

MOS KARAKTERISTIKE TANKIH Ta₂O₅ FILMOVA FORMIRANIH NA SILICIJUMU IMPLANTIRANIM AZOTOM

Biljana Pešić, *Elektronski fakultet, Niš*

Nenad Novkovski, *Faculty of Natural Science and Mathematics, Skopje*

Elena Atanassova, *Bulgarian Academy of Science, Sofia*

Sadržaj – U radu su ispitivane električne karakteristike Ta₂O₅ filмова spaterovanih preko silicijumskih supstrata implantiranih azotom. Razmatrane su I-V, C-V i U-t zavisnosti neodžarenih filмова debljine 34 nm. Otkriveno je da uvodjenje azota u strukturu filмова povoljno utiče na njihov kvalitet i pouzdanost.

1. UVOD

Povećanje stepena integracije silicijumskih MOS IK u cilju proširenja funkcionalnosti praćeno je smanjivanjem dimenzija svih delova kola. U tome ključnu ulogu igraju slojevi SiO₂ bilo da su u funkciji dielektrika gejta tranzistora ili izolatora memorijskih kondenzatora. Njihova debljina u kolima ULSI stepena integracije iznosi 2 nm. To je granica ispod koje dalja redukcija nije moguća zbog efekata direktnog tunelovanja nosilaca naelektrisanja. Razvoj budućih generacija MOS IK podrazumeva uvodjenje novih materijala znatno većih dielektričnih konstanti nego što je to slučaj sa konvencionalnim SiO₂ filmom. Među brojnim kandidatima zamene SiO₂ izdvajaju se oksidi metala i pseudobinarne legure [1]. Osim visoke propustljivosti, od njih se zahteva visok kvalitet međupovršine sa Si, niske struje curenja i visoka kapacitivnost po jedinici površine.

U dosadašnjim istraživanjima alternativnih dielektrika najveća pažnja posvećena je Ta₂O₅. Dielektrična konstanta ovog materijala zavisi od tehnike dobijanja; kreće se od 22-37 kod amorfni [2,3], i čak do 110 kod kristalnih oblika [4]. Tokom depozicije Ta₂O₅ na površini Si se formira tanak sloj SiO₂ koji smanjuje ukupnu kapacitivnost strukture i utiče na mehanizame provodjenja dielektrika [5,6]. Predepoziciona nitridizacija supstrata za posledicu ima međusloj SiO_xN_y, čija je dielektrična konstanta veća od propustljivosti SiO₂. Strukture sa supstratima nitridizovanim RTP procesom u atmosferi NH₃ [7,8] ili plazma procesom u N₂O [9] imaju niže struje curenja u odnosu na one bez nitridizacije, ali i u odnosu na strukture u koje se azot uvodi postdepoziciono, tokom odžarivanja Ta₂O₅ filмова [10]. Publikovani rezultati ukazuju na sledeće: da su prelazni slojevi neizbežni, da utiču na kvalitet sistema Ta₂O₅-Si, ali da se izborom tehnoloških postupaka ipak mogu optimizovati.

U ovom radu izvršena je električna karakterizacija tankih Ta₂O₅ filмова deponovanih na silicijumske supstrate implantirane azotom. Za nitridizaciju supstrata odabrana je niskotemperaturna tehnika koja se može pogodno integrisati u kompletan proces proizvodnje MOS komponenata, i neoksidujućim medijum da bi se debljina prelaznog sloja držala pod kontrolom (Si veoma lako interaguje sa kiseonikom). Razmatrane su struje curenja dielektrika, kvalitet prelaznog sloja, kao i oblici degradacije filмова u uslovima visokih električnih polja.

2. EKSPERIMENT

Kao uzorci korišćeni su MOS kondenzatori proizvedeni na sledeći način. Silicijumske pločice n-tipa, orijentacije (100) i otpornosti 4 Ωcm su hemijski očišćene i podvrgnute implantaciji azota tehnikom plazma imerzije (E=1 keV, D=3·10¹⁶ cm⁻²). Debljina nitridizovanog sloja iznosi 4 nm. Uzorci su prošli proces rf spaterovanja radi deponovanja Ta₂O₅ filмова. U ovom procesu korišćena je meta od Ta čistoće 99.99% i smeša gasova 10%O₂+90%Ar. Pločice su zatim podvrgnute naparavanju Al i fotolitografskom postupku, čime su konačno definisani MOS kondenzatori sledećih površina: S₁=2.5·10⁻³ cm², S₂=6.25·10⁻⁴ cm², S₃=2.25·10⁻⁴ cm² i S₄=1·10⁻⁴ cm².

Pikoampermetrom tipa HP4140A snimane su direktne i inverzne I-V karakteristike tako što je napon na gejtu linearno povećavan brzinom 0.1 V/s u koracima od po 0.1 V, i u svakoj tački struja merena sa zakašnjenjem od 1.5 s. U testovima konstantnog stresa vršena je degradacija dielektričnih slojeva strujom čija je gustina bila 3.2 mA/cm² a trajanje različito. Struja je injektovana samo sa Al elektroda MOS kondenzatora kako bi se primarna degradacija odigrala na međupovršini dielektrika sa supstratom (na mestu prelaznog sloja), a sekundarna na međupovršini sa metalom [11]. HP 3245A je korišćen kao izvor konstantne struje, a HP 3458A za kontrolu napona tokom degradacije. Preciznim LCR-metrom tipa HP 3284A snimane su visokofrekventne (f=1 MHz) C-V krive pre i posle injekcije konstantne struje. Na osnovu njih je određen oblik degradacije dielektrika i kvalitet prelaznog sloja.

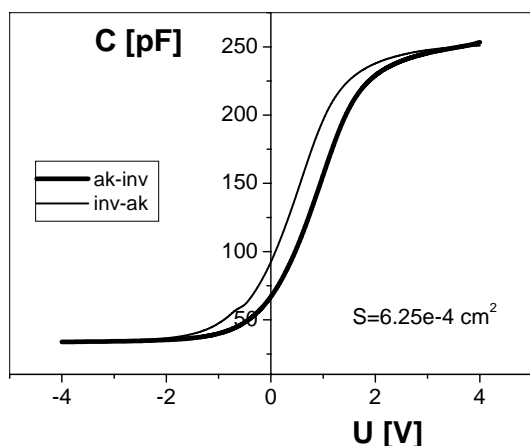
3. REZULTATI

Elipsometrijskom metodom (λ=632.8 nm) određena je ukupna debljina slojeva d_{eff}=34 nm i indeks prelamanja n_{eff}=2.2. Iz kapacitivnosti HF krivih u akumulaciji i vrednosti d_{eff} procenjena je efektivna dielektrična konstanta filмова ε_{eff}=15.4, parametar značajan za proračun relativne propustljivosti prelaznog sloja. Na osnovu modela serijski vezanih kondenzatora, sopstvene dielektrične konstante Ta₂O₅ filмова ε_{ip}=23 [3] i vrednosti ε_{eff}, određena je dielektrična konstanta prelaznog sloja ε_{on}=4.4. S obzirom da se ε_{on} nalazi između vrednosti koje su karakteristične za SiO₂ (ε=3.9) i Si₃N₄ (ε=7.5), jasno je da se radi o sloju tipa SiO_xN_y. Tačna hemijska kompozicija (prisustvo Si i N suboksida) i profil prelaznog sloja određuju se XPS i TEM analizama, i one su u toku.

Upoređenjem eksperimentalnih C-V krivih sa idealnom krivom (generisanom uzimanjem u obzir razlike izlaznih radova Al i Si od 0.61eV), određene su vrednosti napona ravnih zona V_{fb}=0.2±0.6V, odnosno koncentracije fiksnog

naelektrisanja $Q_f = 1.1 \div 8.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. S obzirom da Ta_2O_5 slojevi nisu podvrgnuti postdepozicionom odžarivanju, realno je očekivati Q_f reda 10^{11} cm^{-2} . Naelektrisanje je pozitivno kao u odgovarajućim Ta_2O_5 filmovima bez nitridizacije [6], što nije slučaj sa neodžarenim Ta_2O_5 filmovima deponovanim preko Si supstrata nitridizovanim u atmosferi N_2O [9].

Histerzis C-V krivih, snimljen na taj način što je polarizacija na gejt MOS kondenzatora menjana od vrednosti kada je supstrat u akumulaciji do vrednosti kada je supstrat u inverziji zatim bez prekida u obrnutom smeru brzinom od 100 mV/s, prikazan je na Sl. 1 Za pojavu petlje odgovorna su spora površinska stanja time što su u svakom od navedenih ciklusa polarizacije zahvatata naelektrisanja. Histerzis je negativan što je tipično za neodžarene filmove i, u poredjenju sa $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ filmovima [6], ima veću vrednost. Jasno je da međupovršina $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiN}_x\text{O}_y - \text{Si}$ u pogledu površinskih stanja ne može da dostigne kvalitet kakav ima međupovršina $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2 - \text{Si}$.

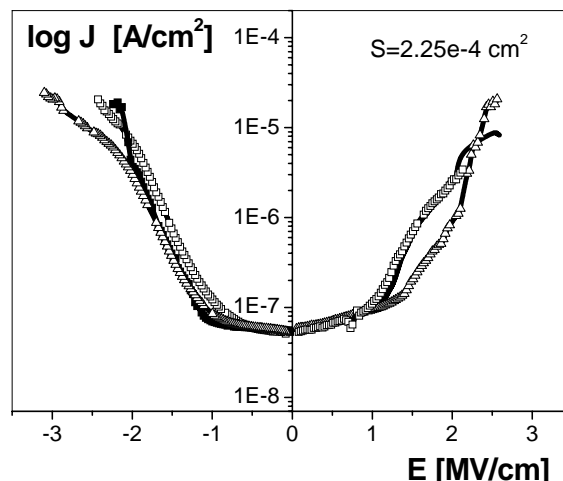


Sl. 1 Histerzna petlja Ta_2O_5 filmova – deblja linija za pozitivnu i tanja linija za negativnu početnu polarizaciju gejta

Slika 2 ilustruje struje curenja Ta_2O_5 filmova pri direktnoj i inverznoj polarizaciji gejta većeg broja MOS kondenzatora istih površina. Simetričnost prikazanih $J(E)$ zavisnosti ukazuje da mehanizam provodjenja ne zavisi od injektujuće elektrode (što je glavno obeležje *Schottky*-jevog emisionog režima), već od raspodele centara zahvata naelektrisanja u samom dielektriku - efekta na kome se zasniva *Poole-Frenkel*-ov mehanizam. U prilog ove tvrdnje ide činjenica da je za neodžarene Ta_2O_5 filmove deponovane istim tehnološkim postupkom (sa ili bez uvođenja azota) već dokazano provodjenje PF tipa [6,9].

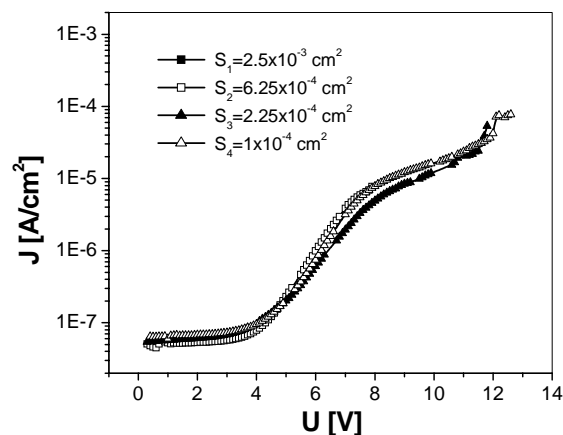
Kada su nivoi curenja u pitanju, treba zapaziti da gustina struje ne prelazi vrednost $8 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ za vrednosti električnog polja u opsegu od -1 do 1 MV/cm. Tako nisko curenje nije zabeleženo u neodžarenim Ta_2O_5 filmovima sa SiO_2 prelaznim slojem [6], niti u Ta_2O_5 filmovima kod kojih je prelazni sloj formiran nitridizacijom supstrata u atmosferi N_2O [9]. Curenja sa Sl. 2 niža su za više od jednog reda veličine od onih zabeleženih kod SiON filmova dobijenih postupkom nitridizacije supstrata kakav je korišćen u ovom radu [12]. Preračunavanjem električnog polja $E = \pm 1 \text{ MV/cm}$ u vrednosti efektivnog polja koje bi bile svojstvene mono sloju SiO_2 (pomoću izraza $E_{\text{eff}} = V/d_{\text{eq}}$ i $d_{\text{eq}} = \epsilon_0 \epsilon_{\text{so}} S/C_{\text{ac}}$, gde je d_{eq} ekvivalentna debljina SiO_2 sloja koja daje istu vrednost kapacitivnosti u akumulaciji C_{ac} kao i $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiN}_x\text{O}_y$) dobija se $E_{\text{eff}} = \pm 4.65 \text{ MV/cm}$. Jasno je da sa aspekta nivoa curenja

($< 8 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$) Ta_2O_5 filmovi debljine 34 nm mogu adekvatno da zamene SiO_2 filmove debljine 8.6 nm u širokom opsegu polja ($-4.65 \div 4.65 \text{ MV/cm}$), što je od značaja za submikronske primene kakve su megabitne DRAM memorije.



Sl. 2. J-E karakteristike Ta_2O_5 filmova pri direktnoj i inverznoj polarizaciji gejta

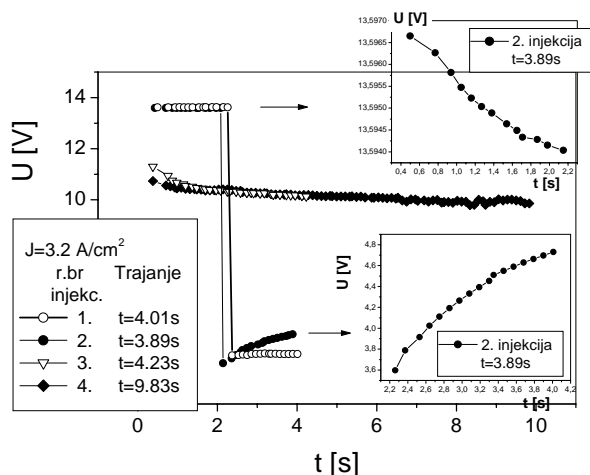
Slika 3 poredi J-V karakteristike Ta_2O_5 dielektrika u MOS kondenzatorima različitih površina gejta. Visok stepen identičnosti prikazanih krivih ukazuje da gustina struje u rasponu dva reda veličine ne zavisi od površine gejta, odnosno da se mehanizam provodjenja ispitivaih filmova bazira više na normalnom nego na modifikovanom PF efektu, koji je, sa druge strane, karakterističan za dielektrike sa veoma visokom koncentracijom defekata.



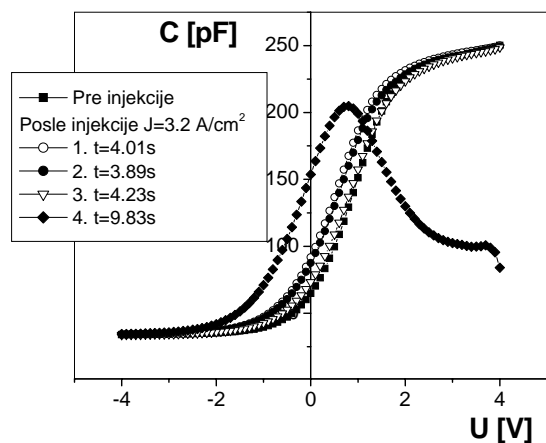
Sl. 3 J-V karakteristike Ta_2O_5 filmova u kondenzatorima različitih površina

Testovi sa konstantnim nivoom stresa pružaju značajne informacije o mehanizmu degradacije dielektrika. Slika 4 prikazuje promene napona tokom višestrukog napreznjanja Ta_2O_5 filmova konstantnom strujom gustine 3.2 mA/cm^2 i različitog trajanja, dok Sl. 5 ilustruje C-V karakteristike snimljene pre i posle pojedinačnog stresa. Razmotrimo najpre U-t zavisnosti vezane za prva dva postupka injekcije struje jer su sličnog karaktera. Početni pad i kasniji rast napona (koji se lakše uočavaju na dijagramima umetnutim u Sl. 4) povezani su sa povećanjem odnosno smanjivanjem pozitivnog naelektrisanja u dielektrcima, pre svega u prelaznom sloju. Efekat se zapaža i na Sl. 5 u vidu pomeraja odgovarajućih C-V krivih u odnosu na krivu pre injekcije. S obzirom da je

$\epsilon_{on} \ll \epsilon_{ip}$, sloj SiN_xO_y trpi znatno veće električno polje nego Ta_2O_5 , zbog čega se javlja najpre njegov mekani (soft) proboj (~2s od početka prve i druge injekcije struje), a zatim i katasrofalno proboj u četvrtoj sekundi druge injekcije. Nadalje funkciju dielektrika ima samo sloj Ta_2O_5 koji prilikom treće i četvrte injekcije konstantno povećava pozitivno i/ili smanjuje negativno naelektrisanje što se zaključuje na osnovu toka U-t krivih. Suprotan karakter naelektrisanja dielektrika tokom treće injekcije pruža C-V kriva. Razlog tome mogla bi da bude priroda defekata u Ta_2O_5 koja ga, u prilici kada ima ulogu monosloja, čini osetljivim na redosled izvođenja sekvence stres-merenje, kao u slučaju tankih silicijum-dioksidnih filmova [13].



Sl. 4 Promene napona tokom višestrukog naprezanja Ta_2O_5 filmova konstantnom strujom



Sl.5 C-V karakteristike Ta_2O_5 filmova pre i posle svakog od postupka višestruke injekcije konstantne struje

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata prikazanih u ovom radu mogu se sumirati sledeći zaključci. Tanki Ta_2O_5 filmovi spaterovani preko Si supstrata implantiranih azotom, čak i kada nisu postdepoziciono odžareni, pokazuju dobre električne karakteristike: curenje $<8 \times 10^{-8}$ A/cm² u opsegu polja ± 1 MV/cm i prihvatljivu koncentraciju površinskih stanja i fiksnog naelektrisanja. Filmovima je svojstven Poole-Frenkel-ov mehanizam provodjenja koji ne zavisi od površine gejta. U uslovima visokih polja degradiraju tako što probija tanak prelazni sloj SiN_xO_y posle čega i sami probijaju usled neto pozitivnog naelektrisanja.

LITERATURA

- [1] G.D. Wilk, R.M. Wallace and J.M. Anthony, "High-k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations," *J. Appl. Phys. Rev.*, vol. 89, pp. 5243-5275, 2001.
- [2] J. V. Grahn and P.-E. Hellberg, "Effect of growth temperature on the properties of evaporated tantalum pentoxide thin films on silicon deposited using oxygen radicals", *J. Appl. Phys.*, vol. 84, pp. 1632-1642, 1998.
- [3] T. Dimitrova, E. Atanassova and J. Koprinarova, "Dielectric characteristics of MOS capacitors with rf sputtered Ta_2O_5 ", *Proc. IEEE Int. Conf. Microelectron. (MIEL)*, 2000, pp. 373-376.
- [4] J. Lin, N. Masaaki, A. Tsukune and M. Yamada, " Ta_2O_5 thin films with exceptionally high dielectric constant", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, pp. 2370-2372, 1999.
- [5] E. Atanassova, "Thin RF sputtered and thermal Ta_2O_5 on Si for high density DRAM application", *Microel. Reliab.*, vol. 39, pp. 1185-1217, 1999.
- [6] E. Atanassova, N. Novkovski, A. Paskaleva and M. Pecovska-Gjorgjevich, "Oxygen annealing modification of conduction mechanisms in thin rf sputtered Ta_2O_5 on Si", *Solid-State Electron.*, pp. 1887-1898, 2002.
- [7] Q. Lu, D. Park, A. Kalnitsky, C. Chang, C.-C. Cheng, S. P. Tay and T.-J. King, "Leakage Current Comparison Between Ultra-Thin Ta_2O_5 Films and Conventional Gate Dielectrics", *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 19, pp. 341-342, 1998.
- [8] D. Park, Y.-C. King, Q. Lu, T.-J. King, C. Hu, A. Kalnitsky, S.-P. Tay and C.-C. Cheng, "Transistor Characteristics with Ta_2O_5 Gate Dielectric", *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 19, pp. 441-443, 1998.
- [9] N. Novkovski and E. Atanassova, "Dielectric properties of Ta_2O_5 films grown on silicon substrates plasma nitrated in N_2O ", *Appl. Phys. A*, 2004
- [10] H. Jung, K. Im and H. Hwang, "Electrical characteristics of an ultrathin (1.6 nm) TaO_xN_y gate dielectric", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, pp. 3630-3631, 2000.
- [11] E. Cartier, "Characterization of the hot-electron-induced degradation in thin SiO_2 gate oxides", *Microelectron. Reliab.*, vol. 38, p.201, 1998.
- [12] Q. Xu, H. Quian, Z. Han, G. Lin, M. Liu, B. Chen, C. Zhu and D. Wu, "Characterization of 1.9- and 1.4-nm ultrathin gate oxynitride by oxidation of nitrogen-implanted silicon substrate", *IEEE Trans. Electron Devices.*, vol. 51, pp. 113-120, 2004.
- [13] B. Pešić, Lj. Vračar, N. Stojadinović, M. Pecovska-Djordjevic and N. Novkovski, "Stress-induced leakage currents in thin silicon dioxide films", *J. Materials Sci.*, vol. 14, pp. 805-807, 2003.

Abstract – In this work, the electrical properties of Ta_2O_5 films sputtered onto n-Si substrates implanted by nitrogen were investigated. I-V, C-V and CCS U-t dependencies for 34 nm as-deposited films were considered. It is found that introduction of nitrogen species into the film structure has the beneficial effect on quality and wear-out properties of Ta_2O_5 .

MOS CHARACTERISTICS OF THIN Ta_2O_5 FILMS FORMED ON NITROGEN IMPLANTED SILICON

Biljana Pešić, Nenad Novkovski, Elena Atanassova