

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Füüsika Instituut

Agnes Vask

**AATOMKIHTSADESTATUD HAFNIUMTITAANOKSIID-  
KILEDE ELEKTRILISED OMADUSED**

Magistritöö füüsika erialal (30 EAP)

Juhendaja: professor Jaan Aarik

Tartu 2017

# Aatomkihtsadestatud hafniumtitaanoksiid-kilede elektrilised omadused

Magistritöö

Agnes Vask

**Lühikokkuvõte.** Käesolevas magistritöös uuriti aatomkihtsadestatud dielektrikihi elektrilisi omadusi (suhtelist dielektrilist läbitavust,  $k$ , ja lekkevoolutihedust,  $J_L$ ) sõltuvalt hafniumi sisaldusest HfO<sub>2</sub> ja TiO<sub>2</sub> segusid sisaldavates kiledes, et selgitada välja võimalused selliste materjalide kasutamiseks järgmise põlvkonna arvutimäludes. Uuriti kondensaatorstruktuure, kus 7 – 24 nm paksuste dielektrikihtidena olid kasutusel HfO<sub>2</sub> ja TiO<sub>2</sub> segud ning alumiseks ja ülemiseks elektroodiks vastavalt RuO<sub>2</sub> ja elektronkiiraurustatud Pt. Dielektrikkilede elektrilised omadused mõõdeti nii enne kui ka pärast hapnikus lõõmutamist.

Selgitati välja, et juba väike hafniumoksiidi sisaldus dielektrikus vähendas tunduvalt lekkevoolutihedust. Pingetel 0,8 ja –0,8 V mõõdetud  $J_L$  oli alla  $7 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> 12 nm paksuses kiles, mille Hf/(Hf + Ti) aatomsuhe oli 0,08. Paksematel kiledel mõõdeti veelgi väiksemaid lekkevoolutihedusi. Samas  $k$  väärtuseid üle 60 mõõdeti kiledel, milles (Hf/(Hf + Ti)) oli väiksem kui 0,2.

Lisaks selgitati välja, et usaldusväärset infot selliste kondensaatorstruktuuride mahtuvuse ja  $k$  kohta laias sageduste vahemikus oli võimalik saada vaid siis, kui kasutada rööpühenduse mudelit mahtuvuse mõõtmisel sageduseni kuni umbes 100 kHz ja jadaühenduse mudelit sellest kõrgematel sagedustel.

**Märksõnad:** Dielektrikud, hafniumoksiid, titaanoksiid, õhukesed kiled, aatomkihtsadestamine, elektrilised omadused

**CERCS:** P265 – pooljuhtide füüsika

# Electrical Properties of Hafnium-Titanium Oxide Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition

Master's thesis

Agnes Vask

**Abstract.** In order to find most appropriate dielectrics for capacitors for integrated circuits and memory devices of the next generations, hafnium-titanium oxide with high dielectric constant ( $k$ ) was studied. The films with thicknesses of 7–24 nm were grown by ALD at 350 °C on RuO<sub>2</sub> that was used as a bottom electrode. Pt dots deposited by e-beam evaporation served as top electrodes.

The films were measured in the as-deposited stage as well as after annealing in oxygen.  $k$  values exceeding 60 were obtained for films with Hf/(Hf + Ti) atomic ratios up to 0.2. Most significant changes in  $k$  were in correlation with the crystal structure of the films. Even small amounts of HfO<sub>2</sub> in the films caused marked reduction of leakage current densities ( $J_L$ ). As a result,  $J_L$  values below  $7 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> at voltages of 0.8 and –0.8 V were recorded for a film with a thickness of 12 nm and Hf/(Hf + Ti) = 0.08 while films with comparable thicknesses but higher hafnium contents showed similar or even lower  $J_L$ .

Additionally it was found, that in order to obtain reliable information about capacitance and  $k$  in a wide frequency range, it was necessary to use parallel circuit measuring mode at frequencies up to 100 kHz and serial circuit mode at higher frequencies.

**Keywords:** Dielectrics, hafnium oxide, titanium oxide, thin films, atomic layer deposition, electrical properties

**CERCS:** P265 – semiconductory physics

## Sisukord

1. Sissejuhatus .....	5
2. Kasutatud meetodid ja uurimisobjektid .....	9
2.1 Aatomkihtsadestamine .....	9
2.2 Plasmatöötlus .....	10
2.3 Elektronkiiraurustamine .....	10
2.4 Struktuuride lõõmutamine hapnikus .....	11
2.5 Dielektrikukilede koostis .....	11
2.6 Dielektrikkilede struktuur .....	12
2.7 Elektrilised mõõtmised .....	12
3. Tulemused ja arutelu .....	18
3.1 Kilede koostis ja struktuur .....	18
3.2 Kilestruktuuride elektrilised mõõtmised .....	19
3.3 Kilestruktuuride mahtuvuse sõltuvus mõõtesagedusest .....	24
3.4 Kilestruktuuride dielektrilised läbitavused .....	29
4. Kokkuvõte .....	30
Summary .....	31
5. Kasutatud kirjandus .....	32

## 1. Sissejuhatus

Arvuti muutmälu koosneb dünaamilisest - ja staatilisest muutmälust (vastavalt *Dynamic Random Access Memory* – DRAM ja *Static Random Access Memory* – SRAM). Muutmälul on püsimaluga võrreldes palju lühemad kirjutamis- ja lugemisajad, seepärast hoitakse seal arvuti protsessori poolt parajasti kasutatavaid andmeid (nt programmi töös hoidmiseks vajalik info). Dünaamiline muutmälu koosneb enamasti ühest transistorist ja kondensaatorist [1, 2], kuid staatilise muutmälu ehitus on tihti keerulisem [2]. Muutmälu nimetus tuleneb sellest, et kondensaatorites ja transistorites säilitatud informatsioon kaob voolu kadumisel peaaegu koheselt [2]. Arvutid värskendavad DRAM-is kasutatavat infot iga mõnekümne millisekundi tagant. SRAM-is kasutatavad transistorid küll säilitavad voolu kadudes mingi aja jooksul oma oleku, kuid ka nendes säilinud info pole piisavalt püsiv, nii et ka neid liigitatakse muutmälude hulka. SRAM-i kasutatakse arvutite vahemälus (*cache*), kuna see on kiirem, DRAM-i aga põhimälus, kuna see on odavam ja võtab vähem ruumi. Käesolevas magistritöös keskendutakse dielektrikutele, mille üks peamisi rakendusi on DRAM-i ehituses kasutatavate kondensaatorite dielektrikukihid.

DRAM-is säilitatava info tihedus on seni kasvanud ajas eksponentsiaalselt, mis tähendab, et sellist arengut kirjeldab hästi kunagine ennustus, mis on tuntud Moore-i seadusena [1]. Selline areng on põhinenud arvutites kasutatavate kondensaatorite ja transistoride mõõtmete järjepideval vähendamisel. Tänapäevased süsteemid suudavad DRAM-is sisalduvat informatsiooni lugeda, kui DRAM-is kasutatav kondensaatori mahtuvus on vähemalt paarikümmend femtofaradit [3]. Seda mahtuvust on kondensaatorite mõõtmete vähenemisel järjest keerulisem saavutada [4]. Kondensaatori mahtuvuse suurendamiseks tuleb suurendada dielektriku suhtelist dielektrilist läbitavust,  $k$ , või elektroodi pindala,  $S$ , või vähendada dielektriku paksust,  $d$ . Kondensaatori dielektriku õhenedes teatud paksustest allapoole suurenevad järsult dielektrikut läbivad tunnelvoolud ja seetõttu väheneb kondensaatori laengusäilitusvõime. Selleks, et suurendada kondensaatori mahtuvust ilma, et suureneks tema poolt hõivatud pindala integraalskeemis, suurendatakse kondensaatori pindala nii, et ehitatakse kondensaator kas alusplaati tehtud aukude (inglise keeles vastavalt *trench*) siseseintele või alusplaadile formeeritud sammaste (inglise keeles *stack*) ümber.

Alternatiivina võib kondensaatorites kasutada suurema dielektrilise läbitavusega dielektrikke. Nii saaks kondensaatori dielektrilise kihi teha paksema, nii et mahtuvus seejuures ei vähene. Rahvusvaheline pooljuhtide tehnoloogia teekaart (ITRS – *International Technology Roadmap*

for Semiconductors) on näinud aastaks 2018 ette, et DRAM-ides kasutatavate kondensaatorite ekvivalentse oksiidikihi paksus (EOT – *equivalent oxide thickness*) peab olema väiksem kui 0,4 nm ja lekkevoolud ei tohi ületada  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> [3, 5, 6]. Siin EOT väljendab SiO<sub>2</sub>-dielektriku teoreetilist paksust, mis annaks samasuguse mahtuvuse, kui on saadud tegelikult kasutatud dielektrikuga. EOT arvutamiseks kasutatav valem on järgmine:

$$EOT = \frac{k_{SiO_2}}{k} d = \frac{3,9}{k} d \quad (1),$$

kus  $k_{SiO_2} = 3,9$  on SiO<sub>2</sub> suhteline dielektriline läbitavus,  $k$  on uuritava materjali suhteline dielektriline läbitavus ja  $d$  on uuritava materjali paksus [7]. Võrdlust SiO<sub>2</sub> dielektrilise läbitavusega kasutatakse seepärast, et ajalooliselt on DRAM kondensaatorites kasutatud dielektrikuna just seda materjali.

Tänapäeva elektroonikas on juba võetud kasutusele sellised nn suure dielektrilise läbitavusega (suureks nimetatakse tavaliselt  $k$ -väärtust, mis on suurem kui 10 [8]) materjalid nagu HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> ja Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, mille dielektriline läbitavus jääb vahemikku 20–40. Nende materjalide kasutamine järgmiste põlvkondade mäludes on aga suhteliselt piiratud, kuna nende  $k$  ületab SiO<sub>2</sub> oma ainult 5-10 kordselt. Järgmise põlvkonna DRAM-ides kasutatavate kondensaatorite dielektrik peab aga olema veelgi suurema  $k$ -ga ja samas väikeste lekkevoolude tagamiseks ka piisavalt hea isolaator ehk küllalt suure keelutsooni laiusel [2]. Sellistele tingimustele vastava materjali leidmine on paraku keeruline, sest suurema  $k$ -väärtustega materjalidel on tavaliselt väiksem keeluvööndi laius. Ühtlasi tuleb silmas pidada sedagi, millised tehnoloogilised võimalused on olemas ühe või teise materjali sadestamiseks kaasaegsetesse integraalskeemidesse.

Aatomkihtsadestamine (ALD – *Atomic Layer Deposition*) on hetkel eelistatuim dielektrikkihtide valmistamise meetod sellisteks rakendusteks. ALD on keemiline kilesadestuse meetod, mis baseerub iseküllastuvatel pinnareaktsioonidel. Seega on ALD väga sobilik meetoderiti eespool nimetatud 3D-kondensaatorstruktuuride kihtide valmistamiseks.

Järgmise põlvkonna potentsiaalseteks dielektrikuteks arvatakse olevat BaZrO<sub>3</sub> [6], HfTiO<sub>4</sub> [7] ja rutiili faasis TiO<sub>2</sub> [6]. Neil kõigil on piisavalt suur  $k$ , et pakkuda huvi DRAM-ide tootjatele. Kuna kolmekomponendiliste oksiidide ALD on veel küllaltki komplitseeritud ja suhtelistelt vähe uuritud, siis eelmainitud materjalidest võib üheks perspektiivikamaks DRAM kondensaatorite dielektrikuks lugeda lähitulevikus titaanoksiidi ja hafniumoksiidi seguoksiide

[3]. Erinevalt Ba, Sr ja mõne teise leelismuldmetalli oksidi ALDst, on TiO<sub>2</sub> ja HfO<sub>2</sub> ALD paremini läbi uuritud ja usaldusväärsemalt kontrollitav.

Titaandioksiid on väga paljude rakendusvõimalustega materjal. Seda kasutatakse värvainetes, kosmeetikas (näiteks päikesekreemides), erinevate gaaside ja ionide sensorites, efektiivsete planaarseste külmkatoodide katematerjalina, päikesepaneelide struktuuri osana, samuti katalüsaatorina erinevate saasteainete, nagu taimekaitsevahendid, autode heitgaasid jne., lagundamisel [9, 10].

Kristalliline titaandioksiid esineb looduses peamiselt rutiili, anataasi ja brukiidina. Nendest stabiilseima faasiga rutiilil on väga suur dielektriline läbitavus (90-170 [4]). Anataasi faasis ja ka amorfse TiO<sub>2</sub> dielektriline läbitavus on aga palju väiksem (30-40 [4]), mistõttu peab titaandioksiidist kilede valmistamisel suurt tähelepanu pöörama sellele, et valmistatav kile oleks sobilikus faasis.

Väga paljudes sünteesiprotsessides moodustub TiO<sub>2</sub> rutiili faas temperatuuridel üle 650 °C. Nii kõrgete temperatuuride kasutamine ei ole nanoelektronikaseadiste valmistamisel aga sageli lubatud. Rutiili faasis TiO<sub>2</sub> valmistamistemperatuuri on võimalik siiski oluliselt alandada, kui sadestada see materjal rutiili struktuuriga RuO<sub>2</sub> kihile [11]. Rutiili struktuuriga RuO<sub>2</sub> võreparameeter on väga lähedane titaandioksiidi rutiili faasi võreparameetrile. Seepärast, jätkab titaandioksiid epitaksiaalselt kasvades RuO<sub>2</sub> struktuuri [9]. Sellisel meetodil on võimalik saada rutiili faasis titaanoksiid juba 225 °C juures [11].

Kui töödelda alumist (RuO<sub>2</sub>) elektroodi vahetult enne TiO<sub>2</sub> sadestamist plasmaga [12], kasutada pealmise elektroodina plaatinat ja lõõmutada saadud struktuure hapnikus võib saada puhta TiO<sub>2</sub> dielektrikuga kondensaatorite EOT-ks 0,41 nm ja lekkevoolude tiheduseks  $6,6 \cdot 10^8$  A/cm<sup>2</sup> pingel 0,8 V [11]. Selliste kondensaatorite dielektrikkihtide geomeetiline paksus on ca 10 nm, mis on aga suurem, kui järgmise põlvkonna kondensaatoritel tohiks olla.

Nõutava paksusega ( $\leq 7-8$  nm) titaandioksiidist dielektrikuga kondensaatoritel on täheldatud DRAM-ide jaoks liiga suuri lekkevoolusid. Need on tingitud TiO<sub>2</sub> küllaltki väiksest keelutsooni laiusest (3,1-3,2 eV [4]), defektidega seotud juhtivate filamentide olemasolust ning titaandioksiidi n-tüüpi juhtivusest. Nimelt on TiO<sub>2</sub>-s sageli hapnikku mõnevõrra vähem, kui peaks olema stöhhiomeetriselises materjalis. Hapniku vakantsid suurendavad aga vabade elektronide arvu materjalis [4]. Vabade elektronide arvu suurenemine suurendab omakorda TiO<sub>2</sub> juhtivust. Kui asendada osa titaani aatomitest näiteks alumiiniumiga, millel on vähem valentselektrone kui on titaanil, on võimalik kompenseerida hapnikuvakantside mõju ja saada

tunduvalt väiksemate lekkevooludega materjale. Kahjuks viivad isegi väga väikesed alumiiniumi kontsentratsioonid  $\text{TiO}_2$  kiledes nende kilede suhtelise dielektrilise läbitavuse märgatavale vähenemisele. Lisaks on väikeste lisandikontsentratsioonide täpne varieerimine väga õhukestes kiledes ALD-protsesside digitaalse iseloomu tõttu raskendatud. Seetõttu pakuvad huvi sellised ühendid, kus lisandi sisaldust oleks võimalik varieerida laiemas kontsentratsioonide vahemikus, ilma et sellega kaasneks suhtelise dielektrilise läbitavuse järsk langus.

Üheks selliseks ühendiks, mida võiks  $\text{TiO}_2$ -kiledes lisandina kasutada on  $\text{HfO}_2$ .  $\text{HfO}_2$ -l on  $\text{TiO}_2$ -ga võrreldes ka suurem keelutsooni laius (5,7 eV). Kuigi  $\text{HfO}_2$ -l on väiksem dielektriline läbitavus kui  $\text{TiO}_2$ -l, on see samas siiski oluliselt suurem kui  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -l.  $\text{HfO}_2$  võib esineda amorfse ( $k=16\dots26$ ), tetragonaalse ( $k=29\dots30$ ), monokliinse ( $k=22\dots25$ ) ja ortorombilise ( $k=26\dots50$ ) faasina ja seetõttu võib seda ühendit sisaldavate kilede dielektriline konstant sõltuda tugevasti nende faasikoostisest [7]. Kuna  $\text{HfO}_2$  ja  $\text{TiO}_2$  seguoksiidid võivad sõltuvalt Hf ja Ti sisaldusest moodustada erinevaid kristallfaase [13], on vaja teada, milline on erinevate kristallfaaside mõju selliste seguoksiidide elektrilistele karakteristikutele.

Käesolevas magistritöös uuritigi, milliste omadustega dielektrikke on võimalik saada  $\text{TiO}_2$  segamisel  $\text{HfO}_2$ -ga. Selliste seguoksiidide valmistamisel oli uudseks lähenemiseks nende aatomkihtsadetsamine  $\text{RuO}_2$  alustele, mis võimaldas saada küllaltki laias koostiste vahemikus rutiili struktuuriga kilesid. Magistritöö eesmärgiks oli nende kilede elektriline karakteriseerimine ja lõõmutamise mõju uurimine. Sooviti saada teada, kas ja kui palju mõjutab dielektrilist konstanti ja lekkevoolusid hafniumi kontsentratsioon ja erinevate (kristalliliste) faaside moodustumine dielektrikkis. Samuti sooviti teha kindlaks, milline on sobivaim hafniumoksiidi kontsentratsioon seguoksiidis, mille juures säiliks veel  $\text{TiO}_2$  rutiili faasile omane suur dielektriline läbitavus ja samas väheneksid lekkevoolud. Lisaks uuriti, kui palju sõltub mahtuvus ja ühtlasi ka dielektriline läbitavus sagedusest.

## 2. Kasutatud meetodid ja uurimisobjektid

### 2.1 Aatomkihtsadestamine

Tänapäeva DRAM kondensaatorite 3D struktuuri tõttu on ALD kõige sobilikum meetod nende valmistamiseks, kuna see meetod võimaldab sadestada ühtlase paksusega väga õhukesi tahkisekilesid ka keerulise kujuga pindadele [2]. Samuti on nii  $\text{TiO}_2$  kui ka  $\text{HfO}_2$  sadestamine ALD-ga põhjalikult läbi uuritud.

ALD on keemiline meetod, mis põhineb järjestikustel pinnareaktsioonidel. Lihtsaimatel juhtudel sünteesitakse kile kahest lähteainest. Meetodi rakendamisel lastakse reaktsioonikambrisse kõigepealt (gaasilisel kujul) üks lähteainetest. See reageerib kambri seinte ja kambri olevate objektide pinnaga. Objektide temperatuur ja lähteained valitakse nii, et reaktsioon peatub iseenesest, kui pinnale on tekkinud teatud paksusega kiht uut materjali, mis üldjuhul võib erineda nii lähteaine kui ka kile koostisest. Lähteainet doseeritakse tavaliselt rohkem, kui on vaja selle pinnakihi tekkeks. Edasi tühjendatakse kamber liigest lähteainest ja gaasilistest reaktsiooniproduktidest. Selleks puhutakse kambrist läbi puhast inertset gaasi. Seejärel juhitakse kambrisse teine lähteaine, mis reageerib pinnakihiga, moodustab teatud koguse soovitud kilematerjali ning muudab pinna võimeliseks reageerima esimese lähteainega. Tsükli lõpetuseks puhastatakse kamber jälle üleliigsest lähteainest ja gaasilistest reaktsiooniproduktidest. Sellega taastub esialgne olukord pinnal ja tsükli võib korrata. Puhastusfaas hoiab ära lähteainete segunemise ja sellega kaasnevad reaktsioonid. ALD lähteained peavad olema kergesti aurustuvad, keemiliselt aktiivsed, kuid termiliselt stabiilsed ja võimelised moodustama nii kasvava kile kui ka aluse pinnaga kindlalt seotud vaheprodukte. Varieerides lähteaineid ja aluse temperatuuri, on võimalik kasvatada väga erinevaid kilesid [10]. ALD tsükiline iseloom võimaldab väga täpselt kontrollida kasvatatava kile paksust. Kuna lähteainete osarõhud, doseerimise aeg ja aluse temperatuur mõjutavad suhteliselt vähe kile paksuse juurdekasvu ühes tsükliis, saab selle meetodiga sadestada ühtlase paksusega kilesid ka suurtel ja keerulise kujuga pindadel. ALD miinuseks võib lugeda kilede väikest kasvukiirust [1].

Kõik käesolevas töös uuritud kiled olid kasvatatud TÜ Füüsika Instituudis konstrueeritud ja ehitatud reaktoris [14]. Kiled olid sadestatud temperatuuril  $350\text{ °C}$   $\text{RuO}_2$  (15nm)/TiN (10nm)/ $\text{SiO}_2$ /Si alustele, mis olid valmistatud Belgia uurimiskeskuses IMEC. ALD protsessis olid titaani ja hafniumi lähteaineteks vastavalt titaankloriid ( $\text{TiCl}_4$ ) ja hafniumkloriid ( $\text{HfCl}_4$ ). Hapniku lähteainena kasutati veeauru. Titaanoksiidi sadestamiseks kasutati kemikaalide

kambrisse juhtimisel skeemi  $\text{TiCl}_4/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ , kus vastavad tsükliajad olid 2s/2s/2s/5s, hafniumoksiidi sadestamiseks aga skeemi  $\text{HfCl}_4/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  tsükliajadega 5s/2s/2s/5s. Põhjalikumalt on neid ALD protsesse kirjeldatud varasemas töös [15].

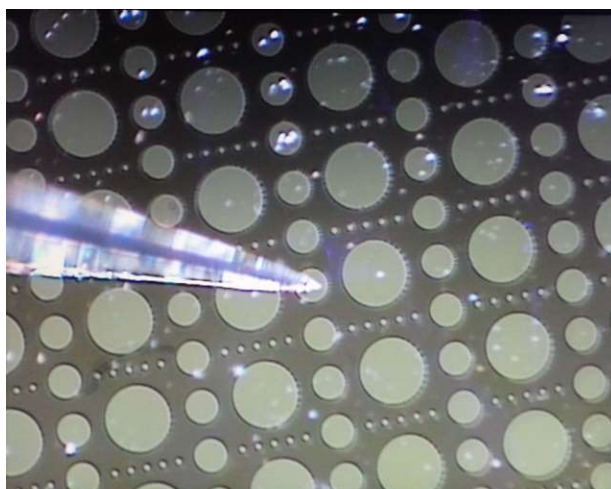
Kogu tsükliite arv varieerus tsükli skeemi spetsiifilisest tulenevalt vahemikus 120 – 342 tsükliit ja erinevates protsessides sadestunud kilede paksused vahemikus 6,9 – 24 nm. Hf/(Hf + Ti) aatomsuhet varieeriti vahemikus 0–1.

## 2.2 Plasmatöötlus

Enne, kui alumise elektroodina kasutatava  $\text{RuO}_2$ -le sadestati dielektrikiht, töödeldi  $\text{RuO}_2$  pinda plasmaga. Plasmatöötles kasutati  $\text{O}_2/\text{Ar}$  gaaside segu. Varasemas töös on näidatud, et plasmatöötlus puhastab kontakti pinda ja suurendab hapniku kontsentratsiooni kontakti pinnal [12]. Protsess aktiveerib pinna enne dielektrikihi sadestamist ja vähendab defektse siirdekihi paksust. Plasmatöötlus on lubanud vähendada lekkevoolude tihedusi kuni kahe suurusjärgu võrra [9, 12, 16]. Käesolevas töös toimus plasmatöötlus kahe minuti jooksul toatemperatuuril  $\text{O}_2/\text{Ar}$  segus, milles oli 20%  $\text{O}_2$ . Töötamiseks kasutati raadiosageduslikku plasmad seadme Diener Femto PC. Plasmatöötlemise optimaalsed parameetrid olid leitud varasemas uurimuses [12].

## 2.3 Elektronkiiraurustamine

Elektronkiiraurustamine võimaldas valmistada töös uuritud kondensaatorstruktuuridele teise elektroodi. Selleks sadestati ALD meetodil valmistatud dielektriku kilele umbes 50 nm paksune Pt kiht. Elektronkiire toimel aurustunud Pt sadestus uuritavale objektile läbi maski, mistõttu saadi objekti pinnale elektrilisteks mõõtmisteks sobiva suurusega elektroodid (joonis 1). Platinat kasutati elektroodmaterjalina sellepärast, et sellest on lihtsam elektroode valmistada kui näiteks  $\text{RuO}_2$ -st. Samas on Pt-l suur väljumistöö, mille tõttu Pt elektroodid on võimaldanud valmistada väga heade omadustega kondensaatorstruktuure [12]. Pt elektroodid olid ringikujulised, diameetritega 50, 255 ja 500  $\mu\text{m}$  (joonis 1).

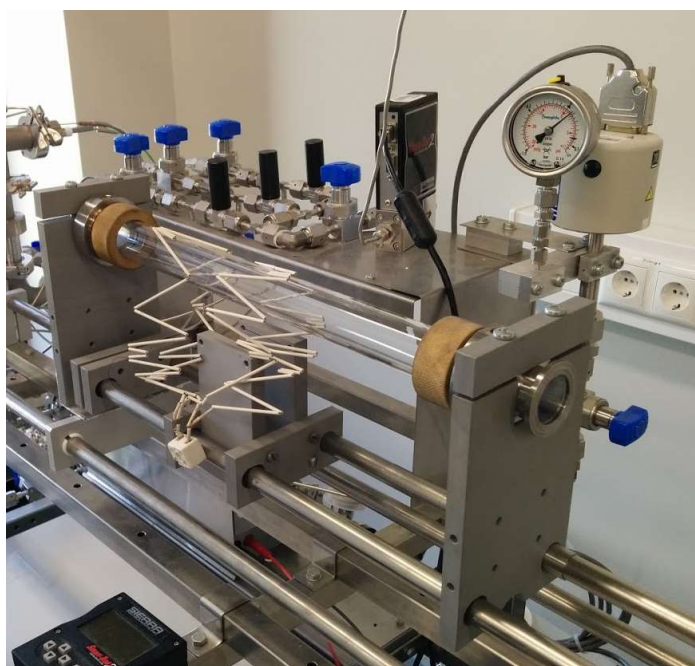


Joonis 1. Elektronkiiraurustamisega valmistatud ringikujulised Pt elektroodid pildistatuna läbi optilise mikroskoobi.

## 2.4 Struktuuride lõõmutamine hapnikus

Varasemad uuringud on demonstreerinud, et kogu struktuuri järelkuumutamisel hapnikus on positiivne mõju Pt/TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> struktuuride dielektrilistele omadustele. Uuringud on näidanud lekkevoolutiheduste vähenemist kuni nelja suurusjärgu võrra [12]. Hapnikus lõõmutamine vähendab ilmselt dielektrikus ja dielektriku piirpindadel olevate defektide hulka, mistõttu väheneb tõenäosus elektronide tunnelleerumiseks läbi dielektrikkihi defektide vahendusel [9].

Käesolevas töös lõõmutati kõiki elekt-roodidega kondensaatorstruktuure toruahjus temperatuuril 300 °C 30 minutit (joonis 2). Lõõmutusprotsessi optimaalsed parameetrid (temperatuur, gaas, aeg) on välja selgitatud varasemas töös [12]. Lõõmutamine toimus hapniku väikese ülerõhu juures. Temperatuurini 300 °C jõudsid objektid ca 10 minuti jooksul. Jahtumine lõõmutustemperatuurilt 100 °C-ni toimus ca 10 minuti jooksul. Seega tegu ei olnud kiirlõõmutusega.



Joonis 2. Lõõmutusseade lahtioleva küttekehaga.

## 2.5 Dielektrikukilede koostis

Dielektrikukilede koostis oli tehtud kindlaks röntgenfluorestsents-spektromeetria (XRF – *X-Ray Fluorescence spectrometry*) meetodit kasutades. See meetod võimaldab mõõta erinevate keemiliste elementide sisaldust kiledes. Uuritavat kile pommitatakse kas röntgen- või gammakiirgusega ja kui aatomile langev energia on piisavalt suur, siis lüüakse aatomi K-orbitaalilt elektron välja. Tekkinud ebastabiilse iooni vakants täidetakse kõrgematelt orbitaalidelt, näiteks L- või M-orbitaalilt, pärit elektroniga. Vabanev energia eraldub antud üleminekule ja seega ka igale keemilisele elemendile omase kindla lainepikkusega kiirgusena.

Käesolevas magistritöös uuritud objektidel olid XRF spektromeetriga ZSX 400 Rigaku mõõdetud Ti ja Hf signaalid ja arvutatud massipaksused (tiheduse ja paksuse korrutised),

kasutades võrdlusobjektidena teadaoleva paksuse, koostise ja tihedusega TiO<sub>2</sub> ja HfO<sub>2</sub> kilesid. Võrdlusobjektide paksused ja tihedused olid varem määratud röntgenpeegelduse meetodiga. Võrdlusobjektide ja uuritavate objektide XRF mõõtmiste tulemustest lähtudes olid arvutatud Hf ja Ti aatomite hulgad uuritavate objektide pindalaühiku kohta ja Hf/(Hf + Ti) aatomsuhted.

## 2.6 Dielektrikkilede struktuur

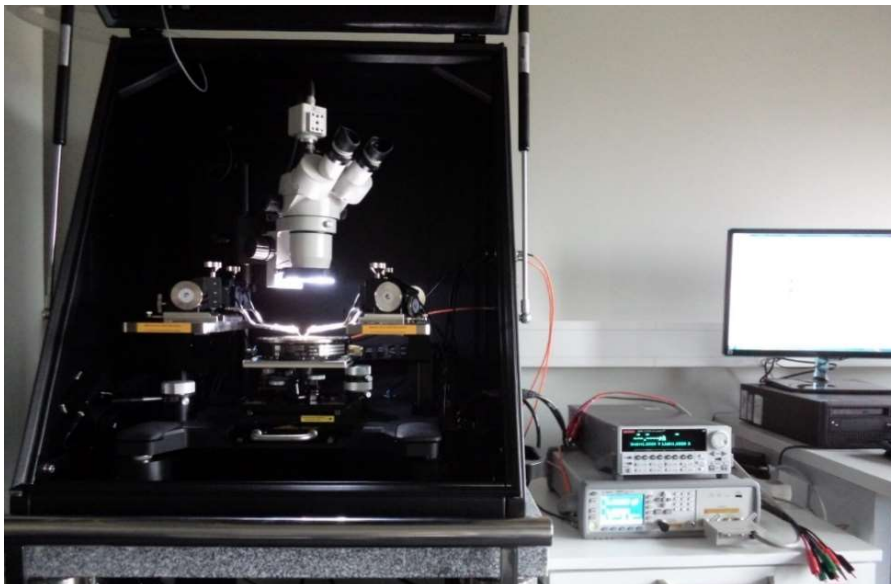
Dielektrikkilede struktuur oli selgitatud välja libiseva kiire röntgendifraktsiooni (GIXRD – *Glazing Incidence X-Ray Diffraction*) meetodil. Röntgendifraktsioon põhineb röntgenkiirguse elastsel hajumisel, kusjuures hajumine (difraktsioon) toimub aatomtasanditelt. GIXRD puhul langevad röntgenkiired tahkisekilele kile pinna suhtes väga väikese nurga all. Kui kiired langevad ainesse kriitilise nurga juures või veidi suurema nurga all, siis toimub aine ja kiirguse vastasmõju vaid väga õhukeses pinnakihis ja saadud difraktsioonipilt annabki infot peamiselt just selle kihi struktuuri kohta [17]. Kuna käesolevas töös uuriti õhukesi dielektrikkilesid, mis oli kasvatatud RuO<sub>2</sub>/TiN/SiO<sub>2</sub>/Si aluste peale, oligi nende objektide analüüsiks vaja kasutada libiseva kiire röntgendifraktsiooni, sest see meetod võimaldas mõõteparameetrite optimeerimisel saada informatsiooni kõige pealmise õhukese kile kohta ja samas vähendada alusmaterjali segavat mõju mõõtmistulemustele.

Käesolevas töös uuritud objektide GIXRD mõõtmistel oli pealelangeva kiire nurk 0,35°. Mõõtmised olid tehtud SmartLab Rigaku difraktomeetriga, mis kasutab pöörleva anoodiga röntgenkiiretoru võimsusega 8,1 kW ja Cu K<sub>α</sub> kiirgust. Saadud info dielektrikkile kristallstruktuuri kohta oli väga oluline, sest see võimaldas aru saada, mil määral sõltusid dielektriku elektrilised parameetrid selle kristallstruktuurist.

## 2.7 Elektrilised mõõtmised

Kõik elektrilised mõõtmised tehti sondijaamaga MPS150 (firmalt CascadeMicrotech) ja sellega ühendatud mõõteseadmetega (joonis 3), mis võimaldasid mõõta kondensaatorite mahtuvusi ja lekkevoole. MPS150 olulisemad osad on vibratsioonikindel töölaud, neli sondi, välise elektromagnetkiirguse ja valguse eest kaitsev korpus, mikroskoop ja kaamera (joonis 3). Sondijaam on varustatud triaktsiaalsete mõõtesondide ja mõõtekaablitega ning ka ülejäänud seade on ehitatud selliselt, et see võimaldab mõõta voolutugevusi alates femtoampri (10<sup>-15</sup> A) piirkonnast. Jaamaga on ühendatud kaks mõõteseadet: Keithley 2636A ja Agilent E4980A, millega on võimalik teostada elektrilisi mõõtmisi.

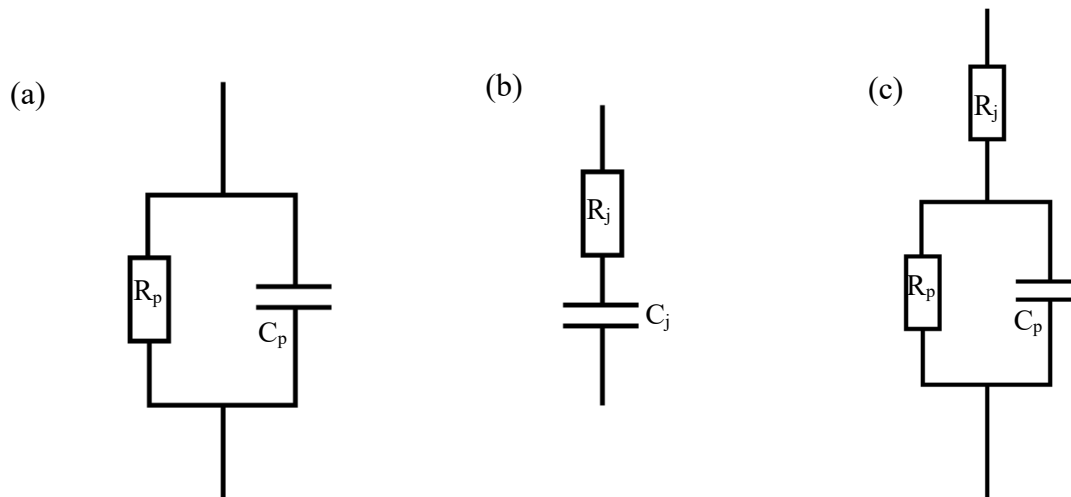
Keithley 2636A-ga mõõdeti kondensaatorite lekkevoolusid. Mõõtmisi juhiti Keithley programmeerimiskeskonnas Test Script Builder kirjutatud programmiga, mida käesoleva töö autor täiendas oma bakalaureuse töö raames, muutes selle antud tööks vajalikele mõõtmistele kohasemaks. Programm andis seadmele 0,05 V sammuga ette pingeid vahemikes (0...-1,5) V ja (0...+1,5) V. Voolutugevust mõõdeti igal pingel ühesekundilise intervalliga, kahe pingeseeria vahel oli üheminutiline paus. Seejärel sooritati sama protsess kolmesekundilise intervalliga jättes endiselt negatiivsetel ja positiivsetel pingetel tehtavate mõõtmiste vahele minutilise pausi. Lõpuks väljastati tulemused konsoolile. Mõõtmisi sooritati ühe- ja kolmesekundiliste intervallidega, et hinnata mahtuvuse ümberlaadimisest tingitud voolutriivi. Mõõteseeriates osutusid kolmesekundilise intervalliga mõõdetud andmed palju stabiilsemaks. Andmeid analüüsiti MS Excelis ja OriginPro-s. Lekkevoolu mõõtmistel kasutati kahte MPS150 sondi.



*Joonis 3. Elektrilise karakteriseerimise jaoks kasutatud seadme foto. Vasakul on vibratsioonikindlal alusel paiknev sondijaam koos mõõdealuse, sondide, mikroskoobi ja neid ümbritseva spetsiaalse kaitsekestaga. Paremalt on näha kaks mõõteseadet ning juhtarvuti.*

Agilent E4980A-ga mõõdeti kondensaatorite mahtuvusi. Seade võimaldas mõõtmisi teostada sagedusvahemikus 20Hz – 2MHz. Mõõtmisi lihtsustas Joonas Merisalu LabView-s kirjutatud programm. Mõõtmised toimusid vahelduvpingel 50 mV nelja sondiga. Kõigepealt analüüsiti katseobjektide mahtuvussõltuvusi sagedusest sagedusvahemikus 125 -  $2 \cdot 10^6$  Hz. Mõõdetavaid struktuure analüüsiti kui ideaalse (lekkevaba) kondensaatori ja takisti paralleellülitust (joonis 4a) ning kui ideaalse (lekkevaba) kondensaatori ja takisti jadalülitust (joonis 4b). Sellist

kombineeritud mõõtmismeetodit kasutati seetõttu, et realselt (joonis 4c) lisandub kondensaatori ja takisti paralleellülitusele veel jadamisi liituv parasiittakistus (õhukese RuO<sub>2</sub> elektroodi takistus, mõõtejaama sondide ja elektrootide vaheline kontakttakistus, mõõtejaama sondide takistus jms). Seetõttu mõõteseadmega mõõdetava suurused C<sub>p</sub>, C<sub>j</sub>, R<sub>p</sub> ja R<sub>j</sub> sõltuvad nii C<sub>p</sub>, R<sub>j</sub> ja R<sub>p</sub> kui ka sageduse väärtustest. Lisaks sõltub ka C veel üldjuhul sagedusest.



Joonis 4. Mahtuvuse mõõtmise elektriskeemid: (a) rööpühenduse mudel, (b) jadaiühenduse mudel ja (c) skeem, mis arvestab nii mahtuvusega paralleelset kui järjestikust parasiittakistust.

Kui pidada silmas, et mahtuvusi ja aktiivtakistusi sisaldavate elektriskeemide impedantsi on võimalik esitada kujul

$$Z = R + jX_C, \quad (3)$$

saab paralleelahela (joonis 4a) kogujuhtivuse ( $\frac{1}{Z}$ ) arvutada järgmise valemiga

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_p} + j\omega C_p, \quad (4),$$

mida edasi teisendades jõuame järgmise tulemuseni:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_p} + j\omega C = \frac{1 + j\omega R_p C_p}{R_p}. \quad (5)$$

Seda seost kasutades saame tuletada joonisel 4c kujutatud skeemi kogutakistsuse, kui võtame arvesse seal oleva kolmanda komponendi  $R_j$ :

$$Z = \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_p} + R_j = \frac{R_j + R_j(1 + j\omega R_p C_p)}{1 + j\omega R_p C_p}, \quad (6)$$

$$\frac{1}{Z} = \frac{1 + j\omega R_p C_p}{(R_p + R_j) + j\omega R_j R_p C_p} = \frac{((R_p + R_j) - j\omega R_j R_p C_p)(1 + j\omega R_p C_p)}{(R_p + R_j)^2 + \omega^2 R_j^2 R_p^2 C_p^2}. \quad (7)$$

Teisendades edasi lugejat saame:

$$(R_p + R_j - j\omega R_j R_p C_p)(1 + j\omega R_p C_p) = \quad (8)$$

$$= R_p + R_j - j\omega R_j R_p C_p + j\omega R_p^2 C_p + j\omega R_j R_p C_p + \omega^2 R_j R_p^2 C_p^2 = \quad (9)$$

$$= R_p + R_j + j\omega R_p^2 C_p + \omega^2 R_j R_p^2 C_p^2. \quad (10)$$

Nii saame impedantsi pöördväärtuseks:

$$\frac{1}{Z} = \frac{R_p + R_j + \omega^2 R_j R_p^2 C_p^2}{(R_p + R_j)^2 + \omega^2 R_j^2 R_p^2 C_p^2} + \frac{j\omega R_p^2 C_p}{(R_p + R_j)^2 + \omega^2 R_j^2 R_p^2 C_p^2}. \quad (11)$$

Seda valemit edasi teisendades jõuame tulemuseni

$$\frac{1}{Z} = \frac{R_p + R_j + \omega^2 R_j R_p^2 C_p^2}{(R_p + R_j)^2 + \omega^2 R_j^2 R_p^2 C_p^2} + \frac{j\omega R_p^2 C_p}{R_p^2 (1 + \frac{R_j}{R_p})^2 + \omega^2 R_j^2 R_p^2 C_p^2} = \quad (12)$$

$$= \frac{R_p + R_j + \omega^2 R_j R_p^2 C_p^2}{(R_p + R_j)^2 + \omega^2 R_j^2 R_p^2 C_p^2} + \frac{j\omega C_p}{(1 + \frac{R_j}{R_p})^2 + \omega^2 R_j^2 C_p^2} \quad (13)$$

Impedantsi pöördväärtuse imaginaarosast saab välja arvutada kogumahtuvuse:

$$C = C_p \frac{1}{(1 + \frac{R_j}{R_p})^2 + \omega^2 R_j^2 C_p^2} \quad (14)$$

Kui  $\omega \rightarrow 0$  ja  $R_j \ll R_p$ , siis  $C \rightarrow C_p$ .

Kui  $\omega \rightarrow \infty$ , siis

$$C = \frac{1}{\omega^2 R_j^2 C_p^2}, \quad (15)$$

mis tähendab, et mida suurem on mõõtmisteks kasutatav elektrivoolu sagedus, seda väiksem on vooluringi ekvivalentne mahtuvus ja seda rohkem erineb mõõdetav väärtus  $C$  joonisel 4c kujutatud skeemi tegelikust mahtuvusest  $C_p$ .

Impedantsi pöördväärtuse reaalosast saab arvutada aktiivtakisti takistuse:

$$R = \frac{(R_p + R_j)^2 + \omega^2 R_j^2 R_p^2 C_p^2}{R_p + R_j + \omega^2 R_j R_p^2 C_p^2}. \quad (16)$$

Kui  $\omega \rightarrow 0$ , siis  $R \rightarrow R_p + R_j$ , kui  $\omega \rightarrow \infty$ , siis  $R \rightarrow R_j$ . Seega usaldusväärseid andmeid  $R_p$  kohta saame ainult piisavalt madalatel sagedustel ja ainult eeldusel, et  $R_j \ll R_p$ .

Joonisel 4c toodud elektriskeemi kogutakistust saab esitada ka jadamisi ühendatud skeemi (joonis 4b) ekvivalentse takistuse ja mahtuvuse kaudu. Võttes arvesse, et paralleelselt lülitatud kondensaatori ja takisti kogutakistuse saab avaldada kujul:

$$Z_p = \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_p}, \quad (17)$$

saame joonisel 4c kujutatud skeemi kogutakistuse arvutada järgmistest valemitest:

$$Z = R_j + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_p} = R_j + \frac{1 - j\omega R_p^2 C_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2} = \quad (18)$$

$$= \frac{R_j + R_j \omega^2 R_p^2 C_p^2 + R_p - j\omega R_p^2 C_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2} = \quad (19)$$

$$= \frac{R_j + R_j \omega^2 R_p^2 C_p^2 + R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2} - \frac{j\omega R_p^2 C_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2}. \quad (20)$$

Kogutakistuse imaginaarosast saab välja arvutada kogumahtuvuse:

$$Im = \frac{-j\omega R_p^2 C_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2} = \frac{-j\omega C_p}{\frac{1}{R_p^2} + \omega^2 C_p^2} \rightarrow \quad (21)$$

$$\rightarrow C = \frac{\frac{1}{R_p^2} + \omega^2 C_p^2}{\omega^2 C_p} = C_p + \frac{1}{\omega^2 C_p R_p^2}. \quad (22)$$

Kui  $\omega \rightarrow \infty$ , siis  $C \rightarrow C_p$ , kui  $\omega \rightarrow 0$ , siis  $C \rightarrow \infty$ . Seega piisavalt kõrgetel sagedustel langeb mõõdetav suurus  $C$  kokku joonisel 4c kujutatud skeemi tegeliku mahtuvusega  $C_p$ . Liiga madalatel sagedustel mõõtes, saame aga tegelikust väärtusest suurema mahtuvuse.

Kogumahtuvuse reaalosast saab leida aktiivtakistuse:

$$R = \frac{R_j + R_j \omega^2 R_p^2 C_p^2 + R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2} = R_j + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2}. \quad (23)$$

Kui  $\omega \rightarrow 0$ , siis jääb järele vaid  $R = R_j + R_p$  (24). Kui aga  $\omega \rightarrow \infty$ , siis  $R \rightarrow R_j$ . See tähendab, et piisavalt kõrgetel sagedustel mõõtes saame usaldusväärselt määrata joonisel 4c kujutatud skeemi parameetri  $R_j$ .

Neid seoseid ning kahel erineval viisil tehtud mõõtmiste tulemusi kasutades määrati sageduste vahemikud, milles on kumbki meetod andis kõige usaldusväärsemaid tulemusi, millest lähtudes oli edasipidi võimalik joonisel 4c kujutatud skeemikomponentide väärtused meid huvitavatel sagedustel. Kõik elektrilised mõõtmised toimusid suletud kaitsekattega ja väljalülitatud valgustusega ning toatemperatuuril.

### 3. Tulemused ja arutelu

#### 3.1 Kilede koostis ja struktuur

Eksperimentaalseteks uuringuteks kasutati 350 °C juures RuO<sub>2</sub> substraatidele ALD-ga kasvatatud 6,9–24 nm paksuseid HfO<sub>2</sub> ja TiO<sub>2</sub> seguoksiide. Nende sadestamise üldine tsükli skeem nägi välja järgmine:  $[n \cdot (\text{TiCl}_4 - \text{H}_2\text{O}) + m \cdot (\text{HfCl}_4 - \text{H}_2\text{O})] \cdot z$ . Kordajaid varieeriti nii, et kui  $n = 1$ , siis kordajat  $m$  muudeti vahemikus 0 – 30 ja kui  $m = 1$ , siis kordajat  $n$  muudeti vahemikus 0 – 30. Täpsed tsükli skeemid, vastavate kilede paksused ja Hf/(Hf + Ti) aatomsuhted kiledes on toodud tabelis 1.

Tabel 1. Aatomkihtsadestamise tsükli skeemid ja sadestunud kilede koostised, paksused ja struktuur.

Tsükli skeem	Tsükli arv	Hf/(Ti+Hf)	Paksus (nm)	Faasikoostis
Ti·143	286	0,00	9,50	Rutiil
(Ti·30+Hf·1)·7	217	0,08	12,80	Rutiil
(Ti·20+Hf·1)·10	210	0,12	12,90	Rutiil
(Ti·10+Hf·1)·25	275	0,19	19,20	Rutiil, monokliidne
(Ti·10+Hf·1)·16	176	0,21	11,30	Pole mõõdetud
(Hf·1+Ti·5)·57	342	0,30	24,00	Rutiil, anataas, monokliinne ja ortorombiline
(Ti·1+Hf·1)·90	180	0,36	6,87	Rutiil, anataas, monokliinne ja ortorombiline
(Hf·1+Ti·3)·80	320	0,36	22,00	Rutiil, anataas, monokliinne ja ortorombiline
(Ti·2+Hf·1)·60	180	0,36	12,77	Rutiil, anataas, monokliinne ja ortorombiline
(Ti·3+Hf·1)·45	180	0,38	12,67	Rutiil, anataas, monokliinne ja ortorombiline
(Ti·2+Hf·1)·100	300	0,45	20,50	Rutiil, anataas, monokliinne ja ortorombiline
(Ti·1+Hf·1)·90	180	0,58	12,10	Pole mõõdetud
(Hf·1+Ti·1)·143	286	0,64	18,90	Ortorombiline
(Hf·3+Ti·1)·60	240	0,66	11,10	Pole mõõdetud
(Ti·1+Hf·2)·55	165	0,71	13,24	Pole mõõdetud
(Ti·1+Hf·2)·88	264	0,74	19,30	Monokliinne ja ortorombiline
(Hf·3+Ti·1)·60	240	0,79	19,00	Monokliinne ja ortorombiline
(Hf·5+Ti·1)·36	216	0,85	19,20	Monokliinne ja ortorombiline
(Ti·1+Hf·5)·22	132	0,85	10,10	Monokliinne ja ortorombiline
(Ti·1+Hf·1)·90	180	0,86	15,14	Pole mõõdetud
(Ti·1+Hf·1)·90	180	0,92	14,61	Pole mõõdetud
(Hf·10+Ti·1)·20	220	0,93	21,00	Monokliinne ja ortorombiline
(Ti·1+Hf·10)·11	121	0,94	9,10	Pole mõõdetud
Hf·120	120	1,00	10,10	Monokliinne ja ortorombiline
Hf·240	240	1,00	21,90	Monokliinne ja ortorombiline

GIXRD andmed näitasid, et rutiili faas oli jälgitav kiledes, mille Hf/(Hf + Ti) aatomsuhted jäid vahemikku 0 – 0,45. Ortorombiline faas oli domineeriv kiledes, kus Hf/(Hf + Ti) oli 0,36 –

0,64. Suurema HfO<sub>2</sub> sisaldusega kiledes oli ülekaalus monokliinne faas. Lisaks oli kiledes, mille Hf/(Hf + Ti) väärtused jäid vahemikku 0,30 – 0,45, jälgitav anataasi faasile omistatav refleks. Seega kõik RuO<sub>2</sub>-le kasvanud kiled olid kristallilised ja nende faasikoostis sõltus oluliselt Hf kontsentratsioonist. Paljudel juhtudel nihkusid difraktsioonimaksimumid HfO<sub>2</sub> kontsentratsiooni kasvades väiksemate difraktsiooninurkade poole, mis on tingitud aatomtasandite vaheliste kauguste suurenemisest vastavates kristallstruktuurides.

### 3.2 Kilestruktuuride elektrilised mõõtmised

Elektrilisteks mõõtmisteks valmistatud objektidel mõõdeti lekkevoolutihedused ja elektrilised mahtuvused, seejärel lõõmutati objektid 30 minuti jooksul ca 300 °C hapnikukeskkonnas ning sooritati elektrilised mõõtmised uuesti. Elektrilistest mahtuvustest arvutati dielektriline läbitavus  $k$ . Mõõtmiste tulemused on kokkuvõtlikult esitatud tabelites 2 ja 3, kus on eraldi toodud andmed õhemate, st 9 – 13 nm paksute (tabel 3), ja paksemate, st 19 – 24 nm paksuste (tabel 4), kilede jaoks. Samuti on nendes tabelites eraldi esitatud andmed lõõmutamata ja lõõmutatud kilede kohta.

Lekkevoolutiheduste analüüsil kasutati voolutugevuste andmeid pingetel 0,8 ja –0,8 volti.

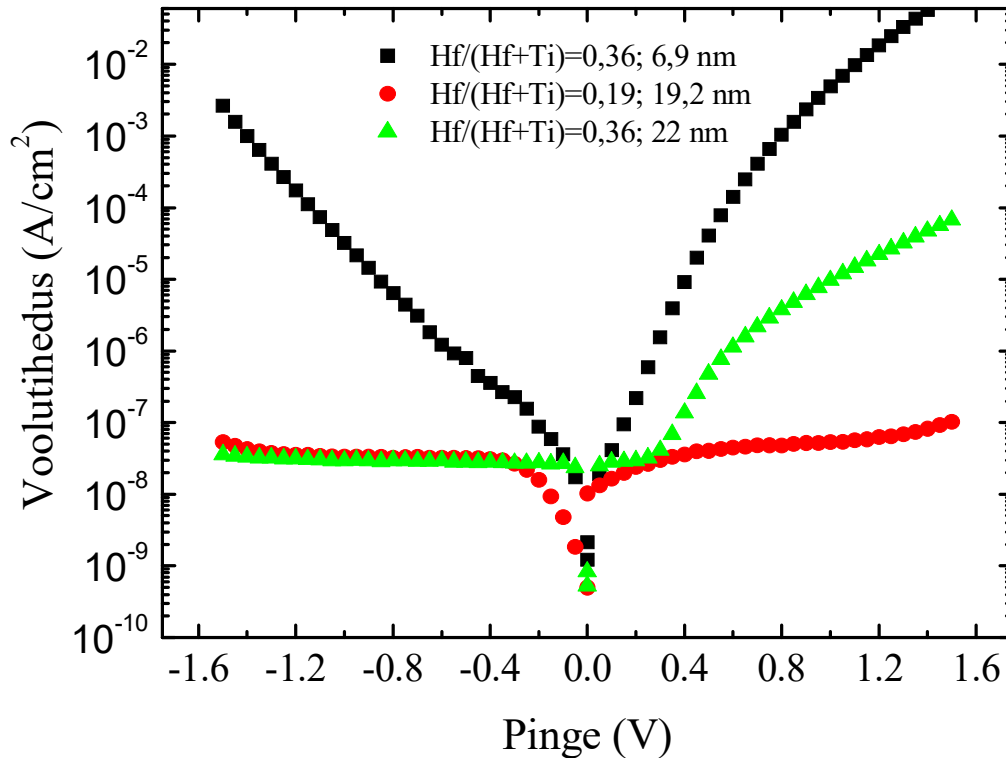
Tabel 2. 9 – 13 nm paksuste dielektrikkilede elektrilised omadused.

Hf/(Hf + Ti)	Paksus (nm)	Lõõmutamata			Lõõmutatud		
		Lekkevoolihedus +0.8 V (A/cm <sup>2</sup> )	Lekkevoolihedus –0.8 V (A/cm <sup>2</sup> )	$k$	Lekkevoolihedus +0.8 V (A/cm <sup>2</sup> )	Lekkevoolihedus –0.8 V (A/cm <sup>2</sup> )	$k$
0	9.5	9.81E-05	2.33E-05	76	1.60E-06	1.24E-06	77
0.08	12.8	4.42E-03	1.28E-01	61	6.71E-09	7.38E-09	64
0.12	12.9	3.73E-07	7.82E-07	75	7.17E-08	5.18E-08	61
0.21	11.3	8.95E-09	5.35E-07	65	9.86E-09	2.72E-08	64
0.36	12.8	9.72E-08	3.17E-07	57	5.90E-09	4.96E-09	52
0.38	12.7	6.93E-08	1.72E-07	44	9.69E-09	8.36E-09	45
0.58	12.1	4.54E-08	3.53E-08	32	4.97E-09	3.19E-09	30
0.66	11.1	9.09E-09	2.89E-09	37	4.40E-09	2.11E-09	30
0.85	10.1	3.54E-09	2.63E-09	26	7.30E-09	1.51E-09	26
0.935	9.1	1.19E-07	2.15E-07	24	1.81E-09	7.24E-10	25
1	10.1	4.98E-09	3.32E-09	23	4.57E-09	2.90E-09	21

Tabel 3. 19 – 24 nm paksuste dielektrikkilede elektrilised omadused.

Hf/(Hf + Ti)	Paksus (nm)	Lõõmutamata			Lõõmutatud		
		Lekkevoolutihedus		$k$	Lekkevoolutihedus		$k$
		+0.8 V (A/cm <sup>2</sup> )	-0.8 V (A/cm <sup>2</sup> )		+0.8 V (A/cm <sup>2</sup> )	-0.8 V (A/cm <sup>2</sup> )	
0.19	19.2	7.82E-08	5.71E-07	99	5.16E-08	3.25E-08	61
0.3	24	5.86E-06	1.13E-07	55	7.22E-08	8.35E-08	51
0.36	22	1.61E-09	1.16E-08	51	3.76E-06	2.97E-08	46
0.45	20.5	5.82E-08	4.26E-09	43	2.02E-09	5.38E-10	39
0.64	18.9	1.00E-09	9.30E-10	26	8.96E-09	9.81E-09	24
0.74	19.3	3.65E-09	9.45E-10	30	2.24E-08	1.20E-08	28
0.79	19.0	1.12E-08	1.02E-09	26	2.45E-09	2.61E-10	23
0.85	19.2	8.69E-09	3.44E-09	64	1.52E-08	1.46E-08	23
0.93	21	2.69E-09	1.56E-09	71	1.61E-09	1.15E-09	21
0.95	20.1	1.09E-08	1.25E-08	29	2.92E-10	5.42E-11	25
1	21.9	1.25E-08	9.68E-09	20	2.43E-08	2.23E-09	21

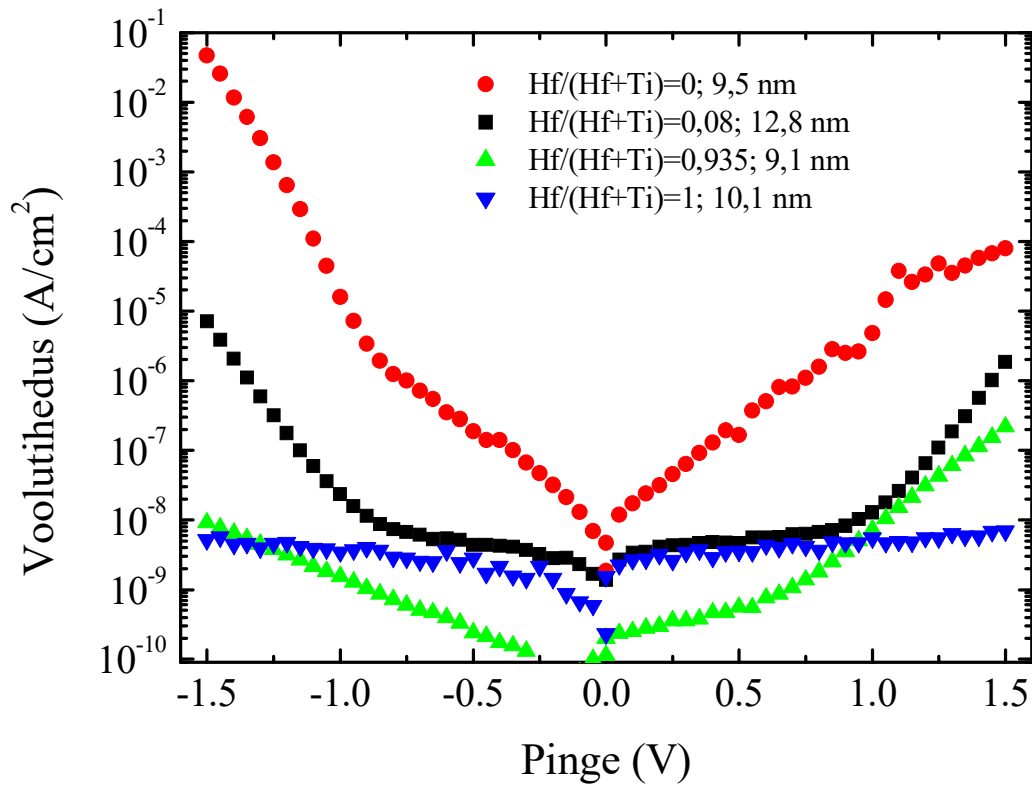
Näited lekkevoolutiheduste sõltuvusest rakendatud pingest on toodud joonistel 5 ja 6. Joonisel 5 on kujutatud volt-amprkarakteristad struktuuride jaoks, kus Hf/(Hf + Ti) aatomsuhe dielektrikus jäi vahemikku 0.19–0,36. Sellele koostisevahemikule on iseloomulik kilede parameetrite märgatav hajumine (joonised 7 ja 8). Jooniselt 5 on näha, et nende kilede lekkevoolud hakkavad positiivsete pingete rakendamisel pinge absoluutväärtuse suurenemisel kiiremini kasvama, kui negatiivsete pingete korral. Selline nähtus võib-olla tingitud madalamast potentsiaalibarjäärist RuO<sub>2</sub>-dielektrik-siirdel võrreldes potentsiaalibarjääriga Pt-dielektrik-siirdel. See võib aga olla tingitud ka RuO<sub>2</sub> ja dielektrikkihi vahelise piirpinna suuremast defektsusest. Kuna positiivse pinge rakendamisel liiguvad elektronid RuO<sub>2</sub>-st dielektrikusse, siis tõenäoliselt on suured lekkevoolud positiivsel pingel märk probleemidest just sellel siirdel.



Joonis 5. Lõõmutatud, erineva paksuse ja koostisega hafnium-titaanoksiidkilede lekkevoolutiheduste sõltuvus kondensaatorstruktuurile rakendatud pingest..

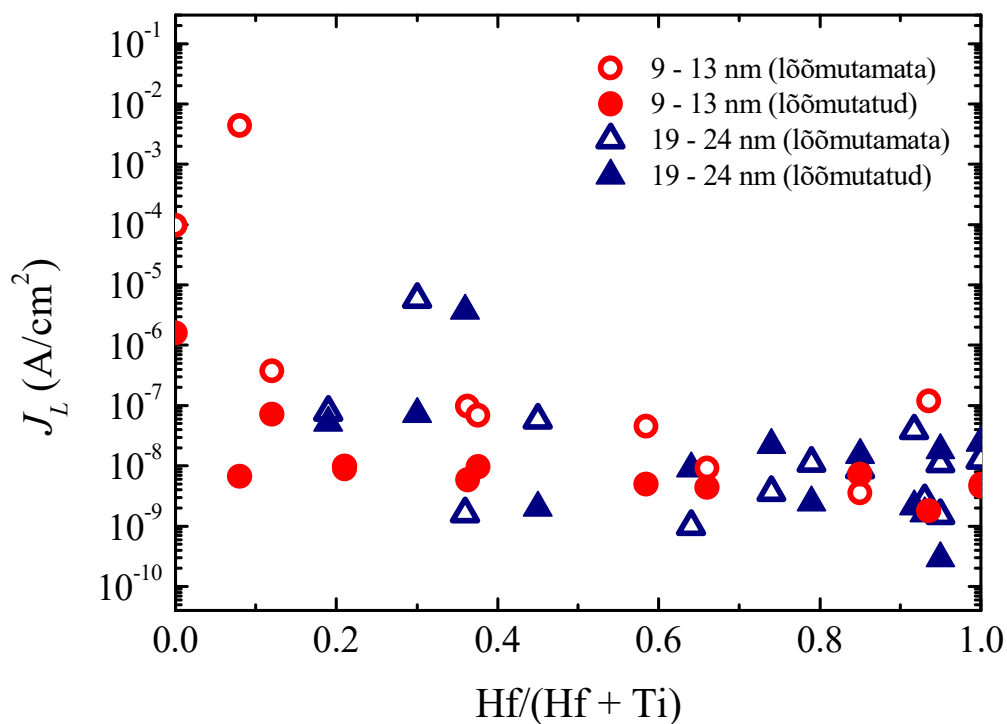
Joonis 5 demonstreerib ka, et dielektriku paksuse vähendamine alla 7 nm toob kaasa märgatava lekkevoolu kasvu. Samas paksuse vähendamine 22 nanomeetrilt 12,8 nanomeetrini samasuguse koostisega lõõmutatud kilede lekkevoolu tihedust ei suurendanud (tabelid 2 ja 3).

Valik õhemate kiledega kondensaatorstruktuuride voltamperkarakteristikaid on kujutatud joonisel 6, kus on võrreldud lekkevoolutiheduste sõltuvusi väga madala ja väga kõrge Hf sisaldusega kiledes. Hf/(Hf + Ti) aatosuhte suurenemine juba 0.08-ni põhjustas märgatava lekkevoolu vähenemise kõikidel rakendatud pingetel. Huvitav tulemus on see, et kiledel, milles Hf/(Hf + Ti) = 0,93, on lekkevool pingete vahemikus  $-1,2 \dots +0,9$  V väiksem, kui see on HfO<sub>2</sub> dielektrikul. Samas pingetel  $< -1,2$  V ja  $> +0,9$  V on lekkevoolud väiksemad HfO<sub>2</sub> dielektrikul.

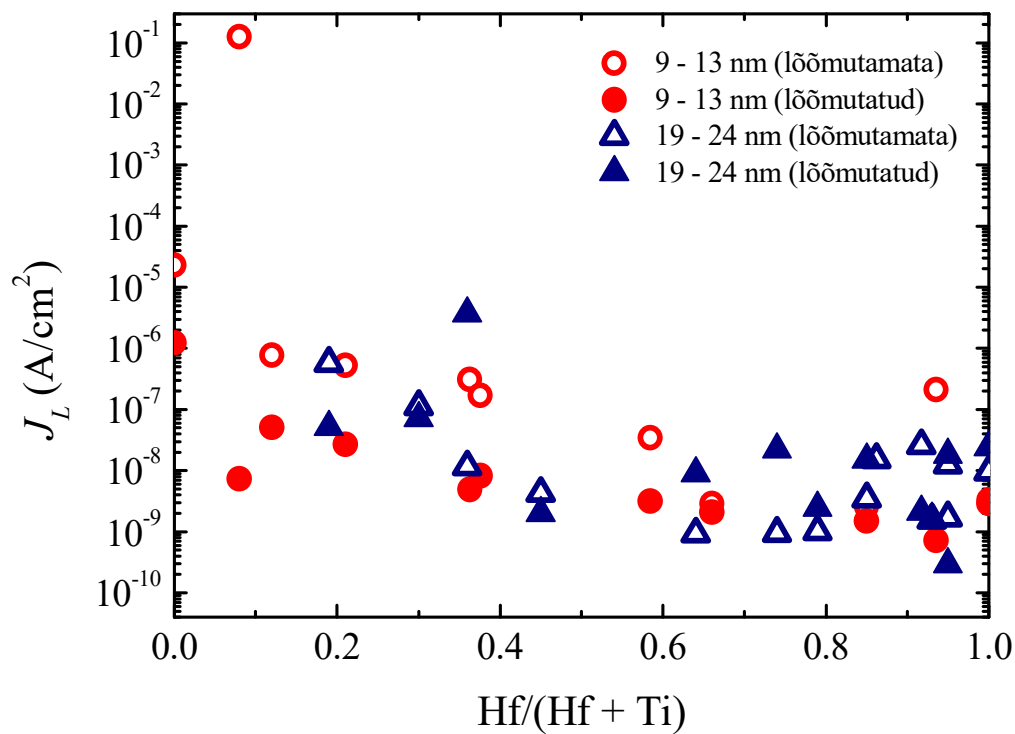


Joonis 6. Erineva Hf kontsentratsiooniga dielektrikel põhinevate kondensaatorstruktuuride voltamperkarakteristikud.

Joonistelt 7 ja 8 võib näha kinnitust sellele, et juba väike hafniumi sisaldus titaanoksiidis suutis tunduvalt vähendada lekkevoolutihedusi. Lõõmutatud 12 nm paksuses kiles, milles  $Hf/(Hf + Ti) = 0,08$ , saavutati 0,8 V ja  $-0,8$  V mõõtepingetel lekkevoole alla  $7 \cdot 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> samas kui dielektriline konstant oli üle 60. Sarnase paksusega aga suurema hafniumisisaldusega kilede lekkevoolutihedused olid sellele väärtusele lähedased või isegi väiksemad.



Joonis 7. Pingel  $-0,8$  V mõõdetud  $J_L$  sõltuvus  $Hf/(Hf + Ti)$  aatomsuhtest dielektrikkiledes

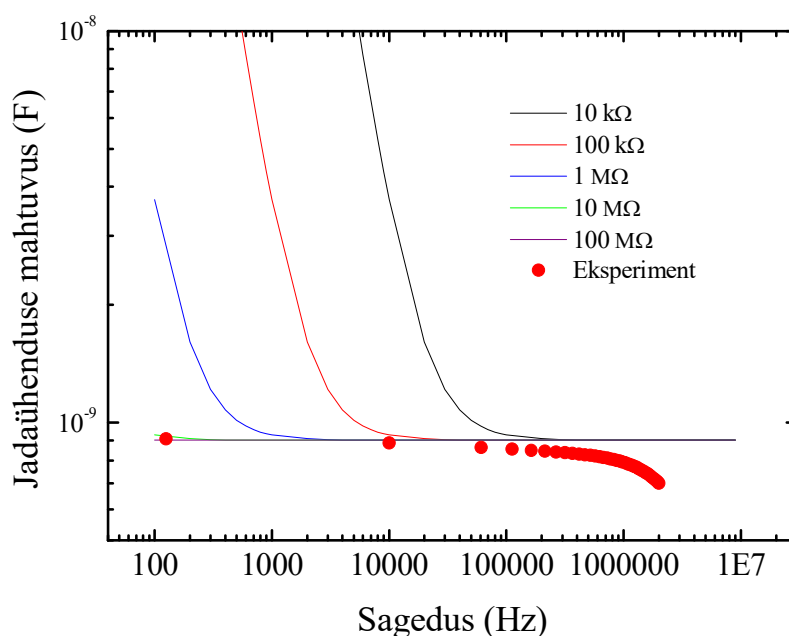


Joonis 8. Pingel  $0,8$  V mõõdetud  $J_L$  sõltuvus  $Hf/(Hf + Ti)$  aatomsuhtest dielektrikkiledes.

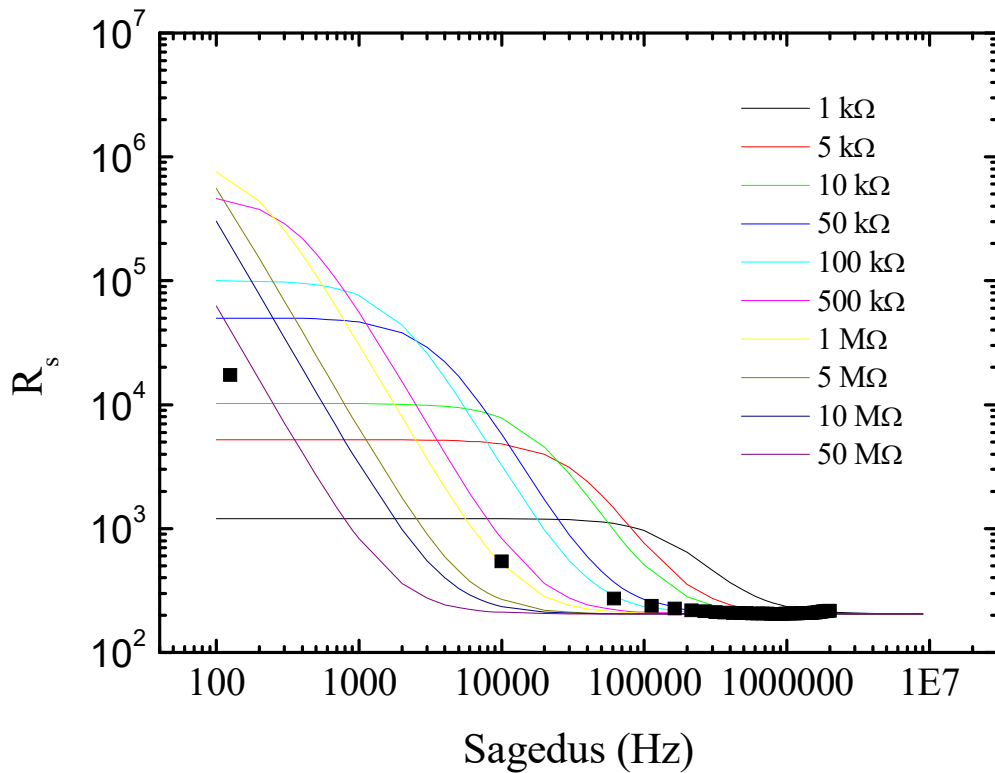
### 3.3 Kilestruktuuride mahtuvuse sõltuvus mõõtesagedusest

Käesoleva töö autor kirjutas mitmeid programme simuleerimaks katseobjektide mahtuvuse ja takistuse sõltuvust mõõtesignaali sagedusest. Analüüsi Agilent E4980A jada- (joonis 4b) ja rööpühenduse (joonis 4a) mõõtmismudelit. Eesmärk oli määrata sageduspiirkonnad, milles on õigustatud kasutada rööpühenduse ja jadaühenduse mudelit kondensaatorstruktuuri tegeliku mahtuvuse ja dielektrikihi suhtelise dielektrilise läbitavuse korrektseks määramiseks.

Eksperimendiobjektiks oli tsüklikeemiga (Ti·2+Hf·1)·100 kasvatatud dielektrikul põhinev kondensaatorstruktuur, mille dielektrikiht oli 20,5 nm paks ja milles Hf/(Hf + Ti) aatomsuhe oli 0,45. Selle struktuuri parameetrid mõõdeti sageduste vahemikus 125 Hz – 2 MHz nii jada- kui ka paralleelühenduse mudelit kasutades. Pidades silmas valemist (23) tulenevaid järeldusi, võeti edasistel modelleerimistel  $R_j$  väärtuseks süsteemi kogutakistus, mis oli mõõdetud jadaühenduse mudelit kasutades sagedusel 1 MHz. Sellisel sagedusel võib lugeda kondensaatori takistuse tühiseks, kondensaator lühistab paralleeltakistuse ja süsteemi kogutakistuse määrab jadatakistus. Nii saadi jadatakistuseks 205  $\Omega$ , mida kasutati jadaühenduse mudelil kondensaatori mahtuvuse (joonis 9) ja joonisel 4c kujutatud skeemi paralleeltakisti takistuse (joonis 10) määramiseks.



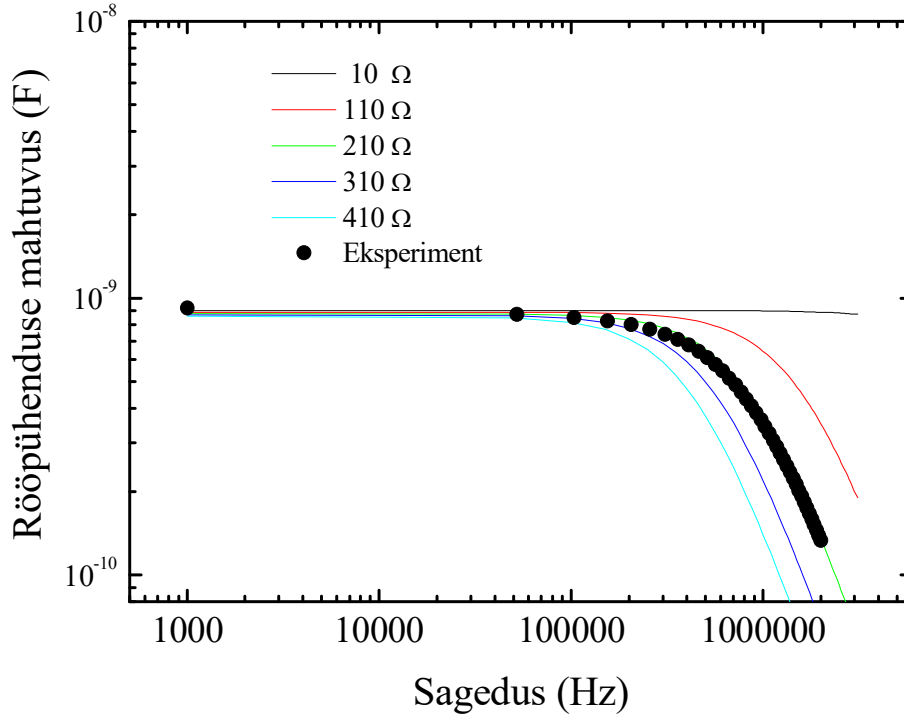
Joonis 9. Jadaühenduse mudeli mahtuvuse simulatsioon (valem 22) paralleeltakistuse komponendi muutmisel koos mahtuvuse mõõtmistulemustega, mis on saadud jadaühenduse mudelit kasutades.



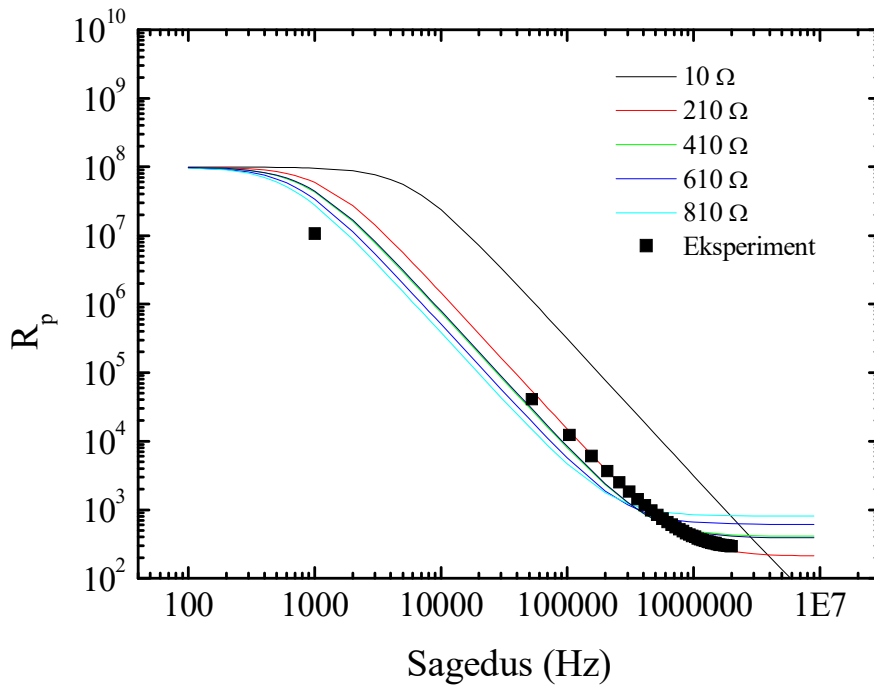
Joonis 10. Jadäihenduse mudeli kogutakistuse simulatsioon (valem 23) paralleeltakistuse komponendi muutmisel ja võrdlus kogutakistuse mõõtmistulemustega, mis on saadud jadäihenduse mudelit kasutades.

Joonisel 10 on näha simulatsiooni mittesobivus eksperimentitulemustega. See on seletatav kondensaatorstruktuuri tegeliku mahtuvuse muutumisega mõõtesageduse muutmisel. Sellegipoolest võib teha hinnangu, et paralleeltakistuse komponent jääb 1-100 MΩ vahele.

Kui mõõta paralleelühenduse mudelis takistus väga väikesel sagedusel, siis on kondensaatori takistus lõpmatult suur ja me saame lülituse kogutakistuseks vaid paralleeltakisti takistuse. Nii saadi eksperimentaalselt paralleeltakistuse takistuseks  $9,9 \cdot 10^7 \Omega$ , mida kasutati paralleelühenduse mudeli mahtuvuse (joonis 11) ja takistuse (joonis 12) simuleerimiseks ning võrdlemiseks eksperimentiandmetega.



Joonis 11. Röhüpühenduse mudeli mahtuvuse simulatsioon (valem 14) jadatakistuse komponendi muutmisel koos mahtuvuse mõõtmistulemustega, mis on saadud röhüpühenduse mudelit kasutades.

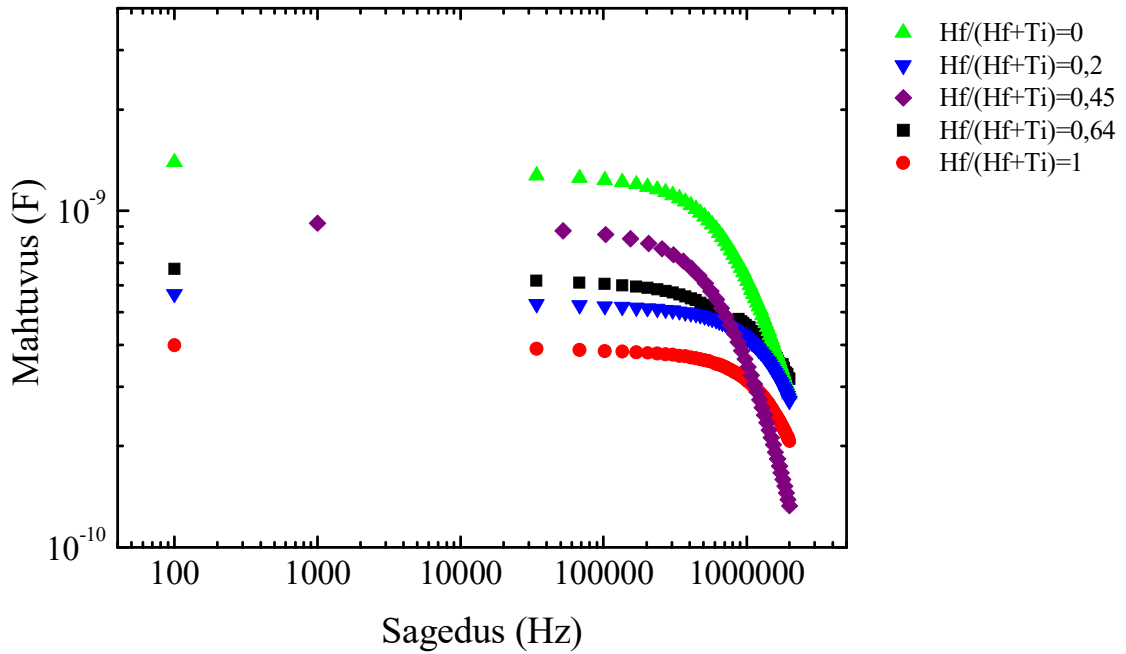


Joonis 12. Röhüpühenduse mudeli kogutakistuse simulatsioon (valem 16) jadatakistuse komponendi muutmisel ning kogutakistuse mõõtmistulemused, mis on saadud röhüpühenduse mudelit kasutades.

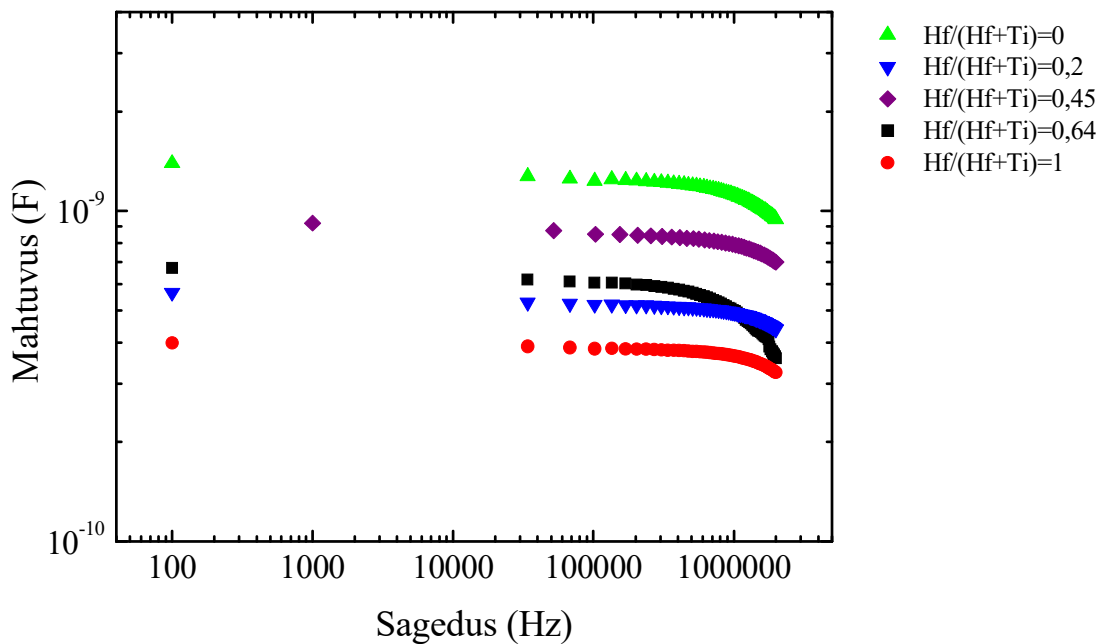
Rööpühenduse mahtuvuse simulatsioonil (joonis 11) saadi eksperimentaalsete andmetega kõige parem kokkulangevus, kui simulatsioonis oli võetud jadatakistuse komponendiks  $210 \Omega$ . Takistuse simulatsiooni puhul (joonis 12) saavutati parim kokkulangevus  $210 \Omega$ -se jadatakistuse puhul, kuid nagu jadaühenduse takistuse simulatsioonilgi, ei lange eksperiment ja simulatsioon täielikult kokku, kuna kondensaatori mahtuvus sõltub mõõtepinge sagedusest.

Simulatsioonide tulemused lubasid järeldada, et selles töös uuritavate struktuuride mõõtmisel õigustab rööpühenduse mõõtmismudeli kasutamine ennast madalatel sagedustel (kuni  $100 \text{ kHz}$ ), kus kondensaatorstruktuuri mahtuvus sõltub sagedusest vähe. Jadaühenduse mudeli kasutamine on õigustatud kõrgetel sagedustel, kus järjestikuse ja paralleeltakistuse mõju mõõdetud mahtuvuse väärtusele on väike. Seetõttu on seda tüüpi kondensaatorstruktuuride mahtuvuse mõõtmiseks kõrgetel sagedustel (üle  $100 \text{ kHz}$ ) soovitatav kasutada jadaühenduse mudelit.

Joonisel 13 on näidatud erineva koostisega dielektrikkihte sisaldavate kondensaatorstruktuuride valimiku mahtuvuste sagedussõltuvused, mis on mõõdetud rööpühendusmudelit kasutades. Nagu eelnevast simulatsioonidel põhinevast analüüsist võib järeldada on mahtuse järsk vähenemine sagedustel üle  $100 \text{ kHz}$  tingitud eelkõige järjestikuse skeemitakistuse mõjust mahtuvuse mõõtmise tulemustele. Joonisel 14 on alates  $100 \text{ kHz}$  rööpühendusmudeli mõõtetulemused asendatud jadaühendusmudeli omadega, mis kõrgetel sagedustel on usaldusväärsemad kui rööpühendusmõõtmiste tulemused. On näha, et mahtuvuse tegelik sagedussõltuvus on palju väiksem, kui võiks järeldada rööpühenduse mõõtmise tulemustest.



Joonis 13. Kondensaatorstruktuuride mahtuvuste sagedussõltuvus, mis on mõõdetud rööpühenduse mudelit kasutades.

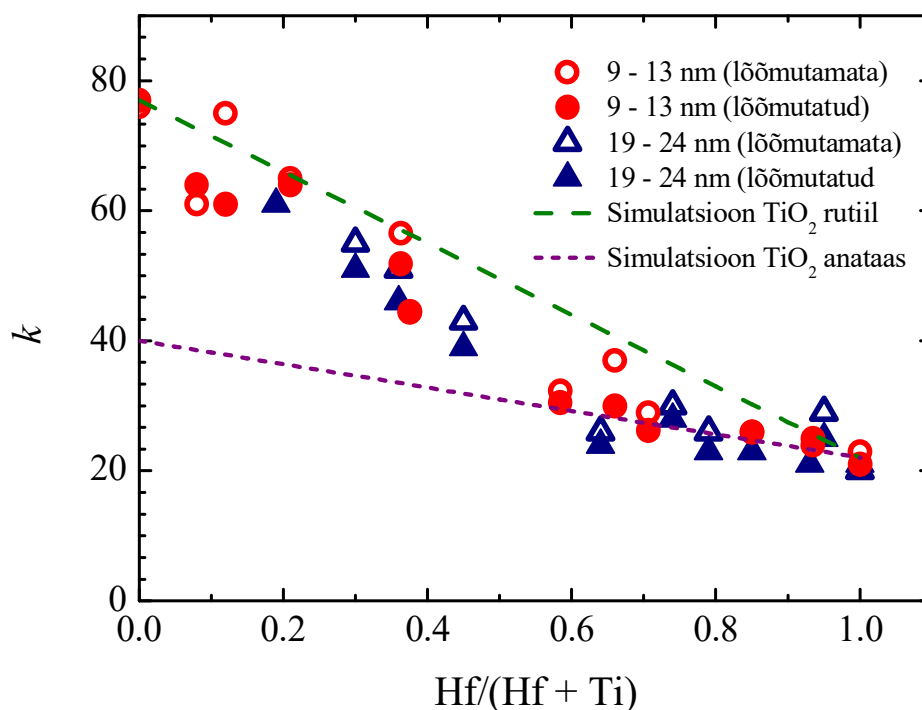


Joonis 14. Kondensaatorstruktuuride mahtuvuste sagedussõltuvus, mis kuni 100 kHz-ni on mõõdetud rööpühenduse mudeliga ja alates 100 kHz-st on mõõdetud jadaihenduse mudeliga.

### 3.4 Kilestruktuuride dielektrilised läbitavused

Kilestruktuuride dielektriliste läbitavuste mõõtmisel mõõdeti esmalt objektide mahtuvused. Mahtuvuste mõõtmiseks kasutati Agilent E4980A rööpühenduse mudelit, kuna mõõtmised toimusid sagedusel 10 kHz, kus selle mudeli kasutamine on õigustatud. 10 kHz valiti mõõtesageduseks, kuna teistes sarnastes töodes on kondensaatorstruktuuride mõõtmisteks kasutatud sama sagedust.

Nagu on näha jooniselt 15, saavutati materjalides, milles  $\text{Hf}/(\text{Hf} + \text{Ti}) \leq 0,2$ ,  $k$  väärtusi üle 60. Sõltuvus  $k$  ja  $\text{Hf}/(\text{Hf} + \text{Ti})$  vahel on mittelineaarne.  $\text{Hf}/(\text{Hf} + \text{Ti})$  väärtustel, kus rutiili faasi kasv asendub teiste faaside tekkega, väheneb  $k$  tingituna  $\text{Hf}/(\text{Hf} + \text{Ti})$  suurenemisest märksa kiiremini, kui ennustab simulatsioon, kus puhta titaanoksiidi suhteliseks  $k$  väärtuseks oli võetud 77, mis oli mõõdetud rutiili faasis  $\text{TiO}_2$  kile jaoks. Suurtel  $\text{Hf}/(\text{Hf} + \text{Ti})$  väärtustel andis eksperimentitulemustega hea kooskõla aga simulatsioon, kus puhta  $\text{TiO}_2$   $k$  oli võetud 40, mis on tüüpiline anataasile ja amorfsele  $\text{TiO}_2$ -le. Hafniumoksiidi  $k$  väärtuseks võeti mõlemal juhul selle monokliinsele faasile iseloomulik 22 [7], mis langes hästi kokku ka käesolevas töös mõõdetud väärtusega. Eksperimentitulemuste võrdlus nende simulatsioonidega näitab, et uuritud kilede faasikoostisel on ilmselt oluline mõju nende  $k$  väärtustele.



Joonis 15.  $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$  kilede  $k$  sõltuvus  $\text{Hf}/(\text{Hf} + \text{Ti})$  aatomisuhtest nendes kiledes.

## 4. Kokkuvõte

Käesolevas magistritöös uuriti aatomkihtsadestatud dielektrikihi elektrilisi omadusi (suhtelist dielektrilist läbitavust  $k$  ja lekkevoolutihedust  $J_L$ ) sõltuvalt hafniumi sisaldusest  $\text{HfO}_2$  ja  $\text{TiO}_2$  segusid sisaldavates kiledes, et selgitada välja võimalused selliste materjalide kasutamiseks järgmise põlvkonna arvutimäludes. Uuriti kondensaatorstruktuure, kus dielektrikihtidena olid kasutusel  $\text{HfO}_2$  ja  $\text{TiO}_2$  segud ning alumiseks ja ülemiseks elektroodiks vastavalt  $\text{RuO}_2$  ja elektronkiiraurustatud Pt. Dielektrikihid, mis olid 6,9 – 24 nm paksused, olid valmistatud  $350^\circ\text{C}$  juures. Dielektrikihtide  $\text{Hf}/(\text{Hf}+\text{Ti})$  aatomsuhted ja struktuur oli tehtud kindlaks GXRDR, XRR ja XRF meetodiga. Teostati elektrilised mõõtmised, kus mõõdeti kondensaatorstruktuuride lekkevoolutihedused ja suhteline dielektriline läbitavus. Lisaks simuleeriti uuritavat olukorda arvutis.

Uuringud näitasid, et Hf kontsentratsiooni kasvuga asendusid suurema dielektrilise läbitavusega faasid väiksemate dielektriliste läbitavustega faasidega. Lekkevoolud kahanesis juba vähese koguse Hf lisamisega ning lähenesid  $10^{-7} \text{ A/cm}^2$ -ni.

Eksperimentaalsed lekkevoolutihedused olid väiksemad juhul, kui kondensaatorstruktuurile rakendati negatiivne pinge ehk toimus elektronide injeksioon plaatinast dielektrikusse.

Lisaks uuriti mõõteseadme Agilent E4980A mõõtemudelite sobivust mahtuvuse mõõtmisel. Leiti teoreetiliselt ja katseliselt, et kuni 100 kHz mõõtesageduseni sobib kasutada mõõteseadme rööpühenduse mudelit, suuremate sageduste puhul jadaühenduse mudelit.

## Summary

In this master's thesis hafnium-titanium oxide with high dielectric constant ( $k$ ) was studied in order to find most appropriate dielectrics for capacitors of integrated circuits and memory devices of the next generations. The films with thicknesses of 7–24 nm were grown by ALD at 350 °C on RuO<sub>2</sub> that was used as a bottom electrode. Pt dots deposited by e-beam evaporation served as top electrodes.

The films were measured in the as-deposited stage as well as after annealing in oxygen.  $k$  values exceeding 60 were obtained for films with Hf/(Hf + Ti) atomic ratios up to 0.2. Most significant changes in  $k$  were in correlation with the crystal structure of the films. Even small amounts of HfO<sub>2</sub> in the films caused marked reduction of leakage current densities ( $J_L$ ). As a result,  $J_L$  values below  $7 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> at voltages of 0.8 and –0.8 V were recorded for a film with a thickness of 12 nm and Hf/(Hf + Ti) = 0.08 while films with comparable thicknesses but higher hafnium contents showed similar or even lower  $J_L$ .

Also, appropriate measurement models for different measurement frequencies were found for the device Agilent E4980A, which can operate in serial circuit or parallel circuit mode while measuring capacitance. For frequencies up to 100 kHz, parallel circuit mode showed more accurate results. For frequencies starting from approximately 100 kHz, using serial circuit mode yielded more reliable results. This thesis work showed that combining parallel and series circuit modes is highly recommended while measuring the dependence of capacitance and relative dielectric constant on frequency for this kind of capacitor structures.

## 5. Kasutatud kirjandus

1. E. Gerritsen, N. Emonet, C. Caillat, N. Jourdan, M. Piazza, D. Fraboulet, B. Boeck, A. Berthelot, S. Smith, P. Mazoyer, "Evolution of materials technology for stacked-capacitors in 65 nm embedded-DRAM," *Solid-State Electronics*, 49, pp. 1767-1775, 2005.
2. D. S. Jeong, R. Thomas, R. S. Katiyar, J. F. Scott, H. Kohlstedt, A. Petraru, C. S. Hwang, "Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status," *Reports on Progress in Physics*, vol. 75, p. 076502, 2012.
3. S. K. Kim, G.-J. Choi, S. Y. Lee, M. Seo, S. W. Lee, J. H. Han, H.-S. Ahn, S. Han, C. S. Hwang, "Al-Doped TiO<sub>2</sub> Films with Ultralow Leakage Currents for Next Generation DRAM Capacitors," *Advanced Materials*, no. 20, pp. 1429-1435, 2008.
4. S. K. Kim, K. M. Kim, D. S. Jeong, W. Jeon, K. J. Yoon, C. S. Hwang, "Titanium dioxide thin films for next-generation memory devices," *Journal of Materials Research*, no. 28, pp. 313-325, 2013.
5. K. Fröhlich, "TiO<sub>2</sub>-based structures for nanoscale memory applications," *Materials Science in Semiconductor Processing*, no. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2012.11.013>, 2013.
6. J. A. Kittl, K. Opsomer, M. Popovici, N. Menou, B. Kaczer, X. P. Wang, C. Adelman, M. A. Pawlak, K. Tomida, A. Rothschild, B. Govoreanu, R. Degraeve, M. Schaekers, M. Zahid, A. Delabie, J. Meersschaut, W. Polspoel, S. Clima, G. Pourtois, W. Knaepen, C. Detavernier, V. V. Afanas'ev, T. Blomberg, D. Pierreux, J. Swerts, P. Fischer, J. W. Maes, D. Manger, W. Vandervorst, T. Conard, A. Franquet, P. Favia, H. Bender, B. Brijs, S. Van Elshocht, M. Jurczak, J. Van Houdt, D. J. Wouters, "High-*k* dielectrics for future generation memory devices," *Microelectronic Engineering*, no. 86, pp. 1789-1795, 2009.
7. R. Rammula, Atomic layer deposition of HfO<sub>2</sub>-nucleation, growth and structure development of thin films doktoritöö, Tartu ülikool: doktoritöö, 2011.
8. D. Misra, H. Iwai, H. Wong, "High-*k* Gate Dielectrics," *The Electrochemical Society Interface*, p. <https://web.njit.edu/~dmisra/lab/pdf/InterfaceHighK.pdf>, 2005.

9. K. Fröhlich, B. Hudec, M. Ľapajna, K. Hušeková, A. Rosová, P. Eliás, J. Aarik, R. Rammula, A. Kasikov, T. Arroval, L. Aarik, K. Murakami, M. Rommel, A. J. Bauer, "TiO<sub>2</sub>-based Metal-Insulator-Metal structures for Future DRAM Storage Capacitors," *Electrochem. Soc.*, no. 50(13), pp. 79-87, 2013.
10. J. Aarik, V. Bichevin, I. Jõgi, H. Käämbre, M. Laan, V. Sammelselg, "Fowler-Nordheim tunnelling in Au-TiO<sub>2</sub>-Ag film structures," *Central European Journal of Physics*, no. 2(1), pp. 147-159, 2004.
11. T. Arroval, L. Aarik, R. Rammula, H. Mändar, H. Hudec, K. Hušekova, K. Fröhlich, "Influence of growth temperature on the structure and electrical properties of high-permittivity TiO<sub>2</sub> films in TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O and TiCl<sub>4</sub>-O<sub>3</sub> atomic-layer-deposition processes," *Physica Status Solidi A*, no. 211(2), pp. 425-432, 2014.
12. B. Hudec, Structures for nanoscale DRAM memories, doktoritöö, Institute of Electrical Engineering, Slovak Academy of Sciences, 2012.
13. M. Popovici, A. Delabie, S. Van Elshocht, S. Clima, G. Pourtois, L. Nyns, K. Tomida, N. Menou, K. Opsomer, J. Swerts, C. Detavernier, D. Wouters, J. A. Kittl, "Growth and Material Characterization of Hafnium Titanates Deposited by Atomic Layer Deposition," *Journal of Electrochemical Society*, no. 156 (10), pp. G141-151, 2009.
14. T. Arroval, L. Aarik, R. Rammula, V. Kruusla, J. Aarik, "Effect of substrate-enhanced and inhibited growth on atomic layer deposition and properties of aluminum-titanium oxide films," *Thin Solid Films*, no. 600, p. 119-125  
(<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016/j.tsf.2016.01.024>), 2016.
15. K. Kukli, T. Aaltonen, J. Aarik, J. Lu, M. Ritala, S. Ferrari, A. Härsta, M. Leskelä, "Atomic Layer Deposition and Characterization of HfO<sub>2</sub> Films on Noble Metal Film Substrates," *Journal of Electrochemical Society*, no. 152 (7), pp. F75-F82, 2005.
16. B. Hudec, K. Hušekova, A. Rosova, J. Šoltys, R. Rammula, A. Kasikov, T. Uustare, M. Mičušík, M. Omastova, J. Aarik, K. Fröhlich, "Impact of plasma treatment on electrical properties of TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> based DRAM capacitor," *Journal of Physics D: Applied Physics*, no. 46, p. 385304 (8pp), 2013.

17. D. L. Allara, P. Zhang, "Characterization of Surfaces, Interfaces, and Thin Films of Organic Materials," *Materials Science and Technology*, pp. 659- 746, 2006.

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina Agnes Vask

(sünnikuupäev: 20.06.1991)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

**„Aatomkihtsadestatud hafniumtitaanoksiid-kilede elektrilised omadused“**,

mille juhendaja on Jaan Aarik,

1.1 reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 26.05.2017