Analysis of high-k materials with Local Electrode Atom Probe

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur der Nanostrukturtechnik
Sergej Mutas
aus Dresden

Von der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
Dr. Ing.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. George Tsatsaronis
1. Gutachter: Prof. Dr. John Banhart
2. Gutachter: Prof. Dr. Ehrenfried Zschech

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 03. 07. 2012

Dresden 2012

D83

Berichte aus der Halbleitertechnik

Sergej Mutas

Analysis of high-k materials with Local Electrode Atom Probe

D 83 (Diss. TU Berlin)

Shaker Verlag
Aachen 2012

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek
The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at http://dnb.d-nb.de.

Zugl.: Berlin, Techn. Univ., Diss., 2012

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-1340-5
ISSN 0945-0785

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen
Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9
Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

Abstract

Hafnium-based high-k dielectrics are currently replacing the SiON gate in CMOS transistors due to their high dielectric constant (high-k), large bandgap and high thermodynamic stability with Si. The basic capability of atom probe tomography (APT) to analyze this type of material with good spatial resolution has been presented in the last few years. However, little has been said about the reproducibility and the measurement yield. Major questions like reproducibility and reliability of the measurements and possible measurement artifacts have hardly been discussed when this work was started. The main focus of the work presented here is to analyze high-k and metal gate materials and to describe the procedures necessary to obtain reliable and reproducible results with high spatial resolution and high measurement yield. Using these procedures, APT has a high potential of being widely used in the semiconductor industry on a daily basis.

The developed procedures in the following areas are presented: specimen preparation, cap layer engineering, measurement parameters and data analysis.

Specimen preparation by focused ion beam (FIB) for APT analysis is an important step to increase the reproducibility of APT measurements and the measurement yield. Procedures to obtain operator-independent tips are described in detail.

In order to protect the region of interest during FIB specimen preparation, cap layers are deposited via electron beam deposition. Different material properties like adhesion, number of isotopes, evaporation field and the sputtering rate in the FIB are investigated and their influence on the results is presented. Due to the introduction of the cap layer stack Cr / Si / Ni, high measurement yield can be achieved.

To obtain meaningful results, measurement parameters in the APT like the laser energy or the specimen temperature have to be chosen carefully. The influence of the specimen temperature is very small, whereas the high laser energy causes diffusion of the analyzed material. Using low laser energies leads to reproducible results.

Data treatment is the final important step to obtain correct results. Background subtraction of the random noise is described and the influence on the chemical composition and the depth scale is discussed. By applying the background subtraction and depth scale correction, reproducible results are obtained.

The reconstruction procedure in APT and its limitations are summarized and in measurements of boron delta layers deviations from the currently used reconstruction model are observed and discussed.

After the investigation of these procedures, their application to a number of different high-k and high-k / metal gate samples is presented. The comparison of APT results with different analysis techniques proves the high reproducibility of APT. For the analysis of 2 nm thick HfO_2 / ZrO_2 layers sub-nm depth resolution, correct chemical composition and high measurement yield are achieved. Different high-k samples, deposited with Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) and Atomic Layer Deposition (ALD), are analyzed and good reproducibility with high measurement yield is obtained. More complex material stacks consisting of HfO_2 and metal gate (TiN), deposited on silicon or silicon / germanium are analyzed and sub-nm depth resolution with correct chemical composition is achieved.

Abstract

In der Basis der CMOS-Transistoren sind Hafnium-basierte Dielektrika mit hoher Dielektrizitätskonstante (high-k) im Begriff, das Siliziumoxinitrid (SiON) aufgrund ihrer hohen dielektrischen Konstanten, großer Bandlücke und hoher thermodynamischer Stabilität zu Silizium zu ersetzen. In den vergangenen Jahren wurde gezeigt, dass man mit Hilfe der 3-dimensionalen Atomsonde (atom probe tomography = APT) diese Materialien mit guter Tiefenauflösung messen kann. Jedoch wurde wenig über die Reproduzierbarkeit und die Messausbeute berichtet. Wichtige Fragen wie die Reproduzierbarkeit und die Verlässlichkeit der Messungen sowie potenzielle Messartefakte waren, als diese Arbeit begonnen wurde, kaum Gegenstand der Diskussion. Das Hauptziel der vorgelegten Arbeit ist die Analyse von Dielektrika und Metallbasis (metal gate) und die Beschreibung der Prozeduren, die nötig sind, um verlässliche und reproduzierbare Ergebnisse mit guter Tiefenauflösung und hoher Messausbeute zu erzielen. Wenn man diese Prozeduren befolgt, dann hat die Atomsonde gute Chancen, sich in der Halbleiterindustrie als eine Standardmessmethode zu etablieren.

Die entwickelten Prozeduren in den folgenden Anwendungsgebieten werden vorgestellt: Probenpräparation, Verwendung der Schutzschichten, Messparameter und die Datenauswertung.

Probenpräparation für die Atomsonde mit Hilfe von fokussiertem Ionenstrahl (focused ion beam = FIB) ist ein wichtiger Schritt, um die Reproduzierbarkeit von Messungen und die Messausbeute in der Atomsonde zu erhöhen. Methoden, um eine benutzerunabhängige Spitzenpräparation zu erzielen, werden im Detail beschrieben.

Um den zu untersuchenden Bereich während der FIB-Probenpräparation zu schützen, werden Schutzschichten mit Hilfe von Elektronenstrahlabscheidung aufgetragen. Unterschiedliche Materialeigenschaften wie Adhäsion, Anzahl der Elementisotope, Verdampfungsfeld und die Sputterrate in der FIB werden untersucht und ihr Einfluss auf die Resultate wird präsentiert. Auf Grund der Einführung des Schichtstapels bestehend aus den Schichten Cr / Si / Ni, konnte die Messausbeute erhöht werden.

Um vernünftige Messresultate zu erhalten, müssen die Laserenergie und die Probentemperatur sorgfältig ausgewählt werden. Der Einfluss der Probentemperatur ist sehr klein, wohingegen die hohe Laserenergie eine Diffusion des analysierten Materials hervorruft. Das Verwenden von niedrigen Laserenergien führt zu reproduzierbaren Resultaten.

Die Datenauswertung ist der finale, wichtige Schritt, um korrekte Resultate zu erreichen. Untergrundabzug des Zufallsrauschens wird beschrieben und der Einfluss auf die chemische Zusammensetzung und die Tiefenskala wird diskutiert. Durch den Untergrundabzug und die Tiefenskalakorrektur werden reproduzierbare Ergebnisse erzielt.

Die Rekonstruktionsprozedur der Atomsonde und deren Grenzen werden zusammengefasst und anhand der Messungen von Bor-delta-Proben werden die Abweichungen von dem aktuellen Rekonstruktionsmodell beschrieben und diskutiert.

Nach der Untersuchung dieser Prozeduren wird deren Anwendung für zahlreiche Proben, bestehend aus reinen Dielektrika oder Dielektrika mit Metallbasis, demonstriert. Der Vergleich der Atomsondenergebnisse mit zahlreichen Messmethoden bestätigt die hohe Reproduzierbarkeit der Atomsonde. Bei der Analyse der 2-nm dicken HfO_2 / ZrO_2 Schichten wurden eine Tiefenauflösung von unter einem Nanometer, korrekte chemische Komposition und hohe Messausbeute erreicht. Unterschiedliche Proben, mit metallorganischer chemischer Gasphasenabscheidung (MOCVD) oder der Atomlagenabscheidung (ALD) abgeschieden, wurden analysiert und gute Reproduzierbarkeit mit hoher Messausbeute wurde erreicht. Kompliziertere Materialschichten, bestehend aus HfO_2 und TiN auf Si oder SiGe, wurden analysiert und auch hier wurden eine Tiefenauflösung von unter einem Nanometer und korrekte chemische Komposition erreicht.

Acknowledgements

I would like to thank the members of the Fraunhofer CNT for the organizational support of my work. Great thanks are addressed to the Center for Complex Analysis in AMD / GLOBALFOUNDRIES for providing the numerous measurements other than Atom Probe. Special thanks to: Martin Weisheit for VASE measurements, Dr. Susanne Ohsiek for XPS measurements and Alexander Wuerfel for TEM measurements. Great thanks also to Dr. Grötzschel from Forschungszentrum Rossendorf for providing the RBS measurements.

Special thanks to my industrial supervisor, Dr. Christoph Klein, for the numerous discussions and the support during my thesis. Great thanks to Dr. David Larson from Imago Scientific Instruments / Ametek for the proof-reading of my thesis and many helpful comments. I would like to thank my mentor at AMD / Globalfoundries and my second reviewer, Prof. Dr. Ehrenfried Zschech for the support. Great thanks to my professor Prof. Dr. John Banhart and Dr. Nelia Wanderka from Helmholtz Institute in Berlin for the supervision.

Thank you all for the guidance and the support during this amazing time.

Publication list

Parts of this work were presented in different conferences or publications.

- Ahmed Shariq, Sergej Mutas et al (2008). Investigations of Field Evaporated End Forms in Voltage- and Laser-mode Atom Probe Tomography. Talk given at the conference IFES 2008, Rouen, France.
- Christoph Klein, Sergej Mutas et al (2009). Atomic scale materials analysis for advanced transistors applying Atom Probe Tomography. Talk given at the conference Nanofair 2009, Dresden, Germany.
- Sergej Mutas, Christoph Klein (2009). Analysis of Boron delta layers with LEAP. Talk given at the conference Microscopy and Microanalysis 2009, Richmond, USA.
- Sergej Mutas, Christoph Klein (2009). Atomic scale materials analysis for advanced transistors applying Atom Probe Tomography. Poster presented at the conference Microscopy and Microanalysis 2009, Richmond, USA.
- Sergej Mutas, Christoph Klein (2009). Analysis of high-k materials with laser-assisted atom probe tomography (APT). Talk given at the Atom Probe Workshop 2009, Oxford, UK.
- Sergej Mutas, Christoph Klein (2010). Investigation of the analysis parameters and background subtraction for high-k materials with Atom Probe Tomography. Talk given at the conference IFES 2010 in Sydney, Australia.
- Shariq, Ahmed; Mutas, Sergej et al (2009). Investigations of field-evaporated end forms in voltage- and laser-pulsed atom probe tomography, Ultramicroscopy (109), pages: 472-479, `http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2008.10.001`
- Kelwing, Torben; Mutas, Sergej et al (2010). Physical and Electrical Properties of MOCVD and ALD Deposited HfZrO4 Gate Dielectrics for 32nm CMOS High Performance Logic SOI Technologies, 218th ECS Meeting, Volume 33, Issue 3 - October 2010, `http://dx.doi.org/10.1149/1.3481586`
- Mutas, Sergej et al (2011). Investigation of the analysis parameters and background subtraction for high-k materials with atom probe tomography, Ultramicroscopy (111), pages: 546–551, `http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2010.12.028`

- Fraunhofer CNT Annual Report 2008, pages 18-19; `http://www.cnt.fraunhofer.de/content/dam/cnt/de/documents/Jahresbericht_2008tcm23-25725.pdf`

- Fraunhofer CNT Annual Report 2009, pages 14-17; `http://www.cnt.fraunhofer.de/content/dam/cnt/en/documents/Web_Jahresbericht2009ENtcm101-60840.pdf`

- Fraunhofer CNT Annual Report 2010, page 31; `http://www.cnt.fraunhofer.de/content/dam/cnt/de/documents/Jahresbericht_2010kleintcm23-91356.pdf`

Inhaltsverzeichnis

3. Development of procedures for the analysis of high-k materials 25

4. Application of developed procedures to high-k materials 57