage ($I-V$) measurements were used to study the quality of ultra-thin high- κ gate dielectrics and subsurface Si substrate.

NCz Si was studied by means of carrier lifetime measurements. It was found that incorporation of nitrogen to monocrystalline Si results in decreasing of generation lifetime (τ_g) due to creation of N_xO_y complexes. In order to identify the dominant N_xO_y complex, also the recombination lifetime was measured. Then, using τ_g/τ_r ratio and deep level transient spectroscopy data, we were able to calculate theoretical value of τ_g and identify the dominant deep level in Si band gap. From the comparison with cluster simulation, it was concluded that dominant complex is



Obr. 3 Vplyv teploty RTA na hĺbkové profily τ_{geff} merané pomocou štruktúr MOS s NCz Si typu n (ľavý panel) a typu p (pravý panel). V grafoch je uvádzaných viacero meraní na tej istej vzorke pre možnosť posúdenia reprodukovateľnosti merania.

i rásť počas chladnutia Si dosiek po oxidácii v závislosti od lokálnej koncentrácie O_i . Naopak, počas RTA dochádza len k rozpadu malých precipitátov, ale vďaka rýchlo klesajúcej teplote už nedôjde k ich spätnému vytvoreniu. V podpovrchovej oblasti Si prežijú len stabilné N_2O komplexy ako pôvodné zárodoky precipitátov. Čím je teplota RTA vyššia, tým väčšie precipitáty sa rozpadajú a keďže ich veľkosť rastie smerom od povrchu do objemu Si, rastie aj šírka denudovanej zóny. V denudovanej zóne zostávajú po RTA len dominantné N_2O komplexy s pomerne malou generačno-rekombinačnou aktivitou.

Určovanie efektívnej výstupnej práce hradlových materiálov na báze Ru

Na zamedzenie penetrácie bóru zo silne dotovaného polykryštallického Si (poly-Si) hradla do kanálovej oblasti MOSFET-u a potlačenie ochudobňovania v hradlovej elektróde v pokročilej CMOS technológii je potrebné nahradiť poly-Si kovovou

Tab. 1 Sumarizácia výsledkov kapacitných meraní na vzorkách s elektródami Ru, RuO₂, SrRuO₃ a Al (kontrolná vzorka) na dielektrických vrstvách SiO₂, Al₂O₃ a HfO₂.

Hradlová elektróda	Dielektrická vrstva	$\Phi_{m,eff}$ (eV)	κ	Q_{ox}/q (cm ⁻²)	D_{it}^* (cm ² eV ⁻¹)
Ru	SiO ₂	5,1±0,04	3,85	3,9×10 ¹⁰	3,6×10 ¹⁰
	Al ₂ O ₃	5,0±0,07	7,5	-5,3×10 ¹¹	6,5×10 ¹⁰
	HfO ₂	5,3±0,08	18	2,65×10 ¹¹	5,5×10 ¹⁰
RuO ₂	SiO ₂	5,0±0,04	4,0	-5,8×10 ¹⁰	4,2×10 ¹⁰
	Al ₂ O ₃	5,15±0,2	8,2	-5,5×10 ¹¹	5,3×10 ¹⁰
	HfO ₂	5,25±0,11	15	-3×10 ¹²	--
SrRuO ₃	SiO ₂	5,1±0,06	3,85	5,8×10 ¹⁰	--
	Al ₂ O ₃	--	8,5	5,1×10 ¹¹	--
	HfO ₂	5,04±0,06	17	-1,9×10 ¹²	1,3×10 ¹¹
Al	SiO ₂	4,0	4	2,0×10 ¹¹	5,5×10 ¹⁰
	Al ₂ O ₃	4,25	9,5	-3,1×10 ¹¹	--
	HfO ₂	4,45	20	1×10 ¹²	5,6×10 ¹⁰

* Merané v okolí stredú energetickej medzery Si (±1 eV).

elektródou [3]. Efektívna výstupná práca ($\Phi_{m,eff}$) takéhoto kovu musí mať pri kontakte s SiO₂ alebo high- κ dielektrikom hodnotu ~5,1 eV.

Za týmto účelom sme skúmali hodnoty výstupných prác Ru, RuO₂ a SrRuO₃ tenkých vrstiev pri kontakte s SiO₂, Al₂O₃ a HfO₂ dielektrikami. Merania sme realizovali extrapoláciou závislosti napätia vyrovnaných pásov (U_{FB}) od hodnoty ekvivalentnej hrúbky oxidu (EOT), resp. kapacitnej hrúbky oxidu (CET) štruktúr MOS s dielektrikami s rôznou hrúbkou [4]. Výsledky merané na štruktúrach MOS po depozícii hradla sú zosumarizované v Tab. 1 (žihanie vo formovacom plyne bolo realizované pred depozíciou hradiel). Uvedené hodnoty $\Phi_{m,eff}$ majú pomerne veľký rozptyl, avšak ich priemerná hodnota sa pohybuje okolo hodnoty 5,1 eV. Táto hodnota je zrejme daná prítomnosťou jednej a tej istej fázy na rozhraní kovu resp. vodivého oxidu a dielektrika.

Okrem požiadavky na hodnotu $\Phi_{m,eff}$ musí byť hradlový materiál stabilný aj v redukčnej atmosfére formovacieho žihania (FGA, 90%N₂ + 10%H₂). RuO₂, podobne ako SrRuO₃ redukuje počas FGA na Ru resp. SrO a Ru. Preto sme sa pri výskume stability v FGA zamerali len na Ru hradlá. Merali sme hodnotu $\Phi_{m,eff}$ Ru

Tab. 2 Výsledky kapacitných meraní na štruktúrach MOS TiN/Ru/HfO₂/Si postupne žiháných v FGA v teplotnom rozsahu 430 – 590 °C.

Teplotná operácia	$\Phi_{m,eff}$ (eV)	Q_{ox}/q (cm ⁻²)
--	5±0,4	-8,1×10 ¹¹
FGA (430 °C)	5±0,5	-1,2×10 ¹²
FGA (470 °C)	4,7±0,1	-1,1×10 ¹²
FGA (510 °C)	4,9±0,1	-2×10 ¹²
FGA (550 °C)	4,8±0,2	-9,8×10 ¹¹
FGA (590 °C)	4,5±0,8	1,5×10 ¹²

s oxidom kovovými nečistotami počas prípravy high- κ dielektrika a/alebo kovového hradla.

ZÁVER

V dizertačnej práci sme popísali elektrickú charakterizáciu štruktúr MOS tvorenú perspektívnymi materiálmi pre novú generáciu CMOS technológie. V jednotlivých kapitolách sme sa venovali všetkým trom oblastiam štruktúry: polovodiču, kovovému hradlu aj hradlovému dielektriku. Prínos k študovanej problematike môžeme zhrnúť do nasledovných bodov:

V časti venovanej výskumu dusikom dotovaného Cz Si sme pomocou merania doby života nosičov náboja kapacitnými metódami na štruktúrach MOS dospeli k týmto uzáverom:

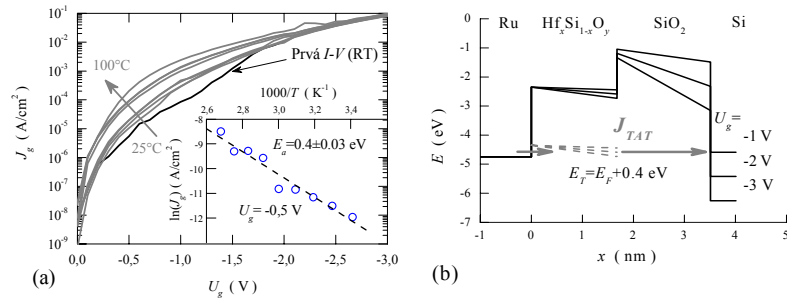
- Dotácia dusíka do Cz Si substrátu spôsobuje výrazný pokles τ_{eff} , čo je pravdepodobne spôsobené tvorbou N_xO_y komplexov v podvrchovej oblasti Si počas termickej oxidácie. Prítomnosť dusíka v Cz Si spôsobuje mierne zvýšenie stavov rozhrania SiO₂/Si, zatiaľ čo na fixný náboj v oxide má zanedbateľný vplyv.
- Z korelácie teoretických výpočtov a našej analýzy nameraných hodnôt dôb života nosičov náboja a DLTS meraní vyplýva, že dominantnou poruchou je komplex N₂O.
- Z hĺbkových profilov generačnej doby života minoritných nosičov náboja meraných na štruktúrach MOS žiháných RTA vyplýva, že s nárastom RTA teploty v rozsahu 700 – 1000 °C dochádza k vzniku a postupnému rastu denudovanej zóny v podvrchovej oblasti NCz Si. Navrhli sme model popisujúci pozorované javy.

V časti venovanej výskumu kovových elektród (resp. vodivých oxidov kovov) pre novú CMOS technológiu sme dospeli k nasledovným výsledkom:

- Ru, RuO₂ a SrRuO₃ hradlá vykazujú po depozícii hodnotu efektívnej výstupnej práce ~5,1 eV. Táto hodnota $\Phi_{m,eff}$ je zrejme daná prítomnosťou RuO_x na rozhraní s dielektrikom. Vzhľadom na nestabilitu RuO₂ a SrRuO₃ v FGA je pre CMOS technológiu najvhodnejším materiálom Ru elektróda.
- Ru elektróda je teplotne stabilná v FGA atmosfére a k výraznejšiemu poklesu $\Phi_{m,eff}$ oproti objemovej hodnote dochádza po postupnom žihaní až pri FGA teplote 590 °C.
- Nami navrhnutou procedúrou sme určili presnú hodnotu $\Phi_{m,eff}$ Ru ako ~4,7 eV a zistili sme, že pokles tejto hodnoty v porovnaní s $\Phi_{m,eff}$ po depozícii Ru je spôsobený rozpadom RuO_x medzivrstvy na rozhraní s hradlovým dielektrikom počas FGA. Po redukcii RuO₂ dochádza pravdepodobne k tvorbe hydroxidových skupín a ich zachyteniu na rozhraní high- κ dielektrikum/SiO₂ medzivrstva.

V časti venovanej analýze zvodových prúdov štruktúr MOS s high- κ dielektrikom a kovovým hradlom sme dospeli k nasledovným uzáverom:

- Z prítomnosti elektródou limitovaného mechanizmu zvodového prúdu štruktúry MOS Ru/Hf_xSi_{1-x}O_y/Si v oblasti vysokých elektrických polí v oxide vyplýva vysoká kvalita Hf_xSi_{1-x}O_y dielektrika pripraveného MOCVD.



Obr. 7 (a) Teplotná závislosť I - V charakteristik štruktúry MOS Ru/ $\text{Hf}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_y/\text{Si}$ s SD žihamom pri RTA teplote 700°C . Šedé čiary boli merané pri zvyšovaní teploty a čierna čiara reprezentuje I - V charakteristiku meranú pri izbovej teplote (RT). Inset: Arheniov graf zvodového prúdu meraného pri $U_g = -0,5\text{ V}$. (b) Znáznornenie TAT mechanizmu elektrónov na energetickom pásmovom diagrame analyzovanej štruktúry MOS. Šedá čiarkovaná čiara reprezentuje poruchovú hladinu určenú z Arheniovej závislosti.

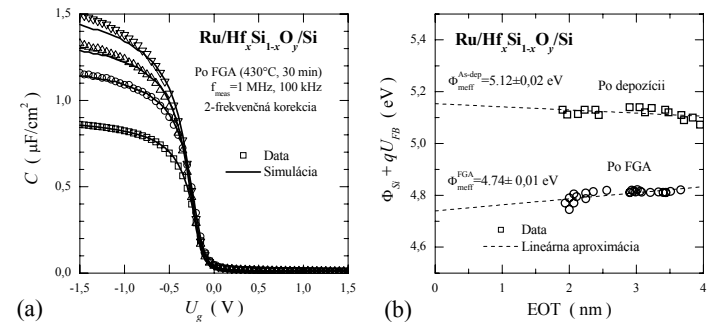
Keďže táto hladina bola vyžihaná počas RTA v O_2 atmosfére, predpokladáme, že ide o kyslíkovú vakanciu (V_O) v dielektriku. Zo štúdia mikroštruktúry vyplýva, že dielektriká žihané pri teplotách $700 - 900^\circ\text{C}$ sú zložené s nanoklastrov HfO_2 nachádzajúcich sa v amorfnej matici (pravdepodobne SiO_2). Skúmaná vakancia teda reprezentuje V_O v SiO_2 alebo HfO_2 . Kyslíková vakancia v SiO_2 , známa ako E' centrum [10], však vytvára hladinu energeticky umiestnenú hlboko vo valenčnom pásme SiO_2 . Z klastrových *ab initio* výpočtov [11] vyplýva, že najstabilnejšia V_O v HfO_2 je trikrát koordinovaná vakancia (V_3). Táto porucha vytvára energetickú hladinu nachádzajúcu sa 2,2 a 2,6 eV pod spodným okrajom vodivostného pásma pre neutrálnu vakanciu (V_3) resp. vakanciu, ktorá stratí jeden elektrón (V_3^+). Výpočty boli normované na šírku E_g HfO_2 5,7 eV. Keďže nami analyzované dielektrikum má šírku energetickej medzery 5,5 eV, pozorovaná poruchová hladina je vo veľmi dobrej zhode s teoretickou hodnotou neutrálnej kyslíkovej vakancie v HfO_2 . Prechod zo stavu V_3^+ do stavu V_3 potom predstavuje záchyt elektrónu z kovového hradla, čo je v súlade s pozorovaným mechanizmom zvodového prúdu.

V poslednej časti sme sa zaoberali meraním zvodových prúdov štruktúrou MOS TiN/Ru/ HfO_2/Si p-typu v režime silnej inverzie. Ultratenké HfO_2 dielektrikum ($t_{\text{ox}} = 2 - 6\text{ nm}$) bolo po post-depozíčnom žíhaní polykryštalické. Keďže v režime silnej inverzie pre Si typu p je zvodový prúd limitovaný dodávaním minoritných nosičov náboja polovodičom, I - V charakteristiky sa dajú využiť na určenie generačných parametrov štruktúry MOS. Doposiaľ existujúcu analýzu na určenie τ_{geff} [12] sme rozšírili o určenie s_{geff} . V porovnaní s SiO_2/Si systémom boli hodnoty generačných parametrov pre systém high- κ -Si výrazne horšie, čo je zrejme spôsobené extrémne vysokou hodnotou povrchovej generačnej rýchlosti. Namerali sme hodnotu $s_{\text{geff}} = 5,8\text{ m/s}$ po depozícii, mierny pokles na hodnotu 4,1 m/s po FGA pri teplote 430°C a výraznejší pokles na hodnotu 0,9 m/s po FGA pri teplote 510°C . Takéto vysoké hodnoty s_{geff} sú pravdepodobne spôsobené kontamináciou Si a jeho rozhrania

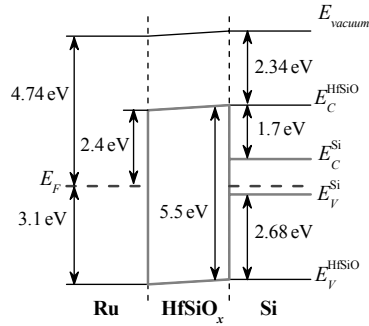
hradla na štruktúre MOS TiN/Ru/ HfO_2/Si po postupnom žíhaní vo formovacom plyne v teplotnom rozsahu $430 - 590^\circ\text{C}$. Z výsledkov (Tab. 2) vyplýva, že $\Phi_{m,\text{eff}}$ Ru klesne z hodnoty $\sim 5\text{ eV}$ po depozícii na hodnotu približne 4,7 eV v rozmedzí FGA teplôt $470 - 550^\circ\text{C}$ a nakoniec klesne na hodnotu 4,5 eV po poslednom FGA pri teplote 590°C . Poznemenáme, že takéto správanie bolo reprodukovateľné aj pre iné sady vzoriek. Z predchádzajúcich výsledkov je zjavné, že počas teplotných operácií sa hodnota $\Phi_{m,\text{eff}}$ mení a na sledovanie týchto zmien je potrebné navrhnuť presnejšiu techniku merania.

Na presné určenie $\Phi_{m,\text{eff}}$ kovového hradla štruktúr MOS s high- κ dielektrikom ($\text{Hf}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_y$) sme navrhli techniku založenú na postupnom leptaní dielektrika v roztoku na báze HF. Vznikne tak terasovité (alebo „slanted“) dielektrikum s premenlivou hrúbkou a konštantným poruchovým nábojom oxidu (Q_{ox}), čo do hodnoty aj priestorového rozloženia. Na Obr. 4 sú znázornené C - V krivky štruktúr MOS so slanted dielektrikom (SD) a výsledné vyhodnotenie $\Phi_{m,\text{eff}}$ pred a po FGA. Dobrá linearita závislosti $\Phi_{\text{Si}} + U_{\text{FB}}$ vs. EOT svedčí o splnení predpokladu konštantnosti Q_{ox} . $\Phi_{m,\text{eff}}$ Ru bolo 5,12 eV po depozícii a 4,74 eV po FGA. Hodnota $\Phi_{m,\text{eff}}$ po FGA bola navyše v dobrej zhode s hodnotou 4,62 eV nameranou ultrafialovou fotoemisnou spektroskopiou (UPS).

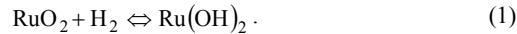
Po dôslednej analýze literárnych prameňov sme dospeli k záveru, že výstupná práca RuO_2 zodpovedá $\Phi_{m,\text{eff}}$ Ru nameranej po depozícii a výstupná práca objemového Ru zodpovedá nami nameranej hodnote $\Phi_{m,\text{eff}}$ Ru po FGA. Pri depozícii Ru metódou MOCVD zrejme dochádza k vytvoreniu tenkej medzivrstvy RuO_x na rozhraní s dielektrikom. Táto vrstva však počas FGA redukuje, čo spôsobí sledovaný pokles $\Phi_{m,\text{eff}}$. Z pozorovania zmien Q_{ox} sme navyše usúdili, že z dvoch reakcií redukcie RuO_x na rozhraní s hradlovým dielektrikom navrhnutých Pantisanom *et al.* [7] je dominantnou reakcia



Obr. 4 (a) Typické C - V krivky štruktúry MOS Ru/slanted $\text{Hf}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_y/\text{Si}$ (symboly) po korekcii dát nameraných pri dvoch frekvenciách spolu so simulovanými C - V krivkami (čiary) s uvažovaním kvantovo-mechanických efektov obmedzenia náboja v akumulovanej vrstve. (b) Lineárna aproximácia dát $\Phi_{\text{Si}} + qU_{\text{FB}} = f(t_{\text{eq}})$ pred (štvorce) a po (krúžky) FGA. Z priesečníka s osou y je možné priamo odčítať $\Phi_{m,\text{eff}}$.



Obr. 5 Schematické znázornenie energetického pásmového diagramu štruktúry MOS Ru/Hf_xSi_{1-x}O_y/Si s nominálnou kompozíciou silikátu Hf/Si=75/25 ($U_g=0$). Medzivrstvu SiO₂ sme v diagrame zanedbali. Elektrónová bariéra na rozhraní Ru/Hf_xSi_{1-x}O_y a energetická medzera Hf_xSi_{1-x}O_y bola určená z XPS merania, zatiaľ čo $\Phi_{m,eff}$ z CV merania.



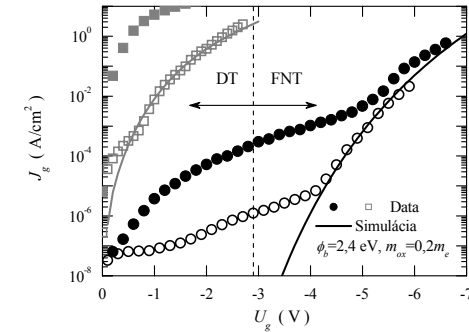
Po tejto reakcii sú odštiepené (OH)⁻ skupiny zachytávané na rozhraní high- κ -SiO₂ medzivrstva a kompenzujú celkový kladný náboj na rozhraní SiO₂-Si.

$\Phi_{m,eff}$ Ru je teda 4,7 eV a je stabilná do FGA teploty 550 °C. Ďalší pokles $\Phi_{m,eff}$ Ru sledovaný počas postupného žihania v FGA je zrejme spôsobený vysokým stupňom redukcie rozhrania kov-dielektrikum, čím sa vytvoria väzby Ru-V_O-Hf (V_O je kyslíková vakancia) a dôjde k ukovteniu Fermiho hladiny smerom k stredu energetickej medzery Si (~4,6 eV) [8].

Pomocou röntgenovskej fotoemisnej spektroskopie (XPS) sme určili rozdiel medzi spodným okrajom valenčného pásma Hf_xSi_{1-x}O_y a Fermiho hladinou v kove ako 3,1 eV. Šírku energetickej Hf_xSi_{1-x}O_y medzery $E_g=5,5$ eV sme určili z nárastu spektra energetických strát O1s fotoelektrónov. Z týchto hodnôt a hodnoty $\Phi_{m,eff}$ Ru sme potom zostrojili celkový energetický pásmový diagram štruktúry MOS Ru/Hf_xSi_{1-x}O_y/Si (Obr. 5) a vypočítali sme výšku energetickej bariéry pre elektróny injektované z Ru do dielektrika $\phi_b=2,4$ eV.

Meranie a interpretácia zvodových prúdov štruktúr MOS s high- κ dielektrikom

Na podrobnú analýzu kvality ultra-tenkých high- κ dielektrík sme použili amorfné vrstvy Hf_xSi_{1-x}O_y. Na overenie určenej hodnoty ϕ_b sme najskôr realizovali $I-V$ merania na štruktúrach MOS s SD aj dielektrikom s konštantnou hrúbkou pre dve hrúbky dielektrika, $t_{ox}=3,4$ a 9 nm s hodnotou EOT 1,95 resp. 3,61 nm (Obr. 6). V prípade štruktúr MOS s SD sme dosiahli lepšie výsledky, keď sme pre dielektrikum s $t_{ox}=9$ nm dosiahli dobrú zhodu so simuláciou Fowler-Nordheimovho tunelovania (FNT) pre $\phi_b=2,4$ eV a efektívnu hmotnosť elektrónov v oxide



Obr. 6 Typické namerané (symboly) a simulované (čiary) $I-V$ charakteristiky štruktúr MOS Ru/Hf_xSi_{1-x}O_y/Si. Krúžky a štvorce reprezentujú namerané hodnoty na vzorkách s hodnotou EOT 3,61 nm resp. 1,95 nm, pričom prázdne symboly boli namerané na štruktúrach MOS s SD a plné symboly na štruktúrach s konštantnou hrúbkou dielektrika. Simulácie Fowler-Nordheimovho tunelovania (FNT), resp. priameho tunelovania (DT) boli vypočítané pre konkrétnu oblasť (označenú šípkami) s parametrami $\phi_b=2,4$ eV a $m_{ox}=0,2m_e$.

$m_{ox}=0,2m_0$. Podobne sme dosiahli dobrú zhodu $I-V$ charakteristík štruktúry MOS s hrúbkou dielektrika 3,4 nm so simuláciou priameho tunelovania (DT), pričom sme použili rovnaké hodnoty ϕ_b a m_{ox} . Pre dielektriká s konštantnou hrúbkou sme nesledovali zhodu so simuláciami, čo sme pripísali povrchovému znečisteniu. Preto sme v ďalšom merali $I-V$ charakteristiky na štruktúrach MOS s SD.

Ďalej sme Hf_xSi_{1-x}O_y vrstvy žihali RTA v O₂ atmosfére pri teplotách 700, 800, 900 a 1000 °C/10 s. $I-V$ merania pri rôznych teplotách ($I-V-T$) boli realizované na štruktúrach MOS s Ru hradlom a SD, pričom sme vybrali približne rovnakú polohu hradla na vzorke, a teda aj hrúbku dielektrika (~4 nm). Keďže hodnota $\Phi_{m,eff}$ Ru sa pre jednotlivé teploty RTA nemenila, použili sme pri analýze vyššie spomenutú hodnotu $\phi_b=2,4$ eV. Okrem kapacitných a prúdových meraní sme skúmali aj mikroštruktúru žihanych dielektrík.

Na Obr. 7(a) sú vynesené $I-V-T$ charakteristiky štruktúry MOS s SD žihanom pri 700 °C. Charakteristiky sú teplotne závislé v oblasti nízkych elektrických polí v oxide (F_{ox}), zatiaľ čo pre vyššie hodnoty F_{ox} sú takmer teplotne nezávislé. V prípade štruktúr MOS s SD žihanom pri 800 a 900 °C sme zaznamenali teplotne málo závislé $I-V-T$ charakteristiky pre celú oblasť F_{ox} . $I-V-T$ charakteristiky s SD žihánymi pri teplote 700 °C sú v súlade s dvojstupňovým tunelovaním cez hlboké hladiny v energetickej medzere Hf_xSi_{1-x}O_y (Trap-Assisted Tunneling, TAT) [9], zatiaľ čo $I-V-T$ charakteristiky žihané pri teplotách 800 a 900 °C sú v súlade s mechanizmom priameho tunelovania elektrónov z Ru do Si. Vynesením zvodového prúdu štruktúry MOS s SD žihanom pri teplote 700 °C pri $U_g=0,5$ V sme z Arheniovej závislosti dostali hodnotu aktivačnej energie 0,4 eV, čo v prípade TAT predstavuje vzdialenosť poruchovej hladiny od Fermiho hladiny v kove. Po prepočte ide teda o poruchovú hladinu v dielektriku $E_T=E_C(\text{Hf}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_y) - 2$ eV.