

**Üstün dielektrik özelliklere sahip ince HfO₂ filmlerin
büyütmeye eş zamanlı spektroskopik elipsometrik
saçtırma yöntemi ile üretimi ve karakterizasyonu**

Proje No: 107T117

Dr. Gülnur Aygün Özyüzer

Prof. Dr. Raşit Turan

Yrd. Doç. Dr. Yusuf Selamet

Araş. Gör. Ayten Cantaş

Y. L. Öğrencisi Hilal Sağlam

AĞUSTOS 2010

İZMİR

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, üstün dielektrik özelliklere sahip ince HfO₂ filmlerin büyütme eş zamanlı spektroskopik elipsometrik saçırma yöntemi ile üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. TÜBİTAK tarafından desteklenen 107T117 nolu proje, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümünün altyapısı kullanılarak hazırlanmıştır. Katkılarından dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimizi sunarız. Saçırma sisteminde büyütülen örneklerden MOS yapılar oluşturulması ve MOS yapılar üzerinden alınan elektriksel ölçüm aşamalarında laboratuvar imkanlarını kullandığımız ODTÜ Fizik Bölümü akademik personeli Prof. Dr. Raşit Turan ve ekibine (özellikle Mustafa Kulakçı'ya) sonsuz teşekkürlerimizi sunarız. TÜBİTAK tarafından sağlanan bu destek ile Ayten Cantaş, İYTE Fizik Bölümünde yüksek lisans çalışmasını tamamlamış olup şu anda yine İYTE Fizik Bölümünde doktora çalışmasına başlamıştır. Projenin son döneminde ise Araştırma Görevliliğine atanmıştır. Yüksek lisans öğrencisi Hilal Sağlam, 01.02.2010 tarihinden itibaren aktif olarak projede çalışmaya başlamıştır.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	1
ABSTRACT	2
BÖLÜM 1. GİRİŞ	3
BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER	6
2.1. SPEKTROSKOPIK ELIPSOMETRE	6
2.1.1 Dielektrik Maddenin Işığa Tepkisi	8
2.1.2 Elipsometrik Ölçüm Esasları	10
2.1.2.1. Deneysel Düzenek	10
2.1.2.2. Elipsometre Ölçümleri ve Data Analizleri	11
2.1.2.3. Uygun bir model seçme	12
2.3.2.4. Cauchy Modellemesi	12
2.2. MAGNETRON SAÇTIRMA TEKNİĞİ	13
2.2.1. Direk Akım (DC) Saçtırma.....	14
2.2.2. Radyo Frekanslı (RF) Saçtırma	14
2.2.3. Reaktif Kaplama	14
2.2.4. Magnetron Saçtırma	15
2.3. METAL-OKSİT-YARIİLETKEN YAPILAR	16
2.3.1. İdeal MOS Kapasitör	17
2.3.2. Farklı Voltaj Durumlarındaki MOS Kapasitör	19
2.3.2.1. Akümülyasyon	19
2.3.2.2. Deplesyon	19
2.3.2.3. Tersinme	20
2.3.2.4. Si Yüzeyinin Uzaysal Yük Bölgesi	22
2.3.3. MOS Kapasitörlerin C-V Karakteristikleri	22
2.3.3.1. İdeal MOS Sistemi	22

2.3.3.2. Frekans Etkisi	23
2.3.3.2. İdeal Olmayan MOS Sistemler	24
2.3.4. MOS Kapasitörlerde Akım Mekanizması	25

BÖLÜM 3. DENEYSEL YÖNTEM VE ÖLÇÜM TEKNİKLERİ

3.1. Amaç	26
3.2. Si Üzerine Büyütülen Hafnium Oksit Filmlerin Deneysel Büyütme Prosedürü	26
3.3. MOS Transistör Yapımı	29
3.4. Ölçüm Sistemleri	29
3.4.1. Spektroskopik Elipsometre	29
3.4.2. X-Işını Kırınım	32
3.4.3. Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	33
3.4.4. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	33
3.4.5. MOS Kapasitans Ölçümleri	34

BÖLÜM 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 OKSİJEN MİKTARININ REAKTİF OLARAK SAÇTIRILARAK BÜYÜTÜLEN HAFNİUM OKSİT İNCE FİLMİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

4.1.1. Amaç	37
4.1.2. Deneysel Detaylar	37
4.1.3. Deneysel Veriler ve Tartışma	38
4.1.3.1 Spektroskopik Elipsometre (SE) Sonuçları	38
4.1.3.2. XRD Yapısal Özellikler	43
4.1.3.3. FTIR Karakterizasyonu	44
4.1.4. Yorum	45

4.2 İNCE HFO₂ KATMANLARININ DERİNLİK PROFİLİ ÇALIŞMASI

4.2.1. Giriş	45
4.2.2. Deneysel Yöntem	46
4.2.3. Sonuçlar ve Tartışma	46
4.2.3.1. Eş Zamanlı Spektroskopik Elipsometrik Analizler	46
4.2.3.2. İnce Film XRD ile yapısal özellik belirlenmesi	48
4.2.3.3. FTIR ile Kimyasal Karakterizasyon	48

4.2.3.4. Elektriksel Karakterizasyon	50
4.2.4. Yorum	51
4.3 RF MAGNETRON SAÇTIRMA TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLEN FİMLERİN DERİNLİK PROFİL ANALİZİ	
4.3.1. Giriş	52
4.3.2. Deneysel Detaylar	52
4.3.3. Sonuçlar ve Tartışma	53
4.3.3.1. Eş Zamanlı Spektroskopik Elipsometrik Analizler	53
4.3.3.2. İnce Film XRD ile Yapısal Özellik Analizleri	55
4.3.3.3. RF Saçtırılmış HfO ₂ Filmin FTIR Spektrumu	56
4.3.3.4. HfO ₂ Filmin XPS Spektrumu	57
4.3.3.4.1. Karbon <i>1s</i> Sinyali	57
4.3.3.4.2. Filmin Si Derinlik Profili	58
4.3.3.4.3. O <i>1s</i> Spektrumu	60
4.3.3.4.4. Hf <i>4f</i> Spektrumu	60
4.3.4. Yorumlar	62
4.4 ELECTRICAL CHARACTERIZATIONS OF HFO₂ FILMS	63
4.4.1. Giriş	63
4.4.2. Deneysel Yöntem	63
4.4.3. Sonuçlar ve Tartışma	63
4.4.3.1. Elektriksel Karakterizasyon	63
4.4.3.2. Geçmişin Etkisi (hysteresis) ve Yavaş Durumlar	65
4.4.3.3. Kapasitörlerin I-V Karakteristikleri	67
4.4.4. Yorumlar	68
BÖLÜM 5. SONUÇ	69
KAYNAKLAR	72
TÜBİTAK PROJE BİLGİ ÖZET FORMU	77
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLolar LİSTESİ	IX

ŞEKİL LİSTELERİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1 Transistörlerde kullanılan dielektrik oksit tabakalarının karşılaştırılması. Her iki transistörde de farklı oksit tabakası kullanılarak aynı kapasitans değeri elde edilmektedir	4
Şekil 2.1 Elektromanyetik dalganın a) ışık soğuran ortamda ($k>0$), b) ışığı geçiren ortamda ($k=0$) yayılımı	7
Şekil 2.2 Farklı kırılma indisine sahip iki ortam arasındaki yüzeyde ışığın kırılması	10
Şekil 2.3 Elipsometrenin şematik gösterimi	11
Şekil 2.4 Elipsometrenin temel prensibi; gelen ışık lineer, yansıyan ışık eliptik polarizedir.	11
Şekil 2.5 Optiksel model	12
Şekil 2.6 RF magnetron saçtırma işleminin şematik gösterimi	15
Şekil 2.7 MOS kapasitörün kesitsel görünümü	16
Şekil 2.8 Termal denge durumunda bulunan ideal MOS kapasitörün enerji band diagramı a) p -tipi yarıiletken b) n -tipi yarıiletken için	18
Şekil 2.9 MOS yapının; a) Akümülyasyon, b) Deplesyon c) Tersinme durumlarındaki yükleri	20
Şekil 2.10 Farklı fiziksel durumlarda p -tipi ve n -tipi yarıiletkenler için Ψ_s değerleri	21
Şekil 2.11 MOS kapasitörün kesit alanı.....	23
Şekil 2.12 p -tipi yarıiletken ile oluşturulmuş MOS yapının kapasitans-voltaj eğrisi a) Düşük frekans, b) Orta frekans, c) Yüksek frekans, d) Oldukça şiddetli deplesyonun yüksek frekans için grafikleri	23
Şekil 2.13 Termal olarak oksitlenmiş Si ile bağıntılı yükler	24
Şekil 3.1 MOS kapasitörlerin üretim aşamaları: a) Si alttaş, b) Si üzerine büyütülen HfO_2 film, c) HfO_2 oksit filmin metal kaplanması	28
Şekil 3.2 Tipik elipsometre düzeni. Lineer polarize ışık örnek üzerinden yansıtılır. Örneğin optiksel özelliklerini anlayabilmek için polarizasyon durumundaki değişim ölçülür.....	30
Şekil 3.3 Fit işleminde kullanılan model	30
Şekil 3.4 SE ile bağlantılı olan film büyütme odacığının şematik gösterimi.....	31

Şekil 3.5 Projede kullandığımız SE bağlantılı magnetron saçtırma sistemi	31
Şekil 3.6 X-ışını kırınımı	32
Şekil 3.7 Güçlü akümülyasyon durumunda eşdeğer MOS cihaz devresi üzerine seri direnç etkisi	35
Şekil 4.1 O ₂ /Ar gaz oranına bağlı olarak HfO ₂ ince filmlerin kalınlık değişimi	39
Şekil 4.2 O ₂ /Ar gaz oranı artışına bağlı olarak kırılma indisinin değişimi 632 nm dalga boyunda 2.1 değeri HfO ₂ 'nin yığın değeridir	40
Şekil 4.3 Hafnium-oksit film için 632 nm dalga boyunda O ₂ /Ar gaz oranına karşı dielektrik sabitinin reel kısmı	41
Şekil 4.4 Gaz oranına bağlı olarak HfO ₂ filmin transmisyon ve yansıma grafiği	42
Şekil 4.5 Büyütölen filmlerin kalınlığıının güç ile değişimi.....	42
Şekil 4.6 Uygulanan güce bağlı kırılma indisinin değişimi.....	43
Şekil 4.7 Farklı O ₂ /Ar gaz oranında kaplanan HfO ₂ filmleri için XRD örnekleri.....	44
Şekil 4.8 Kızılötesi spektrumda oksijen miktarının etkisi. Gösterilen pikler Hf-O bandları ile ilişkilidir ve Si-O bandlarının varlığına işaret eder	44
Şekil 4.9 Hf ince oksit filmin SE derinlik profili	47
Şekil 4.10 Filmin XRD analizi.....	48
Şekil 4.11 Büyütölen filmin FTIR soğurma spektrumu. Hf-O titreşim bandları amorf HfO ₂ 'e karşılık gelir.....	49
Şekil 4.12 1,10,100,1000 kHz değerinde yüksek frekanslarda kapasitans-voltaj eğrisi, 1000 kHz frekansı için düzbant voltajında merkezlenen iletkenlik-voltaj piki	51
Şekil 4.13 İnce HfO ₂ filme ait ölçölen ve fit edilen elipsometrik datalar.....	53
Şekil 4.14 632 nm dalga boyunda oksidasyon zamanının fonksiyonu olarak kalınlık ve kırılma indisi değişimi	54
Şekil 4.15 İnce hafnium oksit film için dalgaboyunun fonksiyonu olarak dielektrik sabitinin gerçel kısmının değişimi.....	54
Şekil 4.16 HfO ₂ film için GIXRD datası	55
Şekil 4.17 FTIR'dan elde edilen HfO ₂ filmin soğurma spektrumu	56
Şekil 4.18 HfO ₂ filmin geniş-taramalı yüzey XPS spektrumu.	57
Şekil 4.19 Filmin C 1s XPS spektrumu	57
Şekil 4.20 Si 2p derinlik fotoelektron spektrumu.	59

Şekil 4.21 Farklı derinliklerde O I_s spektrumu	60
Şekil 4.22 Yüzey tabakasının Hf $4f$ spektrumu	61
Şekil 4.23 Derinliğe bağlı olarak Hf $4f$ spektrumu	61
Şekil 4.24 10, 100, 1000 kHz frekans için uygulanan voltaja bağlı olarak kapasitans değişimi ve 1MHz frekans için uygulanan voltaja karşı iletkenlik değişimi	64
Şekil 4.25 60 W saçtırma gücünde ve 0.1 gaz oranında büyütülen film için 1 MHz frekans değerinde uygulanan voltaja karşı kapasitans değişimi. Akümülyasyondan tersinmeye (1. hareket), tersinmeden akümülyasyona (2. hareket)	66
Şekil 4.26 1 MHz ve 10 kHz frekanslarda akümülyasyondan tersinme'a doğru uygulanan voltaja karşı kapasitans değişimi.....	66
Şekil 4.27 Uygulanan voltaja karşı kaçak akımı değişimi	67
Şekil 4.26 Uygulanan elektrik alana karşı akım yoğunluğu ve akım mekanizması bölgeleri.	67

TABLO LİSTELERİ

Tablo	Sayfa
Tablo 1.1 Yüksek dielektrik sabitli bazı malzemelerin önemli özelliklerinin karşılaştırılması	5
Tablo 4.1 Cauchy modeli kullanarak HfO ₂ ve SiO ₂ için elde edilen optiksel parametrelerin fit etme işlemi ve deneysel sonuçlarının 632.8 nm dalgaboyuna karşılık gelen değerleri	40
Tablo 4.2 HfO ₂ filmlerin büyütme ve elektriksel parametreleri	65

ÖZET

Saçtırma (sputtering) sistemi tekniği kullanılarak, in-situ spektroskopik elipsometre ile kontrollü vakum ortamında, Si pulu üzerine HfO₂ filminin kontrollü olarak büyütülmesi gerçekleştirilmiştir. Büyütülen oksit tabakaları çeşitli tanı ve analiz teknikleri (Elipsometre, FTIR, XRD, XPS) ile incelenmiştir. Oksit film büyütme şartları, oksitin HfO₂ moduna sahip olması durumu göz önünde bulundurularak çeşitli ölçüm tekniklerinden elde edilen sonuçlara göre incelenmiş ve saçtırma yöntemi ile film büyütme işleminin optimizasyonu yapılmıştır. Spektroskopik elipsometre (SE) aracılığıyla, büyütmeye eş zamanlı olarak alınan film kalınlığının, kırılma indisi ve kompleks dielektrik sabitinin gerçel kısmının film büyütme zamanına göre değişimi incelenmiştir. FTIR kullanılarak, büyütülen filmdeki yapıların kimyasal bağları incelenilmiştir. XRD ile yapısal analizler elde edilmiştir. XPS tekniği ile filmin derinlik analizi gerçekleştirilmiştir. Yapısal ve optiksel açıdan en iyi özelliklere sahip örnekler kullanılarak Metal Oksit Yarıiletken (MOS) aygıtlar üretilmiş ve bu aygıtların elektriksel karakterizasyonu elde edilmiştir. 'Üretim – karakterizasyon – büyüme koşullarının iyileştirilmesi' döngüsü başarı ile kurulmuş olup şu sonuçlar elde edilmiştir:

- (a) En uygun oksitleme parametresi olarak kullandığımız en düşük O₂/Ar gaz oranı, yani 0.1, ve uygulanan güç açısından 30-40 Watt belirlenmiştir.
- (b) SiO₂ arayüz oluşumu tamamen engellenememiştir ve arayüzde HfSi_xO_y arayüzü elde edilmiştir.
- (c) Yığın (bulk) halindeki HfO₂ malzemenin 632 nm de sahip olduğu 2.1 değerindeki kırılma indisi değerine oldukça yaklaşmıştır.

Anahtar Kelimeler: saçtırma tekniği, Spektroskopik Elipsometre, HfO₂, yüksek dielektrik, FTIR, XRD, XPS, MOS.

ABSTRACT

HfO₂ thin films have been deposited on Si by in-situ spectroscopic ellipsometric sputtering technique. The grown films have been examined by various diagnostic and analysis techniques (Spectroscopic Ellipsometer (SE), FTIR, XRD, XPS). The optimization of in-situ SE sputtering system has been processed according to the measurement results of the grown HfO₂ films. Simultaneous measurements of film thickness, refractive index and real part of dielectric function taken by using SE have been realized as a function of deposition time. The chemical bonds in grown films have been examined by FTIR technique. XRD was used for the structural analysis of grown films. Depth profiling analysis has been realized by XPS. MOS capacitors from the best qualities oxides were produced to obtain electrical characterisation of grown oxides. The loop of production – characterization – development has been achieved successfully and the following results were obtained:

- (a) Low O₂/Ar gas ratio and 30-40 Watt power have been considered as the most convenient oxidation parameters.
- (b) The formation of SiO₂ interface has not been totally prevented and formation of Hf_xSiO_y has been obtained.
- (c) The refractive index value close to that of yığın HfO₂ ($n=2.1$) at 632 nm has been achieved.

Keywords: sputtering technique, Spectroscopic Ellipsometer, HfO₂, high-k dielectric, FTIR, XRD, XPS, MOS.

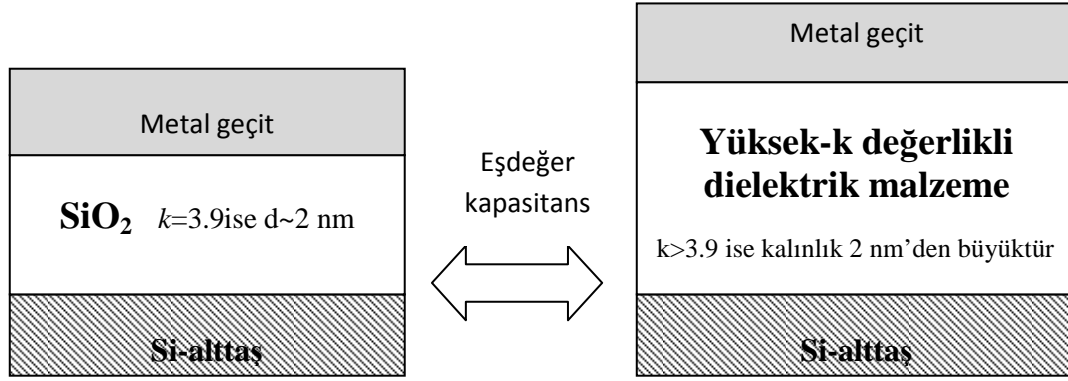
BÖLÜM 1

GİRİŞ

Mikroelektronikte kullanılan cihaz boyutlarının giderek küçülmesi nedeniyle, kaçak akımın önemi, alet performansı bakımından oldukça artmıştır. Si yüzey üzerine büyütülen SiO₂ dielektrik katmanı, oldukça yüksek kaliteye sahip olduğundan dolayı metal-oksit-yarıiletken (MOS) transistör üretiminde geçiş yalıtkan malzemesi olarak önemli bir konuma sahiptir. Ancak SiO₂ katmanının kalınlığı 2 nm'den düşük olduğunda, elektronların direkt tünellemesi nedeniyle kaçak akıma sebebiyet vermektedir. Bu durum ise aygıt dayanıklılığı ile ilgili problemlere yol açmaktadır. Bu duruma çözüm ise, Şekil 1.1 de gösterildiği gibi, SiO₂ yerine yüksek dielektrik sabitli yeni malzemeler kullanılmasıdır. Bu durum ise dynamic random access hafızalarda (DRAMs) yüksek dielektrik sabitli yeni malzemelerin kullanılmasını gerektirmektedir [Robertson J., Peacock P.W., 2004].

Oksit tabakalar, cihaz uygulamaları açısından birçok önemli özelliğe sahip olmalıdırlar. Bu özelliklerden bazıları şu şekilde sıralanabilir; **(i)** Si üzerinde büyütüldüğünde yüksek termodinamik dengeye sahip olması, **(ii)** yarıiletken ile oksit arasında kaliteli bir arayüz tabakasına sahip olması, **(iii)** düşük oksit yük yoğunluğuna sahip olması ve **(iv)** yüksek elektrik alanlarına dayanıklı olmasıdır. Yarıiletken kanallardaki akım, arayüzeyin hemen yanından geçtiğinden dielektrik oksit malzemeler, düşük difüzyon katsayısına ve yüksek enerji band aralığına sahip olmalıdırlar [Wilk G.D., Wallace R.M., Anthony J.M. 2001].

SiO₂ yerine kullanılması amacıyla araştırılmakta olan, yüksek dielektrik katsayılı yeni malzemelerden bazıları şu şekilde sıralanabilirler; Al₂O₃, Y₂O₃, ZrO₂, HfO₂, TiO₂, La₂O₃ ve Ta₂O₅. Bu malzemelerden de sadece bazıları istenilen özelliklere sahiptir. Bu malzemeler, elektron ve deşiklerin iletkenlik bandlarına kaçak olarak sızmasını engellemek için, oldukça iyi potansiyel bariyerine sahip olmalıdırlar. Bu nedenle, iletkenlik band değeri (CB) ve yasak enerji aralığı (E_g) değeri, yüksek dielektrik malzemelerin bu amaçla kullanımını belirlemede önemli parametrelerdir. Belirtilen yüksek dielektrik değerli malzemelerin, önemli özelliklerinin karşılaştırılması Tablo 1.1 de verilmiştir.



Şekil 1.1 Transistörlerde kullanılan dielektrik oksit tabakalarının karşılaştırılması. Her iki transistörde de farklı oksit tabakası kullanılarak aynı kapasitans değeri elde edilmektedir.

Dielektrik sabiti 10 ile 80 arasında değişen Ta_2O_5 [Chaneliere, Autran, Devine, Balland, 1998], $SrTiO_3$ [McKee, Walker, Chisholm, 1998] ve Al_2O_3 [Manchanda, Morris, Green, van Dover, Klemens, Sorsch, Silverman, Wilk, Busch, Aravamudhan, 2001] gibi dielektrik malzemeler bilgi depolama (DRAM) uygulamalarında kullanılmıştır. Si üzerine, yüksek dielektrik katsayılı malzemeler içerisinde Ta_2O_5 , $SrTiO_3$ ve TiO_2 , büyütüldüğünde termodinamik olarak iyi dengeye sahip olmadıkları bulunmuştur [Alers, Werder, Chabal, 1998, Atanassova, 1999].

Tablo 1.1'den de görüldüğü gibi, sınırlı sayıda malzeme belirtilen özelliklere sahiptir. HfO_2 düşük kaçak akıma, geniş yasak enerji aralığına ($E_g \sim 5.6$ eV) [Aarik, Mandar, Kirm, Pung, 2004] ve Si üzerine büyütüldüğünde termal dengeye sahiptir. Yüksek- κ değerlikli dielektrik malzeme olması nedeniyle, metal-oksit-yarıiletken (MOS) transistörlerde, amorf HfO_2 önemli bir yere sahip ve SiO_2 'in yerini alabilecek en avantajlı malzemelerden birisi olarak düşünülmektedir.

HfO_2 kızılötesi ve ultraviyole spektrum aralığında geçirgen malzeme olduğu için, yüksek kırılma indisine sahip önemli malzemelerden birisidir (yığın haldeki HfO_2 için 632 nm dalgaboyunda $n=2.1$). Düşük soğurma özelliğinden dolayı, yansıtıcı olmayan kaplamalarda da kullanılabilir. Bu özellikler ise HfO_2 filmleri mikroelektronik ve optoelektronik cihazlarda gelecek vaadeden malzemeler yapmaktadır. Filmlerin dielektrik sabiti, optiksel ve elektriksel özellikleri filmlerin mikroyapılarına da bağlıdır. Si ile HfO_2 arasındaki arayüz tabakasının kalitesi, Si yüzeyine yakın bölgede elektron taşınımında direkt olarak etkili olduğu için önemlidir. Arayüz tabakasının bileşenleri ve özellikleri film kaplama tekniği, silikon kristal yönelimi, ön-kaplama işlemi ve film büyütme sıcaklığı gibi birçok

parametreye bağlıdır. Dolayısıyla, HfO₂/Si arayüz tabakasını ve bu tabakanın filmin elektriksel özellikleri üzerindeki etkisini anlamak önemlidir.

Dielektrik filmleri büyütme için bir çok yöntem vardır. Bunlardan bazıları; termal oksidasyon (TO), metal-organik kimyasal buhar kaplama (MOCVD), darbeli lazer kaplama (PLD), lazer oksidasyon (LO), rf/dc magnetron saçırma tekniği (RF/DC sputtering) [Giustino, Umari, Pasquarello, 2004].

Tablo 1.1 Yüksek dielektrik sabitli bazı malzemelerin önemli özelliklerinin karşılaştırılması.

Malzeme	Dielektrik Sabiti	Enerji Aralığı E _g (eV)	Si ile olan iletkenlik band değeri (CB)(eV)	Kristal Yapı
La ₂ O ₃	30	4.3	2.3	Hexagonal, Kübik
SiO ₂	3.9	8.9	3.2	Amorf
Al ₂ O ₃	9	8.7	2.8	Amorf
Y ₂ O ₃	15	5.6	2.3	Kübik
Ta ₂ O ₅	26	4.5	1-1.5	Orthorombik
TiO ₂	80	3.5	1.2	Tetragonal
HfO ₂	25	5.7	1.5	Monoklinik, Tetragonal, Kübik
ZrO ₂	25	7.8	1.4	Monoklinik, Tetragonal, Kübik

Yüksek kaplama oranına sahip olması, rf magnetron saçırma tekniğini oksidasyon için temel tekniklerden biri kılmaktadır. Saçırma tekniği, özellikle amorf filmleri büyütme açısından oldukça uygun bir yöntemdir. Bu çalışmada da hafnium oksit ince filmlerini büyütme amacıyla rf magnetron saçırma tekniği kullanılmıştır.

Bu yöntem; plazma aracılığıyla metal ve/veya metal oksit hedefi bombardıman ederek saçırma prensibine dayanır. Saçırılan hedeften gelen parçacıklar vakum odacığındaki plazma ile etkileştikten sonra alttaş üzerinde toplanırlar. Magnetron saçırma tekniği ile ilgili detaylı bilgi 2. bölümde yer almaktadır.

Özet olarak, bu çalışmada, in-situ Spektroskopik Elipsometre (SE) kullanılarak saçırma tekniği ile büyütülen HfO₂ dielektrik filmlerin karakterizasyonu gerçekleştirildi. SE ile optiksel karakterizasyon, X-ışını kırınımı (XRD) ile yapısal analiz yapıldı. Temel bileşimleri ve kimyasal bağları X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve Fourier Transform Kızılötesi Spektrometre (FTIR) kullanılarak araştırıldı. Tabakaların elektriksel özellikleri, yüksek-frekans kapasitans-voltaj (C-V) ve iletkenlik-voltaj (G-V) ölçümleri ile belirlendi.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. SPEKTROSKOPİK ELİPSOMETRE

Elipsometre tekniği Paul Drude tarafından 1887 yılında geliştirildi. Ayrıca Paul Drude bugün de kullanılan elipsometre denklemlerini türetmiştir. Sonrasında Maxwell tarafından elektromanyetik dalgaların yayılımı için denklem türetilmiş olup birçok emici ve geçirgen materyellerin dielektrik fonksiyonları hakkında bilgi edinmek için kullanılmıştır (Drude, 1890). Rothen (Rothen, 1945) bu tekniğe 'elipsometre' adını vermiştir. Elipsometre, yansıyan ışıktaki polarizasyon değişimini ölçer. Filmin büyümesine eş zamanlı ölçüm alabilen (real-time monitoring) elipsometre geliştirilmiştir (Muller, Farmer, 1984). Büyümeye eş zamanlı alınan ölçümler sayesinde filmin büyümeye başladığı anlar, atomik boyutta karakterize edilebildi. Elipsometre 1887'den beri yüzey çalışmaları ve ince film uygulamasında önemli bir araç olmuştur (Azzam, Bashara, 1977).

Matematiksel olarak, ışık, sinusoidal dalgalar kullanılarak kolayca tarif edilebilir. Işık madde içine girdiğinde, soğrulma ve kırılmadan dolayı karmaşık davranışlar gösterir. Madde içinde ışığın yayılımı kırılma indisi ve sönüm katsayısının birleşiminden oluşan kompleks kırılma indisi (N) ile açıklanabilir. Kırılma indisi gerçel (n) ve sanal (k) kısımdan oluşur.

$$N = n - ik \quad (2.1).$$

Farklı malzemeler farklı soğurma seviyelerine sahiptirler. Buna bağlı olarak ışık bir malzemede kısmi soğurulur ve/veya kısmi geçmesine izin verilir. Soğurma, optoelektronik cihazlarda ve ince filmlerin yansıma karşıtı kaplamasında kullanıldığı durumlarda önemlidir. Soğurma katsayısı ışık enerjisi ile ilişkilendirildiğinde **Beer-Lambert Law** (denklem 2.2) geçirgenlik parametrelerini tanımlar. Elektromanyetik dalgaların ışık yoğunluğu aşağıdaki gibidir:

$$I = |E|^2 = |E_{to}|^2 \exp\left(-\frac{4\pi k}{\lambda} x\right) \quad (2.2).$$

Fakat, geçirgenliği tanımlamak için $I = n |E|^2$ kullanılmıştır (Hecht, 2002).

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (2.3)$$

Burada $I_o = |E_{i0}|^2$ şiddet genliği ve α soğurma katsayısıdır. α ile k arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

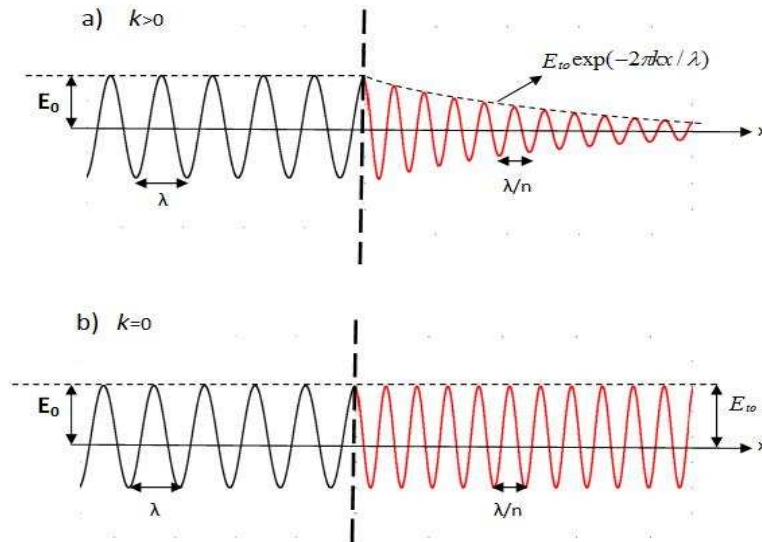
$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} \quad (2.4)$$

Sönüm katsayısı k ölçümlerden elde edilir. Band aralığını hesaplamak için kullanılan soğurma katsayısı, α , direk olarak elde edilebilir. Bir madde içinde soğurma olmadan ışığın yayılma sayısı, K , elde edilebilir.

$$K = \frac{\omega N}{c} = \frac{2\pi n}{\lambda} \quad (2.5)$$

Burada; λ dalgaboyu, n ise maddenin kırılma indisidir. Maddenin soğurma yapmadığı bölgelerde, kırılma indisinin gerçel kısmı frekans ile artış göstermektedir. Işığın soğurulmasını tanımlamak için n 'ye ek olarak k da verilmiştir. Bu nedenle ışığı soğuran maddelerde N kompleks kırılma indisi olarak kullanılır. n ve k dalga boyuna bağlıdır ve ayrıca gerçel ve pozitifler. Işığın soğuran ortamda hareket eden em dalga 2.6 denklemi ile ifade edilir.

$$E = E_{i0} \exp \left[i \left(\omega t - \frac{2\pi N}{\lambda} x + \delta \right) \right] = E_{i0} \exp \left(-\frac{2\pi k}{\lambda} x \right) \exp \left[i \left(\omega t - \frac{2\pi n}{\lambda} x + \delta \right) \right] \quad (2.6)$$



Şekil 2.1 Elektromanyetik dalganın a) ışık soğuran ortamda ($k>0$), b) ışığı geçiren ortamda ($k=0$) yayılımı.

Denklem 2.6, şekil 2.1 (a)'da gösterilen em dalgayı temsil eder. Soğurma yapan ortamda, ışığın dalga boyu λ/n 'dir. Böylece ışığın soğurulmasının bir ortamdaki dalga boyu üzerinde etkisi yoktur. Fakat ışığın soğurulması, $k>0$ durumunda gerçekleştiği için, em dalganın şiddeti (I) exponansiyel olarak ($\exp(-2\pi kx/\lambda)$) terimi ile x yönünde azalır.

Spektroskopik elipsometre (SE), ince filmin kompleks kırılma indisi, dielektrik fonksiyonu ve kalınlığı gibi özelliklerini karakterize etmek için kullanılan çok amaçlı bir tekniktir (Buiu, Davey, Lu, Mitrovic, Hall, 2008). SE'nin yarı iletkenler fiziği, mikroelektronik, biyoloji gibi birçok alanda uygulamaları vardır. SE ölçüm tekniği olaraktan birçok avantaja sahiptir. Bunların bazıları;

- i. Tek bir ölçüm ile spektrumun her dalga boyunda en az iki parametre belirlenir.
- ii. Elipsometre saf yoğunluk yerine yoğunluk oranını ölçtüğünden, ışığın yoğunluk dengesizliğinden daha az etkilenir.
- iii. Zararsız teknik olduğundan in-situ ölçümler için kullanılır.
- iv. Kalınlık ölçmede yüksek hassasiyete sahiptir.

Fakat, elipsometre ölçümlerinde iki tane genel kısıtlama vardır;

- i) Örneklerin yüzey pürüzlülüğü az olmalıdır.
- ii) Ölçümler belirli açıda alınmalıdır.

Elipsometre gelen ışığın açısının iyi tanımlanmış olmasını gerektirir. Elipsometrik ölçümde ışığın gelme açısı Brewster açısına ayarlanır. Yinede gelme açısı seçimi örneğin optiksel sabitlerine göre çeşitlilik gösterir. Yarı iletken malzemelerin karakterizasyonu için gelme açısı genelde 70–80°'dir.

2.1.1 Dielektrik Maddenin Işığa Tepkisi

EM dalgalar madde üzerine çarptığında, madde içindeki elektronlar em dalganın titreşim frekansı ile titreşmeye zorlanırlar. Elektronların titreşimi, gelen em dalganın frekansında maddenin polarizasyonu cinsinden tanımlanabilir. Ve bu titreşimler elektrik alanını, malzeme içinde değiştirirler. Dielektrik polarizasyon, madde içindeki elektrik yüklerinin dış elektrik alan tarafından ayrılması sonucunda meydana gelir. Dielektrik polarizasyon tarafından meydana getirilen elektrik yük çiftine elektrik dipolü denir.

Dipol moment tarafından üretilen polarizasyonun büyüklüğü dielektrik sabiti veya geçirgenlik ile ifade edilir. Bağlı geçirgenlik veya dielektrik sabiti aşağıdaki denklem ile ifade edilir:

$$\epsilon = \frac{\epsilon_p}{\epsilon_0} \quad (2.7)$$

burada ϵ_p dielektrik maddenin geçirgenliğidir. Elektrik dipol momentlerin hızlanması sonucu, elektrik alan pozitif yükten negatif yüke doğru üretilir. Bu elektromanyetik radyasyonlar Huygen prensibine uyar. Bu yasa, ikincil em dalga ile gelen em dalganın birleşerek toplam alanı oluşturmasıdır.

Işığın yayılma hızı kırılma indisi yüksek olan maddelerde düşüktür. Bu yayılma hızının yüksek ϵ değerlikli dielektrik malzemelerde ise daha da yavaş olduğu anlamına gelmektedir. Bu yüzden, kırılma indisi ile dielektrik sabiti arasında yakın bir ilişki vardır. Kompleks kırılma indisi $N = n - ik$ aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$N^2 = \epsilon \quad (2.8)$$

burada ϵ kompleks bir sayıdır ve kompleks dielektrik sabiti,

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \quad (2.9)$$

ile ifade edilir. (2.8) ve (2.9) denklemleri birleştirildiğinde;

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \text{ve} \quad \epsilon_2 = 2nk \quad (2.10)$$

denklemleri elde edilir.

Soğurmanın olmadığı bir ortamda $\epsilon_1 = n^2$, $\epsilon_2 = 0$ 'dır. Bu durumda, n 'nin artmasıyla ϵ_1 değeri daha da büyür. Sonuç olarak, kırılma indisi, n , ve sönümlenme katsayısı, k , kompleks dielektrik sabitine bağlı olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$n = \left\{ \left[\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{0.5} \right] / 2 \right\}^{0.5} \quad (2.11)$$

$$k = \left\{ \left[-\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{0.5} \right] / 2 \right\}^{0.5} \quad (2.12)$$

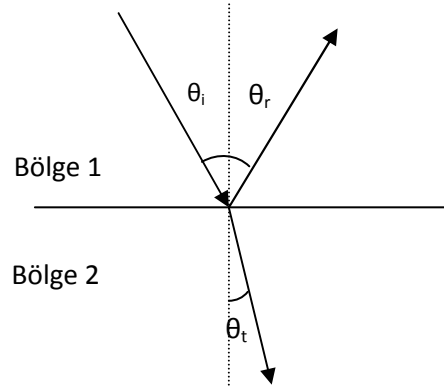
Işık maddeyle temas ettiğinde, bir kısmı yansır ve bir kısmı geçer. Işığın kırılması ve geçirgenliği, ortamın kompleks kırılma indisi veya kompleks dielektrik sabiti ile tanımlanır. Yansıma, R , iki farklı ortam arasındaki yüzeyde dalga cephesinin yönündeki değişimdir. Işık geçirgenliği, T , bir ortamdan gelen ışığın diğer ortama geçiş miktarının yüzdesidir.

Kırılma indisi n_i olan bir ortamdan kırılma indisi n_t olan ikinci bir ortama θ_i açısı ile gelen ışığın; θ_r açısı ile yansması ve θ_t açısı ile kırılması Snell yasası ile aşağıdaki gibi verilir.

$$n_i \sin(\theta_i) = n_t \sin(\theta_t) \quad (2.13)$$

Yansıyan ve geçen ışınların genliğini tayin etmek için, gelen , yansıyan ve kırılan ışık demetinin genliği ile ilişkili olan Fresnel katsayı denklemleri kullanılır.

$$r = \frac{E_{ref}}{E_{inc}} \quad \text{ve} \quad t = \frac{E_{trans}}{E_{inc}} \quad (2.14)$$



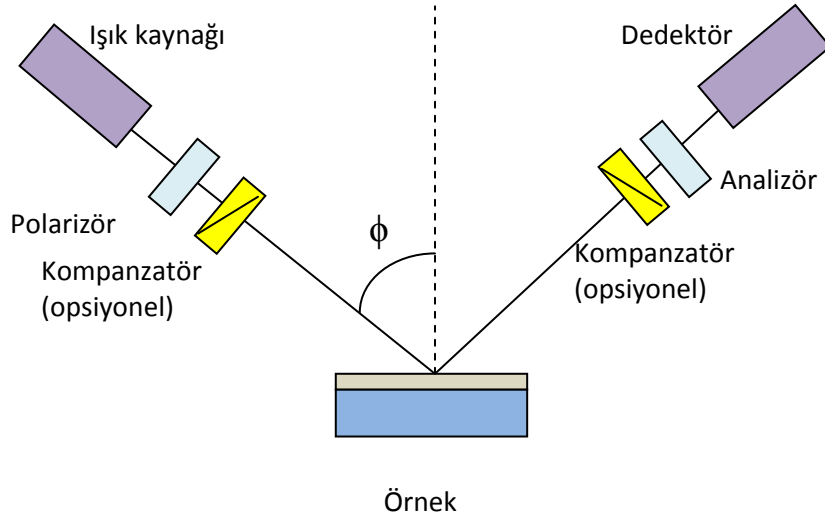
Şekil 2.2 Farklı kırılma indisine sahip iki ortam arasındaki yüzeyde ışığın kırılması.

2.1.2. Elipsometrik Ölçüm Esasları

2.1.2.1. Deneysel düzenek

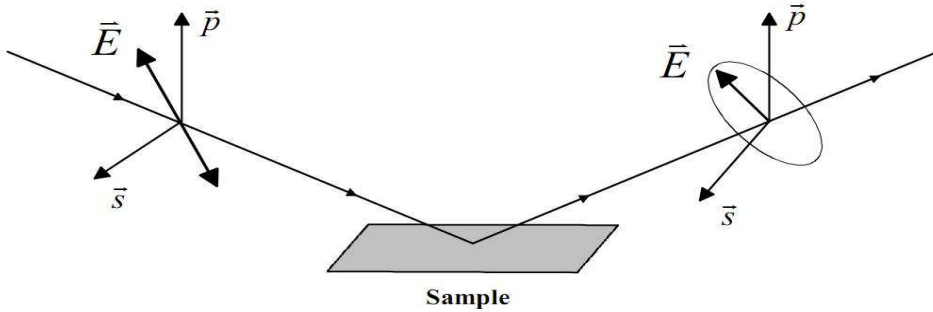
Elipsometre bir yüzeyden yansıyan veya geçen ışığın polarizasyonundaki değişimi ölçer (Johs, Hale, Hilfike, 1997, Duncan, Henck, Loewenstein, 1992). Elipsometrenin temel bileşenleri şöyledir:

- Işık kaynağı
- Polarizör
- Kompresör (opsiyonel)
- Analizör
- Dedektör



Şekil 2.3 Elipsometrenin şematik gösterimi.

Işık kaynağı tarafından üretilen polarize olmayan ışık polarizöre doğru yollanır. Polarizörden geçen ışık lineer olarak polarize olur. Lineer polarize ışık örnek yüzeyinden yansıdıktan sonra eliptik polarize halini alır ve elipsometre ismini buradan almaktadır (Şekil 2.4)



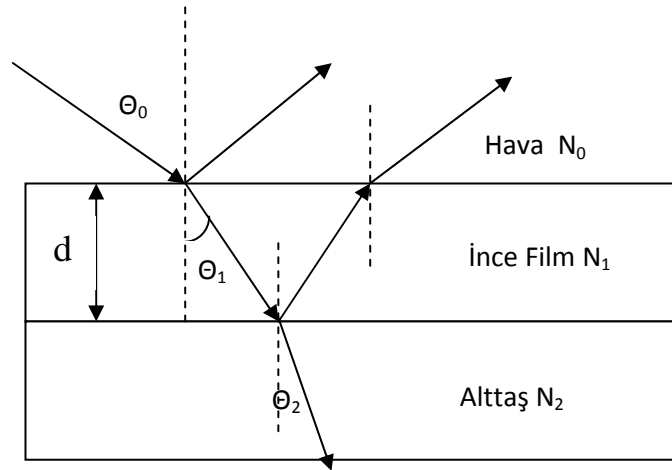
Şekil 2.4 Elipsometrenin temel prensibi; gelen ışık lineer, yansıyan ışık eliptik polarizedir.

2.1.2.2. Elipsometre Ölçümleri ve Data Analizleri

Elipsometre, ışığı, örnek üzerinden yansıdıktan veya geçtikten sonra karakterize eder. Elipsometrik ölçümler Ψ (genlik oranı) ve Δ (ışık dalgaları arasındaki faz farkı) olmak üzere iki çeşittir. SE ölçümlerden alınan data işlenmeden önce tek başına kullanışlı değildir. Ayrıca data analizleri, uygun optiksel model gerektirir. Uygun optiksel modeli seçme ve film tabakaların oluşturulması, kullanışlı bilgiyi alabilmek için önemli bir adımdır. Bu işlemde film tabakaları seçilmeli ve her bir tabakanın optiksel fonksiyonları belirlenmelidir. Şekil 2.5 hava / ince film / alttaş yapısı için bir modeldir. N_0 , N_1 ve N_2 sırası ile havanın, ince filmin ve

alttaşın kompleks kırılma indisleridir. Bu film için Ψ ve Δ uygun bir model ile fit edilir. Model ile deney arasındaki en iyi fit film kalınlığı d ve optiksel sabitler (kırılma indisi n , sönümlenme katsayısı k) değerlerini verir.

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\psi) \exp(-i\Delta) \quad (2.15)$$



Şekil 2.5 Optiksel model.

2.1.2.3. Uygun Bir Model Seçme

Bir örnek elipsometre ile analiz edildiğinde, ışığın örnek ile etkileşimi ışığın polarizasyonunda bir değişime yol açmaktadır. Bu değişim örnek hakkında bilgi içerir. Birkaç tane dielektrik fonksiyonu modeli vardır. Bu modeller, Sellmeier, Cauchy, Drude, Lorentz, Tauc-Loratz, harmonic osilator yaklaşımı (HOA) (Tompkins, Irene, 2004). Bu çalışmada, görünür bölgede geçirgen olan HfO₂ filmleri ve SiO₂ arayüz tabakası için Cauchy modellenmesi kullanılmıştır.

2.1.2.4. Cauchy Modellemesi

Cauchy denklemleri geçirgen malzemeler için kırılma indisi ile dalga boyu arasındaki ilişkiyi tanımlar. Bu denklemler Agustin Louis Cauchy tarafından 1830 yılında bulunmuştur. Cauchy modeli $\varepsilon_2=0$ olduğu geçirgen bölgeler için kullanılır. (Fujiwara, 2007). Cauchy denklemleri;

$$n(\lambda) = n_0 + C_0 \frac{n_1}{\lambda^2} + C_1 \frac{n_2}{\lambda^4} + \dots \quad (2.16)$$

$$k(\lambda) = k_0 + C_0 \frac{k_1}{\lambda^2} + C_1 \frac{k_2}{\lambda^4} + \dots \quad (2.17)$$

Burada n kırılma indisi, k sönüm katsayısı, λ ise ışığın dalgaboyudur. C_0, C_1 sırasıyla 10^2 ve 10^7 'ye eşittir. Bu katsayılar bilinen dalga boylarında yukarıdaki denklemleri, ölçülen kırılma indisine fit ederek hesaplanabilir.

2.2. MAGNETRON SAÇTIRMA TEKNİĞİ

İnce film kaplama teknikleri ya tamamen fiziksel yada tamamen kimyasal methodlardır. Bazı teknikler ise ısı deşarjına dayanır ve bu nedenle reaktif saçtırma teknikleri fiziksel ve kimyasal reaksiyonların her ikisinin birleşiminden oluşmuştur. Son zamanlarda, birçok film kaplama tekniği geliştirilmiştir. Saçtırma yöntemi, birkaç nanometreden başlayarak yaklaşık mikrometre boyutundaki kalınlıkların kaplanması için yaygın bir yöntemdir.

Saçtırma yöntemi, hedef yüzeyini aşındırarak film kaplamak için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Saçtırma, enerjili yüklü parçacıkları meydana getiren plazma aracılığı ile yapılır. Katı halde bulunan hedefin yüzeyi hızlandırılmış iyonlardan oluşan enerjili parçacıklar ile bombardıman edildiğinde, bu enerjili parçacıklar ile çarpışma yapan hedef atomları saçılmaya uğrarlar. Bu durum 'saçtırma' olarak adlandırılır. Saçtırma yöntemi yarı iletken malzeme yüzeylerinde kaplama yapmak için yaygın bir şekilde kullanılır. Bu tekniğin sahip olduğu avantajlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

- 1) Kaplama oranı bir metaryelden diğerine farklılık göstermez.
- 2) Bazı malzemeler için kaplama oranı yüksektir.
- 3) Bir zamanlayıcı kullanarak kalınlık kontrolü yapmak çok kolaydır.
- 4) Saçtırma hedefinin ömrü yüzlerce kullanımlıktır.

Bu teknikler başlıca DC, RF, reaktif ve magnetron olmak üzere 4 grupta toplanır. Magnetron saçtırma yöntemi plazma ile gerçekleştirilen fiziksel kaplamalar içinde en çok kullanılanıdır.

Bu çalışmada, HfO₂ ince filmleri büyütmek için reaktif RF magnetron saçırma yöntemi kullanılmıştır.

2.2.1. Direk Akım (DC) Saçırma

Bu sistemde DC güç kaynağı plazma oluşturmak için kullanılmaktadır. DC saçırma, plazma cihazının en basitidir ve vakum odacığı içinde bulunan anot ve katotdan oluşur. Elektrotlar arasında uygun gaz basıncı ve yeterli voltaj şartıyla gaz plazmaya dönüşmektedir. Elektrik alan tarafından ivmelendirilen enerjik elektronlar ile argon gaz molekülleri arasındaki çarpışmanın sonucunda pozitif iyonlar üretilir. Katot yüzeyinin pozitif iyonlar ile bombardımanından sonra, bu yüzeyden ikincil elektronlar meydana gelir. Bu ikincil elektronlar geri ivmelendirilir ve gaz moleküllerinin daha da iyonlaşmasını sağlayarak plazmayı artırmak için gaz atomları ile çarpışırlar.

DC saçırma yöntemi düşük kaplama oranı ve yalıtkan malzeme kaplamadaki zorlukları nedeniyle kısıtlamaya sahiptir. Hedef malzemenin yüzeyi DC kaynaktan sağlanan elektronlar yüzünden hızlıca yüklendiği için, DC saçırma iletken malzeme kaplanmasında kullanılan uygun bir tekniktir.

2.2.2. Radyo Frekansı (RF) Saçırma

RF saçırma yöntemi DC saçırma ile aynı atomik işlemlere sahiptir. Fakat bu iki yöntem arasındaki fark, RF saçırma yönteminde plazma yüksek frekansta RF güç kaynağı ile sağlanır. En yaygın frekans ise 13.56 MHz'dir. RF kaynağı DC kaynağından farklı şekilde çalışır. Anot ve katot elektriksel olarak ters işaretli olduğundan, eşit sayıda iyon sağlanılarak yüklerin yalıtkan yüzey üzerinde toplanması engellenmektedir. Bu durum yalıtkan ve aynı zamanda iletken malzemelerin de RF saçırma yöntemi ile kaplanmasına olanak sağlamaktadır. RF saçırma yönteminin DC saçırma yöntemine göre avantajları vardır. Örneğin, bu teknik ile düşük voltaj ve düşük gaz basıncı kullanılabilir. Kaplama oranı da daha yüksek elde edilebilir.

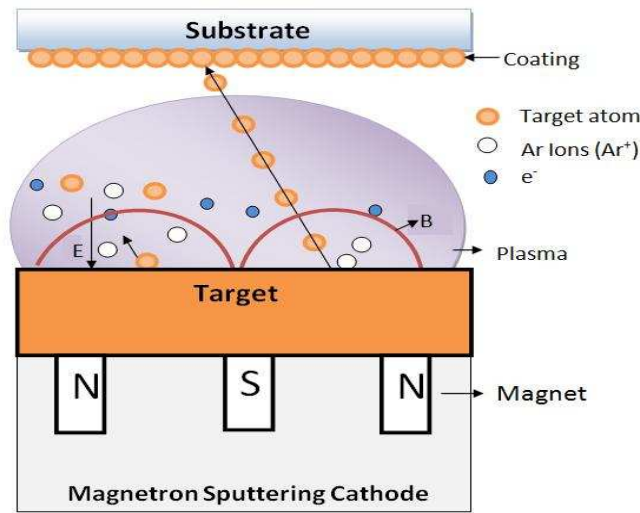
2.2.3. Reaktif Kaplama

Hedeften yayılan atomların alttaş yüzeyine doğru yol almaları ve burada kimyasal reaksiyonlara girmesi sonucunda film kaplanması gerçekleşir. Oksijen veya nitrojen gibi

reaktif gazların varlığı sonucunda hedeften koparılan atomlar alttaş yüzeyinde kimyasal reaksiyona girmekte ve film kaplanması gerçekleştirilmektedir. Reaktif saçırma yöntemi, genellikle oksit ve nitrit ince filmlerin kaplamasında kullanılır.

2.2.4. Magnetron Saçırma

Magnetron saçırma yöntemi yüksek kaplama oranına sahip bir yöntem olarak dizayn edilmiştir. Magnetron plazma oluşumuna manyetik olarak yardımcı olur. Hedef yüzeyine dik bir elektrik alan vardır ve hedef yüzeyine paralel manyetik akı çizgilerini oluşturmak için mıknatıslar vardır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 RF magnetron saçırma işleminin şematik gösterimi.

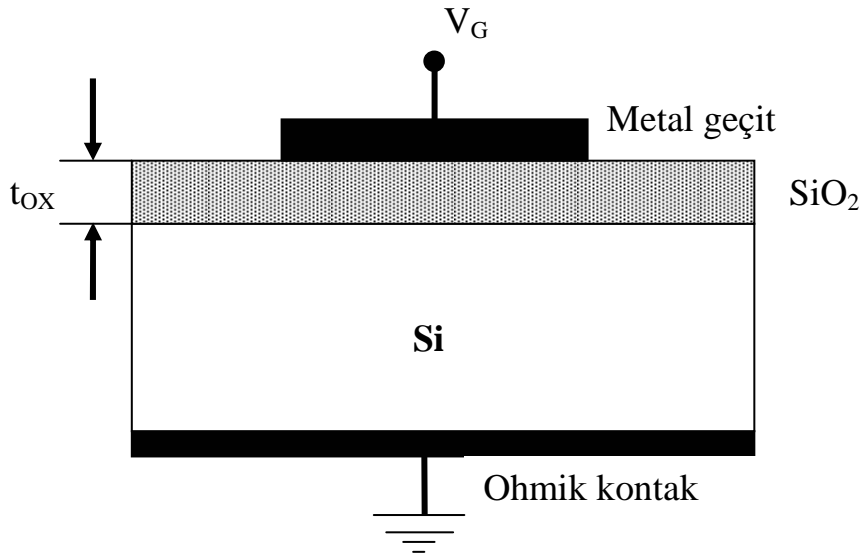
Manyetik ve elektrik alanların varlığında yüklü parçacıkların hareketi denklem (3.2)'de verilen *Lorentz* formülü ile tanımlanır. Bu formüle göre hedef yüzeyinden yayılan ikincil elektronlar manyetik alan çizgileri etrafında spiral şeklinde bir yörünge izler. Magnetron saçırmada, hedef malzemenin yüzeyine paralel olarak akan indüklenmiş akım “ $E \times B$ sapma akımı” olarak adlandırılır. Bu özellik plazmada elektron bulundurarak iyon çarpışmalarını ve elektronlar ile gaz moleküllerinin çarpışma olasılığını artırarak saçırma oranını arttırmaktadır.

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.18)$$

Magnetron saçırma yönteminin avantajı; ikincil elektronların alttaşı bombardıman etmesinin engellenmesidir. Bu sayede alttaş ısınması oluşmaz. Hedef malzemenin elektriksel özelliklerine bağlı olarak, magnetron saçırma yöntemi DC veya RF modda kullanılabilir.

2.3. METAL-OKSİT-YARIİLETKEN YAPILAR

Metal-oksit-yarıiletken (MOS) kapasitörler, hareketli random-access hafıza (DRAM), anahtar kapasitör devreleri, analog-to-digital çeviriciler ve filtreler, optiksel sensörler ve güneş pilleri (Tyagi, 1991) gibi birçok dijital devrenin ana elemanı konumundadır. Teknolojideki ilerleme, mikroelektronik cihazlarda kullanılan MOS transistörlerinin kullanımını artırmaktadır. Kullanılan transistör yoğunluğunun zaman ile expansiyel olarak büyümesi Moore yasası olarak bilinir. MOS kapasitörlerin şematik diyagramı Şekil 2.7 de gösterilmiştir.



Şekil 2.7 MOS kapasitörün kesitsel görünümü.

Şekil 2.7'de, MOS kapasitör, üzerine SiO₂ tabakası kaplanmış olan Si alttaş içermektedir. Geçiş elektrodu olarak adlandırılan ince bir metal (genellikle Al) SiO₂ tabakanın üstüne kaplanır. İkinci bir metal tabaka ise silikonun diğer tarafında ohmik kontak olarak yer alır.

2.3.1. İdeal MOS Kapasitör

İdeal bir MOS kapasitörde, metal yarıiletken ile çok yakın kontakt yaptığıında, yük yarıiletkenenden metale termal denge oluşana kadar akar, ve sonunda Fermi düzeyi iki bölgede de eşit seviyeye gelir. Şekil 2.8 n tipi ve p tipi yarıiletken kullanılmış olan MOS yapının termal dengedeki enerji-band diagramını göstermektedir. Vakum ve Fermi seviyeleri arasındaki enerji farkı iş fonksiyonu olarak adlandırılır.

Bu nicelik, metaller için $q\phi_m$ ile, yarı iletkenler için $q\phi_s$ ile ifade edilir. Burada $q\phi_{sc}$, $q\chi+qV_p$ 'ye eşittir. Burada $q\chi$ elektron ilgisi; qV_p ise E_c ile Fermi seviyesi arasındaki enerji farkıdır. İş fonksiyonları arasındaki potansiyel farkı, $q\phi_m - q(\chi + V_p)$ kontak potansiyeli olarak adlandırılır. Metal fermi seviyesi ile oksit iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı $q\phi_B$, *metal-oksit bariyer enerjisi* olarak adlandırılır. Bu enerji bariyerinin önemi, taşıyıcıların serbestçe metalden Si'ye veya Si'den metale geçmesini önlemesidir. İdeal MOS yapı için aşağıda verilen özellikler geçerlidir.

- i. Metal ve yarıiletken aynı iş fonksiyonuna sahip olmalıdır.
- ii. Oksit herhangi bir yük olmadan çok iyi yalıtkan olmalıdır.
- iii. Yarıiletkenler için enerji band diyagramı yüzeye kadar olmalıdır.
- iv. Oksit ve yarıiletken arasındaki bölgede herhangi bir yük olmamalı.

2.3.2. Farklı Voltaj Durumlarındaki MOS Kapasitör

Metal kapı farklı geçit voltajlarına, V_G , maruz kaldığında, üç farklı durum ortaya çıkar; i) düzbant voltajın altında, V_{FB} , ii) eşik voltajı ile düzbant voltajı arasında, iii) eşik voltajının üstünde. Bu voltaj bölgeleri akümülyasyon, deplesyon ve tersinir mod olarak adlandırılır (Zeghbrock, 2004). Bu durumların elde edilişi ise, alttaşın tipine, uygulanan voltaja ve yönüne bağlıdır.

MOS kapasitöre uygulanan voltajın rolünü, band yapısındaki eğilme, yük ve elektrik alan arasındaki ilişkiyi anlayabilmek için bu bölümde geçen tartışmalar p -tipi Si alttaş kullanılarak oluşturulan MOS yapılar için ele alınmıştır. n ve p tipi Si ile MOS kapasitörlerin analizlerini yapmak benzerdir fakat bu iki tip Si arasında sadece doping tipi ve Fermi seviyeleri farklılık göstermektedir. Farklı voltaj durumları verilmeden önce, bu noktada voltaj ile ilgili bazı tanımların verilmesi gerekir.

Düzbant voltajı: İdeal bir MOS kapasitörde, akümülyasyon ve deplesyon bölgelerini birbirinden ayıran bölgeye düzbant voltajı adı verilir.

$$V_{FB} = \phi_m - \phi_{sc} \quad (2.19)$$

Düzbant voltajı ayrıca 1 MHz ve 100 kHz ölçümlerindeki iletkenlik pikinin sahip olduğu voltaj değerinden de elde edilir.

Eşik voltajı: Eşik voltajı genellikle, yalıtkan oksit tabaka ile transistörün alttaşı arasındaki arayüzde oluşan tersinme tabakasının sahip olduğu voltaj değeri olarak adlandırılır.

2.3.2.1. Akümülyasyon

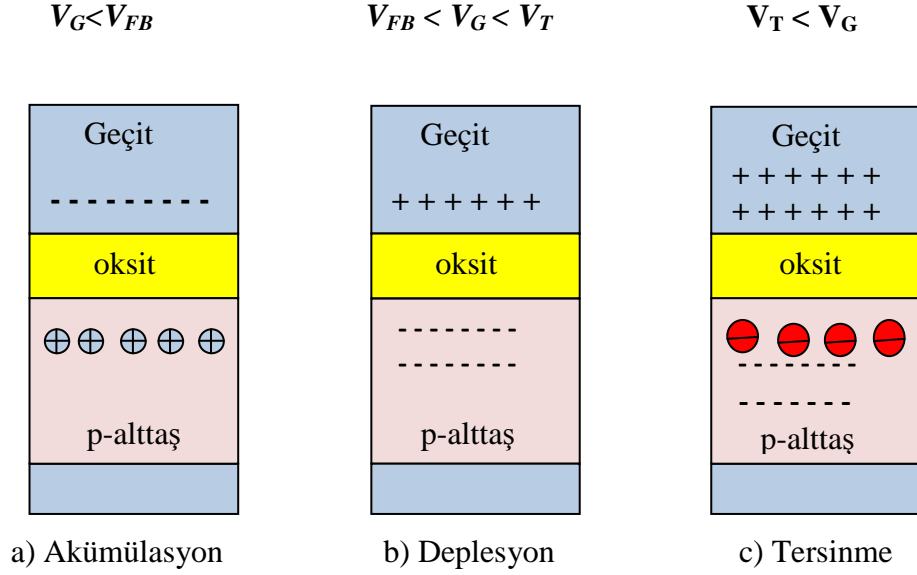
Şekil 4.3.(a)'da gösterildiği gibi akümülyasyon, metal geçite uygulanan voltaj değerinin düzbant voltaj değerinden az olduğu durumlarda meydana gelen bir voltaj durumudur. Akümülyasyon modunda, çoğunluk yük taşıyıcıları yarı iletken yüzeyi bölgesinde toplanırlar. SiO_2 -Si arayüzündeki çoğunluk taşıyıcı konsantrasyonu nötr yığın'daki çoğunluk yük taşıyıcı konsantrasyonundan daha fazladır.

2.3.2.2. Deplesyon

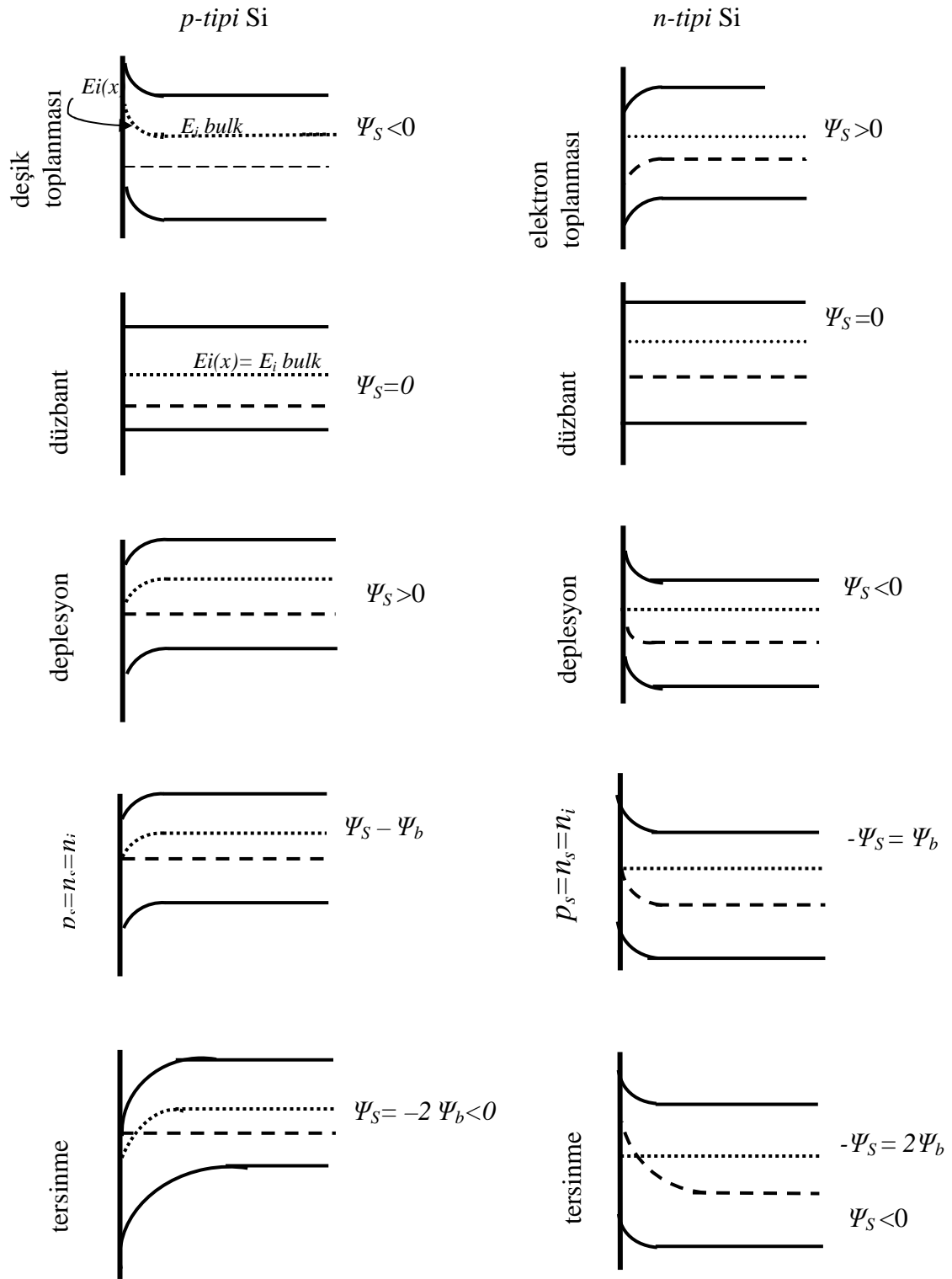
Deplesyon tabakası, iletken malzeme içerisinde bulunan yalıtkan bölgededir. Bu bölgede hareketli yük taşıyıcıları elektrik alan ile uzaklaştırılır. Deplesyon tabakası gate voltajının artmasıyla artar.

2.3.2.3. Tersinme

Tersinme, SiO₂-Si arayüzündeki azınlık yük taşıyıcı yoğunluğunun nötr yığın'taki çoğunluk yük taşıyıcı yoğunluğundan fazla olduğu bir voltaj durumudur.



Şekil 2.9 MOS yapının; a) Akümülayon, b) Deplesyon c) Tersinme durumlarındaki yükleri.



Şekil 2.10 Farklı fiziksel durumlarda *p*-tipi ve *n*-tipi yarıiletkenler için Ψ_s değerleri. (Kaynak: Nicollian E. H., Brews J. R., 2003).

2.3.2.4. Si Yüzeyinin Uzaysal Yük Bölgesi

Bu bölümde yarıiletken yüzey, yüzey boşluk yükü ve elektrik alan arasındaki potansiyel ilişkileri tartışılmaktadır. Bu ilişkiler ideal MOS yapıların elektriksel karakterizasyonunda önemli rol oynamaktadır.

Farklı iki enerji sistemi biraraya getirildiği zaman, Fermi seviyesi denge konumunda önemli rol oynamaktadır. Her iki tarafta da Fermi seviyelerinin aynı olması termal dengeye gelindiğini gösterir. Kontakten hemen önce sistemlerin Fermi seviyeleri eşit değil ise, kontakdan hemen sonra elektronlar E_F Fermi enerjisinin yüksek olduğu bölgeden düşük olduğu bölgeye doğru akarlar. Bu elektronların akışı her iki tarafında Fermi seviyeleri dengeye gelinceye kadar devam eder. Ayrıca malzemeler arasında enerji dengeside olmak zorundadır. Denge durumundan önceki ve dengeden sonraki enerji seviyeleri daha detaylı olarak literatürden incelenilebilir (Aygün, 2005)

Termal dengenin olabilmesi için aşağıdaki durumların sağlanması gerekmektedir; i) yarıiletken ve metallerin Fermi seviyeleri eşit seviyeye ulaşmalıdır, ii) bir malzemeden diğerine doğru enerji dengesi oluşmalıdır. Yarıiletkenler, termal dengenin sonucu olarak, yarıiletken yüzey band eğrisi olarak adlandırılan yüzey potansiyeline $\Psi = \Psi_s$ sahiptirler (Şekil 2.10). Ψ , nötr yığın yarıiletken ile SiO_2/Si arayüzeyi arasındaki esas (intrinsic) fermi seviyeleri farkı olarak tanımlanır.

2.3.3. MOS Kapasitörlerin C-V Karakteristikleri

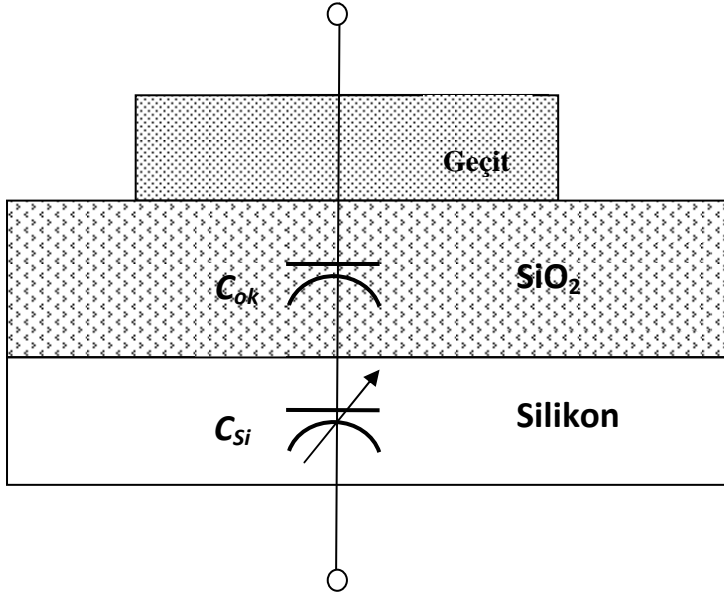
2.3.3.1. İdeal MOS Sistemi

Şekil 2.7'de bulunan MOS yapı, birim alandaki silikon ve oksit kapasitörlerin seri kombinasyonuna eşdeğer şekilde davranır (Şekil 2.11). Statik kapasitans $C_{stat} = Q_T/V_G$ ile ifade edilir. Burada, Q_T kapasitördeki toplam yük yoğunluğu, V_G ise bu kapasitöre uygulanan potansiyeldir. MOS kapasitörde yükler voltaj ile lineer olmayan şekilde değiştiği için, diferansiyel kapasitans değeri aşağıdaki gibi verilir;

$$C_{dif} = \left| \frac{dQ_{Si}}{dV_G} \right| \quad (2.20)$$

Son olarak, MOS kapasitörde birim alandaki toplam kapasitans değeri C_{dif} ,

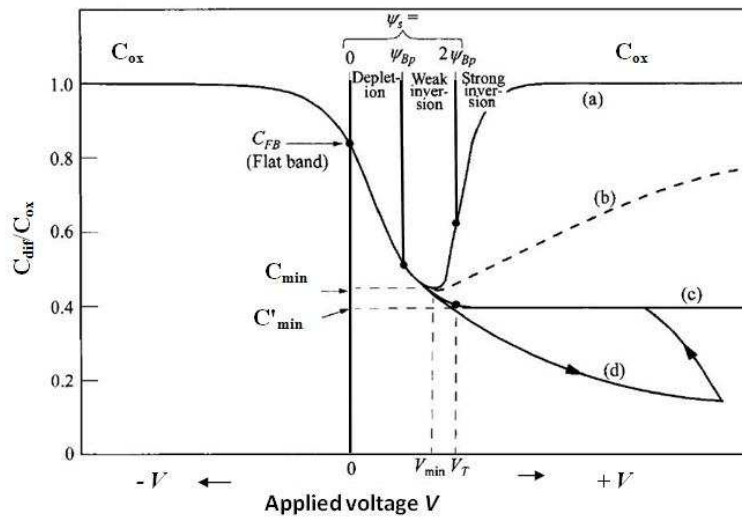
$$\frac{1}{C_{dif}} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{Si}} \quad (2.21)$$



Şekil 2.11 MOS kapasitörün kesit alanı.
(Kaynak: Nicollian, Brews, 2003).

2.3.3.2. Frekans Etkisi

MOS kapasitöre uygulanan alternatif voltaj hızlı bir şekilde değiştiğinde, tersinme tabakasındaki yükler eş zamanlı olarak değişmez. Bu durumda C-V karakteristikleri alternatif sinyal frekansının bir fonksiyonu olacaktır.



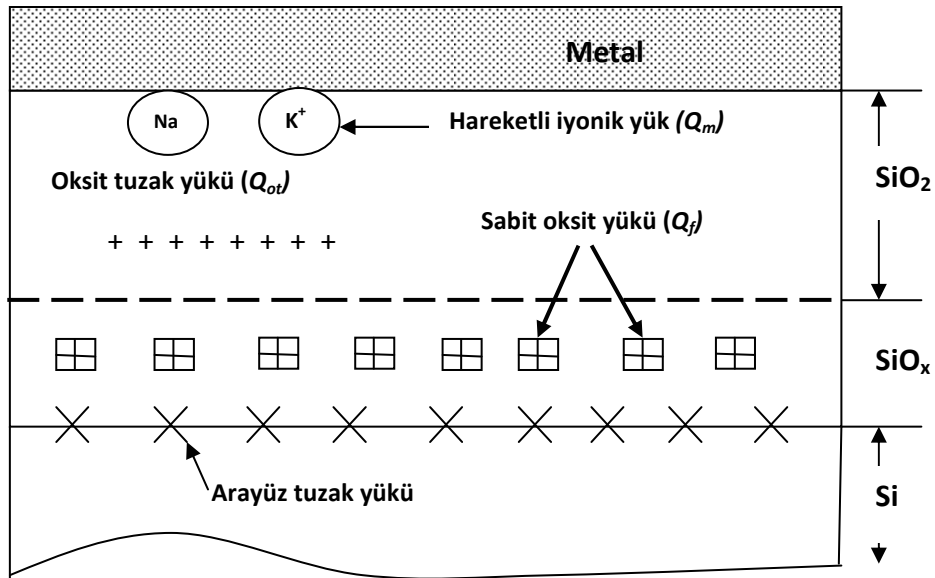
Şekil 2.12 p-tipi yarıiletken ile oluşturulmuş MOS yapının kapasitans-voltaj eğrisi a) Düşük frekans, b) Orta frekans, c) Yüksek frekans, d) Oldukça şiddetli deplesyonun yüksek frekans için grafikleri. (Sze, 1981).

Şekil 2.12 ideal MOS yapısının frekansa bağlı C-V eğrisini göstermektedir. Eğrinin negatif voltaj kısmı, yarıiletkenin yüksek kapasitans kısmı ile başlar ki buda boşluk akümülyasyonu olduğunu gösterir. Negatif voltaj azaltıldığında, azalan kapasitans ile yarıiletken yüzeyin yakınında dielektrik tabakası gibi davranan deplesyon bölgesi şekillenmektedir.

Kapasitansın büyüklüğü minimum değere yaklaştığında, kapasitans değeri zayıf ve güçlü tersinme bölgeleri arasında yüzeydeki elektron konsantrasyonuna bağlı olarak etkilenir. Tersinme tabakası daraldığında, elektronlar silikon yüzeyindeki iletkenlik bandını yüksek bandlara doğru doldururlar. Benzer olarak, tersinme tabakaları genişlediğinde, elektronlar silikon yüzeyindeki iletkenlik bandını düşük bandlara doğru doldururlar. Tersinme tabakasındaki artış sadece düşük frekanslarda meydana gelir. MOS yapının yüksek frekans C-V ölçümünde sağ tarafta kapasitansın artması gözlenmez.

2.3.3.3. İdeal Olmayan MOS Sistemler

İdeal olmayan MOS kapasitörlerde SiO_2/Si arayüz tabakası tam olarak anlaşılmamıştır. Si'den SiO_2 'e geçişte tamamen oksitlenmeyen SiO_x ($x \leq 2$) yapısının oluştuğu düşünülmektedir. İdeal olmayan bir MOS yapıda, ideal MOS karakteristiklerini etkileyen arayüz tuzakları ve oksit yükleri vardır.



Şekil 2.13 Termal olarak oksitlenmiş Si ile bağıntılı yükler. (Deal, 1980).

Şekil 2.13'te arayüzey ile bağlantılı dört genel yük çeşiti gösterilmektedir. Bu yük çeşitleri;

- i. Sabit oksit yükleri, Q_f .
- ii. Hareketli oksit yükleri, Q_m
- iii. Arayüz tuzak yükleri veya hızlı durumlar, Q_{it} .
- iv. Oksit tuzak yükleri, Q_{ot} .

Bu duruma dair detaylar ve önemi ise literatürden elde edilebilir (Aygün, 2005).

2.3.4. MOS Kapasitörlerde Akım Mekanizması

İnce film dielektrik tabakalarda düşük kaçak akım değeri MOS transistörlerin kalitesi için önemli bir parametredir. Bu yüzden, kaçak akım için farklı mekanizmalar tanımlamak ve modellemek, bu akımı tahmin etmek ve azaltmak için önemlidir. Metal-yarıiletken kontaklarında, çok çeşitli ince film akım taşıma mekanizması vardır. Elektronun tünelleme olasılığı bariyerin kalınlığına, bariyer yüksekliğine ve bariyerin yapısına bağlıdır. Bu yüzden, tek bir elektronun tünelleme olasılığı her tünelleme mekanizması için farklı olup farklı akımlar meydana getirir. Bu çalışmada, I-V ölçümleri için Poole-Frenkel Tünellemesi (Sze, 1981) kullanılmıştır. Poole-Frenkel akım yoğunluğu ifadesi;

$$J_{PF} = q n_0 \mu \exp \left[-\frac{q}{kT} \left(\phi_{PF} - \sqrt{\frac{qE}{\pi \epsilon_i}} \right) \right] \quad (2.22)$$

Burada, J akım yoğunluğu, E uygulanan elektrik alanın şiddeti, q electron yükü, ϕ_{PF} bariyer yüksekliği, ϵ dinamik geçirgenlik, k_B Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır.

BÖLÜM 3

DENEYSSEL YÖNTEM VE ÖLÇÜM TEKNİKLERİ

3.1. Amaç

Bu çalışmanın asıl amacı uygun vakum koşulları altında (10^{-6} Torr) magnetron saçırma yöntemiyle Si üzerine HfO₂ ince filmleri büyütme ve magnetron saçırma sistemine monte edilmiş SE ile büyütme eş zamanlı olarak filmlerin optiksel özelliklerini incelemektir. Büyütülen filmlerin yapısı ve arayüz tabakasının özellikleri, Fourier Transform Infrared spektroskopisi (FTIR), X-ışınları kırılma yöntemi (XRD), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) gibi çeşitli analiz teknikleri kullanılarak incelendi. Optiksel ve yapısal açıdan yeterince iyi sonuç aldığımız HfO₂ ince filmler metal-oksit-yarıiletken (MOS) yapıya dönüştürülerek elektriksel özellikleri incelendi.

İnce HfO₂ filmleri büyütme için en iyi parametreler araştırılmış bunun için farklı gaz oranları, güç uygulanması, alttaş temizleme işlemi ve Si alttaş tipleri gibi birçok parametre değiştirilmiştir. Bu bölümde, alttaş hazırlama, ince film büyütme adımları ve bütün karakterizasyon işlemleri gibi deneysel yöntemlerin detayları hakkında bilgi verilecektir.

3.2. Si Üzerine Büyütülen Hafnium Oksit Filmlerin Deneysel Büyütme Prosedürü

HfO₂ gibi yüksek dielektrik katsayılı ince filmleri üretmek için birçok yöntem vardır. Bunlardan bazıları, termal oksidasyon (Hayashi, Yamamoto, Harada, Mitsuhashi, Eriguchi, Kubota, Niwa, 2003), çeşitli kimyasal buhar kaplama teknikleri (Teren, Thomas, He, Ehrhart, 2005), darbeli lazer kaplama (Ikeda, Goto, Honda, Sakashita, Sakai, Zaima, Yasuda, 2002), lazer oksidasyon (Aygün, Turan, 2008), uzaktan kontrol edilebilir plazma oksidasyon (Kang, Kim, Kim, Choi, Jeon, 2005), RF ve DC magnetron saçırma yöntemi (Khomeenkova, Dufour, Coulon, Bonafos, Gourbilleau, 2010) ve sol-jel işlemi (Neumayer, Cartier, 2001).

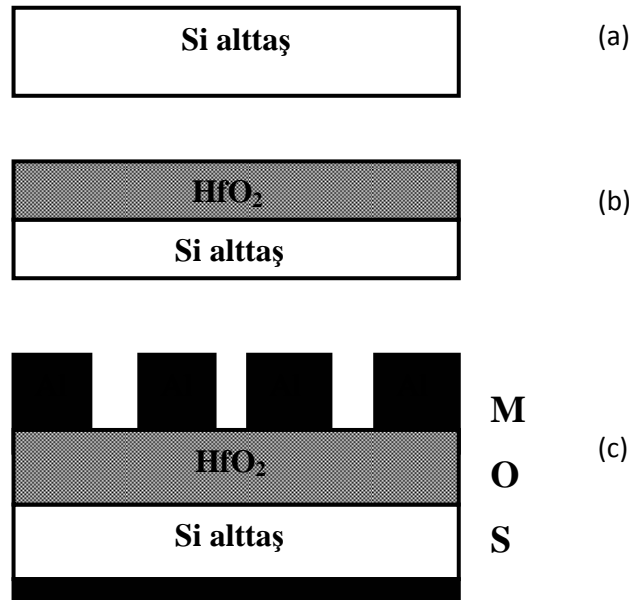
Her yöntemin avantajları ve dez avantajları olduğundan hangisinin en iyi yöntem olduğu henüz bilinmemekle birlikte, biz deneylerimizde ince HfO₂ film büyütme tekniği olarak RF magnetron saçırma tekniğini kullandık. Si alttaş üzerine reaktif olarak saçırılarak büyütülen HfO₂ ince filmler için büyütme yöntemi aşağıda verilmiştir;

1. Sırasıyla 1-5 ve 7-17 Ω -cm özdirence sahip *n*-tipi ve *p*-tipi Si alttaş kullanıldı.
2. İki farklı alttaş temizleme işlemi uygulandı:
 - (i) Bazı alttaşlar %1 HF seyreltik çözeltisi ile yaklaşık 30 saniye boyunca temizlendi ve yüksek saflıktaki (de-ionized) su ile çalkalandı. Ardından %99 saf nitrojen ile kurutularak vakum odacığına yerleştirildi.
 - (ii) Alttaşlar her biri 10'ar dakika süren sırasıyla aseton, alkol ve yüksek saflıktaki (de-ionized) su ile temizlendi. Sonra %99 saf nitrojen gazı ile kurutulduktan sonra vakum odacığına yerleştirildi.
3. Hedef malzeme ile alttaş uzaklığı kaplama işlemi boyunca 7.4 cm'de sabit tutuldu ve alttaşa ısıtma veya döndürme gibi bir işlem uygulanmadı.
4. Vakum odacığı Turbo Moleküler Pompa (TMP) ile 10^{-6} Torr basınca ulaşıncaya kadar vakuma alındı.
5. İstenilen basınç değerine ulaşıldıktan sonra, sabit miktarda olan (30 sccm) Ar gazı kaplama işlemi bitinceye kadar vakum odacığından içeriye gönderildi.
6. Ar gazının iyonlaşmasını sağlayarak homojen plazma elde edebilmek için RF gücü uygulandı.
7. Film büyütme işlemi başlamadan önce Hf metali 60 saniye boyunca kaplandı.
8. Saçtırlan Hf parçalarının oksidasyonu sağlayabilmek ve ince oksit filmi büyütebilmek için vakum odacığının içerisine Ar gazına ek olarak oksijen gazı da gönderildi.
9. 3 dakikalık oksidasyon işlemi süresince, büyütmeyle eş zamanlı optiksel ölçümler 632 nm dalga boyuna ve 70° sabit açı değerine sahip SE ile elde edilmiştir.
10. Film kalınlıkları 5 nm'den 20 nm'ye kadar değişmektedir.
11. Oksidasyon işleminin ardından büyütülen filme uygun bir model kullanılarak SE dataları fit edildi. Fit etme işlemi optiksel sabitleri yani kırılma indisi, *n*, dielektrik sabitinin gerçel kısmı, ϵ_1 , ve film kalınlığını, *d*, bulmak için yapıldı.
12. Büyütülen filmler XRD, FTIR gibi örnek yapısına zarar vermeyen analiz yöntemleri ile incelendi.
13. Filmlerin elektriksel özellikleri, oksit film üzerine Al metalinin buharlaştırılması ile elde edilen MOS kapasitör yapılar oluşturularak incelendi.

HfO₂ ince filmleri büyütme için RF magnetron saçtırma tekniği kullanıldı. Hedef malzeme ile alttaş arasına RF gücü uygulandığında, alttaştan hedefe doğru elektrik alan

meydana gelir. Güç kaynağından gelen elektronlar ile argon atomlarının çarpışması sonucu Ar gazı iyonlaşır ve plazma üretilir. Manyetik alan hedef malzeme altına yerleştirilen mıknatıslar ile sağlanır. Elektronlar, Ar atomları ile çarpışma sayılarını arttırmak ve plazmayı devam ettirebilmek için manyetik alan ile hedef yüzeyinde tutulurlar (Şekil 3.1). İyonlaşmış Ar atomları elektrik alan yardımıyla hedefe doğru hareket ederler. Bu iyonlar enerjilerini hedef atomlarına verirler ve onları kopartarak alttaşa doğru yönlendirirler.

Si üzerinde direkt olarak HfO_2 film kaplama, MOS kapasitörün kapasitansını sınırlandıran istenmeyen silica veya silicate arayüz tabakalarının oluşmasına yol açar. Si alttaşa doğru Hf difüzyonu ile Hf-silicate yapı meydana gelirken, arayüz tabakasına doğru oksijen difüzyonundan dolayı SiO_x arayüz tabakası meydana gelir (Park, Park, Cho, Hwan, Oh, Han, Yang, 2002, Siervo, Flüchter, Weier, Schürmann, Dreiner, Westphal, Carazzolle, Pancotti, Landers, Kleiman, 2006). Arayüzey tabakasının kalınlığını azaltmak için oksit ile Si alttaş arasında engelleyici tabaka görevi gören Hf tabakası kullanılmıştır. Hf metal tabaka silikona doğru oksijen difüzyonunu engellemektedir. Bu yüzden, bu çalışmada HfO_2 filmler Hf/Si alttaş üzerine RF magnetron saçırma tekniği ile hazırlanmıştır.



Şekil 3.1 MOS kapasitörlerin üretim aşamaları: a) Si alttaş, b) Si üzerine büyütülen HfO_2 film, c) HfO_2 oksit filmin metal kaplanması.

3.3. MOS Transistör Yapımı

Oksit yığınının elektriksel karakterizasyonunu yapmak için HfO₂/Si filmleri üzerine Al kaplanarak MOS yapıları oluşturuldu. Şekil 3.1, MOS transistör yapımında takip edilen aşamaları göstermektedir. Yüksek dielektrik değerlikli ince HfO₂ film üzerine metal Al kontak, 70-80°C sıcaklık ile 10⁻³ Torr basınç altında buharlaştırılarak kaplandı. Al kontak için kullanılan metal maskenin alanları 2.92x10⁻⁶ m², den 5.70x10⁻⁷ m²,ye kadar değişmektedir.

3.4. Ölçüm Sistemleri

3.4.1. Spektroskopik Elipsometre

Spektroskopik elipsometre (SE) ölçüm alınan örnek yüzeyine zarar vermeyen optiksel analiz tekniklerinden biridir. SE, örnek üzerinden yansıyan ışığın polarizasyonundaki değişimi ölçme ilkesine dayanır (Azzam, Bashara, 1977, Schubert, 2004). Genel olarak, yansıyan ışın eliptik olarak polarize olur ve elipsometre ismini bu eliptik polarize olma durumundan alır (Şekil 3.2). Elipsometre dalga boyuna bağlı olarak Ψ ve Δ adı verilen iki değişkeni ölçer. Faz gecikmesi Δ ve genlik oranı $\tan(\Psi)$ Fresnel katsayıları ile ilişkilidir.

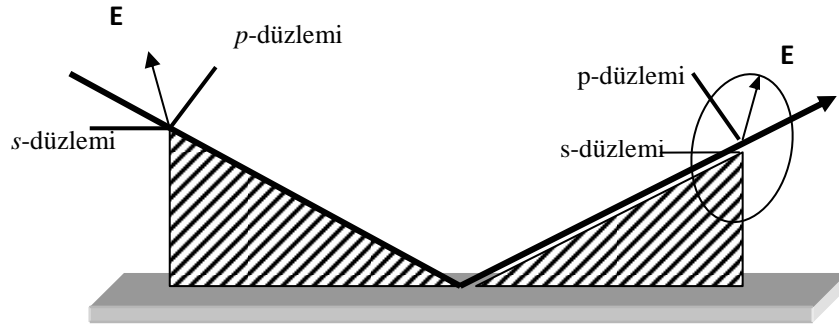
$$\tan(\Psi) = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| \quad \text{and} \quad \Delta = \delta_p - \delta_s \quad (3.1)$$

Burada, r_p ve r_s sırasıyla p ve s durumları için kompleks Fresnel yansımaya katsayılarıdır. δ_p , δ_s ise sırası ile bu durumlar için faz değişimidir. Gelen ve yansıyan ışık arasındaki faz ve genlik farkları filmin optiksel özellikleri ile ilgilidir.

SENTECH SE 801 tipi SE sistemi İzmirYüksekTeknoloji Enstitüsü dielektrik laboratuvarında bulunan magnetron saçtırma sistemine monte edildi (Şekil 3.4 ve 3.5). Sistem bu çalışmada, büyütülen filmlerin kalınlığı ve optiksel sabitlerini ölçmek için kullanıldı.

1. Bilinen giriş polarizasyonu

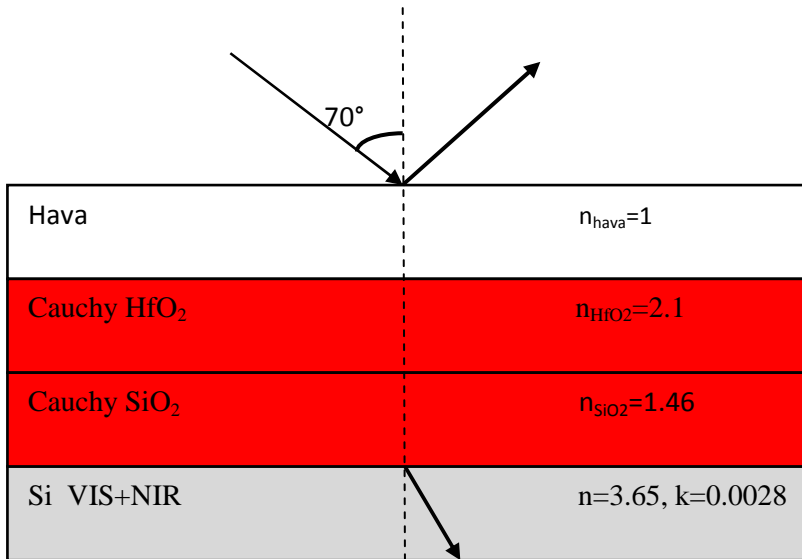
3. Ölçülen çıkış polarizasyonu



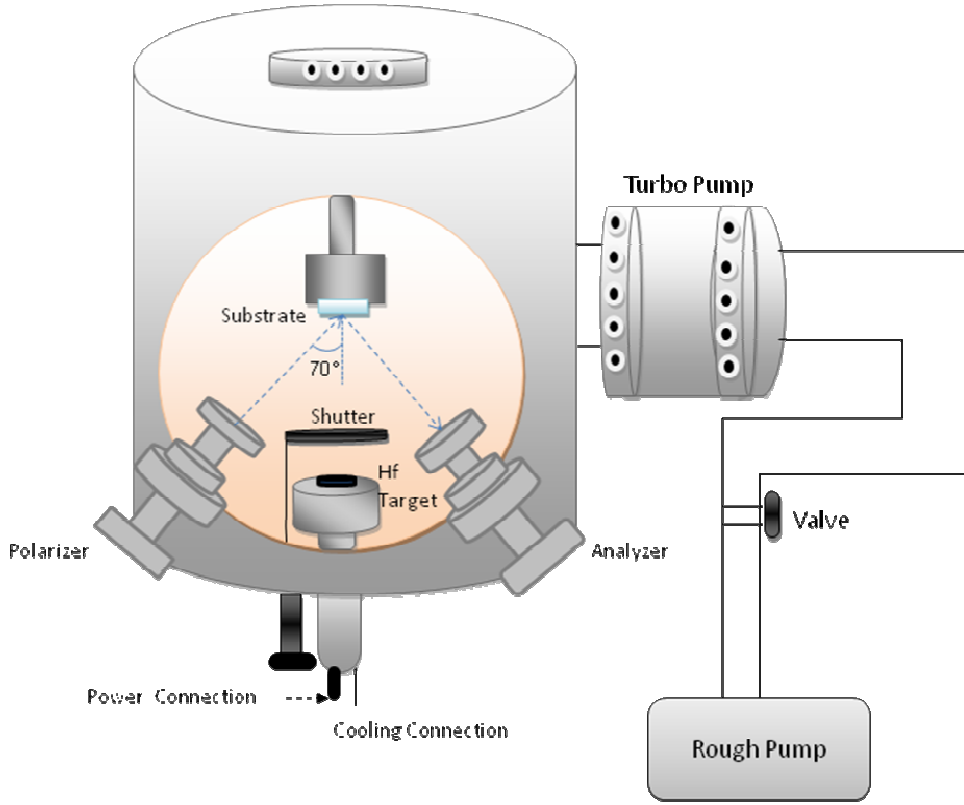
2. Yansıtıcı örnek.

Şekil 3.2 Tipik elipsometre düzeni. Linear polarize ışık örnek üzerinden yansıtılır. Örneğin optiksel özelliklerini anlayabilmek için polarizasyon durumundaki değişim ölçülür.

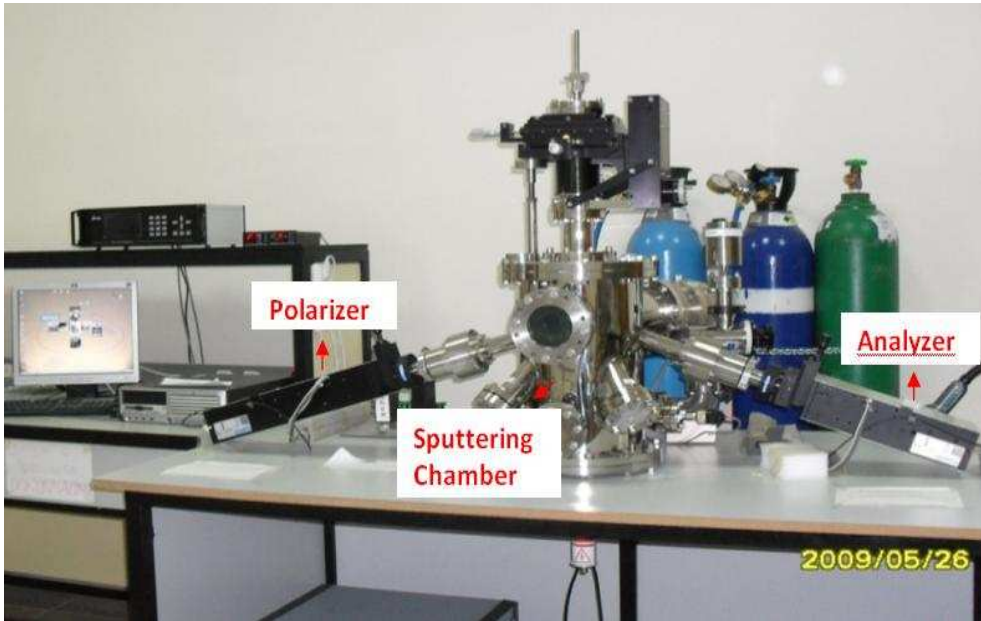
Film sistemini tanımlamak için uygun bir model oluşturuldu. Ölçülen datalar bu model ile fit edilerek filmin bilinmeyen özellikleri hesaplandı. Şekil 3.3 bu çalışmada elipsometre ile ölçülen dataları fit etme işleminde kullandığımız modeli göstermektedir. İnce film kalınlığı d ve kırılma indisi n , sönümlenme katsayısı k gibi optiksel sabitleri SE ölçümleri ile belirlenebilir.



Şekil 3.3 Fit işleminde kullanılan model.



Şekil 3.4 SE ile bağlantılı olan film büyütme odacığının şematik gösterimi.



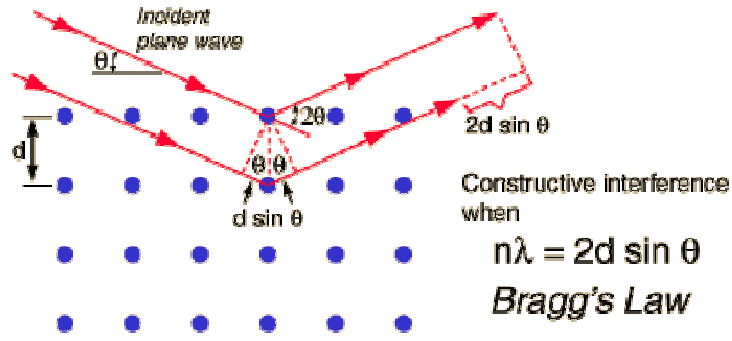
Şekil 3.5 Projede kullandığımız SE bağlantılı magnetron saçtırma sistemi.

3.4.2. X-Işını Kırınımı

X-ışınları dalgalı boyları 0.02 ile 100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgalarıdır. X-ışınlarının dalgalı boyları atomların boyutu ile kıyaslanabildiğinden atom ve moleküllerin yapısal incelemelerini yapmak için kullanılırlar. X-ışınları malzemenin yoğunluğuna bağlı olarak malzeme içine difüz edebilir. X-ışını fotonları elektron ile çarpıştığında, gelen ışık demetindeki bazı atomlar yolundan saptmaya uğrar. Farklı atomlardan sapan dalgalar birbiri ile girişim yaparak bir yoğunluk dağılımı oluştururlar. Eğer atomlar periyodik bir şekilde dizilmiş ise, saçılmaya uğrayan dalgalar keskin bir girişim piki meydana getirir. Bu yapıcı X-ışını kırınımı durumu Bragg's yasası olarak aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.2)$$

Burada n kırınım maksimumunun mertebesini ifade eden bir doğal sayı, λ gelen X-ışınının dalgalı boyu, d kristal düzlemleri arasındaki uzaklık ve θ gelen ve yansıyan ışığın yüzey ile yaptığı açıdır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 X-ışını kırınımı.

Atomların düzlemleri arasındaki mesafe d , aynı zamanda Bragg yasası ilede bulunabilir. Bu yüzden, X-ışını kırınımı amorf veya kristal gibi katıların yapıları hakkında bilgi verir. Kırınımına uğrayan piklerin konumu ve genişliği piklerin şiddetlerine bağlı olarak filmin kristal yapısı hakkında bilgi verir.

Büyütülen filmlerin kristal yapısı 'grazing incidence' modda X-ışını kırınımı ile incelendi. İnce film XRD sistemi dalga boyu 1.54 Å olan CuK_α radyasyonu ile 0.5° grazing

incidence açısı ile çalışmaktadır. 2θ pik pozisyonlarının eşleşme işlemleri bilgisayar yazılım programı kullanarak yapıldı.

3.4.3. Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) kızılötesi fotonların soğurulması sonucunda malzeme içerisinde moleküler titreşim bandlarının meydana gelmesinin tesbit edildiği bir analiz tekniğidir. FTIR spektrum dalga sayısına göre filmin moleküler soğurmasını ve geçirgenliğini temsil eder.

FTIR spektrumu, bilinmeyen malzemelerin kimyasal bağlarının belirlenmesi açısından son derece önemlidir. FTIR spektrumunun temel prensibi moleküler titreşimlere dayanır. Moleküllerin band titreşimleri band türüne ve elemente bağlı olarak farklı frekanslarda gerçekleşir.

Eğer bir band kızılötesi radyasyona maruz bırakılırsa, kuantum mekaniksel davranışın sonucu olarak, bu kızılötesi enerji, belirli dalga sayılarında soğurulmaya uğrar. Sonuç olarak, band titreşimlerinde artış meydana gelir. Her malzemenin karakteristik band spektrumu o malzemenin parmak izi niteliğinde olduğu için, bileşiklerin temel yapısı IR spektrumu yardımıyla belirlenebilir.

Kimyasal bileşimler ve filmlerin band yapıları Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fizik Bölümünde bulunan BRUKER Equinox 55 FTIR spektroskopisi ile ölçülmüştür.

3.4.4. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) filmin temel bileşimlerini belirleyen, elementlerin elektronik ve kimyasal durumlarını ölçen bir tekniktir. XPS spektrumu, bir malzemenin X-ışınına maruz kalması sonucu eş zamanlı olarak analiz edilen bu malzemedeki kaçan elektronların sayısı ve kinetik enerjilerinin ölçülmesiyle elde edilir. MgK_{α} (1253.6 eV) ve AlK_{α} (1486.6 eV) genellikle X-ışını olarak kullanılan kaynaklardır. Bu ışınlar malzemenin atomları ile yüzeyinde fotoelektrik etki aracılığıyla etkileşirler. Malzemede soğurulan elektronların kinetik enerjisi aşağıdaki gibi verilir:

$$KE = h\nu - BE - \phi_s \quad (3.3)$$

Burada $h\nu$, BE ve ϕ_s sırasıyla foton enerjisi, bağlanma enerjisi ve spektrometrenin iş fonksiyonudur. Elde edilen spektrum, her enerji aralığı için yayılan elektron sayısına karşı kinetik enerjidir. Her element kendi özel elemental spektrumuna sahiptir ve bir karışımın spektral pikleri onu meydana getiren elementlerin karakteristik piklerinin toplamıdır. Bu yüzden, piklerin şiddeti araştırılan bölgedeki elementin konsantrasyonu ile ilgilidir.

XPS ölçümleri ODTÜ Merkezi Laboratuvar'da bulunan ESCA ile elde edildi.

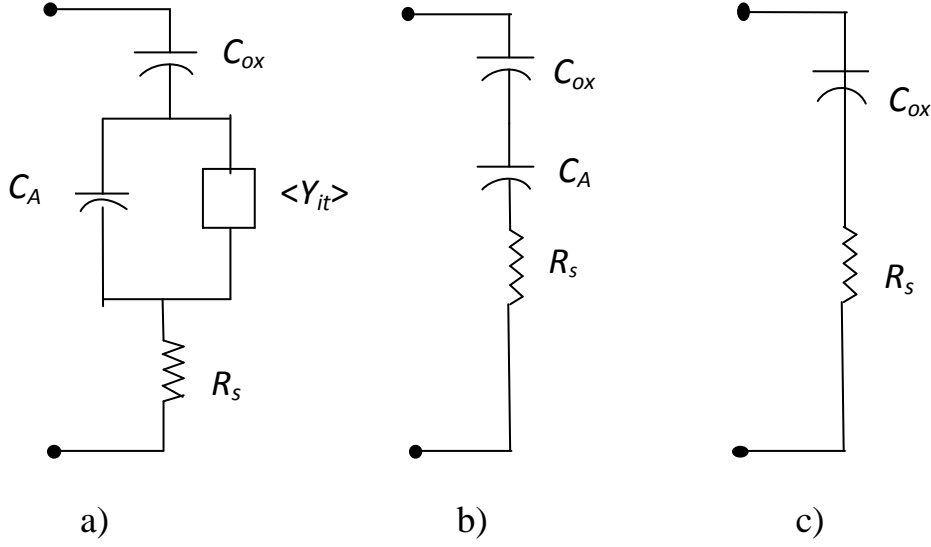
3.4.5. MOS Kapasitans Ölçümleri

Bu çalışmanın önemli amaçlarından birisi, büyütülen yüksek dielektrik sabitli ince filmlerin elektriksel davranışlarını araştırmaktır. MOS yapılar bu elektriksel ölçümleri yapabilmek için oluşturulmuştur. 1, 10, 100 ve 1000 kHz gibi yüksek frekans (HF) değerlerinde, oda sıcaklığında karanlık ortamda, Kapasitans-Voltaj (C-V) ve İletkenlik-Voltaj (G-V) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Uygulanan voltaj akümülyasyondan tersinme ve sonra tersinmeden akümülyasyona 0.1 V'luk potansiyel aralıkları ile değiştirildi.

Seri direnç (R_s) önemli bir terimdir. Kapasitans değeri R_s düzeltmesi olmadan normal değerinden daha az bir değerde ölçülür. Seri direnç varlığı MOS kapasitörlerde küçük-sinyal enerji kaybına yol açar. Seri direnç oluşumuna neden olan beş ana kaynak vardır. Bunlar; (i) metal kontak ile silikon arasındaki kontak rezistansı, (ii) ön ve arka metal kontakların direnci, (iii) filmin kirliliği, (iv) arka kontak ile Si arasındaki kirlilik, (v) Si alttaştaki düzgün olmayan katkılama dağılımı.

İlk dört sebepten kaynaklanan seri direnç mümkün olduğunca azaltılabilir. Ancak her zaman mükemmel filmleri üretmek mümkün değildir. Seri direnç etkisini elimine etmek için birkaç yöntem vardır. Bunlar; (i) doğru örnek üretim tekniği kullanmak, (ii) ölçümleri düşük frekanslarda almak, (iii) seri direnci ölçmek ve alınan elektriksel ölçümlere bu düzeltmeyi uygulamak. Bu nedenle C-V ve G-V ölçümlerine seri direnç düzeltmesi uygulanmalıdır. Seri direnç uygulanan potansiyele ve frekansa bağlı olduğu için, hem kapasitans hem de iletkenlik ölçümleri seri dirençten etkilenirler.

Seri direncin değeri frekansa bağlıdır ve en yüksek akümülyasyon değerinde de en yüksek seviyededir. Seri direnç düzeltmesi uygulamak için şekil 3.7 de gösterilen eşdeğer MOS kapasitör devresi göz önüne alınmalıdır.



Şekil 3.7 Güçlü akümülyasyon durumunda eşdeğer MOS cihaz devresi üzerine seri direnç etkisi.

Bu devrede, C_A akümülyasyon durumunun kapasitansı iken, C_{ox} oksit kapasitansıdır. $\langle Y_{it} \rangle$ ortalama arayüz tuzak admittance değeridir. Şekil 3.7 (a)'da, akümülyasyon durum kapasitansı C_A , $\langle Y_{it} \rangle$ ile paraleldir. C_A yeterince büyük olduğundan, yani, $\omega C_A \gg \langle Y_{it} \rangle$, $\langle Y_{it} \rangle$ kısa devre olur. Bu durumda, Şekil 3.7 (a) ise 3.7 (b)'ye döner. $C_A \gg C_{ox}$ olduğundan, Şekil 3.7 (b), Şekil 3.7 (c)'ye dönüşür.

Şekil 3.7 (c)'de görülen güçlü akümülyasyon admittance'ı Y_{ma} 'nın kapasitans C_{ma} (akümülyasyon durumunda ölçülen kapasitans) ve paralel iletkenlik G_{ma} (akümülyasyon durumunda ölçülen iletkenlik) cinsinden ifadesi;

$$Y_{ma} = G_{ma} + j\omega C_{ma} \quad (3.4)$$

Empedans;

$$Z_{ma} = \frac{1}{Y_{ma}} \quad (3.5)$$

Seri direnç ise empedansın gerçel kısmıdır:

$$R_s = \frac{G_{ma}}{G_{ma}^2 + \omega^2 C_{ma}^2} \quad (3.6)$$

C_{ma} kapasitansı aşağıdaki bağıntıdan bulunabilir,

$$C_{ma} = \frac{C_{ox}}{1 + \omega^2 R_s^2 C_{ox}^2} \quad (3.7)$$

Seri direnç R_s 'in 3.11'de yerine yazılmasıyla, C_{ox} , 3.12'de gösterildiği gibi türetilir.

$$C_{ox} = C_{ma} \left[1 + \left(\frac{G_{ma}}{\omega C_{ma}} \right)^2 \right] \quad (3.8)$$

Frekansa bağılı düzeltilmiş kapasitans C_c ve düzeltilmiş eşdeğer paralel iletkenlik G_c ;

$$C_c = \frac{(G_m^2 + \omega^2 C_m^2) C_m}{a^2 + \omega^2 C_m^2} \quad (3.9)$$

$$G_c = \frac{(G_m^2 + \omega^2 C_m^2) a}{a^2 + \omega^2 C_m^2} \quad (3.10)$$

Burada;

$$a = G_m - (G_m^2 + \omega^2 C_m^2) R_s \quad (3.11)$$

MOS cihazlarının seri direncini hesaplamak için Dr. G. Aygün tarafından yazılan bir labview programı kullanılmıştır. C-V ve G-V ölçümleri HP 4192A impedans analizörü kullanılarak yapıldı. Alınan ölçümler, ek seri port aracılığıyla data dosyası olarak bilgisayara taşındı.

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. OKSİJEN MİKTARININ REAKTİF OLARAK SAÇTIRILARAK BÜYÜTÜLEN HAFNİUM OKSİT İNCE FİLMİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

4.1.1. Amaç

Büyütülen filmlerin kalitesinde, oksitleme parametreleri önemli olduğundan dolayı, HfO₂ ince filmlerin kalitesini artırmak amacıyla farklı parametreler (O₂/Ar gaz oranı, saçtırma gücü, alttaş temizleme işlemi) kullanıldı. Bu bölümdeki çalışmanın amacı, yüksek kırılma indisli ince HfO₂ oksit filmler üretmek ve aynı zamanda Si alttaş üzerinde oluşan SiO₂ arayüz tabakası oluşumunu engellemektir. Ana tema olarak **oksijen değişiminin** önemi üzerinde yoğunlaşarak, reaktif rf saçtırma ile büyütülen ince HfO₂ filmin özelliklerinin nasıl etkileneceğini araştırdık.

4.1.2 Deneysel Detaylar

HfO₂ ince film, p-tipi (100) Si alttaş üzerine 30 W rf saçtırma gücü kullanılarak 3 dakika boyunca büyütüldü. Argon gaz oranı tüm deneylerde, 30 sccm değerinde sabit tutuldu. Fakat oksijen miktarı, 3 – 15 sccm arasında değiştirilerek, O₂/Ar gaz oranı 0.1 ile 0.5 arasında elde edilmiştir. Saçtırma sırasındaki basınç 67 mTorr iken, saçtırma odacığının işlem öncesi basıncı 10⁻⁶ Torr değerinin altına düşürülmüştür.

Filmin kaplama durumu iki büyütme aşamasını içermektedir. İlk aşamada, Ar gaz ortamında Si alttaş üzerine 60 saniye süre ile Hf metal tabakası kaplanarak Si ile HfO₂ arasında oluşabilecek olası istenmeyen arayüz oksit tabakasının engellemesi amaçlandı (He G., Fang Q., Liu M., Zhu L.Q., Zhang L.D., 2004). İkinci olarak ise, O₂ gazı Ar saçtırma gazına ek olarak reaktif gaz olarak büyütme odacığına gönderildi. Oksidasyon parametreleri ve manyetron saçtırma tekniğinin detayları bölüm 2’de verilmiştir.

In-situ SE, büyütülen filmin kalınlığı ve optiksel özelliklerini, zamanın fonksiyonu olarak elde etmek için kullanıldı. Filmin yapısal analizi ise 2θ tarama açısı ile GIXRD örneği kullanılarak incelendi. FTIR ise, filmin kimyasal bileşimlerini analiz etmek için kullanıldı. Ölçümler $400-1200\text{ cm}^{-1}$ arasındaki spektral aralıkta alındı.

4.1.3 Deneysel Veriler ve Tartışma

4.1.3.1 Spektroskopik Elipsometre (SE) Sonuçları

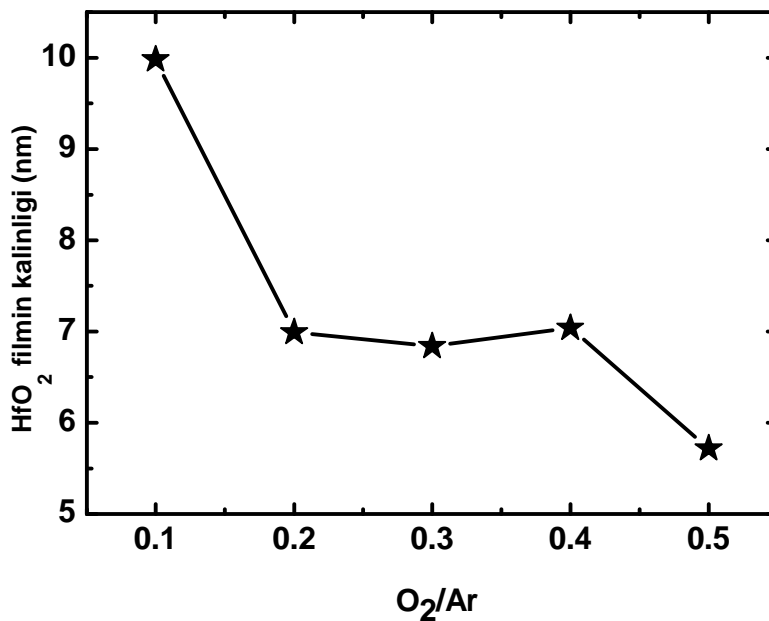
SE, ince filmin optiksel ve yapısal analizini elde etmek için kullanıldı. SE nin kullanımı, ince film tabakaları için uygun bir model gerektirir. Uygun model çerçevesinde, elipsometrik parametreler olan Ψ ve Δ kullanılarak, ince filmin kalınlığı ve optiksel sabiti elde edilebilir. HfO_2 filminin kalınlığı, kırılma indisi ve dielektrik sabiti, IR ve UV bölgelerinde Cauchy dağılım modeli kullanılarak bulundu. Bu model kullanılan dalgaboyu aralığında, optiksel olarak geçirgen (transparan) materyaller için uygun bir modeldir (Khoshman J.M., Kordesch M.E., 2006). Cauchy dağılım bağıntıları 2.16 ve 2.17 denklemleri ile verilmiştir. Dielektrik sabitinin sanal ve gerçek kısımları şu şekilde verilir:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \text{ve} \quad \varepsilon_2 = 2nk \quad (4.1)$$

Burada n kırılma indisi, k sönüm katsayısıdır, ε_1 ve ε_2 dielektrik sabitleridir. Bu katsayılardan ε_1 transparan kısmı, ε_2 ise sönüm kısmını temsil eder. Kullanılan spektral aralıkta ($\lambda > 350\text{ nm}$) ışığa karşı optiksel olarak, her iki tabaka da geçirgen olduğundan dolayı, sönüm katsayısı sıfırdır. Tablo 4.1'de fit etme parametreleri ve bütün tabakalar için sonuçlar gösterilmektedir. Bu bölümde, esas olarak oksijen miktarının arayüz oluşumu üzerindeki ve HfO_2 filmlerin yapısal ve kimyasal karakteristikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Şekil 4.1, oksijen miktarının fonksiyonu olarak büyütülen ince oksit tabakanın kalınlığını göstermektedir. Şekilden açıkça görülüyorki, O_2/Ar gaz oranındaki oksijen miktarının artmasıyla büyütülen filmlerin kalınlığı azalmıştır. O_2/Ar gaz oranı 0.2 den küçük olduğunda, filmin kalınlığı exponansiyel olarak artmaktadır. O_2 oranı 0.2 ile 0.4 aralığında olduğunda oksit büyütme oranı sabit kalmaktadır. Fakat O_2/Ar gaz oranı 0.4 ten büyük olduğunda büyüme oranı son derece etkileniyor. Saçtırma odacığı içinde O_2/Ar gaz oranına bağlı olarak Hf-oksit filmin büyüme oranındaki değişimin olası sebepleri bir kaç varsayım ile verilebilir. Vakum odacığında oksijen gaz miktarının artmasından dolayı; (i) Hf atomlarının saçtırma merkezleri artmaktadır ve bu yüzden, saçtırılan atomların altaşa ulaşması engellenmektedir. (ii) Altaş üzerinde oluşturulan reaksiyon için kesitsel etkin alan

azalmaktadır. (iii) Arayüz bölgesine oksijen difüzyonu artarak, istenmeyen arayüz yapılanmasına sebep olmaktadır. Yüksek seviyedeki oksijen konsantrasyonlarında film büyüme oranının azalması literatürden görüleceği üzere diğer araştırmacıların çalışmalarıyla da desteklenmektedir (Buiu, Lu, Mitrovic, Hall, Chalker, Potter, 2006). Oksijen miktarındaki artış hafnium-oksit filmin kalınlığındaki değişimi ters şekilde etkilemektedir. Aynı zamanda oksijen miktarının artması ile düşük yoğunluklu filmler elde edilmektedir. Sonuç olarak düşük oksijen miktarındaki oksidasyon işlemi, özellikle O₂/Ar gaz oranı 0.1 değerinde iken, yüksek oksijen miktarında elde edilenlerden daha etkilidir.

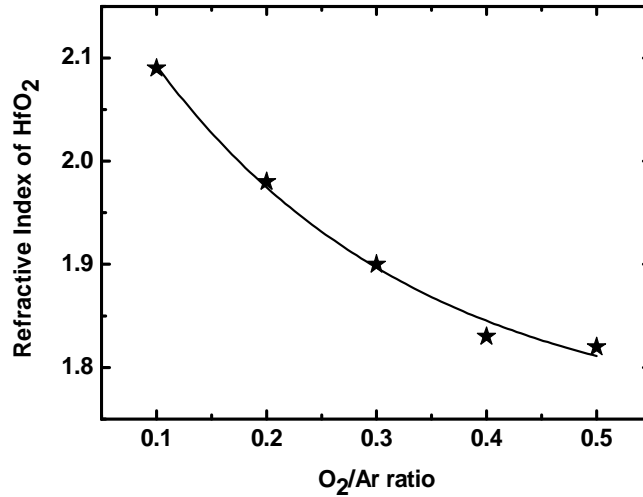


Şekil 4.1 O₂/Ar gaz oranına bağlı olarak HfO₂ ince filmlerin kalınlık değişimi.

Şekil 4.2 kırılma indisinin (n) oksijen/argon gaz oranı miktarına bağlı fonksiyonunu göstermektedir. Saçtırlan filmlerin kırılma indisinin oksijen miktarının artması ile azaldığı sonucu elde edilmiştir. Deneylerimizde kullandığımız en düşük oksijen miktarı için filmin kırılma indisi değerinin HfO₂'nin yığın haldeki değerine (632 nm'de $n=2.1$) yaklaşık olarak eşit olduğu sonucu açıkça görülmektedir. Yinede büyütülen filmin kalitesini artırmak için daha fazla çalışma (büyütmeye eşzamanlı veya büyütme sonrası tavlama) yapılması gerekir. Ek olarak; kırılma indisinin seviyesi, büyütülen filmin geçirgenliği hakkında bilgi verir (Pereira, Marques, Águas, Nedev, Georgiev, Fortunato, Martins, 2004). Bu durum dielektrik sabitinin real kısmı ile de uyuşmaktadır (Şekil 4.3).

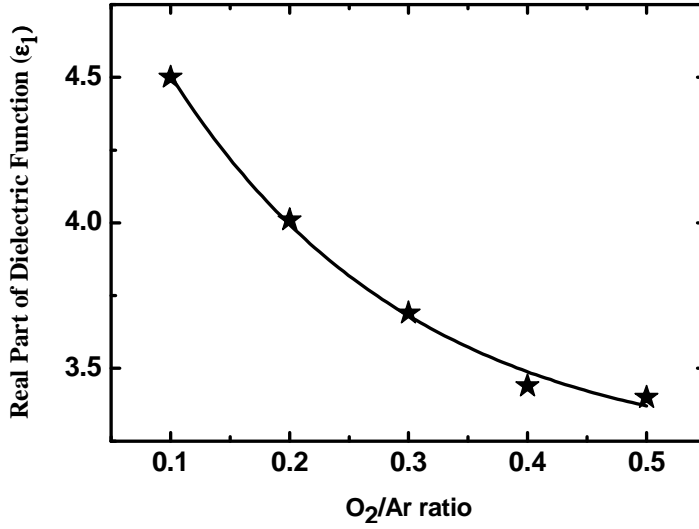
Tablo 4.1 Cauchy modeli kullanarak HfO₂ ve SiO₂ için elde edilen optiksel parametrelerin fit etme işlemi ve deneysel sonuçlarınının 632.8 nm dalgaboyuna karşılık gelen değerleri.

O ₂ /Ar	d_{HfO_2} (nm)	n_{HfO_2}	d_{SiO_2} (nm)
0.1	9.98	2.09	0
0.2	6.99	1.98	0
0.3	6.84	1.90	0.2
0.4	7.04	1.83	0.5
0.5	5.74	1.82	0.5



Şekil 4.2 O₂/Ar gaz oranı artışına bağlı olarak kırılma indisinin değişimi 632 nm dalga boyunda 2.1 değeri HfO₂'nin yığın değeridir.

Herhangi bir materyalin kompleks dielektrik sabiti $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ile verilir. Dielektrik sabitinin gerçel ve kompleks kısmı (ϵ_1 ve ϵ_2) sırasıyla, geçirgenlik (transparanlığı) ve materyelin soğurması hakkında bilgi verir. HfO₂, SE ölçümlerinin dalgaboyu aralığında, geçirgen (transparan) olduğundan, Cauchy dağılımı modeli uygun bir modeldir (Sharlandjiev, Stoilov, 2008). Kırılma indisinin gaz oranına bağlı olduğu gibi, büyütülen hafnium oksit ince film için dielektrik sabitinin reel kısmı, O₂/Ar gaz oranının fonksiyonu olarak azalmaktadır. En yüksek dielektrik sabiti, O₂/Ar gaz oranı 0.1 değerinde elde edilmiştir.

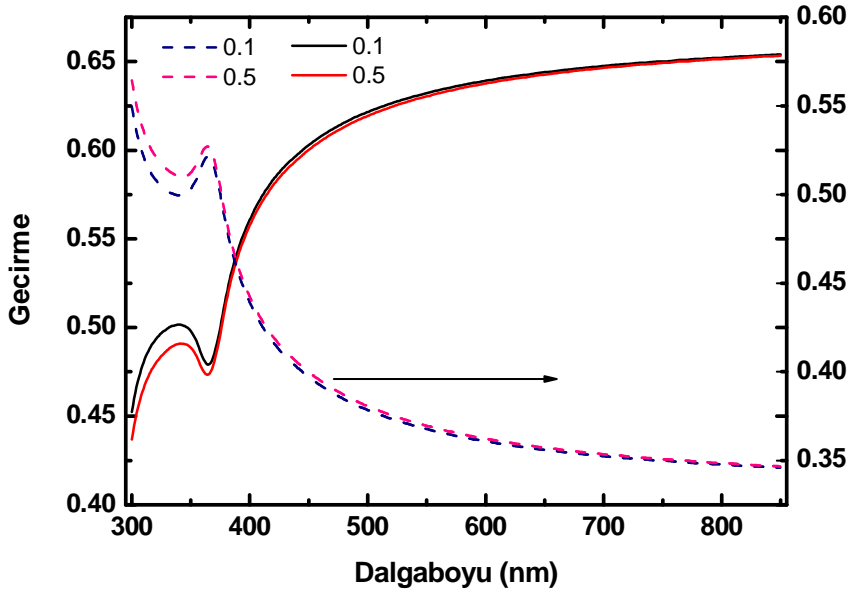


Şekil 4.3 Hafnium-oksit film için 632 nm dalga boyunda O₂/Ar gaz oranına karşı dielektrik sabitinin reel kısmı.

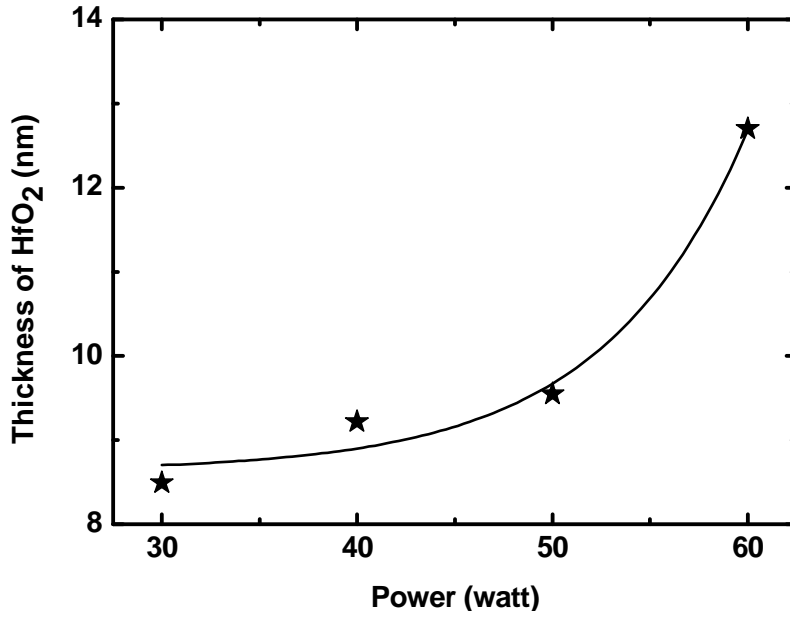
Kompleks kırılma indisinin sanal kısmı, ϵ_2 , sıfır olarak elde edildi. Bu sonuç HfO₂ film içinde enerji band aralığı soğurması (bandgap absorption) sebebiyle hiçbir optiksel kaybın olmadığına işaret eder. Filmin kırılma indisi değeri ve dielektrik fonksiyonunun gerçel kısmı filmin kalınlığının azalmasıyla düşüşe yönelmektedir (Hori, Suzuki, Saitoh, 1991).

Şekil 4.4, oksijen miktarına bağlı olarak HfO₂ filmlerin geçirme ve yansımının dalgaboyuna bağlı olarak dağılımını göstermektedir. Gaz oranının artmasıyla geçirme ve yansımaya spektrumu değerlerinde çok küçük bir değişim farkedilmiştir. Yine de, büyütülen filmler için oksijen oranının en düşük seviyede kullanılması, geçirmeyi artırarak, yansımaya spektrumunu da azaltmaktadır.

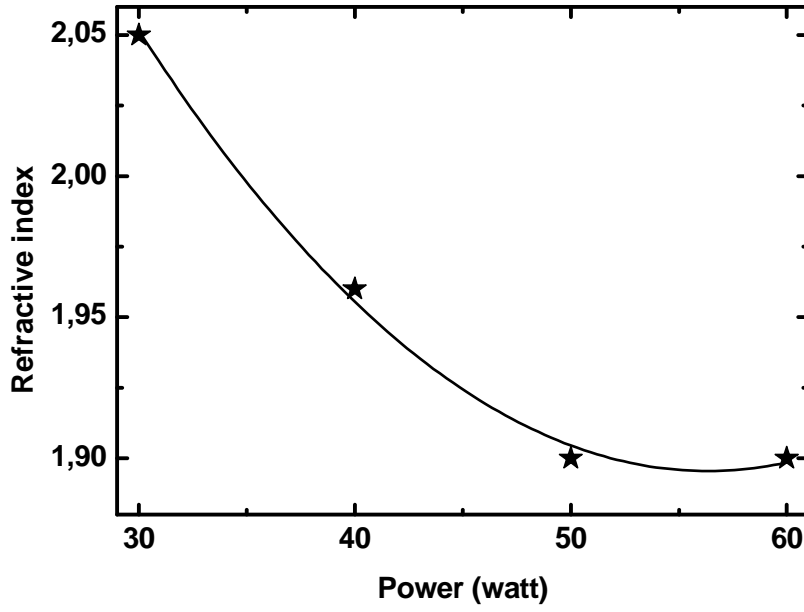
Oksijen miktarının büyütülen filmlerin kalınlığı ve kırılma indisi üzerindeki etkisine ek olarak 0.25 O₂/Ar gaz oranında, saçırma gücünün etkisi de incelendi. Şekil 4.5 güce bağlı olarak büyütülen filmlerin kalınlığını göstermektedir. Kalınlık uygulanan güç ile exponansiyel olarak artmaktadır. Uygulanan yüksek voltaj çok daha fazla Hf atomu koparacağından, filmin kalınlığının artmasına sebep olmaktadır. Fakat uygulanan voltajın artması, daha yüksek enerjili Hf atomlarının örnek üzerine çarpmasına ve dolayısıyla atomların düzeninin bozulmasına sebep olabilmektedir. Sonuç olarak, artan gücün etkisiyle ise filmin yüzeyi zarar görmektedir. Buna bağlı olarak filmin kırılma indisinde ve yoğunluğunda bir azalma görülmektedir (Şekil 4.6) (Duenas, Castan, Garcia, Gomez, Bailon, Toledano-Luque, Martil, Gonzalez-Diaz, 2007).



Şekil 4.4 Gaz oranına bağlı olarak HfO₂ filmin transimiyon ve yansıma grafiği.



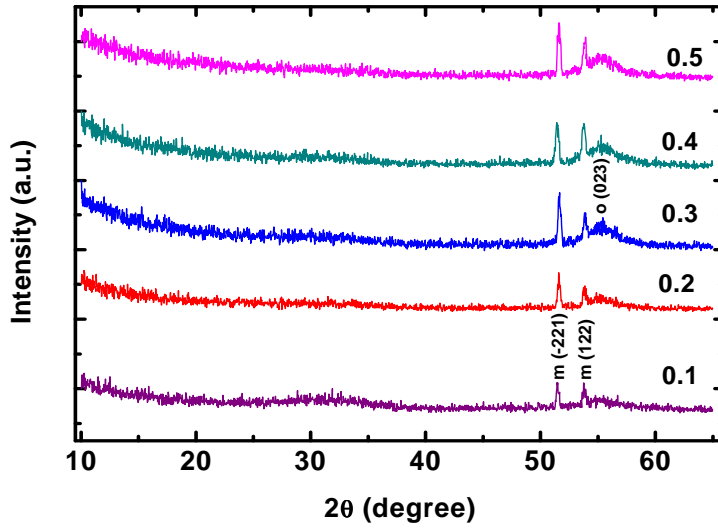
Şekil 4.5 Büyütülen filmlerin kalınlığının güç ile değişimi.



Şekil 4.6 Uygulanan güce bağlı kırılma indisinin değişimi.

4.1.3.2 XRD Yapısal Özellikler

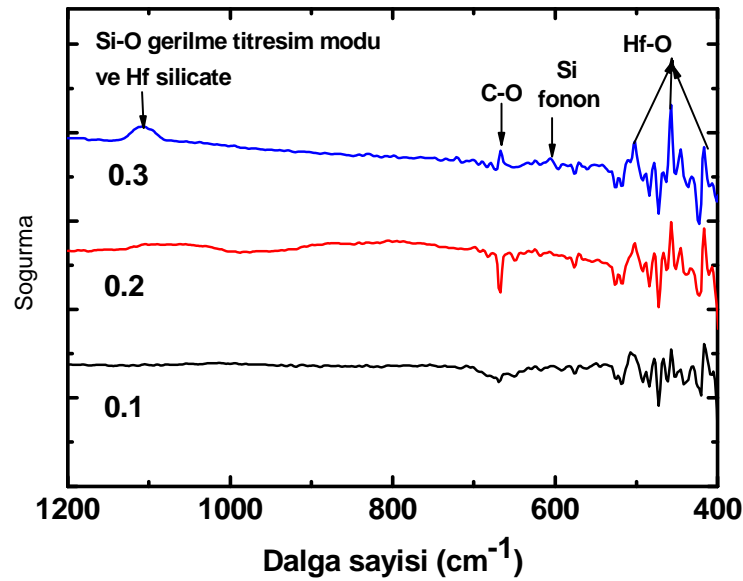
X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak yukarıda sözü edilen filmlerin, O_2/Ar gaz oranı değişimine bağlı yapısal değişimi incelenildi. Si üzerine büyütülen HfO_2 ince filmlerin XRD ölçümleri, 10° ile 65° arasında 0.03° artışlarla, ‘grazing incidence modunda X-ışını kırınım’ (GIXRD) analizi yapılarak incelenmiştir (Şekil 4.6). Düşük oksijen miktarlı filmde çok zayıf kristallenme gözlenmektedir. Piklerin çoğu monoklinik fazda olmakla beraber, bir tanesi ortorombik fazda olması yapının polikristal olduğuna işaret eder (Sharlandjiev P., Stoilov G., 2008). Diğer kristal fazları (tetragonal, hegzagonal ve kübik) elde edilmemiştir. 3 scem oksijen içeren film için elde edilen $2\theta \sim 32^\circ$ pik, yüksek oksijen miktarlarında gözlenmemektedir ve bu durum ise HfO_2 'nin monoklinik fazına (111) karşı gelir (Martinez, Toledano-Luque, Gandia, Carabe, Bohne, Röhrich, Strub, Martil, 2007, Neumayer, Cartier, 2001). $2\theta \sim 51.5^\circ$ ve 55° de oluşan pik yoğunlukları sırasıyla HfO_2 'nin monoklinik fazına, (-221) ve (122)'e karşılık gelir. $2\theta \sim 53.8^\circ$ ise HfO_2 'nin ortorombik fazına (023) karşı gelir. Bu sonuçlar, Hf atomlarının O_2 ile daha fazla bağ yapmasına ve dolayısıyla filmin daha fazla oksidasyon durumuna ulaşmasıyla filmin kristalliğinin artacağını gösterir. Özetle, bu değişimin, ince filmlerin kırılma indisinde etkisinin olduğu bilinir. Kristal yapının ve optiksel sabitlerin oksijen miktarına bağlı olarak değişmesi araştırmalar ile tutarlılık içindedir.



Şekil 4.7 Farklı O₂/Ar gaz oranında kaplanan HfO₂ filmleri için XRD örnekleri.

4.1.3.3 FTIR Karakterizasyonu

HfO₂ filmin band yapısı, oksijen miktarına bağlı olarak, 400-1200 cm⁻¹ bölgesinde Fourier Transform infrared spektroskopisi (FTIR)'nin soğurma modunda incelendi. Büyütülen filmlerin soğurmasını incelemek için, Si altaşın infrared soğurma spektrumu alındı ve filmin toplam spektrumdan çıkarıldı. Şekil 4.8 oksijen miktarına bağlı olarak farklı yapıları göstermektedir. Si-O gerilme titreşim modu pikinde fark edilebilir bir değişim vardır. Burada Hf silicate ve Hf silicate pik 1080 ile 1136 cm⁻¹ aralığında gözlenir.



Şekil 4.8 Kızılötesi spektrumda oksijen miktarının etkisi. Gösterilen pikler Hf-O bandları ile ilişkilidir ve Si-O bandlarının varlığına işaret eder.

610 cm^{-1} de görülen titreşim piki Si fonon ile ilgilidir ve film büyümesi için 0.3 gaz oranında elde edilmiştir (Martinez, Toledano-Luque, Gandia, Carabe, Bohne, Röhrich, Strub, Martil, 2007).

Bütün filmlerde, alçak dalgaboyu bölgesinde (400-600 cm^{-1}) çeşitli piklerin varlığı, Hf-O bağları ile ilişkilendirilir. Bu pikler 410 cm^{-1} civarında elde edilir (Aygün, 2005), 500 (Neumayer, Cartier, 2001) ve 550 cm^{-1} . Yukarıdaki filmlerin bazıları XRD sonuçlarıyla da desteklenmiştir.

4.1.4 Yorum

p-tipi Si (100) alttaş üzerine manyetron saçtırma yöntemi ile Hafnium-Oksit (HfO_2) filmler üretilmiştir. Filmi büyütmeden daha önce, alttaş Si üzerine Hf metal tabaka kaplanmıştır. Bu çalışma bünyesinde, oksijen gaz miktarının büyütülen filmlerin kristallliği, optiksel sabitleri ve yüzey yapısı üzerindeki etkisini incelemek için, argon gaz oranı sabit tutularak oksijen miktarı değiştirilmiştir.

Kullanılan dalgaboyundaki ışığı geçiren malzemeleri modellemek için Cauchy dağılım bağıntısı için kullanılmıştır. Burada, O_2 miktarının artmasına bağlı olarak, kırılma indisi (n) ve dielektrik sabiti (ϵ_1) azalmış ve optiksel sabitlerin oksijen miktarının değişmesiyle büyük ölçüde değiştiği gözlenmiştir. Elde edilen XRD sonuçları kaplama parametrelerinin uygun seçimiyle, farklı yönelimlerde ve şiddette polikristal HfO_2 film büyümesini etkinleştirdiğini ortaya çıkarmıştır.

SiO_x arayüz yapılanması ise 0.1 gaz oranında gözlenmemekte olup ve ayrıca 0.2 gaz oranında oluşumu başlıyarak daha yüksek gaz oranlarına doğru ise artmaktadır. Sonuç olarak, büyütülen filmlerin kristallliği, kalınlığı ve optiksel özelliklerinin kaplama parametrelerine bağlı olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlara dayanarak, HfO_2 filmin oksijen difizyonunun azaltılabilmesi için, düşük oksijen miktarını kullanmak gerektiği sonucu elde edildi.

4.2. İNCE HfO_2 KATMANLARININ DERİNLİK PROFİLİ ÇALIŞMASI

4.2.1 Giriş

Mikroelektronik teknolojisinde cihaz boyutları giderek küçülmektedir. Bu durum ise, yaygın olarak kullanılmakta olan dielektrik malzeme olan SiO_2 'nin fiziksel kalınlık limitine ulaşmasına, ve dolayısıyla da cihaz kapasitansını etkileyen büyük bir kaçak akıma eşlik eder. [Buiu, Lu, Mitrovic, Hall, Chalker, Potter, 2006]. Buna bir çözüm ise, SiO_2 'den daha yüksek

dielektrik sabitine sahip olan malzeme üretmek ve dolayısıyla da daha kalın yalıtkan malzeme kullanarak cihaz performansını artırmaktır (Wang, Wang, Feng, Ye, Wang, Wang, Li, Jiang, Huang, Xiao, 2008). Bunu başarabilmek için, SiO₂'nin yerini alabilecek, yüksek dielektrik sabitli malzeme olan HfO₂ üzerinde yoğunlaştık. Bu bölümde mikroelettriğin gelecek uygulamaları için HfO₂ tabakalarının optiksel, yapısal, kimyasal ve elektriksel özellikleri araştırıldı.

4.2.2 Deneysel Yöntem

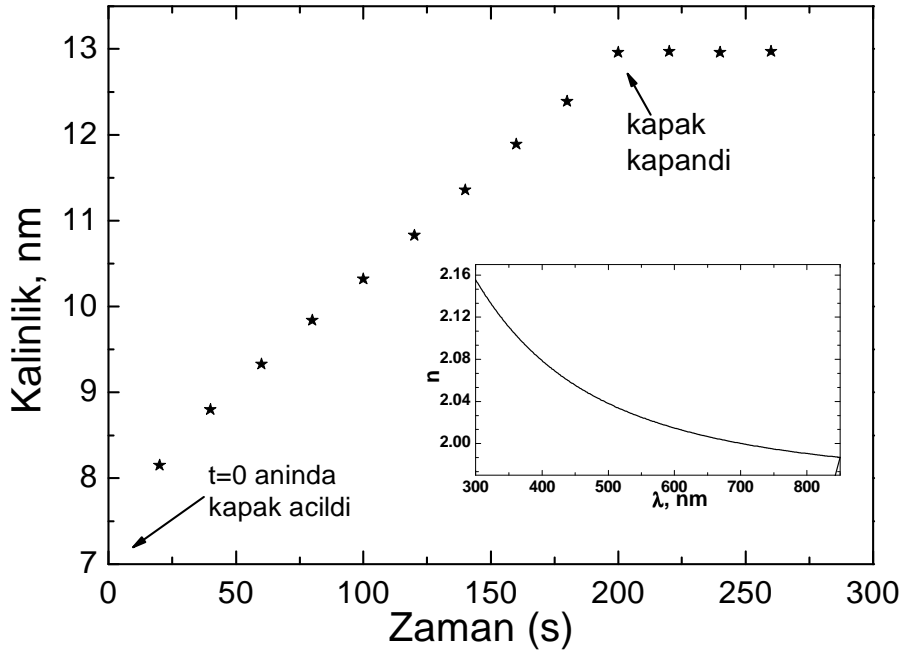
Hafnium oksit ince film, *n*-tipi Si alttaş üzerine RF magnetron saçtırma yöntemi ile 0.1 oksijen/argon gaz oranında, 40 W saçtırma gücü kullanılarak oda sıcaklığında büyütüldü. Yüksek- κ dielektrik malzeme ile Si alttaş arasında istenmeyen bir arayüz tabakasının oluşumu kaçınılmazdır. Bu nedenle istenmeyen bu arayüz tabakasının oluşmasını engellemek için oksidasyondan önce, Si üzerine ince bir Hf metal tabaka kaplandı (Aarik, Mandar, Kirm, Pung, 2004).

HfO₂ film kaplama aşamasından sonra, SE kullanılarak büyütülen film optiksel olarak incelendi. 0.5° açı ile grazing gelme modunda X-ışını kırınım analizi yapılarak filmin yapısal analizi araştırıldı. Filmin kimyasal yapısı Fourier Transform Kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) kullanılarak yapıldı. MOS kapasitörler, filmin elektriksel özellikleri olan kapasitans-voltaj (C-V) ve iletkenlik-voltaj (G-V) eğrilerini incelemek amacıyla oluşturuldu. Kapasitans ve iletkenlik ölçümleri için, yüksek frekans bölgesi (1, 10, 100, 1000 kHz) kullanıldı ve bütün ölçümler için seri direnç düzeltmesi (Bölüm 3) yapıldı.

4.2.3 Sonuçlar ve Tartışma

4.2.3.1 Eş Zamanlı Spektroskopik Elipsometrik Analizler

Magnetron RF saçtırma odacığına 70° açı ile monte edilmiş olan in-situ Spektroskopik Elipsometre (SE) aracılığıyla büyütme eş zamanlı olarak ince HfO₂ filmlerin optiksel karakterizasyonu 300 – 850 nm dalgaboyu aralığında yapıldı. Film büyütme işlemi devam ederken 20 saniyede bir SE ölçümleri tekrarlandı. Büyütülen filmlerin kalınlık değişimi Şekil 4.9 da gösterilmektedir. İçteki şekil ise filmin son tabakasına ait kırılma indisinin dalgaboyuna göre dağılımını göstermektedir.



Şekil 4.9 Hf ince oksit filmin SE derinlik profili.

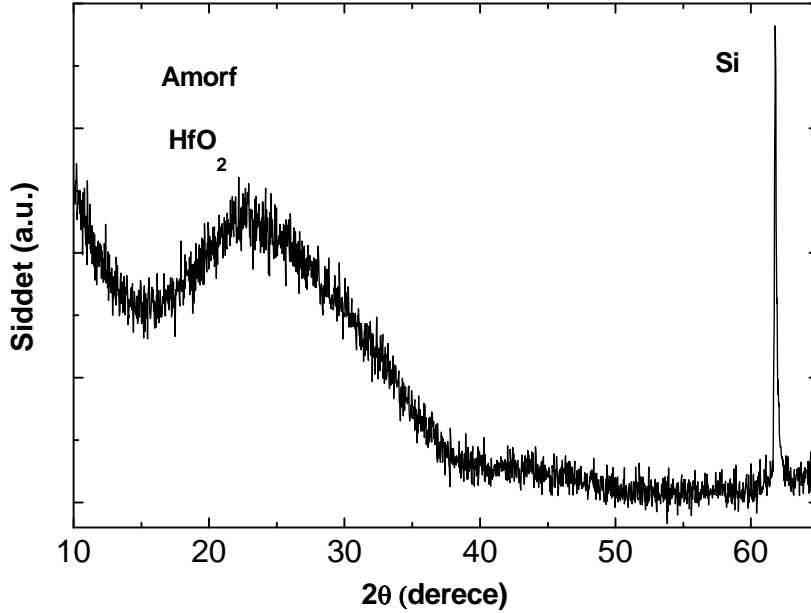
Açıkça görülmektedir ki, hedef önündeki kapak açılıp kaplamaya başladıktan sonra O_2 ve Ar ortamında Si altaş reaktif olarak saçtırılan Hf hedef atomları ile etkileşime geçtiği için Si üzerine büyüyen filmin kalınlığı artmıştır. Kapak kapatıldıktan kısa bir süre sonra film kalınlığı 13 nm gibi sabit bir değere ulaşmaktadır. Beklenildiği üzere, HfO_2 filmin kalınlığı kaplama zamanı ile doğru orantılı olarak değişmektedir (Toledano-Luque, San Andrés, del Prado, Mártel, Lucía, González-Díaz, 2007). Bu sonuç gösteriyorki, film büyütme oranı sabittir ve SE ölçüm sonucunda ise hiçbir SiO_2 arayüzeyle karşılaşılmamıştır. Bu durum oksidasyon öncesi kaplanan Hf metal bariyerin, Si altaşa doğru oksijen difüzyonunu sınırlandırarak SiO_2 arayüzünün oluşumunu engellemesinin sonucu olabilir.

Fit etme işlemi tamamlandıktan sonra, son tabakanın kalınlığı ve kırılma indisi belirlenmiştir. Şekil 4.9'un içinde görünmekte olan şekilde, 300-850 nm dalgaboyu aralığında, fit etme işlemi sonunda HfO_2 ince filmlerin kırılma indisinin değişimi gözlenmektedir. Büyütülen filmin 632 nm dalgaboyundaki kırılma indisi 2.0 olarak bulunmuş olup bu değer aynı dalgaboyunda yığın halinde bulunan HfO_2 filmin sahip olduğu 2.1 değerine son derece yakın olduğu açıkça görülmektedir.

4.2.3.2 İnce film XRD ile yapısal özellik belirlenmesi

Filmin kristal yapısı, 0.5° gelme açısına sahip 'grazing gelme modunda X-ışını kırınımı' ile karakterize edildi. Şekil 4.10'da gösterildiği gibi film yaklaşık 15° 'den başlayıp 40° 'ye kadar devam eden büyük bir tümseğe sahip olup, HfO_2 'nin amorf yapısına aittir. Si alttaşın HfO_2 filmin oksijenlerini kullanması sonucuna göre, büyütülen filmin yapısında hafnium silicate (HfSi_xO_y) gözlenmiştir (Feng, Liu, Shen, 2009). 62.1° civarında ise Si alttaştan kaynaklanan şiddetli bir pik gözlenmiştir (Aygün, Yıldız, 2009).

Açıkça görülüyorki, büyütülen HfO_2 film amorf yapıda olup küçük miktarlarda HfSi_xO_y içermektedir. SiO_2 'ye ait hiçbir pik gözlenmemiştir. Bu durum, alttaşa doğru oksijen difüzyonunun sınırlandırılmasının sonucu olabilir.

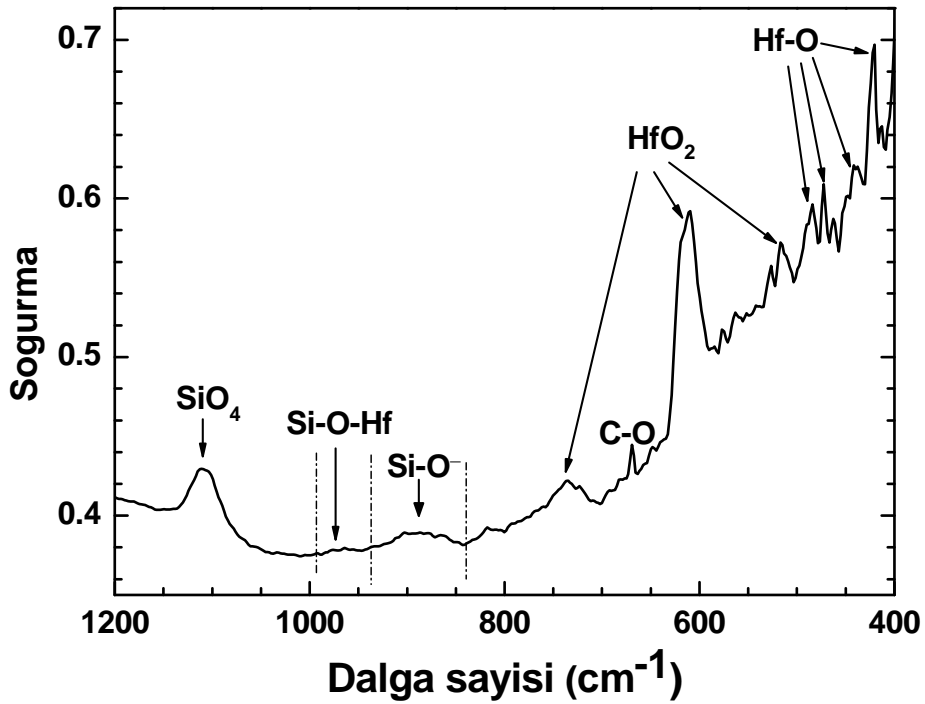


Şekil 4.10 Filmin XRD analizi.

4.2.3.3 FTIR ile Kimyasal Karakterizasyon

Büyütülen filmin kimyasal bileşenleri, 400 ile 1200 cm^{-1} aralığında FTIR spektrumu aracılığıyla belirlenmiştir (Şekil 4.11). Titreşim bandı 1150 ile 1050 dalga sayısı bölgesinde gözlenmiştir ve bu band Si-O fonon titreşimleri bölgesinin yakınlarına denk gelir (Aygün, Yıldız, 2009). 1108 cm^{-1} civarında bir pikin olması, SiO_4 'nin anti-simetrik gerilimine karşı gelir (Neumayer, Cartier, 2001). 1080 cm^{-1} civarında çok düşük şiddete sahip bir pikin

olması, oksit filmin arayüz tabakası bölgesinde Si-O-Hf bandlarının olduğu sonucunu gösterir. Bu pikin oluşması, HfSi_xO_y yapılanmasına bağlıdır. Pik yoğunluğu titreşim gücünü, aynı zamanda filmin kalınlığını yansıttığından dolayı, çok ince bir HfSi_xO_y tabakasının varolduğu sonucuna varılabilir. 1090 cm^{-1} civarında düşük yoğunluklu geniş bandların olması, Si-O^- bandlarına karşı gelir. Burada O^- köprü yapmayan oksijen iyonu olup bir protona bağlanmıştır (Neumayer, Cartier, 2001).



Şekil 4.11 Büyütülen filmin FTIR soğurma spektrumu. Hf-O titreşim bandları amorf HfO_2 'e karşılık gelir.

1075 cm^{-1} civarında ise ne SiO_2 arayüz tabakasına ait bir pike, nede 1075 cm^{-1} 'den daha düşük dalga sayısı bölgelerinde oksit-Altı (suboxide) formunda SiO_x varlığına rastlanmamıştır. Büyütülen HfO_2 filmin kristal veya amorf yapıya sahip olduğu durumu ise, titreşim piklerinin konumu ve şekline belirlenebilir. Genel olarak, saf HfO_2 titreşim bandları $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenmiştir (Frank, Sayan, Dörmann, Emge, Wielunski, Garfunkel, Chabal, 2004). Şekilde işaretlendiği üzere Hf-O band titreşimleri düşük dalga sayısı bölgesinde ($400\text{ ile }600\text{ cm}^{-1}$) gözlemlenir (Neumayer, Cartier, 2001). 608 cm^{-1} civarında bulunan şiddetli pik, HfO_2 'nin varlığını yansıtır. Aynı zamanda, 515 ve 720 cm^{-1} civarındaki piklerde HfO_2 band yapısına karşılık gelir (Aygün, Yıldız, 2009).

Khomenkova ve grubu, kristal HfO₂ filmleri için, Hf–O pik pozisyonlarının yüksek dalga sayısı bölgelerine doğru (>800cm⁻¹) yer değiştirdiğini göstermişlerdir (Khomenkova, Dufour, Coulon, Bonafos, Gourbilleau, 2010).

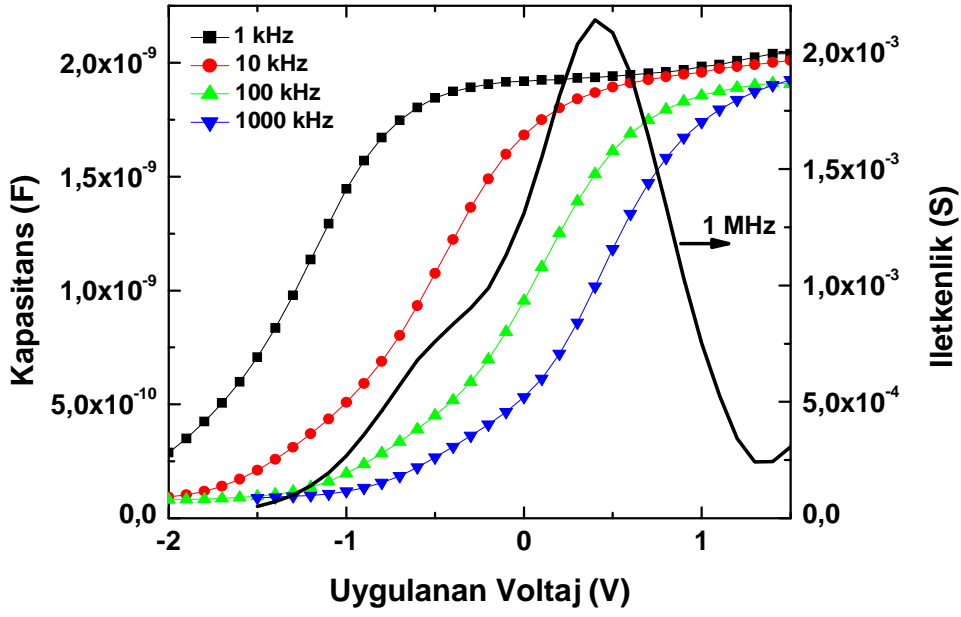
800 cm⁻¹ dalga sayısından yüksek bölgelerde gözlenebilir pik olmadığından, HfO₂ filmin amorf yapıda olduğu anlaşılır. Bu durum, XRD ölçüm sonuçları ile de desteklenmektedir. Diğer taraftan, HfO₂ nin amorf yapısı durumunda pik pozisyonları daha düşük dalga sayısı bölgesine doğru kaymaktadır (Martinez, Toledano-Luque, Gandia, Carabe, Bohne, Röhrich, Strub, Martil, 2007). Ölçümler havada alındığından dolayı, 670 cm⁻¹ civarında C-O pikleri gözlenmiştir.

4.2.3.4 Elektriksel Karakterizasyon

Şekil 4.12 MOS yapısının (5.7x10⁻⁷ m² Al) kapasitans-voltaj (C-V), iletkenlik-voltaj (G-V) sonuçlarını göstermektedir. C–V eğrileri 1, 10, 100 ve 1000 kHz yüksek frekans değerlerinde alındı ve bütün frekanslarda alınan kapasitans ve iletkenlik ölçümlerine seri direnç düzeltmesi uygulandı. Elektriksel ölçümlerden, düzbant voltajı, V_{FB}, elde etmek için hesaplamalar yapıldı ve değeri 1 MHz frekans için G–V pik pozisyonundan 0.398 V olarak elde edildi.

1 MHz frekansında akümüülasyon durumuna karşı gelen kapasitans değeri kullanılarak oksitin dielektrik geçirgenliği 4.84 olarak hesaplandı. Bu değer 1 kHz için 5.26 ya eşittir. Bu dielektrik sabiti, ideal SiO₂ ye karşılık gelen değerden daha yüksek olmasından dolayı yüksek dielektrik sabitli bir oksit tabakasının olduğuna kanıttır, ε_{SiO2}= 3.9.

Filmin düşük dielektrik sabitine sahip olması hafnium-silicate yapı ile ilişkilendirilebilir. Hafnium silicate, toplam yapının *k* değerinin düşmesine yol açmaktadır. Bu durumun oluşması ise, sızıntı akımından dolayı geçiş oksit uygulamalarında istenmeyen bir vakadır.



Şekil 4.12 1,10,100,1000 kHz değerinde yüksek frekanslarda kapasitans-voltaj eğrisi, 1000 kHz frekansı için düzband voltajında merkezlenen iletkenlik-voltaj piki.

4.2.3.4 Yorum

Film büyütmeye eş zamanlı olarak ölçüm yapan SE reaktif saçırma sistemine monte edilmiş ve *n*-tipi (100) Si alttaş üzerine yüksek- κ değerlikli HfO₂ filmleri büyütülerek karakterize edilmiştir. HfO₂ filmi ve Si alttaş arasında istenmeyen bir arayüz tabakasının varlığının kaçınılmaz olduğu literatürden de bilinmektedir. Bu istenmeyen arayüz tabakasını önlemek için oksidasyon işleminden önce Si alttaş üzerine ince bir Hf bariyer tabakası oluşturuldu. SE ölçümleri, büyütme esnasında ve sonrasında, filmin optiksel özellikleri ve derinlik profili hakkında bilgi almak için belirli zaman aralıklarıyla tekrarlandı. 632.8 nm dalgaboyunda, filmin kalınlığı 13 nm olarak ölçüldü. Filmin kırılma indisi ise yaklaşık 2.1 olarak bulunmuştur. SE ölçümleri, filmin Si'nin suboksit (SiO_x) formuna sahip olmadığını göstermektedir.

Filmin SE ölçümleri ile optiksel incelemeleri yapıldıktan sonra XRD kullanılarak yapısal analizi elde edilmiştir. İncelemeler sonunda filmin amorf yapıda olduğu anlaşılmıştır. Kimyasal bağlanma yapısı ise FTIR ölçümleri ile belirlenmiştir. HfO₂ karakteristik pikleri elde edilirken, SiO_x arayüz tabakasına rastlanmamıştır. SiO₄ yapısına ait küçük bir pik bulunmaktadır. Ayrıca, HfSi_xO_y miktarı oldukça azdır. Daha derin kimyasal analiz yapabilmek ve film yapısını anlayabilmek için XPS derinlik profili incelemesi, çalışmanın

ileriki aşamalarında gerçekleştirilmiştir (Kısım 4.3). Filmin fiziksel kalınlığı, suboksit miktarı ve/veya Hf-silicate yapıları hakkında daha fazla bilgi sahibi olabilmek için, filmin arayüz kesitinden TEM fotoğrafı alınması ise ileriki çalışmalarımızda planlanmaktadır.

MOS, yüksek frekanslarda C-V ve G-V ölçümleri ile yapının elektriksel özellikleri hakkında genel bir bilgi alabilmek amacıyla yapılmıştır. Arayüz bölgesinin etkisinin, oksit filmin dielektrik özellikleri üzerine etkisinin önemi bilinmektedir. Bu yüzden, Si alttaşı ile HfO₂ film arasındaki arayüz bölgesini daha iyi anlayabilmek için daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir.

4.3. RF MAGNETRON SAÇTIRMA TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLEN HfO₂ FİMLERİN DERİNLİK PROFİL ANALİZİ

4.3.1. Giriş

Silikon üzerine büyütülen ince filmlerin özellikleri, arayüz yapısına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. HfO₂/Si yapısındaki arayüz durumu cihaz kalitesini etkilediği için, oksit ile silikon arayüz kalitesinin olabildiğince yüksek, az kusurlu ve düşük pürüze sahip olması gerekmektedir. Bu bölümde, büyütülen filmin fiziksel ve yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilerek, Hf metal bariyerin arayüz tabakasının oluşumu üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

4.3.2. Deneysel Detaylar

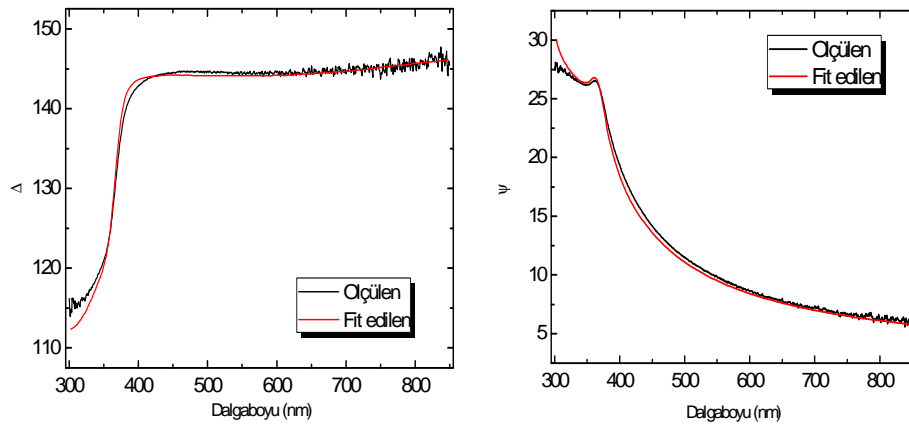
n-tipi silikon üzerine HfO₂ ince film, 30 W RF saçtırma gücü ve 0.1 O₂/Ar gaz oranı kullanılarak oda sıcaklığında 3 dakika süresince büyütüldü. Film büyütme işleminden önce, 60 saniye boyunca Si üzerine ince Hf metal tabakası kaplandı. Magnetron saçtırma tekniği ve oksidasyon ile ilgili detaylı bilgi bölüm 2’de verilmiştir. Büyütülen filmlerin kalınlık ve optiksel özellikleri 300 – 850 nm dalgaboyu aralığında film büyütme eş zamanlı SE kullanılarak incelenmiştir.

Filmin kristal yapısı, XRD kullanılarak grazing gelme modunda incelenmiştir. Film yapısal bileşenleri, kimyasal yapısı ve Si ile meydana getirdiği arayüz tabakası hakkında bilgi ise FTIR ve XPS ile incelenmiştir.

4.3.3. Sonuçlar ve Tartışma

4.3.3.1. Eş Zamanlı Spektroskopik Elipsometrik Analizler

70° lik gelme açısındaki spektroskopik elipsometre ile HfO₂ filmin kalınlığı, d , ve optiksel özellikleri hakkında, yani kırılma indisi, n , ve dielektrik sabitini, ϵ , elde edildi. Filmin kalınlığı ve optiksel sabitlerinin kalitesi, fit işleminin sonucundaki regresyon analiz sonucuna göre belirlenebilir. Bu teknik ile hesaplanan ve ölçülen elipsometrik dataların (Ψ , Δ) en iyi fiti elde edilir. Ortalama kare hatası (MSE) değeri 1.19 olarak bulunmuştur ve bu değerin düşük olması oldukça iyi sonuçlar elde ettiğimizi göstermektedir. Bu yüzden, ölçülen ve modellenen datalar arasındaki fit istediğimiz doğruluk derecesindedir. Ölçüm sonuçları ve hesaplanan elipsometrik değerler (Ψ , Δ) Şekil 4.13'te gösterilmektedir.

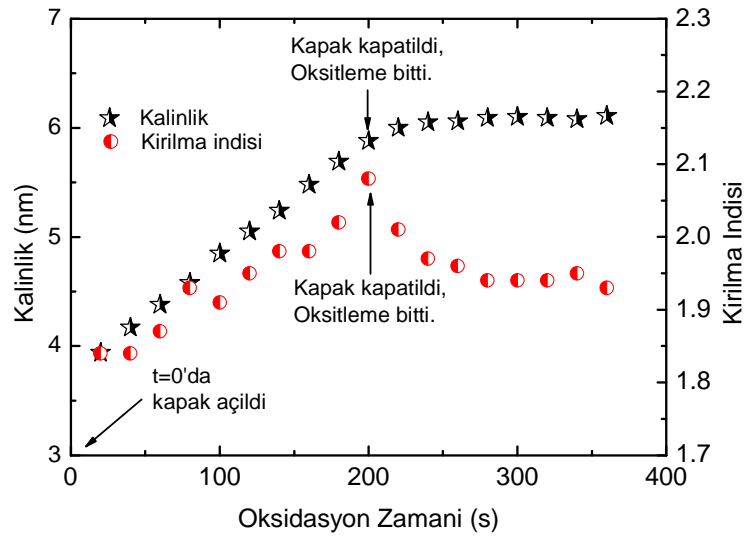


Şekil 4.13 İnce HfO₂ filme ait ölçülen ve fit edilen elipsometrik datalar.

Şekil 4.14 büyütülen filmin oksidasyon zamanına göre kalınlık ve kırılma indisi değişimini göstermektedir. Filmin kalınlığı kaplama sırasında lineer olarak artmıştır ve büyütme bitiminde kapağın kapatılması ile 6 nm olan sabit değere ulaşmıştır. Büyütmeye eş zamanlı olarak alınan SE ölçümleri, filmin büyümesi sırasında arayüz oluşumunu araştırmamıza olanak sağlamaktadır. Bu örnek için herhangi bir SiO_x oluşumuna rastlanmamıştır.

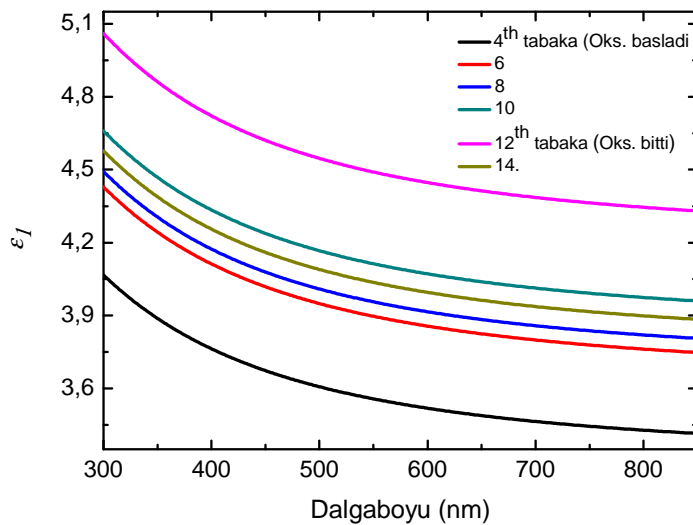
Büyütülen filmin kırılma indisi değişimi oksidasyon bitene kadar artış göstererek maksimum kırılma indisi olan 2.07 değerine ulaştıktan sonra düşüş göstermiş ve 1.93 değerinde sabitlenmiştir. Bilindiği üzere, bir malzemenin kırılma indisi ile malzeme yoğunluğu yakından ilişkilidir. Bunun sonucu olarak, film üzerinde oluşan bazı kimyasal

tepkimelerin gözenekli yapı oluşturduğu düşünülmektedir ve bu ise büyütülen filmlerin yoğunluğunu etkilemektedir.



Şekil 4.14 632 nm dalga boyunda oksidasyon zamanının fonksiyonu olarak kalınlık ve kırılma indisi değişimi.

Herhangi bir malzemenin dielektrik sabiti komplekstir ve $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ bağıntısı ile verilmektedir. Burada ϵ_1 malzemenin geçirgenliğini tanımlarken, ϵ_2 soğurmasını tanımlar. HfO_2 bizim kullandığımız dalgaboyu aralığında (300-850 nm) geçirgen olduğu için, filmin soğurması gözönüne alınmamıştır. Şekil 4.15, filme ait dielektrik sabitinin gerçel kısmının dalgaboyuna göre dağılımının kaplama süresine göre değişimini vermektedir. Kaplama sırasında ϵ_1 değeri ilk önce artış göstermiş, kaplama bitiminden sonra azalma göstermiştir.



Şekil 4.15 İnce hafnium oksit film için dalgaboyunun fonksiyonu olarak dielektrik sabitin gerçel kısmının değişimi.

Yüksek enerjiye sahip saçtılan parçacıkların örnek yüzeyindeki kimyasal reaksiyonlarının bir müddet daha devam etmesi nedeniyle, ε_f kaplamadan hemen sonra sabit bir değere gelmemiştir. Kaplama sırasında film kalınlığı artarken geçirgenliğide artış göstermiştir.

4.3.3.2. İnce Film XRD ile Yapısal Özellik Analizleri

Büyütülen filmlerin yapısal incelemeleri için grazing gelme modunda XRD kullanıldı. Şekil 4.16'ten görüldüğü gibi, 6 nm kalınlığında ince filme ait XRD spektrumu elde edilmiştir (Feng L.P., Liu Z.T., Shen Y.M., 2009).

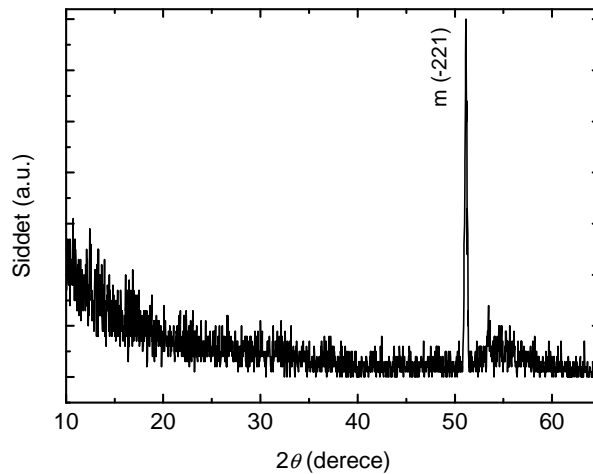
Filmin kristallenme boyutu (grain size) ise X'pert High Score yazılımı ve Debye-Scherer formülü kullanılarak elde edildi (Patterson A, 1939, Wang, Kumagai, Kokawa, Tsuaur, Ichiki, Maeda, 2005):

$$\tau = \frac{K\lambda}{B \cos(\theta)} \quad (4.2)$$

Burada $K=0.9$ değerinde bir sabit, λ ise $CuK\alpha$ 'nin dalgaboyu (1.54 \AA), B , radyan olarak maksimum şiddetin yarısının genişliği (FWHM) olarak tanımlandı. τ ise tanelerin büyüklüğüdür. Benzer olarak, filmin örgü gerilimi X'pert High Score içinde Debye-Scherer hesaplayıcı kullanılarak aşağıdaki formül ile hesaplandı.

$$\varepsilon = \frac{B}{4 \tan(\theta)} \quad (4.3)$$

(-221) yönelimine ait kırınım pikinin tane boyutu ve örgü gerilimi sırasıyla 24.5 nm ve % 0.328 olarak elde edildi.

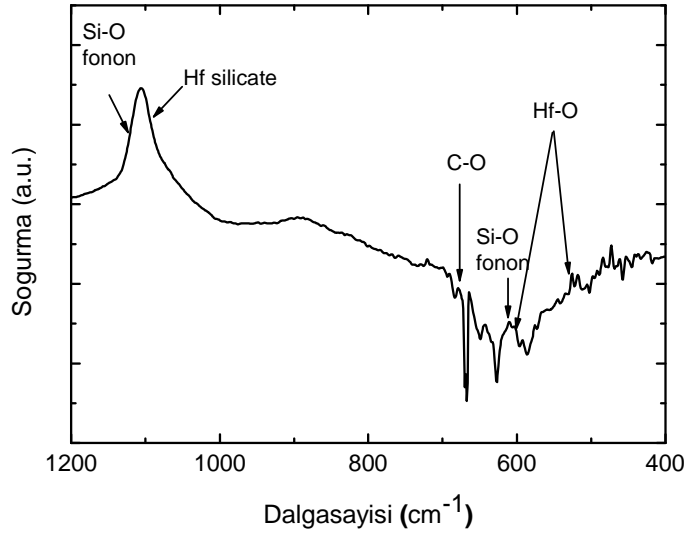


Şekil 4.16 HfO₂ film için GIXRD datası.

4.3.3.3. RF Saçtırılmış HfO₂ Filmin FTIR Spektrumu

Büyütülen filmin kimyasal bileşenlerine ait bağlar ise FTIR kullanılarak elde edildi (Şekil 4.17). Ölçümler 400 ile 1200 cm⁻¹ dalga sayısı bölgesinde alındı. Yüksek dalga sayısı bölgesinde 970'den 1150 cm⁻¹'e kadar süren sadece bir tane şiddetli ve geniş soğurma piki bulunmaktadır. Bu pik Si-O fonon modu ve hafnium silicate yapıdan kaynaklanmaktadır. SiO₂'nin doğal pozisyonu normalde 1075 cm⁻¹'de gözlenmektedir. Fakat, bu pik ~1105 cm⁻¹ civarında gözlenmiştir. SiO₂ pik pozisyonunun yüksek dalga sayısı bölgesine doğru kayması ise SiO₄'ün antisimetrik titreşiminin varlığını göstermektedir (Toledano-Luque, San Andrés, del Prado, Mártel, Lucía, González-Díaz, 2007).

Si-O-Hf bağına karşılık gelen titreşimin 1080 cm⁻¹ civarında tesbit edilmiştir. Bu band yapısının, HfSi_xO_y formunda Si/HfO₂ arayüzüne yakın bölgede olduğu şeklinde yorumlayabiliriz.

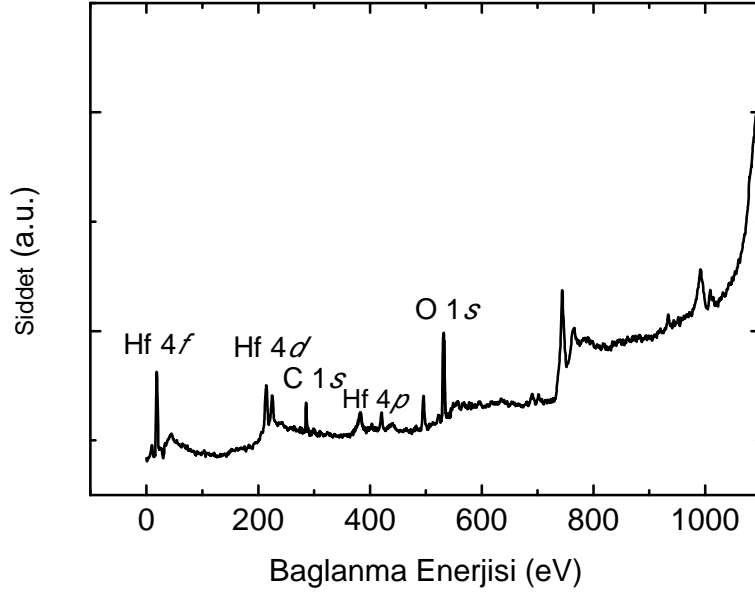


Şekil 4.17 FTIR'dan elde edilen HfO₂ filmin soğurma spektrumu.

400-600 cm⁻¹ dalgasayısı bölgesinde Hf-O bandlarına karşılık gelecek birçok pike rastlanmıştır. Bunlar 512 ve 600 cm⁻¹ bölgesi civarındadır. Neumayer ve arkadaşları bu piklerin oluşum sebebinin, HfO₂'nin monoklinik fazından kaynaklandığını bildirmiştir (Neumayer, Cartier, 2001). Bu sonuçlar XRD ile de uyusmaktadır. Düşük şiddette C-O bandları ise 670 cm⁻¹ civarında gözlenmiştir.

4.3.3.4 HfO₂ Filmin XPS Spektrumu

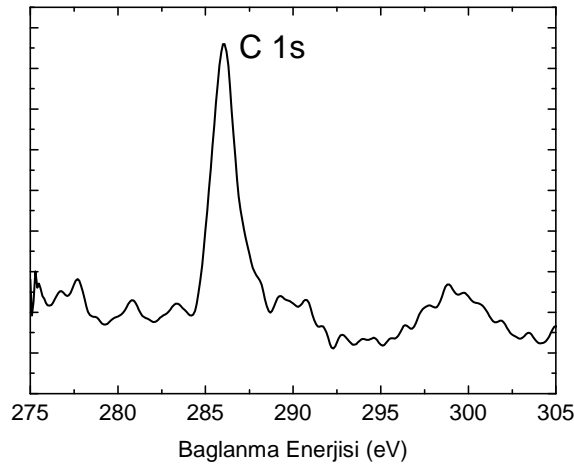
Şekil 4.18 XPS fotoelektron piklerinin yüzey tarama spektrumunu göstermektedir.



Şekil 4.18 HfO₂ filmin geniş-taramalı yüzey XPS spektrumu.

4.3.3.4.1. Karbon 1s sinyali

Yüzey spektrumu 286 eV civarında, ihmal edilebilir şiddete sahip C-C bağlarına ait C 1s pikini göstermektedir (Şekil 4.19).



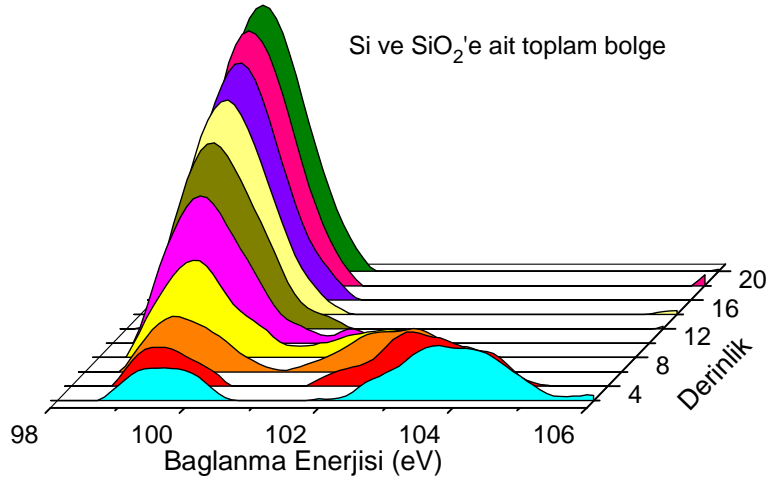
Şekil 4.19 Filmin C 1s XPS spektrumu.

4.3.3.4.2. Filmin Si Derinlik Profili

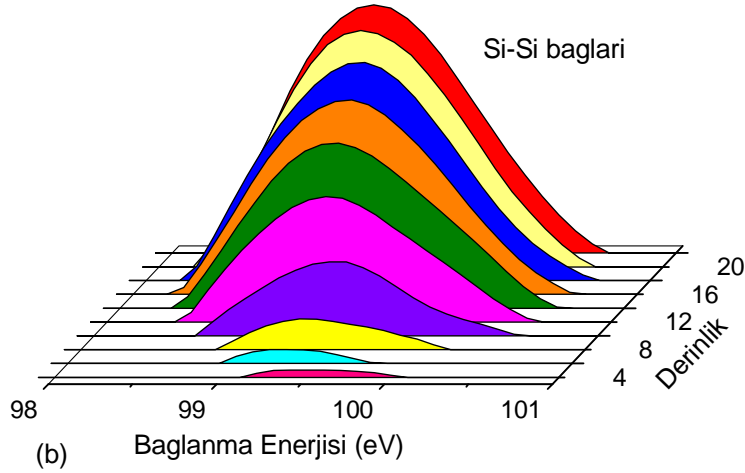
Fotoelektron spektrumunun Si 2p emisyon sinyal analizi Şekil 4.20 (a)'da gösterildiği gibi iki parça halinde incelenebilir. Si 2p spektrumu beş katkıdan oluşur. Bunlar, (i) elemental Si (Si^0), (ii) Si_2O (Si^{+1}), (iii) SiO (Si^{+2}), (iv) Si_2O_3 (Si^{+3}) ve (v) doğal oksit SiO_2 (Si^{+4}) (Aygün, Atanassova, Alacakir, Ozyuzer, Turan, 2004, Maunoury, Dabertrand, Martinez, Saadoune, Lafond, Pierre, Renault, Lhostis, Bailey, Noakes, Jalabert, 2007). Şekil 4.20 (a); HfO_2 filmin bütün XPS Si 2p spektrumunu göstermektedir. 99.1 eV'a yakın olan sağdaki pikler alttaştan kaynaklanan Si-Si bağlanma durumuna işaret eder. Piklerin şiddeti Şekil 4.20 (b)'de görüldüğü gibi altaşa doğru artmaktadır.

Elemental Si 2p sinyali 99.3 eV'ta olmasına karşın, (Aygün, Yıldız, 2009, Yakovkina, Kichai, Smirnova, Kaichev, Shubin, Morozova, Igumenov, 2005), bu çalışmada ana pikin 99.7 eV'ta merkezlendiği gözlenmiştir. Bu durum oksit-altı bağlanma durumunun (Si^{+1}) varlığı olarak açıklanabilir (Maunoury, Dabertrand, Martinez, Saadoune, Lafond, Pierre, Renault, Lhostis, Bailey, Noakes, Jalabert, 2007). Yakovkina ve arkadaşları (Yakovkina, Kichai, Smirnova, Kaichev, Shubin, Morozova, Igumenov, 2005), bu bağlanma enerjisinin hafnium silicide yapının içindeki silikonun bağlanma enerjisine yakın olduğunu açıkladılar ($99.5 < E_b < 100$ eV). Si 2p sinyalin ilk bölümünde, daha derin tabakalara doğru ilerledikçe yüksek bağlanma enerji bölgelerine doğru kimyasal bağ kayması gözlenmiştir.

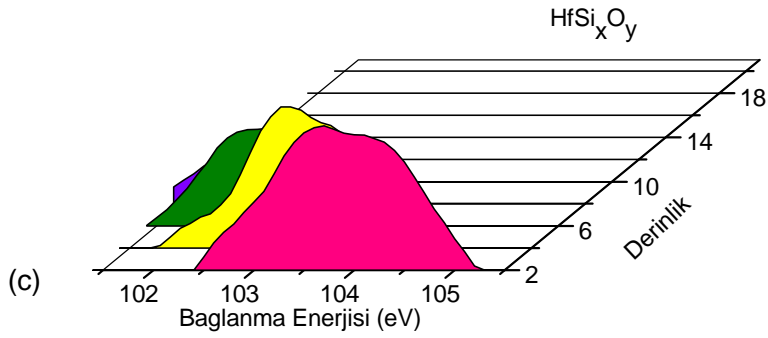
Si 2p spektrumuna ait diğer pikler yüksek bağlanma enerji bölgesinde gözlenmiştir. Bu pikler silikonun farklı oksidasyon durumlarına karşılık gelmektedir. Şekil 4.20 (c)'de 2. tabaka için pik pozisyonu 103.85 eV'ta bulundu, bu pik pozisyonu Si'nin tamamen oksitlenmiş durumuna (Si^{+4}) karşılık gelir. Derinleşen tabakalar için düşük bağlanma enerjilerine doğru kaymalar gözlenmektedir. Maunoury ve arkadaşları (Maunoury, Dabertrand, Martinez, Saadoune, Lafond, Pierre, Renault, Lhostis, Bailey, Noakes, Jalabert, 2007) Si^{+3} ile Si (Si^0) arasındaki kimyasal bağ kaymasının 2.9 eV olduğunu belirtmiştir. Bazı araştırma grupları ise bu değeri 2.48 ile 2.5 eV arasında bulmuşlardır (Green, Gusev, Degraeve, Garfunkel, 2001). Oksitin derinleşen tabakaları için elemental Si'nin kimyasal bağ kayması 3.5 ila 2.95 eV arasında elde edildi. Bu durum oksitin Hf-O-Si bandlarını içerdiğini ve Hf silicate yapının ($HfSi_xO_y$) varlığını gösterir (Tan, Azuma, Kojima, 2005, Sokolov, Filatova, Afanasev, Taracheva, Brzhezinskaya, Ovchinnikov, 2009). Bu sonuçlar ayrıca FTIR ile de desteklenmiştir.



(a)



(b)



(c)

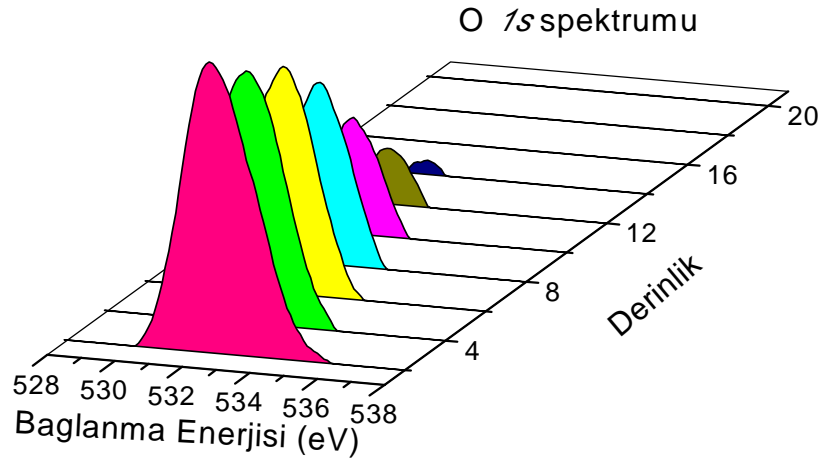
Şekil 4.20 Si 2p derinlik fotoelektron spektrumu.

Sonuç olarak, hafnium silicate yapının Hf-O-Si bandları yüzey tabakasından 8. tabakaya kadar görülüp daha sonra ortadan kaybolduğu gözlemlenirken, 8. tabakadan sonra herhangi bir arayüz tabakanın varlığı gözlenmemiş ve sonrasında ise altaşa kadar Si-Si bağlarının arttığını göstermektedir.

4.3.3.4.3. O 1s spektrumu

O 1s spektrumunun derinlik profili Şekil 4.21’de verilmiştir. Yüzey tabakasındaki pik 530 ile 536 eV arasındadır. En yüksek şiddetteki O 1s spektrumu ise yüzeyde gözlenmiştir. Ana pik, yüzey tabakası için yaklaşık olarak 531.5 eV’ta merkezlenmiştir ve hafnium silicate yapı içindeki O bağlanmasına karşı gelmektedir (Aygün, Yıldız, 2009).

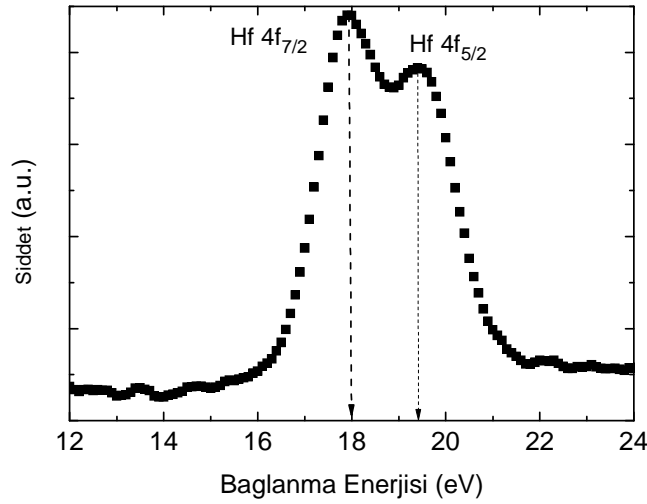
Derin tabakalarda ise, piklerin 532.6 eV’a doğru kayması, SiO₂’in varlığını gösterir (Rangarajan, Bhandari, Klein, 2002, Aygün, Yıldız, 2009). Oksijen sinyallerinin şiddeti 14. tabakaya doğru azalmaktadır ve sonrasında ise kaybolmaktadır. Bu derinlik seviyesinden sonra, film altına karşı gelmektedir ve bu yüzden, oksijen bileşimini içermemektedir.



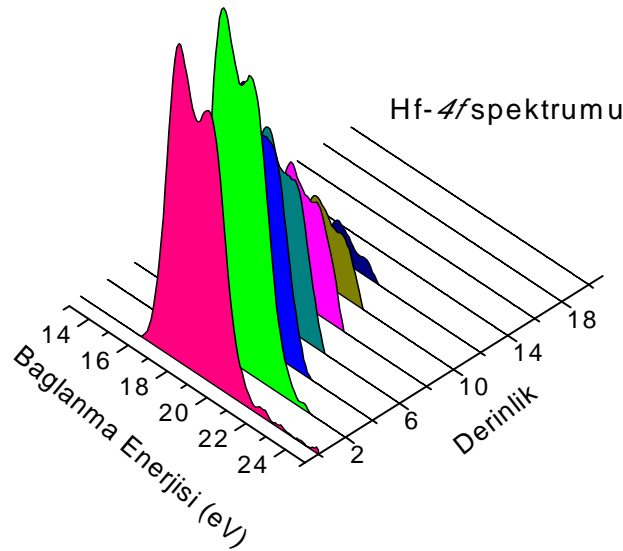
Şekil 4.21 Farklı derinliklerde O 1s spektrumu.

4.3.3.4.4. Hf 4f Spektrumu

Hf 4f spektrumu; (i) Hf metal (Hf⁰), (ii) HfO₂’nin suboksit formu (HfO_x) ve (iii) HfO₂’nin tamamen oksitlenmiş formundan oluşur (Suzer, Sayan, Garfunkel, Hussain, Hamdan, 2002). Yüzey tabakasının Hf 4f spektrumu Şekil 4.22’de görülmektedir. Hf 4f bölgesi sadece bir tane spin-orbit çiftlenimi içermektedir. Hf 4f spektrumunun derinlik profili Şekil 4.23’te verilmiştir. Bütün Hf 4f bölgesi Hf-O bağlarının farklı bağlama enerjilerinde 4f_{7/2} ve 4f_{5/2} bileşenlerini içermektedir. Hf 4f_{7/2}’nin bağlanma enerjisi Wilk ve arkadaşları (Wilk, Wallace, Anthony, 2001) ve Cosnier ve arkadaşları (Cosnier, Olivier, Theret, Andre, 2001) tarafından sırasıyla 17.3 ve 17.4 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 4.22 Yüzey tabakasının Hf 4f spektrumu.



Şekil 4.23 Derinliğe bağlı olarak Hf 4f spektrumu.

Bizim çalışmamıza göre, Hf 4f 1.5 eV'luk doublete sahiptir ve pikleri ise 17.9 ve 19.4 eV'de sırasıyla $4f_{7/2}$ ve $4f_{5/2}$ spin-orbit ayrılmasına sahiptir. Metalik Hf 14.3 eV bağlanma enerjisine sahip olup, burada büyütülen film metalik Hf'a sahip değildir. Hf $4f_{7/2}$ ve $4f_{5/2}$ piklerinin yüksek bağlanma enerjili bölgeye kayması tamamen oksitlenmiş Hf^{4+} 'nın dolayısıyla hafnium-silicate yapının varlığınının kanıtıdır. (Suzer, Sayan, Garfunkel, Hussain, Hamdan, 2002, Yakovkina, Kichai, Smirnova, Kaichev, Shubin, Morozova, Igumenov, 2005 Lee, Dai, Chan, Choy, 2004, Kukli, Aarik, Uustarec, Lud, Ritalab, Aidlac, Punga, Hrstae, Leskelb, Kikasc, Sammelseg, 2005).

Elde edilen sonuçlara göre, Hf metal Si üzerine kaplandığında, arayüzde HfSi_xO_y 'nin birkaç atomik tabakası oluşmaktadır. Beklenildiği gibi Hf $4f$ pikinin şiddeti derin tabakalara doğru azalma göstermiş, 12. tabakadan sonra ise arayüze ulaşıldığından dolayı kaybolmuştur.

4.3.4. Yorumlar

Magnetron saçırma tekniği ile ultrathin HfO_2 film n -tipi Si alttaş üzerine büyütüldü. Filmin optiksel, yapısal ve arayüzel özelliklerini karakterize etmek için SE, FTIR, XPS gibi analiz teknikleri kullanıldı.

Optiksel sonuçlar HfO_2 filmin büyümesinin kaplama zamanı ile lineer olarak arttığını göstermektedir. HfO_2 filmin kırılma indisi 1.93 olarak elde edildi. Bu değer oksit filmin yığın formunun değerine yakındır. Optiksel ölçümlerden, SiO_2 arayüzünün 0.5 nm olduğu gözlemlendi. Hf metalin istenmeyen arayüz tabakası oluşumu üzerindeki etkisi XPS derinlik profil spektrumu ile açıklanmıştır. Hf metal bariyerin, Si alttaşa doğru oksijen difüzyonu engellediği ve bunun sonucu olarak SiO_x oluşumunun olabildiğince engellendiği ortaya çıkarılmıştır. Fakat Hf'un zayıf bariyer özelliğinden dolayı tamamen ortadan kaldırılmamıştır.

Hafnium silicate (HfSi_xO_y) yapının varlığı çok ince SiO_x arayüz tabakasından önce gözlemlenmiştir. Si alttaşa ulaşmadan hemen önce Si-Si bağlarının gözlenmesinin nedeni, Hf atomlarının SiO_2 'in oksijen atomlarını kullanarak geriye Si-Si bağlarını bırakmasıdır. (Aygün, Yıldız, 2009, Yamamoto, Hayashi, Niwa, Asai, Horii, Miya, 2003). SiO_2 ve HfSi_xO_y arayüz tabakalarının varlığı ayrıca FTIR analizleri ile de desteklenmiştir.

4.4. HfO_2 FİLMLEİN ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

4.4.1. Giriş

Mikroelektronik cihazların boyutu giderek küçüldüğünden, yaygın olarak kullanılan SiO_2 gate dielektrik malzemenin kalınlığı sızıntı akımı sebebiyle limit değerlerine ulaşmıştır. Bu yüzden, cihaz performansını artırmak amacıyla alternatif yüksek- k dielektrik malzemeler araştırılmaya başlanmıştır. HfO_2 , yüksek- k değerlikli malzeme olarak metal-oksit-yarıiletken (MOS) transistörlerde önemli bir yere sahiptir. Bu bölümde, büyütülen ince HfO_2 filmlerin elektriksel özellikleri incelenmiştir.

4.4.2. Deneysel Yöntem

Magnetron saçtırma yöntemi ile büyütülen ince HfO₂ filmler metal-oksit-yarıiletken (MOS) transistörler üretildi. Sonrasında kapasitans-voltaj (C-V), iletkenlik-voltaj (G-V) ve akım-voltaj (I-V) gibi elektriksel karakteristikleri elde edildi. Film büyütme işlemi ve MOS üretim işlemi hakkında detaylı bilgi bölüm 2’de verilmektedir. Kapasitans ve iletkenlik ölçümleri için yüksek frekans bölgesi (1, 10, 100, 1000 kHz) kullanıldı. Seri direnç düzeltmesi (bakınız kısım 3.4.5) ve geçmiş tarih etkisi C-V ve G-V ölçümlerinden elde edildi. Sızıntı akım yoğunluğu uygulanan voltajın fonksiyonu olarak çalışıldı.

4.4.3. Sonuçlar ve Tartışma

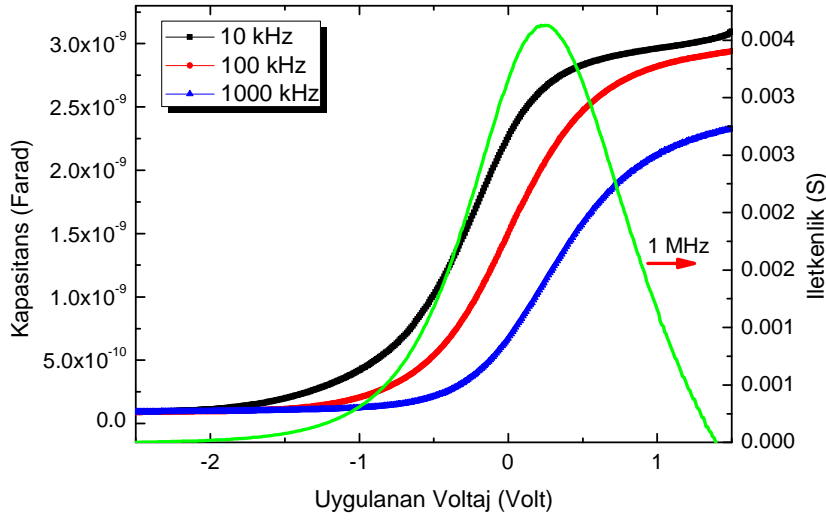
4.4.3.1. Elektriksel Karakterizasyon

Çalışmanın bu bölümünde, elektriksel ve dielektriksel özellikler yani, farklı örneklere ait kapasitans-voltaj (C-V), iletkenlik-voltaj (G-V) ve akım-voltaj (I-V) karakteristikleri verildi. C-V eğrileri 10, 100 ve 1000 kHz gibi yüksek frekans değerlerinde $5.7 \times 10^{-7} \text{ m}^2$ Al gate alanına sahip MOS transistörlerden alındı. Seri direnç düzeltmesi bütün elektriksel ölçümlere uygulanmıştır. Yapılan ölçümler kullanılarak, düzbant voltaj, V_{FB} , sabit oksit yükleri, Q_{ox} , yavaş durumlar, Q_s , ve arayüz kusur durumları, Q_{fast} , elde edildi.

Şekil 4.24, MOS kapasitörlerin seri direnç düzeltmesi yapıldıktan sonraki akümülyasyon, deplezyon ve tersinme bölgeleri için C-V eğrileri ile 1 MHz için G-V eğrisinin pikini göstermektedir. C-V eğrisinin yüksek frekanslara gidildikçe sağa doğru kaydığı açıktır. Bu kaymanın sebebi, sabit oksit yükleri, Q_f ’dir. Sabit oksit yüklerinin miktarı V_{FB} değeri kullanılarak aşağıdaki denklem ile ilişkilendirilebilir;

$$V_{FB} = \Phi_{MS} - \frac{Q_f}{C_{acc}} \quad (4.4)$$

Burada, C_{acc} akümülyasyon modunda ölçülen kapasitans ve Φ_{MS} , Al gate ile Si alttaş arasındaki iş fonksiyonu farkıdır. Sabit oksit yükleri, Q_f , akümülyasyon durumundaki kapasitans değerinden hesaplanırken, düzbant voltajı, V_{FB} , ise iletkenlik pikine karşılık gelen voltaj değeridir. Tablo 4.2 elektiriksel ölçümlerin yapıldığı MOS örneklerine ait oksidasyon parametrelerini ve her bir frekans değerindeki oksit yüklerini vermektedir.



Şekil 4.24 10, 100, 1000 kHz frekans için uygulanan voltaja bağlı olarak kapasitans değişimi ve 1MHz frekans için uygulanan voltaja karşı iletkenlik değişimi.

Düzbant voltajı negatif olduğunda, sabit oksit yüklerinin pozitif olması beklenir veya düzbant voltajı pozitif olduğunda sabit oksit yüklerinin negatif olması beklenir. n -tipi Si ile Al arasındaki iş fonksiyonu farkı -0.3 eV'tur. 1 MHz için G-V pikinden düzbant voltajı 0.043 V olarak elde edilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi Q_f negatiftir. Bu yüklerin sebebi, dielektrik/yarıiletken arayüzüne yakın yerlerde kimyasal bağlarını tamamlamamış atomların varlığıdır.

Oksijen boşluklarının sebeplerinden birisi HfO_2 'de elektriksel olarak aktif kusurların varlığı olabilir. 30 W güç ile 0.15, 0.2 ve 0.25 gibi farklı O_2/Ar gaz oranlarında büyütülen filmler oksijen miktarına bağlı olarak farklı sabit oksit yükü miktarına sahiplerdir (Tablo 4.2).

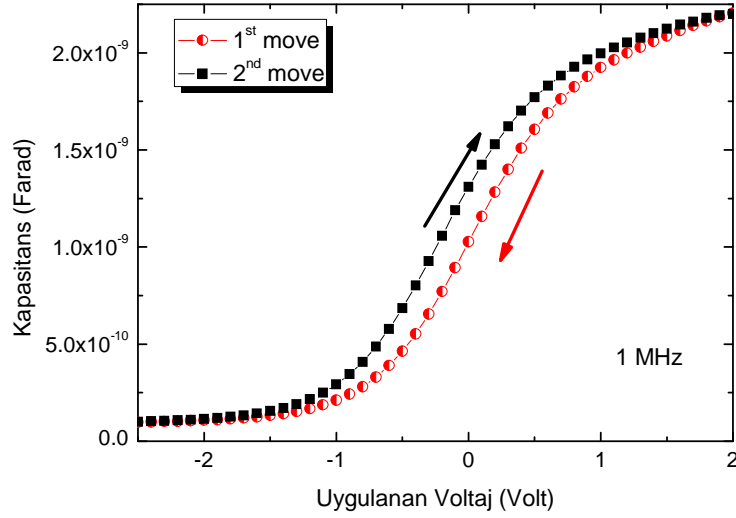
Tablo 4.2 HfO₂ filmlerin büyütme ve elektriksel parametreleri.

	Uygulanan Güç (Watt)	30	30	30	50	60
	O ₂ /Ar gaz oranı	0.1	0.15	0.2	0.2	0.1
V _{fb} (V)	1MHz	-0.043	-1.63	-1.41	-2.18	-1.21
Q _f (10 ¹¹ cm ⁻²)	1 MHz	-6.48	17.71	13.75	27.11	14.12
	100 kHz	-8.22	37.10	35.88	38.12	14.94
	10 kHz	-8.55	44.19	42.48	43.45	15.98
	1 kHz		45.81	45.91	44.89	16.00
Q _s (10 ¹¹ cm ⁻²)	1 MHz	2.69	2.30	3.185	1.60	1.03
Q _{fast} (10 ¹¹ cm ⁻²)	10-1000 kHz	-39.85	-3.65	-8.39	-7.06	-75.93

4.3.3.2. Geçmişin Etkisi (hysteresis) ve Yavaş Durumlar

Gate voltajı, akümülyasyon'dan tersinme'ye ve sonra tersinme'den akümülyasyona doğru 1 MHz frekans değerinde tarandığında, oksit film için C-V geçmiş etki (hysteresis) eğrisi elde edilir. Şekil 4.25, 60 W güç ve 0.1 gaz oranında büyütülen örnek için geçmiş etki etkisini göstermektedir. Belirtilen iki ölçümün, düzbant voltajı civarındaki potansiyel farkı, yavaş durumların, Q_{slow} , varlığına işaretir. Yavaş durumlar her yeni voltajda tekrardan dolarlar ve Si/oksit arayüzüne çok yakın bir yerde bulunurlar. Yavaş yük yoğunluğu denklem (4.5) kullanılarak, $1.03 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ olarak bulunmuştur.

$$Q_{slow} = \frac{V_{ilk} - V_{son}}{Alan \times q} \times C_{acc} \quad (4.5)$$

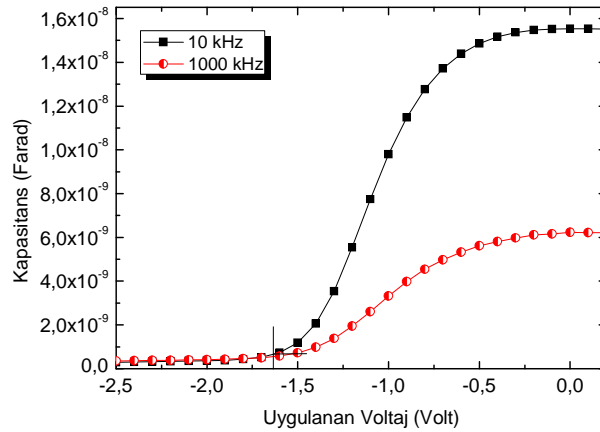


Şekil 4.25 60 W saçırma gücünde ve 0.1 gaz oranında büyütülen film için 1 MHz frekans değerinde uygulanan voltaja karşı kapasitans değişimi. Akümülyasyondan tersinmeye (1. hareket), tersinmeden akümülyasyona (2. hareket).

Örneğin kalınlığı SE ile 14.85 nm olarak elde edildi. Etkin dielektrik sabiti 1 kHz frekansta 7.33 olarak hesaplandı. Arayüz kusur yüklerinin miktarı, Q_{fast} (hızlı yükler), 10 kHz ve 1 MHz frekansta düzbant voltajına yakın olan CV eğrileri farkından hesaplanmaktadır. Tablo 4.2'den görüldüğü gibi hızlı yüklerin yoğunluğu denklem (4.6)'ten $-3.65 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır.

$$Q_{fast} = \frac{V_{10kHz} - V_{1000kHz}}{Alan \times q} \times C_{acc} \quad (4.6)$$

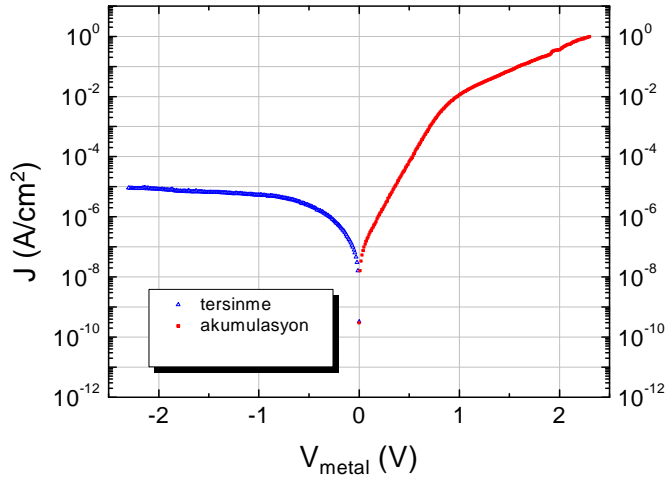
1 kHz frekans değerinde ϵ_{eff} değeri ise 9.01 olarak elde edilmiştir.



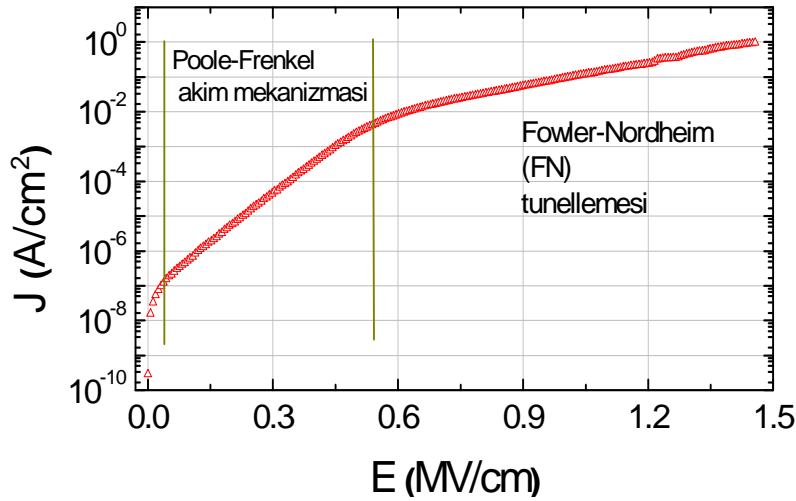
Şekil 4.26 1 MHz ve 10 kHz frekanslarda akümülyasyondan tersinme'a doğru uygulanan voltaja karşı kapasitans değişimi.

4.3.3.3. Kapasitörlerin I-V Karakteristikleri

İdeal yalıtkanlarda kaçak akımın olmadığı düşünülür. Fakat gerçekte, MOS yapıya uygulanan elektrik alanın şiddeti artırıldığında veya MOS yapının sıcaklığı arttırıldığında, yük taşıyıcılar yasak enerji band yüksekliğini geçerek tünellemeyle kaçak akıma neden olurlar.



Şekil 4.27 Uygulanan voltaja karşı kaçak akımı değişimi.



Şekil 4.28 Uygulanan elektrik alana karşı akım yoğunluğu ve akım mekanizması bölgeleri.

MOS kapasitör, uygulanan fiziksel özellikler ve çalışma bölgelerine göre birçok sızıntı akımı mekanizması vardır (Sze S.M., 1981). Uygulanan voltaja göre oksitin kaçak

akım yoğunluğu, büyütülen dielektrik filmlerin kalitesi hakkında bilgi verir. Bu sebeple, uygulanan voltajın sızıntı akımına göre değişimi MOS yapıların elektriksel karakteristikleri hakkında bilgi verir. Şekil 4.27, 30 W güç kullanılarak 0.1 gaz oranında büyütülen örnekler için uygulanan voltaja karşı akım yoğunluğunu göstermektedir.

İleri voltaj durumlarında (elektronların oksitin içine girdiği negatif voltaj durumları), uygulanan küçük voltajlar için kaçak akım 10^{-8} A/cm² gibi çok küçük değerlerden başlar ve yaklaşık -2V için 10^{-6} A/cm² değerine artar.

Şekil 4.28 dielektrik filmde uygulanan elektrik alana karşı akım yoğunluğu göstermektedir. Gerçekte mümkün olan akım mekanizmaları I-V bağıntısı kullanılarak elde edilmiştir.

4.4.4. Yorumlar

Elektriksel özellikleri incelemek için saçırlarak büyütülen ince HfO₂ filmlerinden MOS kapasitörler elde edildi. Dielektrik ve elektriksel parametreler, MOS kapasitörlerin yüksek frekanslardaki (1 ile 1000 kHz frekans aralıklarında) kapasitans ve iletkenlik ölçümlerinin elde edildi. Sonuç olarak, akümülyasyon kapasitans değeri frekansın azalmasıyla arttığı için ϵ_{eff} 'nin en büyük değeri en düşük frekansta elde edilmiştir.

Sabit oksit yükleri, Q_f düzbant voltajından; yavaş durumlar, Q_s , 1 MHz C-V eğrisinde geçmiş etki etkisinden; hızlı arayüz durumları, Q_{fast} , 10 kHz ve 1 MHz C-V eğrileri arasındaki potansiyel farkından elde edilmiştir.

Sonuçlara göre elde edilen düşük dielektrik sabitinin sebebi, HfO₂/SiO₂ arasında SiO_x ve/veya HfSi_xO_y arayüz yapısının oluşmasıdır. Cihaz performansını artırmak için diğer bir deyişle kaçak akımı azaltıp dielektrik sabitini artırmak için, oksit ve Si altaş arasında oluşan, istenmeyen arayüz tabakasının elimine edilmesi gerekmektedir. Bu arayüz tabakasını daha da azaltmak için çalışmalarımız devam edecektir.

BÖLÜM 5

SONUÇ

Mikroelektronik ana malzemesi; uzun yıllardır mükemmel mekanik, kimyasal ve elektriksel özelliklerinden dolayı Si teknolojisine dayanmaktadır. Bunun nedeni Si altına üzerine Si'nin doğal oksiti olan SiO₂'nin mükemmel bir arayüzey ile oluşmasıdır. Fakat mikroelektronik teknolojisinde aygıt geometrisinin giderek küçülmesi, SiO₂'in kalınlığını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle, özellikle son zamanlarda yüksek dielektrik katsayı değerlikli yeni dielektrik malzemeler, mikroelektronik başlıca araştırma konularından birisi olmuştur.

Bir yarıiletken yüzeyi oksitlemek için bir çok yöntem vardır (bakınız kısım 3.2). Bunların arasında radyo frekanslı magnetron saçırma tekniği, hem amorf film büyütme açısından hemde yüksek kalınlık oranlarıyla film büyütme nedeniyle dikkate alınmıştır. Diğer bir deyişle bu tekniğin en büyük avantajlarından biride de büyütülen filmin fiziksel özellikleri ve kalınlığı açısından kontrol edilebilir bir teknik olmasıdır.

Bu çalışmada esas amacımız, uygun vakum ortamında büyütme eş zamanlı spektroskopik elipsometre ile kontrollü bir şekilde Si altaş üzerinde HfO₂ filmler büyütme ve büyütülen bu filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel olarak karakterize edilmesidir.

Bölüm 2 kullanılan deneysel sistemlerin üzerine genel bir bilgi vermektedir. Spektroskopik Elipsometrenin çalışma prensibi ile başlamakta ve SE'nin fiziğini anlayabilmek için çalışma prensibine ek olarak optik bilgisi ve ışığın bir ortamdaki davranışı konusunda temel bilgiler de verilmiştir. Devamında magnetron saçırma tekniği hakkında bilgi verilmiştir. Ayrıca metal saçırma tekniği ve reaktif oksitleme hakkında da bilgi verilmiştir. Bu bölümün üçüncü ana teması ise, Metal-Oksit-Yarıiletken (MOS) yapıların üretimi ve bu yapıların enerji band diagramlarıdır.

Bölüm 3 örnek hazırlanması, MOS yapıların üretimi ve Si üzerine büyütülen HfO₂ filmlerin karakterizasyonu kısımlarından meydana gelmiştir. Örnek hazırlama bölümünde kullanmış olduğumuz örnek büyütme parametreleri verilmiştir. Üretim kısmında MOS

yapıların oluşturulma detayları verilmiştir. Karakterizasyon kısmında da SE, XRD, FTIR, XPS ve elektriksel karakterizasyon metodlarının tekniksel özellikleri açıklanmıştır.

Bulgular ve Tartışma olan 4. Bölümde, ideal HfO_2 film büyütme parametreleri araştırıldı. Büyütülen film ile Si altaş arasında oluşabilecek SiO_x arayüzeyi engelleyebilmek ve yüksek kırılma indisine sahip HfO_2 film büyütebilmek için kullanılan oksijen miktarı ve uygulanan saçırma gücü gibi bazı belirli parametreler üzerinde yoğunlaşarak uygun oksit büyütme parametreleri saptanmaya çalışılmıştır. 5 farklı oksijen/argon gaz oranı ile büyütülen filmler için oksijen miktarının büyüyen filmlerin SiO_2 arayüzey kalınlıkları ile kırılma indisleri üzerine etkisi incelenmiştir (Kısım 4.1). Elde edilen sonuçlara göre, yüksek gaz oranları ile büyütülen filmlerin kalınlıkları daha düşük elde edilmiştir. Benzer şekilde filmlerin kırılma indisleri artan gaz oranı ile azalma göstermiştir. 0.1 gaz oranı ile büyütülen film 2.05 kırılma indisine sahip olduğu bulunmuş olup bu değer 632 nm dalgaboyunda yığın halde bulunan HfO_2 'in sahip olduğu 2.1 kırılma indisi değerine oldukça yakındır. Aynı zamanda artan oksijen miktarı Si altaşa doğru oksijen difüzyonunu arttırarak arayüz kalınlığında artışa neden olmuştur

Uygulanan gücün kırılma indisi ve film kalınlığı üzerine etkisi incelenmiştir. Farklı güç ile büyütülen filmler farklı kalınlık ve kırılma indisi göstermiştir. En yüksek güç uygulanarak büyülen film en yüksek kalınlığa sahip olurken, en yüksek kırılma indisine sahip olan film en düşük güç uygulanarak elde edilmiştir. Sonuç olarak kırılma indisi ve istenmeyen arayüz tabakası oluşumu açısından oksijen/argon gaz oranı 0.1 ile 0.2 arasında olan düşük oksijen miktarı ve 30-40 Watt civarında düşük güç uygulanması en iyi film büyütme parametreleri olarak belirlenmiştir.

Kısım 4.2'de istenmeyen arayüz tabakası oluşumu kontrol altına alınmaya çalışılmıştır. Bunu sağlayabilmek amacıyla oksidasyona başlamadan önce ince bir Hf metal tabakası Si altaş üzerine kaplanmıştır. Büyütülen HfO_2 filmin optiksel, yapısal, kimyasal ve elektriksel özellikleri çalışılmıştır. SE sonuçlarına göre film oksidasyon zamanına göre lineer olarak büyümekte ve herhangi SiO_2 arayüz tabaka oluşumu gözlenmemektedir. Fakat FTIR analizine göre film SiO_4 ve hafnium silicate arayüz tabakasına sahiptir. Bu arayüz tabakasının elektriksel özellikler üzerindeki etkisi, elde edilen düşük dielektrik katsayısı olarak film özelliğine yansımıştır. Sonuç olarak Hf metal tabakası Si altaşa doğru oksijen difüzyonunu

sınırlamış fakat HfO₂ filmin zayıf bariyer özelliğinden dolayı oksijen difüzyonunu tamamen engelleyememiştir.

Kısım 4.3'te Hf metal varlığında arayüz tabakasının oluşumu XPS ve SE derinlik profilleri kullanılarak saptanmaya çalışılmıştır. SE derinlik analizine göre film oksidasyon zamanı ile lineer olarak büyümekte ve bu sırada 0.5 nm kalınlığında SiO₂ arayüz tabakası oluşumu saptanmıştır. XPS derinlik analizi ile SiO₂ arayüz tabakasından önce hafnium silicate (HfSi_xO_y) tabakasının varlığı saptanmıştır. XPS derinlik analizi ile filmin çok mükemmel olmadığı ve derinliklere doğru suboksit formda Si varlığı saptanmıştır. Hf metal tabakanın kaplama süresinin arttırılmasının oksitin ve arayüzeyin kalitesini arttıracığı sonucuna varılmıştır.

Kısım 4.4'te MOS kapasitörün kapasitans ve iletkenliği kullanılarak oksit tabakasının dielektriksel ve elektriksel özellikleri belirlenmiştir. Bu ölçümlerden, sabit oksit yükleri, 1 MHz C-V eğrisinin geçmiş etki etkisinden yavaş durumlar ve 10 kHz -1 MHz C-V eğrisinden de hızlı durumlar (fast states) elde edilmiştir. Büyütülen oksit tabakasının kaçak akım yoğunluğuda elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda magnetron saçtırma tekniğinin amorf film büyütme açısından doğru bir teknik olduğu saptanmıştır. Fakat büyütülen HfO₂ oksit filmlerin kalitesini arttırmak için daha fazla araştırma yapılmasının gerekliliği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Aarik J., Mandar H., Kirm M., Pung L., Optical Characterization of HfO₂ Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition. *Thin Solid Films* 466: 41-47 (2004).
- Alers G.B., Werder D.J., Chabal Y., Intermixing at the tantalum oxide/silicon interface in gate dielectric structures. *Applied Physics Letters* 73: 1517 (1998).
- Atanassova, E., *Microelectronics Reliability* 39:1185, (1999).
- Aygun G., Turan R., Electrical and dielectrical properties of tantalum oxide films grown by Nd:YAG laser assisted oxidation. *Thin Solid Films* 517: 994-999 (2008).
- Aygun G., Yildiz I., Interfacial and structural properties of sputtered HfO₂ layers. *Journal of Applied Physics* 106: 014312-1-7 (2009).
- Aygun G., Growth and Characterization of Thin SiO₂ and Ta₂O₅ Dielectric Layers by Nd:YAG Laser Oxidation. Ph.D. Thesis. Middle East Techniquel University, (2005).
- Aygun G., Atanassova E., Alacakir A., Ozyuzer L., Turan R., Oxidation of Si surface by a pulsed Nd :YAG laser. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37:1569–75 (2004).
- Azzam R.M.A., Bashara N.M., Ellipsometry and Polarized Light. North-Holland, Amsterdam (1977).
- Buiu O., Davey W., Lu Y., Mitrovic I. Z., Hall S., Ellipsometric Analyses of Mixed Metal Oxide Thin Films. *Thin Solid Film* (2008).
- Buiu O., Lu Y., Mitrovic I. Z., Hall S., Chalker P., Potter R. J., Spectroellipsometric assessment of HfO₂ thin films. *Thin Solid Films* 515: 623-626 (2006).
- Chaneliere C., Autran J. L., Devine R. A. B., Balland B., Tantalum pentoxide (Ta₂O₅) thin films for advanced dielectric applications. *Materials Science and Engineering R* 22: 269-322 (1998).
- Cosnier V., Olivier M., Theret G., Andre B., HfO₂– SiO₂ interface in PVD coatings. *J. Vac. Sci. Technol. A* 19: 2267 (2001).
- Deal B. E., Standardized terminology for oxide charges associated with thermally oxidized silicon. *IEEE Trans. Electron Devices ED* 27: 606 (1980).

Drude P., *Ann. d. Phys.* 39:481 (1890).

Duenas S., Castan H., Garcia H., Gomez A., Bailon L., Toledano-Luque M., Martil I., Gonzalez-Diaz, G., Electrical properties of high-pressure reactive sputtered thin hafnium oxide high-*k* gate dielectrics. *Semicond. Sci. Technol.* 22: 1344–1351 (2007).

Duncan W. M., Henck S. A., Loewenstein L. M., Spectral ellipsometry for in-situ real-time measurement and control. Central Research Laboratories and semiconductor process and design center final report, (1992).

Feng L.P., Liu Z.T., Shen Y.M., Compositional, structural and electronic characteristics of HfO₂ and HfSiO dielectrics prepared by radio frequency magnetron sputtering. *Vacuum* 83: 902-905 (2009).

Frank M.M., Sayan S., Dörmann S., Emge T.J., Wielunski L.S., Garfunkel E., Chabal Y. J., Hafnium oxide gate dielectrics grown from an alkoxide precursor: structure and defects. *Materials Science and Engineering B* 109: 6-10 (2004).

Fujiwara H., Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Ibaraki, Japan (2007).

Giustino F., Umari P., Pasquarello A., Dielectric effect of a thin SiO₂ interlayer at the interface between silicon and high-*k* oxides. *Microelectronic Engineering* 72: 299-303 (2004).

Green M.L., Gusev E.P., Degraeve R., Garfunkel E.L., Ultrathin (<4 nm) SiO₂ and Si–O–N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits. *J. Appl. Phys.* 90: 2057 (2001).

Hayashi S., Yamamoto K., Harada Y., Mitsuhashi R., Eriguchi K., Kubota M., Niwa M., *Appl. Surf. Sci.* 216, 228-233 (2003).

He G., Fang Q., Liu M., Zhu L.Q., Zhang L.D., The structural and interfacial properties of HfO₂/Si by the plasma oxidation of sputtered metallic Hf thin films. *Journal of Crystal Growth* 268: 155-162 (2004).

Hecht, E., *Optics*, Publisher: Addison Wesley 4th edition (2002).

Hori N., Suzuki K., Saitoh T., Measurements of Optical Properties for Thin Amorphous Silicon Films Using Spectroscopic Ellipsometry. *IEEE Xplore* 1338-1341 (1991).

- Ikeda H., Goto S., Honda K., Sakashita M., Sakai A., Zaima S., Yasuda Y., Structural and Electrical Characteristics of HfO₂ Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition. *Japanese Journal of Applied Physics* 41: 2476-2479 (2002).
- Johs B., Hale J., Hilfike J., Real-time process control with in situ spectroscopic ellipsometer. *Elsevier Science Ltd.* 10: 1290-97 (1997).
- Kang H., Kim S., Kim J., Choi J., Jeon H., Characteristics of the HfO₂ Thin Films Grown by Remote Plasma Atomic Layer Deposition Method on the Plasma Oxidized Si Substrate. *The Electrochemical Society* 1: 459-464 (2005).
- Khomenkova L., Dufour C., Coulon P-E., Bonafos C., Gourbilleau F., High-k Hf-based layers grown by RF magnetron sputtering. *Nanotechnology* doi:10.1088/0957-4484/21/9/095704 (2010).
- Khoshman J. M., Kordesch M. E., Optical properties of a-HfO₂ thin films. *Surface & Coatings Technology* 201: 3530–3535 (2006).
- Kukli K., Aarik J., Uustarec T., Lud J., Ritalab M., Aidlac A., Punga L., Hrsta A., Leskelb M., Kikasc A., Sammelseg V., Engineering structure and properties of hafnium oxide films by atomic layer deposition temperature. *Thin Solid Films* 479: 1– 11 (2005).
- Lee P.F., Dai J.Y., Chan H.L.W., Choy C.L., Two-step interfacial reaction of HfO₂ high-k gate dielectric thin films on Si. *Ceramics International* 30: 1267-1270 (2004).
- Manchanda L., Morris M.D., Green M.L., van Dover R. B., Klemens F., Sorsch T. W., Silverman P.J., Wilk G., Busch B., Aravamudhan S., Multi-component high-k gate dielectrics for the silicon industry. *Microelectronic Engineering* 59: 351–359 (2001).
- Martinez F. L., Toledano-Luque M., Gandia J. J., Carabe J., Bohne W., Röhrich J., Strub E., Martil I., Optical properties and structure of HfO₂ thin films grown by high pressure reactive sputtering. *Journal of Applied Physics* 40: 5256–5265 (2007).
- Maunoury C., Dabertrand K., Martinez E., Saadoune M., Lafond D., Pierre F., Renault O., Lhostis S., Bailey P., Noakes T.C. Q., Jalabert D., Chemical interface analysis of as grown HfO₂ ultrathin films on SiO₂. *J. Appl. Phys.* 101: 034112 (2007).
- McKee R. A., Walker F. J., Chisholm M. F., Crystalline Oxides on Silicon: The First Five Monolayers. *Physical Review Letter*, 81: 3014 (1998).
- Muller R.H., Farmer J.C., Fast, Self-Compensating Spectral-Scanning Ellipsometer, *Review of Scientific Instruments* 55: 371-374 (1984).

- Neumayer D. A., Cartier E., Materials characterization of ZrO_2 - SiO_2 and HfO_2 - SiO_2 binary oxides deposited by chemical solution deposition. *Journal of Applied Physics* 90: 1801-1808 (2001).
- Nicollian E. H., Brews J. R., MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology. United States of America: John Wiley and Sons (2003).
- Park B.K., Park J., Cho M., Hwan C.S., Oh K., Han Y., Yang D.Y., Interfacial reaction between chemically vapor-deposited HfO_2 thin films and a HF-cleaned Si substrate during film growth and postannealing. *Applied Physics Letters* 80: 2368 (2002).
- Patterson A.L., The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review* 56:978-982 (1939).
- Pereira L., Marques A., Águas H., Nedev N., Georgiev S., Fortunato E., Martins R., Performances of hafnium oxide produced by radio frequency sputtering for gate dielectric application. *Materials Science and Engineering B* 109: 89-93 (2004).
- Rangarajan V., Bhandari H., Klein T.M., Comparison of hafnium silicate thin films on silicon (1 0 0) deposited using thermal and plasma enhanced metal organic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* 419: 1-4 (2002).
- Robertson J., Peacock P. W., Atomic structure, band offsets, growth and defects at high-k oxide: Si interfaces. *Science Direct* 72: 112-120 (2004).
- Rothen, A., The ellipsometer, an apparatus to measure thicknesses of thin surface films. *Review of Scientific Instruments*.16: 26-30 (1945).
- Schubert M. Infrared Ellipsometry on Semiconductor Layer Structures: Phonons, Plasmons, and Polaritons. Springer, Heidelberg (2004).
- Siervo D., Flüchter C.R., Weier D., Schürmann M., Dreiner S., Westphal C., Carazzolle M.F., Pancotti A., Landers R., Kleiman G.G., Hafnium silicide formation on Si(100) upon annealing. *Physical Review B* 74: 075319 (2006).
- Sharlandjiev P., Stoilov G., Modeling Optical Response of Thin Films: Choice of the refractive Index Dispersion Law. *Information Technologies and Knowledge* 2:157-159 (2008).
- Sokolov A.A., Filatova E.O., Afanasev V.V., Taracheva E.Y., Brzhezinskaya M.M., Ovchinnikov A.A., Interface analysis of HfO_2 films on (100) Si using X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J.Phys. D: Appl. Phys.* 42:1-6 (2009).

- Suzer S., Sayan S., Garfunkel E., Hussain Z., Hamdan N.M., Soft x-ray photoemission studies of Hf oxidation. *American vacuum society* 21:106-109 (2002).
- Sze S. M., Physics of Semiconductor Devices. United States of America: John Wiley and Sons, (1981).
- Tan R., Azuma Y., Kojima I., X-Ray photoelectron spectroscopic analysis of HfO₂/Hf/SiO₂/Si structure Applied Surface Science 241:135-140 (2005).
- Teren A. R., Thomas R., He J., Ehrhart P., Comparison of precursors for pulsed metal-organic chemical vapor deposition of HfO₂ high-K dielectric thin films. *Thin Solid Films* 478: 206-217 (2005).
- Toledano-Luque, M., San Andrés E., del Prado A., Mártel I., Lucía M. L., González-Díaz G., High-pressure reactively sputtered HfO₂: Composition, morphology, and optical properties. *Journal of Applied Physics* 102: 044106-1 (2007).
- Tompkins H. G., Irene E. A., Handbook of Ellipsometry, Springer (2004).
- Tyagi M. S., Introduction to Semiconductor Materials and Devices. United States of America: John Wiley and Sons (1991).
- Wang H., Wang Y., Feng J., Ye C., Wang B.Y., Wang H.B., Li Q., Jiang Y., Huang A.P., Xiao Z.S., Structure and electrical properties of HfO₂ high-k films prepared by pulsed laser deposition on Si (100). *Applied Physics A* 93:681-684 (2008).
- Wang Z.J., Kumagai T., Kokawa H., Tsaur J., Ichiki M., Maeda R., Crystalline phases, microstructures and electrical properties of hafnium oxide films deposited by sol-gel method. *Journal of Crystal Growth* 281: 452-457 (2005).
- Wilk G.D., Wallace R.M., Anthony J.M, High-k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations, *Journal of Applied Physics* 89, 5243-5273 (2001).
- Yakovkina L.V., Kichai V.N., Smirnova T.P., Kaichev V.V., Shubin Y.V., Morozova K.V., Igumenov I.K., Preparation and Properties of Thin HfO₂ Films. *Inorganic Materials*. 41:1300-1304 (2005).
- Yamamoto K., Hayashi S., Niwa M., Asai M., Horii S., Miya H., Electrical and physical properties of HfO₂ films prepared by remote plasma oxidation of Hf metal. *Appl. Phys. Lett.* 83: 2229 (2003).
- Zeghbroeck B. V., Principles of Semiconductor Devices, Electronic Book (2004).

TÜBİTAK

PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 107T117
Proje Başlığı: Üstün dielektrik özelliklere sahip ince HfO ₂ filmlerin büyütme eş zamanlı spektroskopik elipsometrik saçtırma yöntemi ile üretimi ve karakterizasyonu
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Dr. Gülnur Aygün Özyüzer, Prof. Dr. Raşit Turan, Yrd. Doç. Dr. Yusuf Selamet, Araş. Gör. Ayten Cantaş, Yüksek Lisans Öğrencisi Hilal Sağlam
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü (İYTE) İYTE Fizik Bölümü, Gülbahçe Kampüsü 35430 Urla-İZMİR
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK TBAG Atatürk Bulvarı No: 221 06100 Kavaklıdere / ANKARA
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.07.2007 – 30.06.2010
<p style="text-align: center;">Öz</p> <p>Saçtırma sistemine monte edilmiş olan Spektroskopik Elipsometre (SE) ile kontrollü vakum ortamında, Si pulu üzerine HfO₂ filminin kontrollü olarak büyütülmesi gerçekleştirilmiş ve büyütme eş zamanlı olarak in-situ SE ile filmin optiksel karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Film büyütme şartları, oksitin HfO₂ moduna sahip olması durumu göz önünde bulundurularak incelenmiş (SE, FTIR, XRD, XPS, MOS) ve optimizasyonu yapılmıştır. SE aracılığıyla, büyütme eş zamanlı olarak alınan film kalınlığı, kırılma indisi ve kompleks dielektrik sabitinin gerçel kısmının film büyütme zamanına göre değişimi incelenmiştir.</p>

Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu?

Evet

Gerekli Değil

Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.

Projeden Yapılan Yayınlar ve Sunumlar:

TEZ:

“Production and Characterization of HfO₂ high-k layers by Sputtering Technique” başlıklı M.Sc. tezi Ayten Cantaş isimli proje destekli çalışan Y.L. öğrencisi tarafından 30 Haziran 2010 tarihinde başarı ile sunulmuş ve tez olarak ciltlenerek İYTE Fen Bilimleri Enstitüsüne teslim edilmiştir.

SUNUMLAR:

Projede araştırmacı olarak çalışan yüksek lisans öğrencisi Ayten CANTAŞ, projenin 4. dönemi içerisinde (8-12 Haziran 2009 tarihleri arasında) Eskişehir Anadolu Üniversitesi'nde düzenlenen ‘**5. Ulusal Nanobilim ve Nanoteknoloji**’ (NanoTR-V) isimli konferansta ‘*In-situ Spectroscopic Ellipsometer Characterization of Thin HfO₂ Layers Grown by Reactive Magnetron Sputtering Technique*’ başlıklı **sözlü** sunumu gerçekleştirmiştir.

Nano-malzemeler ve nano-sistemler üzerine uluslararası konferansına (International Conference on Nanomaterials and Nanosystems, **NANOMAT 09**) katılarak poster sunumu gerçekleştirilmiştir.

18-23 Ekim 2009 tarihleri arasında, Antalya da gerçekleştirilen “**13th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, ECASIA'09**” Uluslararası konferansa bildiri gönderilmiş ve poster sunumu yapmıştır.

7-11 Haziran 2010 tarihlerinde Fransa'da gerçekleştirilen, EMRS Bahar 2010 konferansına katılmıştır.

15-18 Haziran 2010 tarihlerinde İYTE Fizik bölümünde düzenlenen “**The 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR6)**” toplantısında sözlü sunum gerçekleştirilmiştir.

MAKALELER:

Projemizdeki deneysel düzeneği kullanarak Si alttaş üzerine Hf metal oluşturdu ve bu tabakanın Atomik Kuvvet Mikroskopu aracılığıyla bölgesel olarak oksitlenmesini incelenildi ve yayın olarak basıldı: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 105302 (2009).

Ayrıca bu projenin ilk adımlarında kullanılmış olan, dc saçırma kaynağı ile üzerindeki doğal oksiti bırakılarak *p*-Si (100) üzerine üretilen Hf-oksit filmin arayüz özelliklerini özellikle XPS derinlik profili ölçümleriyle açıklayan bir makale de “*Journal of Applied Physics*” dergisinde basılmıştır (*J. Appl. Phys.* **106**, 014312 (2009)).

Bu yayında projemizde kullanılmakta olan SE, ITO filmlerin transmission spektrumunun ölçülmesinde kullanılmıştır ve bir yayın yapılmıştır: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 055402 (2010).

“Effects of physical growth conditions on the structural and optical properties of sputtered grown thin HfO₂ films” başlıklı ve G. Aygun, A. Cantas, Y. Simsek, R. Turan yazarlı olan bir makale hazırlanılarak “*Thin Solid Films*” dergisine yollanılmış ve olumlu hakem yorumu alınmıştır. Hakem önerileri doğrultusunda, makalede gerekli düzeltmeler yapılmış ve yeniden yollanılmıştır. Önümüzdeki aylar içerisinde basımının gerçekleşmesini beklemekteyiz.

“Spectroscopic Ellipsometrically in-situ Depth Profile Analyses of RF grown thin HfO₂ layers” başlıklı ve A. Cantas, G. Aygun yazarlı olan bir makale *Thin Solid Films* dergisine yollanılmış olup, cevap beklemekteyiz.

“Effect of Oxygen Quantity on Thin HfO₂ Layers by Reactive Magnetron Sputtering Technique” başlıklı ve A. Cantas, G. Aygun yazarlı bir makale hazırlanmış olup A sınıfı bir dergiye yollanılma aşamasındadır.

Bu projeden elde ettiğimiz, rf saçırma yöntemi ile büyütülen ve büyütmeye eş zamanlı in-situ elipsometrik spektroskopisi ile optiksel karakterizasyonu yapılan derinlik profili elde edilen örneğin XPS derinlik profilinden elde edilen data ile karşılaştırılan sonuçlarını (“Depth profile study of thin HfO₂ film by a combined results from Spectroscopic Ellipsometry and XPS depth data” A. Cantas, G. Aygun) yakın zamanda makale olarak düzenleyerek A sınıfı bir dergiye yollamayı planlamaktayız.