

На правах рукописи



Искандарова Инна Марсовна

МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЛЁНКИ ZrO_2 (HfO_2)
И ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА
ДИЭЛЕКТРИК-МЕТАЛЛ

Специальность 01.04.07 — физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва, 2006

Работа выполнена в ФГУ РНЦ «Курчатовский институт»

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук
Книжник Андрей Александрович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Базилевский Михаил Викторович
доктор физико-математических наук, профессор
Полищук Илья Яковлевич

Ведущая организация: Институт химической физики
им. Н.Н. Семёнова РАН

Защита диссертации состоится 1 декабря 2006 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д.217.024.01 при Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова. Адрес института: 103064, Москва, ул. Воронцово поле, 10.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова.

Автореферат разослан «30» октября 2006 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д.217.024.01,

кандидат физико-математических наук

 Лакеев С.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Миниатюризация технологии МОП (металл–оксид–полупроводник) в рамках традиционной конструкции приблизила SiO_2 , используемый в качестве материала подзатворного диэлектрика, к его физическому пределу: при толщине подзатворного диэлектрика менее 1 нм туннельные токи утечки возрастают экспоненциально. Для преодоления данного ограничения рассматривается возможность замены SiO_2 на материал с более высоким коэффициентом диэлектрической проницаемости (*high-k* материалы) [1, 2], что позволит увеличить физическую толщину подзатворного диэлектрика. Для использования в качестве диэлектрика в МОП-структурах *high-k* плёнка должна иметь гладкую однородную поверхность для достижения однородного распределения электрического поля по всей плёнке. Среди всех возможных методов осаждения тонких оксидных *high-k* плёнок метод послойного химического осаждения (Atomic Layer Deposition, ALD) является наиболее подходящим, так как он позволяет наносить однородные плёнки при больших площадях и толщинах порядка нескольких атомных слоёв. Тем не менее, существует значительный разброс экспериментальных данных по скоростям роста и шероховатостям тонких *high-k* плёнок, осаждённых методом ALD, поэтому крайне важной задачей является исследование поверхностных реакций в процессе ALD и их влияние на характер роста и профиль растущей плёнки.

При использовании *high-k* оксида в качестве материала подзатворного диэлектрика возникает проблема интеграции нового материала в существующую кремниевую полупроводниковую технологию. Традиционная структура МОП-транзистора предполагает контакт диэлектрика как с металлическим затвором («верхний» интерфейс), так и с подложкой кремния («нижний» интерфейс). Экспериментально установлено, что на нижнем интерфейсе практически всегда при осаждении возникает промежуточный слой SiO_2 , который предотвращает взаимодействие *high-k* оксида и подложки кремния. Однако, поскольку в качестве материала затвора сейчас используется

поликристаллический кремний, *high-k* материалы должны быть технологически совместимы с ним. Экспериментально было получено, что многие *high-k* оксиды в контакте с кремнием показывают нежелательные электрические свойства, такие как закрепление уровня Ферми. Поэтому поиск *high-k* материалов, совместимых с кремнием и образующих интерфейс с ним с нужными электрическими свойствами, остаётся актуальным.

Кроме того, толщина обеднённого слоя в поликристаллическом кремнии, используемом в современной технологии, определяет максимальную электрическую ёмкость МОП-структуры и ограничивает возможность миниатюризации полевых транзисторов. Поэтому проблема миниатюризации МОП-структур может быть также преодолена внедрением комбинации *high-k* диэлектрика и соответствующего металла в качестве замены для SiO₂ и поликристаллического кремния. Все эти проблемы приводят к необходимости исследования электрических свойств интерфейсов «*high-k* оксид / кремний» и «*high-k* оксид / металл» с целью определения факторов, приводящих к деградации электрических свойств, и нахождения способов нейтрализации этих факторов.

Цели и задачи работы

1. Исследовать поверхностные реакции, происходящие в процессе осаждения *high-k* плёнки ZrO₂ (HfO₂) методом ALD, для выяснения причин, влияющих на характер роста плёнки.
2. Изучить зависимость шероховатости *high-k* плёнки, осаждённой методом ALD, от условий осаждения в отсутствие кристаллизации на примере осаждения плёнки HfO₂ из хлорида гафния и воды.
3. Исследовать факторы, приводящие к деградации электрических свойств интерфейсов «*high-k* оксид / Si», и рассмотреть возможные способы борьбы с ними (использование альтернативных смешанных *high-k* диэлектриков, например, LaAlO₃, и замена поликристаллического кремниевого затвора на металлический затвор, например, на Mo).

Научная новизна работы состоит в комплексном подходе к исследованию свойств интерфейсов «high-*k* оксид / металл», в частности, получены следующие результаты:

1. На основе расчётов «из первых принципов» получены зависимости энергии адсорбции предшественников ($ZrCl_4$ ($HfCl_4$) и H_2O) и продуктов их разложения для различных степеней поверхностного покрытия на разных стадиях выращивания high-*k* плёнки ZrO_2 (HfO_2) методом ALD из воды и $ZrCl_4$ ($HfCl_4$). Найдена сильная зависимость энергии адсорбции воды от степени поверхностного гидроксирования, определяемой температурой процесса, а также показано, что скорость роста плёнки не может превышать 0.5 монослоя за цикл из-за сильного отталкивания металлохлоридных предшественников.
2. Построена модель осаждения плёнки HfO_2 из H_2O и $HfCl_4$ методом ALD до начала кристаллизации для исследования шероховатости растущей плёнки; модель учитывает найденные зависимости для энергии адсорбции предшественников. Показано, что в отсутствие релаксации быстро достигается профиль растущей плёнки, не изменяющийся при дальнейшем росте, с шероховатостью около 2 монослоёв. По результатам молекулярно-динамического моделирования найдено характерное время релаксации плёнки — ~ 10 нс при 100 – 600°C. Получено, что с учётом процесса релаксации шероховатость растущей плёнки не превышает 1 монослоя.
3. На основе расчётов «из первых принципов» показано, что в случае интерфейса HfO_2 / Si происходит закрепление уровня Ферми на состояниях связей Hf–Si в запрещённой зоне кремния, поэтому был предложен интерфейс $LaAlO_3 / Si$ и продемонстрировано, что формирование связей La–Si является термодинамически более стабильным, нежели формирование связей Al–O–Si, при этом в запрещённой зоне кремния не образуется нежелательных состояний.
4. На основе расчётов «из первых принципов» показано, что расхождение теоретических и экспериментально наблюдаемых значений работы выхода из молибдена в ZrO_2 может быть объяснено присутствием избыточного

кислорода на интерфейсе Mo / ZrO₂. Получен диапазон изменения работы выхода из молибдена в ZrO₂ в зависимости от содержания кислорода на интерфейсе.

Практическая значимость работы

Рассчитанные зависимости энергетики поверхностных реакций роста high-*k* плёнок ZrO₂ (HfO₂) в процессе ALD от степени покрытия поверхности предшественниками были использованы для оптимизации условий осаждения этих плёнок в опытно-промышленных реакторах ALD. Результаты расчётов электрических свойств контакта LaAlO₃ / Si показали перспективность использования LaAlO₃ в качестве замены SiO₂, поскольку LaAlO₃ обладает такой же высокой диэлектрической проницаемостью, как и HfO₂, но не приводит к нежелательным состояниям в запрещённой зоне кремния. Результаты расчётов электрических свойств интерфейса Mo / ZrO₂ показали возможность получения необходимой для *p*-МОП применений работы выхода из молибдена в ZrO₂ регулированием содержания кислорода на интерфейсе.

Апробация работы

Основные результаты работы были доложены на конференциях: 5th Baltic Symposium on ALD (Tartu, Estonia, 2002), European Materials Research Symposium (E-MRS) 2002 Spring Meeting (Strasbourg, France, June 18 – 21, 2002), Nano and Giga Challenges in Microelectronics 2002, (Moscow, Russia, September 10 – 13, 2002), American Institute of Chemical Engineers (AIChE) 2003 Fall Annual Meeting (San Francisco, CA, USA, 2003), Микро- и наноэлектроника (ICMNE-2003) (Звенигород, РФ, октябрь 2003), Materials Research Society (MRS) 2004 Fall Meeting (Boston MA, USA, November 28 – December 3, 2004), Materials Research Society (MRS) 2005 Spring Meeting (San Francisco CA, USA, March 27 – 30, 2005).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 10 статей.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 135 страницах машинописного текста, содержит 38 рисунков и 18 таблиц, список цитируемой литературы включает 198 наименований.

Содержание диссертации

Во введении приводится обоснование актуальности выбранных задач и основные цели работы, кратко излагается содержание диссертации.

Первая глава диссертации является кратким описанием использованных методов и подходов: 1) теории функционала плотности, использованной для расчёта энергетики адсорбции в процессе роста плёнки методом ALD в Главе 2, а также для расчёта зонных структур интерфейсов в Главе 4; 2) методов Монте-Карло и молекулярной динамики, использованных для моделирования роста плёнки методом ALD в Главе 3. Также приводятся технические детали и верификация расчётов.

Вторая глава посвящена исследованию процессов, влияющих на скорость осаждения *high-k* плёнки методом ALD при различных температурах и начинается с обзора литературы по этим вопросам.

Идеальный процесс роста металлооксидной плёнки методом ALD состоит из двух самонасыщающихся стадий адсорбции с очисткой, разделяющей эти стадии, что позволяет контролировать толщину растущей плёнки с точностью до одного атомного слоя. Наиболее широко используемый способ выращивания плёнки ZrO_2 (HfO_2) методом ALD использует чередующиеся циклы осаждения: $ZrCl_4$ ($HfCl_4$) (металлический предшественник) и H_2O (кислородный предшественник), разделённые очищающим азотным импульсом. Экспериментально обнаружено [3]:

1. скорость роста плёнки (приращение массы или толщины за один цикл осаждения) слабо зависит от температуры в диапазоне 100 – 600°C;

2. максимальное количество осаждённого оксида (приращение массы плёнки) за цикл составляет 30 – 50% от монослоя (МС) ZrO_2 (HfO_2) в зависимости от условий процесса;
3. скорость роста плёнки ZrO_2 (HfO_2) на гидроксильированных поверхностях намного выше, чем на чистых металлооксидных поверхностях.

Было показано [4, 5], что без учёта зависимости кинетических параметров поверхностных реакций от локального окружения невозможно объяснить слабую зависимость скорости роста плёнки от температуры и ограничение приращения толщины плёнки половиной слоя за цикл. В представленной работе проведены расчёты влияния локального окружения реагирующего поверхностного комплекса на энергетику реакций.

Сначала исследовался первый шаг процесса ALD — обработка поверхности оксида водой. Для исследования адсорбции воды были выбраны поверхности (001) и (101) тетрагональной фазы ZrO_2 и поверхность (001) моноклинных фаз ZrO_2 и HfO_2 , поскольку именно эти фазы и ориентации кристаллитов преимущественно наблюдаются в экспериментальных исследованиях плёнок ZrO_2 [3] и HfO_2 [6], выращенных методом ALD.

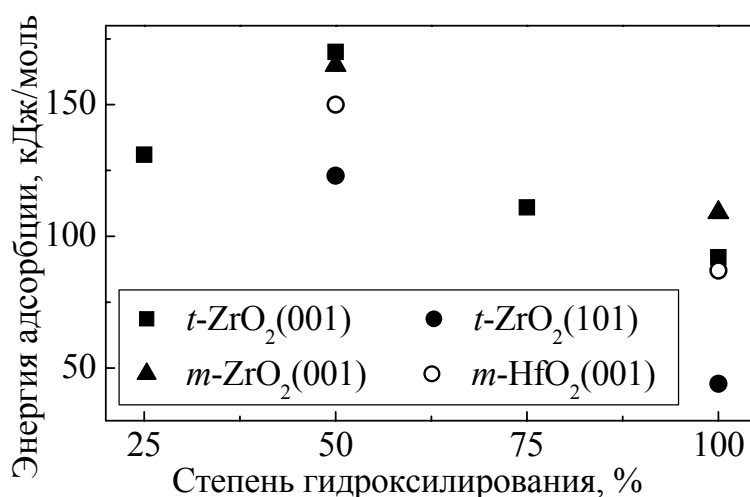


Рис. 1. Зависимость энергии диссоциативной адсорбции воды от степени гидроксильирования для различных идеальных поверхностей ZrO_2 и HfO_2 .

Полученные результаты (Рис. 1) показывают сильное уменьшение энергии адсорбции воды при увеличении степени гидроксильирования с 50% до

На основе рассчитанных энергий адсорбций воды была построена температурная зависимость степени гидроксирования поверхности ZrO_2 (HfO_2) в приближении равновесия (Рис. 2а). Видно, что доля адсорбированной воды с учётом меняющейся энергии адсорбции уменьшается с ростом температуры значительно медленнее, чем рассчитанная по уравнению Лэнгмюра в приближении постоянной энергии адсорбции, что соответствует экспериментальным данным по скорости роста плёнки, пропорциональной доле адсорбированной воды на поверхности. Был смоделирован также неравновесный случай температурно-программированной десорбции (ТПД) (Рис. 2б). По результатам моделирования видно плавное изменение степени гидроксирования поверхности со временем, так что за время импульса очистки длительностью в несколько секунд количество адсорбированной на поверхности воды изменится слабо.

Таким образом, при высоких температурах ($\leq 600^\circ C$) на поверхности ZrO_2 (HfO_2) может оставаться адсорбированная вода вследствие 1) увеличения энергии адсорбции воды при низких степенях покрытия на идеальной поверхности, 2) существования сильно связанных ОН-групп на дефектах поверхности. Это объясняет экспериментально наблюдаемое продолжение роста плёнок ZrO_2 (HfO_2) в процессе ALD при высоких температурах.

Далее исследовался уровень насыщения на втором шаге процесса ALD, который связан со взаимодействиями между адсорбированными металлическими предшественниками на оксидной поверхности. Для исследования была выбрана поверхность $t-ZrO_2(001)$, как наиболее простая для моделирования. Рассмотрена адсорбция металлического предшественника $ZrCl_4$ на чистой поверхности $t-ZrO_2(001)$ и при 25%, 50% и 100% гидроксирования поверхности. Для каждого случая рассчитаны энергии молекулярной адсорбции $ZrCl_4$ и нескольких первых шагов преобразования $ZrCl_4$ на поверхности, а именно, трансформации $ZrCl_4(s)$ в $ZrCl_3(s)$ и в $ZrCl_2(s)$. Обнаружено, что адсорбируемая молекула $ZrCl_4$ образует устойчивый поверхностный комплекс $ZrCl_4(s)$ с энергией адсорбции от 74 кДж/мол до 136 кДж/мол, в зависимости от

степени гидроксирования поверхности. Влияние степени гидроксирования поверхности на энергии адсорбции металлических комплексов показано на Рис. 3а. Видно, что зависимость энтальпий реакций разложения $ZrCl_4(s)$ до $ZrCl_3(s)$ и далее до $ZrCl_2(s)$ от степени гидроксирования поверхности примерно такая же, как и для энергии адсорбции воды.

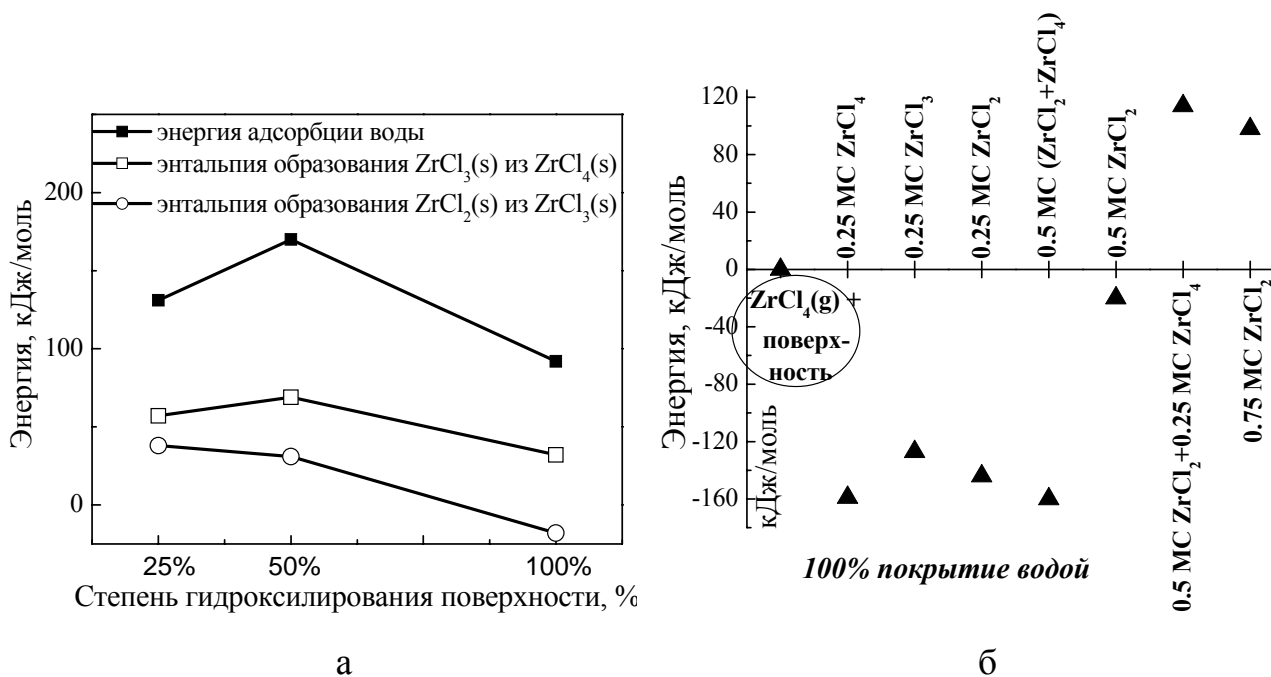


Рис. 3. Энергетика адсорбированных предшественников: а) энергия адсорбции воды, а также энтальпии отделения хлорных лигандов с поверхности для различных начальных степеней гидроксирования; б) энергии адсорбции металлических предшественников для 100%-го покрытия водой по отношению к гидроксированной поверхности и газообразным предшественникам.

Для больших степеней гидроксирования поверхности была изучена последовательная адсорбция $ZrCl_4$ молекул на поверхности, вплоть до 0.75 MC циркония при 100%-ом гидроксировании. Энергии адсорбции металлохлоридных предшественников по отношению к полностью гидроксированной поверхности $t-ZrO_2(001)$ и газообразным молекулам $ZrCl_4$ и HCl даны на Рис. 3б. Можно заметить, что $ZrCl_4$, адсорбированный на поверхность с уже имеющимися 0.25 MC $ZrCl_2(s)$, имеет практически ту же энергию связи, что и $ZrCl_4$, адсорбированный на гидроксированную

поверхность $t\text{-ZrO}_2(001)$ без хлоридов металла. Однако, адсорбирование 0.75 МС ZrCl_4 становится сильно невыгодным. Таким образом, в соответствии с приведёнными результатами, покрытие полностью гидроксидированной поверхности $t\text{-ZrO}_2(001)$ металлическими предшественниками ZrCl_4 не может превышать 50%, потому что отталкивание между атомами хлора становится настолько сильным, что адсорбция следующего предшественника становится невыгодной. Этот результат находится в соответствии с экспериментально наблюдаемым фактом, что максимальная скорость роста плёнки в процессе ALD $\text{ZrCl}_4:\text{H}_2\text{O}$ не превышает 0.5 монослоя за цикл [3]. Рассчитанные энергии молекулярной и диссоциативной адсорбций ZrCl_4 на негидроксидированной поверхности $t\text{-ZrO}_2(001)$ найдены слишком малыми, чтобы удерживать молекулы ZrCl_4 на поверхности при температурах выше 300°C , что объясняет сравнительно медленный рост плёнки в этих условиях.

Поскольку химическое поведение диоксидов циркония и гафния очень похоже, полученные результаты по адсорбции металлохлоридных групп качественно справедливы и для диоксида гафния.

Третья глава посвящена исследованию влияния субмонослойного покрытия на шероховатость $\text{high-}k$ плёнки с целью последующего анализа свойств интерфейса плёнки с кремнием или металлом. Приведён обзор литературы по этому вопросу и представлены результаты моделирования роста плёнки методом ALD в отсутствие кристаллизации с использованием метода кинетического решёточного Монте-Карло (KLMC) с учётом влияния диффузионных процессов и релаксации плёнки. Для исследований был взят диоксид гафния, поскольку его кристаллизация начинается при более высоких температурах роста ($> 400^\circ\text{C}$) и большей толщине плёнки (30 – 50 нм), нежели кристаллизация диоксида циркония. На основе редукции детального кинетического механизма, предложенного ранее [7], был разработан химический механизм роста плёнки HfO_2 (см. Таблицу 1) для модели KLMC.

Таблица 1. Аррениусовские параметры констант скоростей ($k = A T^n \exp(-E_a/RT)$) для модели KLMC роста плёнки HfO₂ методом ALD.

	Реакция	$\text{Log}_{10}A$, см ³ /с, см ² /с, 1/с	n	E_a , ккал/моль
1	$\text{HfCl}_4(\text{g}) + \text{Hf}(\text{OH})_2(\text{s}) = \text{HfCl}_4(\text{s})$	-13.00	0.79	0.26
2	$\text{HfCl}_4(\text{s}) = \text{HfCl}_4(\text{g}) + \text{Hf}(\text{OH})_2(\text{s})$	14.20	0.00	20.00
3	$\text{HfCl}_4(\text{s}) = \text{HfCl}_2(\text{s}) + 2*\text{HCl}(\text{g})$	11.08	0.06	14.72
4	$\text{Hf}(\text{OH})_2(\text{s}) = \text{HfO}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	13.00	0.00	53.00
5	$\text{HfO}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Hf}(\text{OH})_2(\text{s})$	-12.79	0.96	-0.17
6	$\text{HfCl}_2(\text{s}) + 2*\text{H}_2\text{O}(\text{g}) =$ $\text{Hf}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2*\text{HCl}(\text{g})$	Аппроксимация*		

* Рассчитано в квазистационарном приближении для промежуточных реакций [8].

Кинетика роста плёнки, предсказываемая в рамках редуцированного механизма, хорошо согласуется с рассчитанной в [4] с использованием детального кинетического механизма. Скорости элементарных реакций, входящих в детальный механизм, были рассчитаны в [4] с помощью квантово-химических методов с использованием кластерных моделей изолированных активных центров. При этом учесть влияние локального окружения было невозможно. Это влияние было учтено в периодических квантово-химических расчётах, представленных во второй главе (Рис. 1, 3) и описывающих зависимость энергии адсорбции различных промежуточных продуктов осаждения от локального окружения. Основываясь на этих результатах, зависимости констант скоростей элементарных реакций от локального окружения для различных поверхностных комплексов были введены в модель следующим образом:

1. Было найдено, что взаимодействие между адсорбированными группами HfCl_x достаточно сильное, если их поверхностное покрытие превышает 50% (Рис. 3б). Чтобы описать этот эффект, для энергии адсорбции HfCl_x (реакция (1)) принято следующее выражение: $E_a = E_a^0 - \Delta E_{Cl} \cdot N_{\text{HfCl}_x}$, где E_a^0 —

энергия адсорбции HfCl_x на изолированном активном центре, ΔE_{Cl} — калибровочный параметр, N_{HfCl_x} — число ближайших групп HfCl_x .

2. Энергия адсорбции воды на поверхности диоксида гафния сильно зависит от степени гидроксирования поверхности (Рис. 1) и от наличия дефектов на поверхности. Эти зависимости учтены тем, что энергия десорбции (реакция (4)) задана зависящей от числа ближайших групп OH и числа ближайших соседей: $E_a = E_a^0 - \Delta E_{\text{OH}} \cdot N_{\text{OH}} - \Delta E(N_{\text{Hf}})$, где E_a^0 — энергия десорбции воды с изолированного активного центра, ΔE_{OH} — калибровочный параметр, N_{OH} — число ближайших групп OH , $\Delta E(N_{\text{Hf}})$ — зависимость от числа ближайших соседей.
3. Дальнейшие шаги преобразования предшественников металла на поверхности (реакция (3)) также зависят от степени гидроксирования поверхности (Рис. 3а). Эти зависимости учтены так, как это сделано выше для реакции десорбции воды.

В модели KLMS использовано упрощённое приближение жесткой решётки с заполненными и пустыми узлами для кубической структуры HfO_2 (флюорит). Моделирование осуществлялось на поверхности размером $100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$. Для калибровочных параметров, определяющих зависимость энергий активации от локального окружения, мы использовали следующие значения: $\Delta E_{Cl} = 120 \text{ кДж/моль}$, $\Delta E_{\text{OH}} = 20 \text{ кДж/моль}$. Использовались следующие типичные параметры процесса ALD: длительность цикла воды — 2 с; длительность цикла очистки после обработки водой — 2 с; длительность цикла HfCl_4 — 10 с; длительность цикла очистки после обработки HfCl_4 — 2 с; давление HfCl_4 — 0.002 атм; давление воды — 0.002 атм.

Рассчитанное покрытие плоской (001) поверхности HfO_2 предшественниками $\text{HfCl}_4(\text{s})$ даётся на Рис. 4а. Стоит отметить, что при 500°C поверхность является гидроксированной менее, чем на 50%, и поэтому роль диффузии OH возрастает (Рис. 4а). Результаты по степени покрытия поверхности (менее половины монослоя) находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [3]. Шероховатость при этом достигает

конечного значения (менее двух монослоёв для всех рассмотренных температур) и не увеличивается в дальнейшем с увеличением толщины плёнки, что является ярким отличием метода ALD от процесса физического осаждения, при котором шероховатость растёт как квадратный корень толщины плёнки в отсутствие диффузии. Постоянное значение шероховатости при моделировании процесса ALD связано с тем, что вскоре после начала роста (5 – 10 циклов) устанавливается стационарный профиль плёнки, вдоль которого покрытие предшественниками HfCl_4 не превышает половину монослоя, как и было задано механизмом роста. При этом скорость роста плёнки (приращение за цикл) составляет около одного монослоя. Такой стационарный режим роста достигается в течение значительно большего количества циклов или вообще не достигается при температурах 500°C и выше, когда центров адсорбции становится меньше 50%, и адсорбированные группы HfCl_x не оказывают влияния друг на друга.

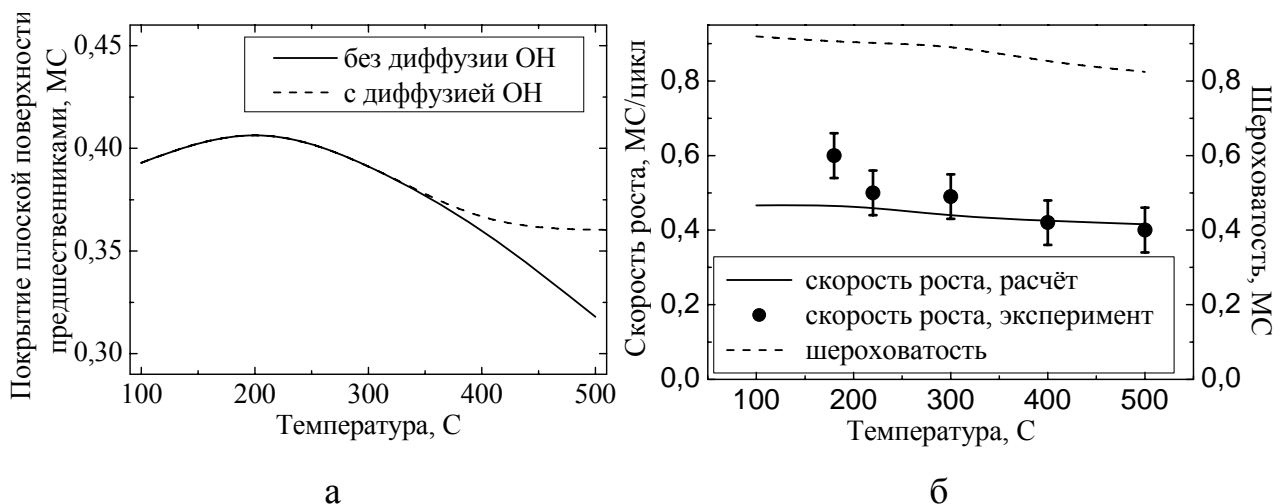


Рис. 4. а) Рассчитанное покрытие плоской поверхности (001) HfO_2 в зависимости от температуры процесса; б) скорость роста ALD-плёнки HfO_2 и шероховатость её поверхности в зависимости от температуры процесса с учётом релаксации поверхности.

Было предположено, что отличие рассчитанной скорости роста плёнки (1 MS за цикл) от экспериментального значения (менее 0.5 MS за цикл) может быть обусловлено процессом релаксации поверхности растущей плёнки. Для

оценки характерного времени этого процесса была проведена молекулярно-динамическая релаксация поверхности плёнки HfO_2 . Выращенный с помощью модели Монте-Карло образец размером $30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA}$ имел начальную шероховатость в 1.8 монослоёв. Были созданы межатомные эмпирические потенциалы для описания взаимодействия атомов в диоксиде гафния, и проведены расчёты при разных температурах (1500 – 2000 К). После молекулярно-динамической релаксации обнаружено уменьшение шероховатости плёнки на 20 – 30% (до 1.2 монослоёв) за времена порядка десятков пикосекунд. При этом сглаживание плёнки произошло за счет исчезновения коротковолновых пиков Фурье-образа поверхности. Экстраполирование результатов молекулярной динамики с помощью зависимости Аррениуса дало оценку характерного времени релаксации порядка десяти наносекунд для диапазона 100 – 500°C. Релаксация поверхности не является особенностью ALD и может быть учтена в модели независимо при помощи эффективной диффузии адсорбированных частиц, также как и при моделировании процессов физического осаждения [9]. Моделирование растущей плёнки методом Монте-Карло с учётом релаксации поверхности даёт стационарную скорость роста плёнки в хорошем согласии с экспериментом [4] (Рис. 4б). Стационарные значения шероховатости (~0.9 монослоёв) находятся в пределах экспериментальных данных до начала кристаллизации. Как и для процесса физического осаждения, шероховатость слегка уменьшается с увеличением температуры, но, поскольку кристаллизация при высоких температурах начинается при небольшой толщине плёнки, то прямого сравнения с экспериментом в этой области провести невозможно.

Полученные результаты качественно справедливы и для плёнок диоксида циркония при достаточно низких температурах ($\leq 100^\circ\text{C}$) и малых толщинах (до 10 нм) в отсутствие кристаллизации.

Таким образом, метод ALD при субмонослойном покрытии обеспечивает шероховатость осаждаемой плёнки менее 1 монослоя до начала кристаллизации, что в дальнейшем позволит считать поверхность оксида

гладкой; этот факт является существенным для последующего анализа свойств интерфейсов «high-*k* оксид / металл».

Четвёртая глава посвящена исследованию проблемы совместимости high-*k* материалов с поликристаллическим кремнием и с металлом для замены интерфейса «поликристаллический Si / SiO₂» в МОП-структуре и начинается с обзора литературы по этим вопросам.

Экспериментально установлено, что диоксиды гафния и циркония образуют контакт с поликристаллическим кремнием с плохими электрическими свойствами, обусловленными закреплением уровня Ферми на состояниях в запрещённой зоне кремния. Чтобы понять, какие особенности интерфейса могут давать вклад в закрепление уровня Ферми, в данной работе был проведён расчёт этого интерфейса «из первых принципов» на примере структуры *m*-HfO₂ / Si. Показано, что связи Hf–Si на интерфейсе приводят к закреплению уровня Ферми на интерфейсных состояниях, что значительно ухудшает электрические характеристики интерфейса HfO₂ / Si.

В связи с вышесказанным, поиск high-*k* материалов, совместимых с поликристаллическим кремнием и образующих интерфейс с ним с нужными электрическими свойствами, остаётся актуальным. В качестве альтернативного high-*k* диэлектрика был рассмотрен алюминат лантана LaAlO₃. Экспериментальные данные [10, 11] показывают, что LaAlO₃ является хорошим кандидатом для замены SiO₂ благодаря высокому значению диэлектрической постоянной (~25), широкой запрещённой зоне (~5–6 эВ) и термодинамической стабильности до 2100°C. Для изучения термодинамических и электрических свойств интерфейсов *c*-LaAlO₃(001) / Si(001) построены различные конфигурации интерфейса, которые были оптимизированы в рамках теории функционала плотности. Рассмотрены интерфейсы с окисленной и неокисленной поверхностями (001) кремния. Получено, что для неокисленной поверхности кремния значения смещений валентных зон больше, чем для окисленной поверхности. В дополнение к стехиометрическим интерфейсам рассмотрены интерфейсы с избытком кислорода, полученные добавлением

дополнительного атома кислорода на интерфейс. Обнаружено, что избыток кислорода на интерфейсе сильно уменьшает значения смещений валентных зон из-за образования интерфейсного диполя $\text{Si}^+ - \text{O}^-$.

Рассчитанные относительные энергии интерфейсов показывают, что формирование слоя LaO на интерфейсе более выгодно, чем слоя AlO_2 для всех рассмотренных случаев.

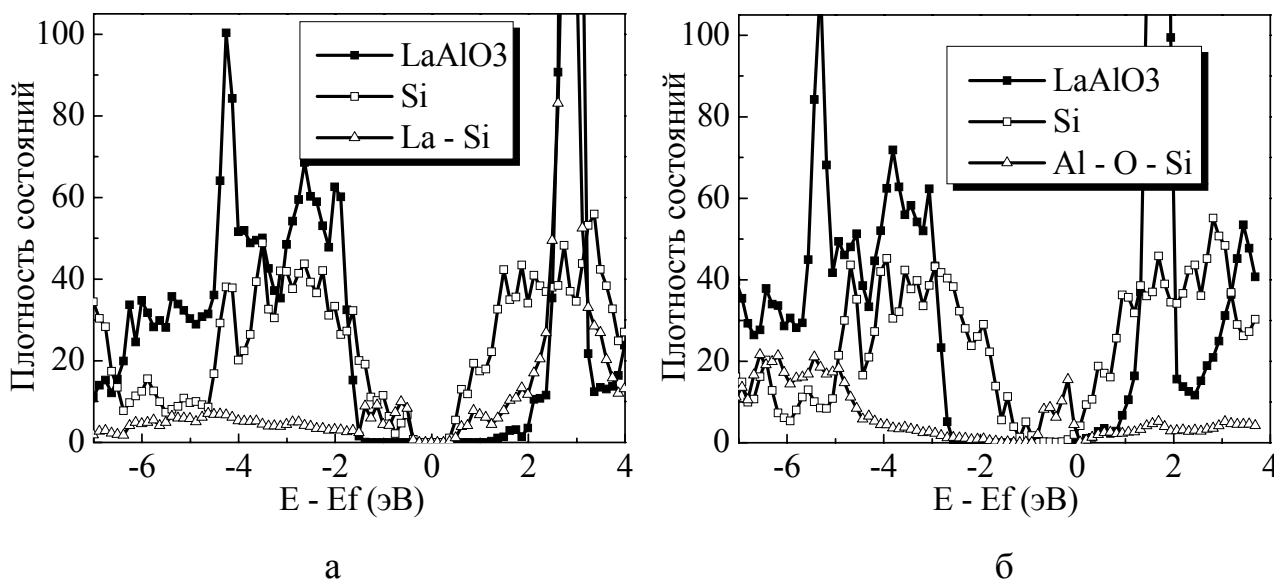


Рис. 5. а) Плотность состояний, спроектированная на атомы Si и $c\text{-LaAlO}_3$ в серединах соответствующих плёнок и на связь La-Si для структуры со слоем La-O на интерфейсе; б) плотность состояний, спроектированная на атомы Si и $c\text{-LaAlO}_3$ в серединах соответствующих плёнок и на связь Al-O-Si для структуры со слоем Al-O на интерфейсе.

Было найдено, что связи La-Si на интерфейсе не дают вклада в состояния в запрещённой зоне кремния (Рис. 5а). Это справедливо также для неокисленной поверхности кремния. С другой стороны, связи Al-O-Si и Al-Si на интерфейсе приводят к высокой плотности состояний в запрещённой зоне кремния (Рис. 5б). Полученные данные подтверждают важность контроля условий осаждения LaAlO_3 на кремнии, чтобы избежать сильного закрепления уровня Ферми на интерфейсных состояниях $\text{LaAlO}_3 / \text{Si}$, что позволит

уменьшить пороговое напряжение в случае, когда поликристаллический кремний используется как материал затвора.

С другой стороны, проблема плохой совместимости *high-k* материалов с поликристаллическим кремнием может быть преодолена заменой кремния на металлический электрод. Выбор подходящего металла для материала затвора будет определяться, в частности, его работой выхода. Для *p*-МОП применений оптимальная работа выхода металла соответствует энергии ионизации Si (5.17 eV). Работа выхода из металла в оксид отличается от работы выхода в вакуум из-за наличия уровней в запрещённой зоне оксида. В рамках теории интерфейсных состояний, индуцированных металлом [12], работа выхода из металла в оксид WF_{eff} связана с работой выхода в вакуум WF как

$$WF_{eff} = S(WF - \varphi_{CNL}) + \varphi_{CNL},$$

где φ_{CNL} — положение уровня нулевого заряда оксида, а коэффициент S ($0 < S < 1$) характеризует степень закрепления уровня Ферми. Для ZrO_2 (HfO_2) значение φ_{CNL} (4.4 эВ) меньше требуемой работы выхода металла для *p*-МОП затворов, а $S = 0.2$, что должно приводить к $WF_{eff} < WF$. Однако, экспериментально было получено, что для молибдена на ZrO_2 $WF_{eff} \cong WF$. Это обстоятельство объясняется наличием новых состояний на интерфейсе Mo / ZrO_2 , не учитываемых в теории [12] и изменяющих перенос заряда между материалами.

Хорошо известно, что работа выхода металла сильно зависит от состояния поверхности и, в общем случае, увеличивается с адсорбцией электроотрицательных атомов. Теоретически показано, что для поверхности $Mo(110)$ работа выхода сильно растёт с увеличением количества кислорода на поверхности (Рис. 6а). На основе этого было сделано предположение, что обогащение кислородом интерфейса «металл / оксид» может привести к увеличению работы выхода из металла в оксид. Для проверки этой гипотезы была рассчитана работа выхода из молибдена в оксид для четырёх модельных интерфейсов $Mo / m-ZrO_2$: (а) стехиометрического (соответствует чистой поверхности $Mo(110)$); (б) обогащённого половиной дополнительного монослоя

кислорода (соответствует покрытию в 1 МС кислорода на Mo(110)); (в) обогащённого 1.5 дополнительными МС кислорода с подповерхностным окислением молибдена (соответствует покрытию в 2 МС кислорода на Mo(110)); (г) восстановленного интерфейса Mo / *m*-ZrO₂.

Добавление половины монослоя кислорода на интерфейс вызывает увеличение работы выхода из Mo в оксид на 0.35 эВ и уменьшение смещения валентных зон от значения ~2.75 эВ для стехиометрического случая до ~2.40 эВ. Дальнейшее подповерхностное окисление интерфейсного слоя (> 1 МС), как и восстановление интерфейса Mo / ZrO₂, уменьшает работу выхода из Mo в оксид относительно стехиометрического интерфейса.

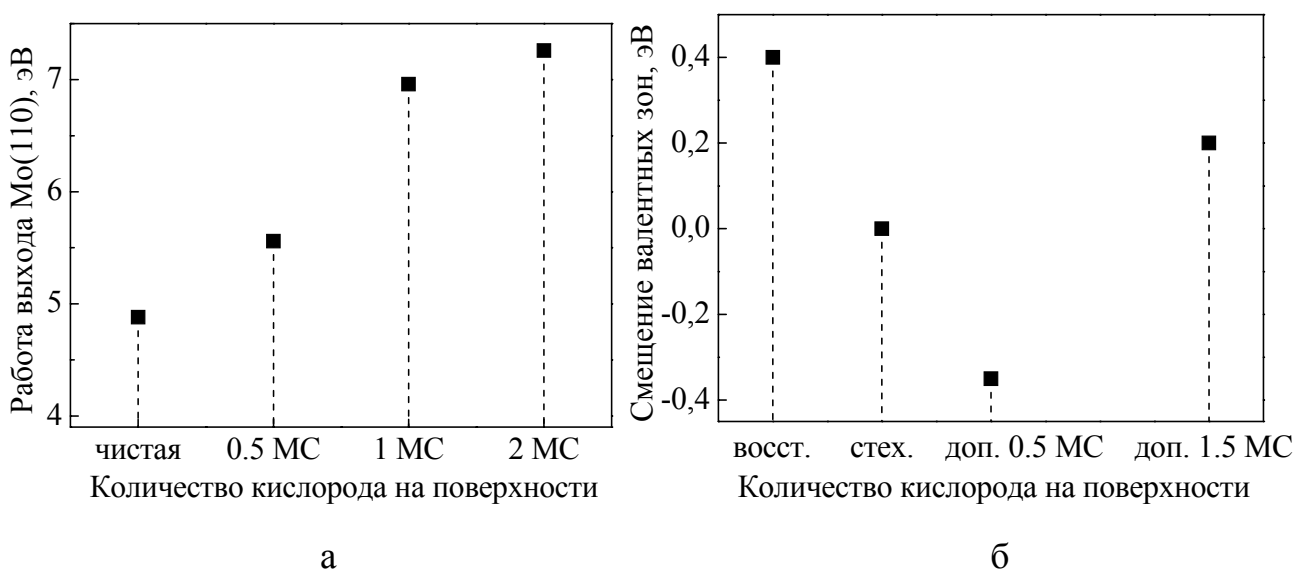


Рис. 6. а) Зависимость работы выхода (эВ) Mo(110) от покрытия поверхности кислородом; б) Изменение смещения валентных зон относительно стехиометрического случая для интерфейса Mo(110) / *m*-ZrO₂ в зависимости от различного содержания кислорода на интерфейсе.

Как видно из Рис. 6б, влияние окисления на работу выхода из молибдена в оксид для интерфейса Mo / *m*-ZrO₂ заметно меньше (0.3 – 0.4 эВ), чем на работу выхода в вакуум (Рис. 6а). Этот результат можно объяснить на основе анализа плотности заряда как влияние частичной нейтрализации интерфейсного

диполя благодаря переносу заряда как из оксида, так и из металла к дополнительным атомам кислорода на интерфейсе [13].

Основные результаты и выводы

1. Показано, что энергия адсорбции воды на поверхностях $t\text{-ZrO}_2(001)$, $t\text{-ZrO}_2(101)$, $m\text{-ZrO}_2(001)$ и $m\text{-HfO}_2(001)$ сильно зависит от степени гидроксирования поверхности (увеличивается на 60 – 80 кДж/моль для всех исследованных поверхностей при уменьшении степени гидроксирования с 100% до 50%) и от наличия дефектов на поверхности, что объясняет экспериментально наблюдаемое продолжение роста плёнок ZrO_2 и HfO_2 при высоких температурах ($> 500^\circ\text{C}$) процесса ALD; найдено, что поверхностное покрытие адсорбированными металлохлоридными предшественниками не превышает 50% из-за сильного отталкивания между атомами хлора соседних групп $\text{ZrCl}_x(\text{s})$, что объясняет экспериментально наблюдаемое ограничение скорости роста плёнки двуокиси циркония половиной монослоя за цикл в процессе ALD.
2. Построена модель KLMC осаждения плёнки HfO_2 из воды и HfCl_4 методом ALD в отсутствие кристаллизации, учитывающая найденные зависимости для энергий адсорбции предшественников. Проведена серия вычислительных экспериментов, в результате которых установлено, что без учёта релаксационных процессов устанавливается стационарный профиль растущей плёнки с конечной шероховатостью ~ 2 монослоёв. Таким образом, показано, что, благодаря внутреннему механизму самонасыщения, метод ALD позволяет выращивать довольно гладкие плёнки, в отличие от процесса физического осаждения, в котором шероховатость растёт как квадратный корень толщины плёнки. Учёт процессов релаксации при росте уменьшает шероховатость плёнки до 1 монослоя.
3. Было найдено, что наличие связей Hf-Si на интерфейсе HfO_2 / Si приводит к сильному закреплению уровня Ферми, что делает этот интерфейс непригодным для МОП-применений, поэтому был предложен интерфейс $c\text{-LaAlO}_3(001) / \text{Si}(001)$. Показано, что образование слоя La-O на интерфейсе

является термодинамически выгодным, при этом не образуется состояний в запрещённой зоне кремния, что позволяет избежать закрепления уровня Ферми, в то время как при образовании слоя Al–O на интерфейсе появляются нежелательные состояния в запрещённой зоне.

4. Показано, что значение работы выхода из Mo в оксид для интерфейса Mo(110) / *m*-ZrO₂ может быть увеличено на 0.35 эВ путём окисления интерфейса. Как восстановление интерфейса Mo(110) / *m*-ZrO₂, так и избыточное окисление молибдена на интерфейсе приводят к уменьшению работы выхода из молибдена в оксид и увеличению смещения валентных зон. Таким образом, установлено, что можно регулировать работу выхода из молибдена в ZrO₂, контролируя содержание кислорода на интерфейсе Mo / ZrO₂, и определён диапазон изменения работы выхода.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. A. A. Knizhnik, **I. M. Iskandarova**, A. A. Bagatur'yants, and B. V. Potapkin, L. R. C. Fonseca, «Impact of oxygen on the work functions of Mo in vacuum and on ZrO₂», Journal of Applied Physics, 97 (2005), 064911.
2. A. A. Knizhnik, **I. M. Iskandarova**, A. A. Bagatur'yants, B. V. Potapkin, L. R. C. Fonseca, and A. A. Korkin, «First-principles calculations of the electrical properties of LaAlO₃ and its interface with Si», Physical Review B, 72 (2005), 235329.
3. A. A. Knizhnik, A. V. Gavrikov, A. A. Safonov, **I. M. Iskandarova**, A. A. Bagatur'yants, B. V. Potapkin, L. R. C. Fonseca, M. W. Stoker, «Segregation trends of the metal alloys Mo–Re and Mo–Pt on HfO₂: A first-principles study», Journal of Applied Physics, 100 (2006), 013506.
4. A. A. Knizhnik, A. A. Safonov, **I. M. Iskandarova**, A. A. Bagatur'yants, B. V. Potapkin, L. R. C. Fonseca, M. W. Stoker, «First-principles investigation of the WC/HfO₂ interface properties», Journal of Applied Physics, 99 (2006), 084104.
5. **I. M. Iskandarova**, A. A. Knizhnik, B. V. Potapkin, A. A. Safonov, A. A. Bagatur'yants and L. R. C. Fonseca, «First-principles investigation of the

electronic properties of niobium and molybdenum mononitride surfaces», *Surface Science*, 583 (2005), 69.

6. A. A. Knizhnik, **I. M. Iskandarova**, A. A. Bagatur'yants, B. V. Potapkin, L. R. C. Fonseca and A. A. Korkin, «Metal screening for CMOS application through ab initio interface work function calculations», *Proceedings of Electrochemical Society*, 426-8 (2005), 165.
7. **I. M. Iskandarova**, A. A. Knizhnik, A. A. Bagatur'yants, B. V. Potapkin, A. A. Korkin, «First principles calculations of interactions of $ZrCl_4$ precursors with the bare and hydroxylated ZrO_2 surfaces», *Proceedings of SPIE Volume: 5401 «Micro- and Nanoelectronics 2003»*, 457.
8. **I. M. Iskandarova**, A. A. Knizhnik, E. A. Rykova, A. A. Bagatur'yants, B. V. Potapkin, A. A. Korkin, «First-principles investigation of the hydroxylation of zirconia and hafnia surfaces», *Microelectronic Engineering*, 69 (2003), 587.
9. M. Deminsky, V. Chorkov, G. Belov, I. Cheshigin, A. Knizhnik, E. Shulakova, M. Shulakov, **I. Iskandarova**, V. Alexandrov, A. Petrushev, I. Kirillov, M. Strelkova, S. Umanski, B. Potapkin, «Chemical Workbench — integrated environment for materials science», *Computational Materials Science*, 28 (2003), 169.
10. **И. М. Искандарова**, А. А. Книжник, И. В. Белов, Е. А. Рыкова, А. А. Багатурьянц, С. Я. Уманский, Б. В. Потапкин, М. W. Stoker, «Моделирование роста плёнки в процессе атомного осаждения слоёв», *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*, 2006, Том 4, <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2006-10-23-003.pdf>.

Цитированная литература:

-
1. G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony, *Journal of Applied Physics*, 87 (2000), 484.
 2. J. Robertson, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 303 (2002), 94.
 3. J. Aarik, A. Aidla, H. Mandar, T. Uustrate, V. Sammelselg, *Thin Solid Films*, 408 (2002), 97.

-
4. M. A. Deminsky, A. A. Knizhnik, I. V. Belov, S. Ya. Umanskii, E. A. Rykova, A. A. Bagatur'yants, B. V. Potapkin, A. A. Korkin, *Surface Science*, 549 (2004), 67.
 5. M. Deminsky, V. Chorkov, G. Belov, I. Cheshigin, A. Knizhnik, E. Shulakova, M. Shulakov, I. Iskandarova, V. Alexandrov, A. Petrushev, I. Kirillov, M. Strelkova, S. Umanski, B. Potapkin, *Computational Materials Science*, 28 (2003), 169.
 6. J. Aarik, A. Aidla, H. Mandar, V. Sammelselg, T.J. Uustare, *Journal of Crystal Growth*, 220 (2000), 105.
 7. M. Ritala, M. Leskela, in: H. S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Thin Film Materials. Deposition and Processing of Thin Films*, Academic Press, 1 (2002), 103.
 8. И. М. Искандарова, А. А. Книжник, И. В. Белов, Е. А. Рыкова, А. А. Багатурьянц, С. Я. Уманский, Б. В. Потапкин, M. W. Stoker, *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*, 2006, Том 4, <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2006-10-23-003.pdf>.
 9. F. Family, *Physica A*, 266 (1999), 173.
 10. W. Xiang, H. Lu, L. Yan, H. Guo, L. Liu, Y. Zhou, G. Yang, J. Jiang, H. Cheng, and Z. Chen, *Journal of Applied Physics*, 93 (2003), 533.
 11. L. F. Edge, D. G. Scholm, S. A. Chambers, E. Cicerrella, J. L. Freeout, B. Hollander, and J. Schubert, *Applied Physics Letters*, 84 (2004), 726.
 12. J. Robertson, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18 (2000), 1785.
 13. A. A. Knizhnik, I. M. Iskandarova, A. A. Bagatur'yants, B. V. Potapkin, and L. R. C. Fonseca, *Journal of Applied Physics*, 97 (2005), 64911.