



innovations  
for high  
performance  

---

microelectronics

## **Schlussbericht**

**Verbundprojekt: Metall-Gate-Elektroden und epitaktische Oxide als Gate-Stacks für zukünftige CMOS-Logik- und Speichergenerationen (MEGA EPOS)**

**Teilvorhaben der IHP GmbH Frankfurt (Oder):  
Herstellung und Analyse alternativer dielektrischer  
Schichten für künftige CMOS-Bauelemente  
(FKZ: 13N9261)**

**Projektleiter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Hans-Joachim Müssig**

## I. Kurzdarstellung

### 1. Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung setzt sich aus vier Teilaufgaben zusammen:

- 1.1. Evaluation neuer Materialien mit hoher Dielektrizitätskonstante im Vergleich zu SiO<sub>2</sub> für MIM(Metal-Insulator-Metal)- und DRAM(Dynamic Random Access Memory)-Anwendungen, die mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) als dünne Schichten erzeugt werden. Die Bewertung dieser Materialien bezieht sich sowohl auf deren dielektrische Eigenschaften als auch auf deren Interface zwischen der dielektrischen Schicht und den Metallelektroden. Dabei standen zu Beginn des Projektes folgende Spezifikationen, die mit Qimonda abgestimmt waren, im Fokus:
  - CET (Capacitance Equivalent Thickness) < 0,7 nm ( $k = 40 - 50$ )
  - Leckstromdichte <  $1 \cdot 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>
  - Physikalische Dicke des Dielektrikums  $\approx 8$  nm
  - Temperaturbereich 400 – 1000 °C
  - Elektroden (werden von Qimonda bereitgestellt): Front-up Ti(Si)N, Back-up TaN, Ru/Ir
- 1.2. Übertragung der MBE-Schichtwachstumsergebnisse auf das technologienahe metallorganische Depositionsverfahren MOCVD in der AVD-Betriebsart (Atomic Vapor Deposition), wozu entsprechende Präkursoren zur Verfügung stehen müssen.
- 1.3. Untermauerung der experimentellen Ergebnisse durch theoretische Betrachtungen zur Wachstumskinetik, Thermodynamik und zur elektrischen Qualität dünner dielektrischer Schichten.
- 1.4. Durchführung von speziellen Analysen für alle Partner des Verbundprojektes (z. B. Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy, ToF SIMS).

### 2. Voraussetzungen

Die fortschreitende Verkleinerung der MIM- und DRAM-Kondensatoren im Entwicklungsprozess der CMOS-Technologien (Complementary Metal Oxide Semiconductor) führt zwangsläufig zur Abnahme der Dicke der Isolatorschichten, die traditionell aus SiO<sub>2</sub> bzw. Si-Oxinitrid bestehen. Die Folge ist ein exponentieller Anstieg des direkten Tunnelstroms (Leckstroms), der zu unakzeptabel hohen Verlustleistungen und somit zu geringen Laufzeiten im Batteriebetrieb führt. Der Ausweg besteht im Einsatz neuer Materialien mit Dielektrizitätskonstanten, die deutlich größer als die von SiO<sub>2</sub> bzw. Si-Oxinitriden ( $k_{\text{SiO}_2} = 3,9$  bzw.  $k_{\text{SiON}} \leq 6$ ) sind. Diese sogenannten Hoch- $k$ -Dielektrika erlauben im Vergleich zu den herkömmlichen Dielektrika eine größere physikalische Dicke bei gleicher oder größerer Kapazität.

Da mit Qimonda in Deutschland ein führender Hersteller von DRAM-Speicherbauelementen existierte, wurden die Forschungsinhalte von vornherein auf eine Verwertung der Ergebnisse bei Qimonda ausgerichtet. Eine essentielle Komponente war dabei der Kondensator, in dem die Information als Ladung gespeichert wird. Bei dessen Herstellung setzte Qimonda zu Beginn des Projektes die Trench-Technologie ein, in der der Kondensator als tiefer Graben im Silizium realisiert wird. In dieser Technologie, die besonders günstig für den Leistungsverbrauch ist, nahm Qimonda eine führende Position ein. Bei konstantem Aspektverhältnis (Verhältnis zwischen Breite und Tiefe des Grabens; zu Projektbeginn 40, geplant bis zu 100) wird die Kondensatoroberfläche im Graben mit kleiner werdenden Strukturabmessungen ebenfalls kleiner. Damit werden zwangsläufig kapazitätserhöhende Maßnahmen notwendig, um eine konstante Ladungsträgerspeicherung zu sichern:

- Verringerung der Schichtdicke des Dielektrikums (meist SiO<sub>2</sub> bzw. Si-Oxinitrid),
- Erhöhung der Kondensatoroberfläche,
- Erhöhung der Dielektrizitätszahl.

Die Reduzierung der Schichtdicke des Dielektrikums hat ihre Grenzen, da die Wahrscheinlichkeiten für einen hohen Leckstrom bzw. einen elektrischen Durchbruch mit abnehmender Schichtdicke stark zunehmen.

Die Kondensatoroberfläche kann einerseits durch die Vertiefung des Grabens (Erhöhung des Aspektverhältnisses) und andererseits durch oberflächenvergrößernde Maßnahmen, wie z. B. Flaschenätzung und/oder Einführung von Mesoporen bzw. halbkugelförmig wachsendem Poly-Silizium im Graben, zunehmen.

Die Kapazität kann aber auch durch die Einführung neuer Isolatormaterialien mit vergleichsweise hoher Dielektrizitätskonstante vergrößert werden. Insbesondere solche Materialien wie dotiertes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub> und Hf-Silikat wurden zum Zeitpunkt des Projektbeginns international als Problemlöser stark beachtet und untersucht. Durch Hinzulegen von sogenannten Polarisatoren, wie Sr, Ba oder Selten-Erd-Elementen bzw. deren Oxiden, wird versucht, ein optimales Material zu finden, dessen elektronisch relevante Schichten sich sowohl durch hohe Dielektrizitätskonstanten als auch durch niedrige Leckstromdichten auszeichnen.

Bei der Auswahl der Hoch-*k*-Materialien war zu beachten, dass diese mit dem Temperaturbudget des technologischen Prozesses vereinbar sein müssen und ihre guten dielektrischen Eigenschaften im Kontakt mit den Elektrodenmaterialien während der prozessbedingten Temperatur-Zeit-Belastung erhalten bleiben.

Da moderne DRAM-Strukturen Metall/Isolator/Metall-Kondensatoren (MIM) enthalten, kommt der Wahl des Elektrodenmaterials große Bedeutung zu, insbesondere im Hinblick auf die technologische Prozessintegration. Die Verwendung metallischer Elektroden bedeutet aber auch, dass die Struktur der dielektrischen Schichten nicht einkristallin sein kann.

Mit der Integration alternativer Hoch-*k*-Materialien in den DRAM-Fertigungsprozess ist zwangsläufig auch die Entwicklung neuer Abscheidungsverfahren verbunden, die es gestatten, die Hoch-*k*-Schichten mit geringer Dicke und 100 %-iger Konformität bei hohen Aspektverhältnissen zu erzeugen. Hierbei sind heute verwendete konventionelle CVD - Verfahren (Chemical Vapor Deposition) nicht mehr einsetzbar. Gründe dafür liegen in der schwierigen Beherrschbarkeit von Schichtdicken unter 10 nm und in der damit verbundenen Nichterreichbarkeit einer 100 %-igen Kantenbedeckung. Ein geeignetes Verfahren zur Herstellung ultradünner Schichten mit hoher Konformität ist die Atomlagenabscheidung (Atomic Layer Deposition); denn dieses Abscheidungsverfahren ist streng oberflächenkinetisch kontrolliert.

Es muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass sich die hier genannten Voraussetzungen während des Projektverlaufes erheblich geändert haben. Diese Änderungen basierten auf Forderungen von Qimonda und betrafen

- eine Verschärfung der Schicht- und Bauelementespezifikationen,
- eine Verkürzung der Zeitachse und
- eine Änderung der Speicherbauelemente-Architektur (Umstellung von der Graben- auf die Schichtstapel-Architektur).

Das IHP betreibt seit dem Jahr 2000 erfolgreich technologieorientierte Grundlagenforschung auf dem Gebiet alternativer dielektrischer Materialien mit vergleichsweise hoher Dielektrizitätskonstante. Es verfügt sowohl über die notwendige Forschungsinfrastruktur, d. h. über Methoden zur Schichtabscheidung (MBE, MOCVD) sowie zur kristallographischen, chemischen und elektronischen Strukturanalyse (TEM, STM, C-AFM, LEED, RHEED, AES, XPS, XRD,

XRR, ToF-SIMS), als auch über die Voraussetzungen zur technologischen Integration der Forschungsergebnisse.

### 3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Planung des Vorhabens basierte auf den unter 1.1. bis 1.4. genannten vier Arbeitspaketen, die in der Tabelle 1 durch entsprechende Teilaufgaben und deren zeitliche Bearbeitung präzisiert sind. Da das Vorhaben erst am 01. März 2007 begann, kennzeichnen die Spalten nicht die Quartale der Kalenderjahre sondern stehen für jeweils drei Monate, gerechnet vom Beginn des Vorhabens.

Arbeitspakete und Teilaufgaben		1.Q J1	2.Q J1	3Q J1	4Q J1	1.Q J2	2Q J2	3Q J2	4Q J2	1Q J3	2Q J3	3Q J3	4Q J3	
<b>1</b>	<b>Bewertung neuartiger dielektrischer Schichten aus High-K-Materialien</b>													
1.1.	Herstellen von Metall-Elektroden mittels Sputter-Deposition auf Si													
1.2.	Legieren von HfO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oder TiTaO mit Polarisatorelementen													
1.3.	Strukturanalyse der Schichten													
1.4.	Elektrische Eigenschaften													
1.5.	Optimierung der Schichten													
1.6.	Temperaturstabilität													
1.7.	Interface-Engineering													
1.8.	Ätzprozesse / Integration													
<b>2</b>	<b>Reproduktion der MBE-Schichtstapel mittels AVD</b>													
2.1.	Herstellen von AVD-Schichten													
2.2.	Strukturelle Charakterisierung													
2.3.	Elektrische Charakterisierung													
2.4.	Demonstrator-Bauelement													
<b>3</b>	<b>Theoretische Betrachtungen</b>													
3.1.	Strukturelle Eigenschaften													
3.2.	Chemische Stabilität													
3.3.	Elektrische Qualität													
3.4.	Maskenentwurf für Teststrukturen													
<b>4</b>	<b>Analytische Querschnittsaufgabe</b>													
4.1.	MOS-Kapazitäten													
4.2.	MOSFETs													

Tab. 1 Zeitlicher Ablaufplan der Arbeitspakete

In Abstimmung mit dem Projektpartner Qimonda wurde zunächst damit begonnen, die dielektrischen Eigenschaften des technologisch akzeptierten HfO<sub>2</sub> durch Hinzulegierten von Polarisator-Additiven (z. B. Sr, Ba) zu verbessern.

Bereits 6 Monate nach Beginn des Vorhabens verschärfte Qimonda die Spezifikationen hinsichtlich der Zeitachse und des Temperaturbudgets. Aus Kostengründen entschied man sich bei Qimonda, bis zum 60 nm-Strukturniveau mit Si-Oxinitriden zu arbeiten, danach Hf-Silikat in einer tetragonalen Phase einzusetzen und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu überspringen, weshalb die Bereitstellung eines technologisch integrierbaren Hoch-k-Dielektrikums beschleunigt werden musste. Darüber hinaus begrenzte Qimonda das Temperaturbudget von ursprünglich 1000 °C auf

400 °C bis 650 °C, was erhebliche Auswirkungen auf die Stoffwahl hatte; denn die Rekristallisationstemperaturen der meisten Dielektrika liegen über dem neuen Temperaturlimit.

Am 27. Februar 2008 teilte uns Qimonda mit, dass im Unternehmen eine Änderung der Speicherbauelemente-Architektur vorgenommen wird, nämlich die Umstellung von der Graben- auf die Schichtstapel-Architektur. Die gleichzeitig damit verbundene erneute Verkürzung der Zeitachse hatte zur Folge, dass eine technologische Verwertung unserer bis dahin erzielten Ergebnisse zum (Ba, Sr)HfO<sub>3</sub> durch Qimonda nicht mehr in Betracht kommen konnte. Da das Unternehmen etwa vier Jahre für die technologische Integration von Forschungsergebnissen bis zur Produktionsreife benötigt, heißt das, dass dann die Bauelemente nicht mehr dem Stand der Technik entsprechen würden; denn die dielektrischen Schichten werden zu dieser Zeit Dielektrizitätskonstanten von  $\geq 100$  haben müssen. Deshalb hat sich Qimonda entschlossen, eigene Forschungs- und Entwicklungsarbeiten, die auf HfTiO<sub>x</sub> und SrTiO<sub>3</sub> basierten, zu beginnen. Da es aber zu SrTiO<sub>3</sub> bereits eine Vielzahl von Veröffentlichungen gab, bestand die von Qimonda angestrebte Leistung weniger in einem materialwissenschaftlichen Erkenntnisgewinn als vielmehr in der technologischen Integration dieses Materials.

Es wurde deshalb mit Qimonda vereinbart, dass sich das IHP, aufbauend auf den bisherigen Ergebnissen zu (Ba, Sr)HfO<sub>3</sub>-Schichten und deren weiterer Optimierung, der vierten Generation dielektrischer Materialien für DRAM-Anwendungen, die nach SrTiO<sub>3</sub> kommen wird, zuwendet. Das bedeutete im Einzelnen:

- Weitere Optimierung der dielektrischen Eigenschaften und Reduzierung des Wärmebudgets von (Ba, Sr)HfO<sub>3</sub> bzw. (Ba, Sr)ZrO<sub>3</sub>. BaZrO<sub>3</sub> sollte vom NamLab Dresden nicht weiter untersucht werden. Dort sollte künftig CaTiO<sub>3</sub> im Mittelpunkt der Forschung stehen.
- Bewertung der Möglichkeiten zur Verbesserung der dielektrischen Eigenschaften von (Ba, Sr)HfO<sub>3</sub> bzw. (Ba, Sr)ZrO<sub>3</sub> durch Hinzulegieren von Ti bzw. TiO<sub>2</sub> im Hinblick auf die Integration quaternärer Materialien in den technologischen Prozess nach SrTiO<sub>3</sub>.
- Suche nach geeigneten Materialien, die als Dotierstoffe zur Verringerung der Defektdichte beitragen können.
- Ersetzen des TiN durch Pt als Material der Bottom-Elektrode. Pt besitzt eine hohe Austrittsarbeit, ist stabil, einfach zu handhaben und erlaubt eine RTA-Nachbehandlung (Rapid Thermal Anneal) in Sauerstoff. Es ist aber vergleichsweise teuer.
- Bewertung weiterer alternativer Elektrodenmaterialien wie Ir und IrO<sub>2</sub> sowie Ru und RuO<sub>2</sub> (RuO<sub>2</sub> ist allerdings in hohem Maße giftig und gilt als krebserregend). Bei der Wahl des alternativen Elektrodenmaterials sollte auch darauf geachtet werden, dass dessen Gitterkonstante mit der des Dielektrikums vergleichbar ist, um auf diese Weise eine Kristallisation des dielektrischen Materials bei möglichst niedrigen Temperaturen zu erreichen.

Im Hinblick auf die Reduzierung der Leckstromdichten war Qimonda darüber hinaus am Einfluss der Defekte auf das dielektrische Verhalten, an einem geeigneten Defekt-Engineering sowie an Interfaceeffekten und deren Verringerung interessiert. Die Analyse der chemischen Zusammensetzung und des Bandalignments standen ebenfalls im Fokus des Interesses. Da solche Kompetenzen am IHP vorhanden waren und entsprechende Leistungen im Rahmen der MEGAEPoS-Projektarbeit bereits erbracht worden waren, wünschte Qimonda auch eine enge Zusammenarbeit mit dem IHP bei der Untersuchung seiner HfTiO<sub>x</sub>-Schichten mittels Synchrotronstrahlung. Die Abstimmung des Umfangs der Untersuchungen und der Termine zwischen dem IHP und Qimonda erfolgte zeitnah.

Der Verwertungsplan mit seinen wirtschaftlichen, wissenschaftlichen und/oder technischen Erfolgsaussichten sowie die Aussagen zur wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Anschluss-

fähigkeit, wie sie im MEGAEPOS-Projektantrag zum Teilvorhaben der IHP GmbH Frankfurt (Oder) gemacht worden waren, blieben bestehen.

Für die neuartigen quaternären Materialsysteme wurden von Qimonda die Spezifikationen wie folgt modifiziert:

- CET < 0,5 nm ( $k \geq 100$ )
- Leckstromdichten <  $10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>
- Physikalische Dicke des Dielektrikums < 10 nm
- Temperaturbereich 400 – 650 °C
- Elektrodenmaterialien TiN, Pt, Ir, IrO<sub>2</sub>, Ru oder RuO<sub>2</sub>.

Das Wachstum dieser Schichten und Schichtstapel erfolgte zunächst mittels MBE. Später war für geeignete Schichtstapel die Übertragung der Wachstumsergebnisse auf das technologienahere MOCVD-Verfahren (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) vorgesehen.

Es wurde angestrebt, den bisher geplanten zeitlichen Ablauf der Arbeitspakete und Teilaufgaben im Wesentlichen beizubehalten. Da die Materialsysteme jedoch um eine Komponente erweitert und dadurch komplizierter geworden waren, erhöhte sich das Risiko der Forschungsarbeiten, insbesondere dann, wenn die Materialien auch mittels MOCVD abgeschieden werden sollten. Ein weiteres Risiko, nämlich ein finanzielles im Rahmen des bewilligten Budgets, bestand darin, dass die TiN-Elektrode des Kondensators zunächst durch das vergleichsweise teure Pt ersetzt werden sollte, da nur so eine Entkopplung des Elektrodenmaterials von den titanhaltigen Dielektrika erreicht werden konnte.

Der zeitliche Horizont für die Verwertung der Forschungsergebnisse durch Qimonda lag nach 2012.

Zur Anpassung der Forschungs-Infrastruktur an die Erfordernisse des Vorhabens war der Kauf einer Hochvakuum-Bedampfungsanlage erforderlich. Das Einholen von Angeboten für vergleichbare Anlagen erforderte mehr Zeit als erwartet. Dabei stellte sich heraus, dass nur ein Anbieter, nämlich die Firma Malz & Schmidt, in der Lage und bereit war, kundenspezifische Wünsche für die Anlagenkonfiguration zu erfüllen. Deshalb war es erst im Oktober 2007 möglich, den Auftrag zur Herstellung der Anlage zu erteilen. Die Lieferung der Hochvakuum-Bedampfungsanlage erfolgte im April 2008.

#### 4. Wissenschaftlich-technischer Stand

In der ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) von 2005 (siehe Tabelle 2) sind die Anforderungen an DRAM-Speicherkondensatoren zu Projektbeginn zusammengefasst. Bereits für das Jahr 2008 wurde eine äquivalente Oxiddicke (EOT) von 0,9 nm vorhergesagt, für die es aber noch keine technologische Lösung gab. Es zeichnete sich jedoch eindeutig ab, dass Siliziumdioxid als Isolator in Zukunft durch Hoch-*k*-Materialien ersetzt werden wird.

Die am häufigsten untersuchten Hoch-*k*-Dielektrika, die als Kandidaten für den Einsatz in Speicherbauelementen in Frage kommen, sind Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [1-11], SrTiO<sub>3</sub> [12-17] und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [18-28]. Ihre Dielektrizitätskonstanten liegen zwischen 10 und 80. Es war jedoch zum Zeitpunkt des Beginns des Vorhabens davon auszugehen, dass für diese Materialien und deren Anwendung in Speicherbauelementen bereits Schutzrechte bestehen; denn die zitierten Arbeiten wurden bis 2000 veröffentlicht. Das war auch ein Grund dafür, weshalb wir uns im Rahmen des Vorhabens nicht mit diesen Materialien befasst haben.

Year of Production:	2006	2007	2008	2010	2013	2016
Technology Node		65		45	32	22
DRAM $\frac{1}{2}$ Pitch [nm]	70	65	57	45	32	22
EOT [nm]	1.4	1.1	0.9	0.6	0.5	0.4
Dielectric constant	50	50	50	50	60	80
Gate Leakage [nA/cm <sup>2</sup> ]:	72	130	140	125	140	150
Final Annealing [°C]	~750	~750	~750	<750	~650	<650

Tab. 2 Anforderungen an zukünftige Isolatoren für Speicherkondensatoren (entsprechend der ITRS 2005).

Die Forschungsarbeiten des Vorhabens wurden von Anfang an von der Forderung bestimmt, neue innovative Lösungen zu finden, die in zukünftige Speicherbauelemente-Generationen bei Qimonda integriert werden können. Deshalb wurde mit HfO<sub>2</sub> als Hoch-*k*-Basismaterial begonnen und durch Hinzufügen geeigneter Polarisatormaterialien versucht, die Dielektrizitätskonstante weiter zu erhöhen. Es bestand insbesondere wachsendes Interesse an kristallinen Verbindungen, die eine Perovskit-Struktur vom Typ ABO<sub>3</sub> besitzen, in der A ein Erdalkaliumelement und B ein Element der Titan-Untergruppe ist [29-31]. Im Hinblick auf die Verbesserung der dielektrischen Eigenschaften von HfO<sub>2</sub> wurden in [31] besonders vielversprechende Ergebnisse mit dünnen kristallinen SrHfO<sub>3</sub>-Schichten erzielt. Darüber hinaus besitzt stöchiometrisches SrHfO<sub>3</sub> mit 6,0 eV einen vergleichsweise großen Bandabstand, der auch niedrige Leckstromdichten erwarten ließ. Allerdings bildet das HfO<sub>2</sub>-SrO-System neben dem orthorhombischen SrHfO<sub>3</sub> noch eine Anzahl von Verbindungen des Typs Sr<sub>n</sub>Hf<sub>n-1</sub>O<sub>3n-2</sub> (n = 2, 3, and 4) und eine tetragonale Struktur [32]. Deshalb ist eine genaue Kontrolle der Wachstumsbedingungen und der Zusammensetzung der dünnen Schichten notwendig, um die gewünschte Phase zu erzeugen. Im Gegensatz dazu besitzt das HfO<sub>2</sub>-BaO-System nur eine stöchiometrische Modifikation, nämlich BaHfO<sub>3</sub> mit einer kubischen Struktur [32]. In der Literatur findet man zwar einige Berichte über die dielektrischen Eigenschaften von kompaktem BaHfO<sub>3</sub> wie Abschätzungen der dielektrischen Konstante und der Bandlücke [33, 34], es fehlen jedoch Angaben über die dielektrischen Eigenschaften dünner Schichten (< 50 nm) für Anwendungen in der Mikroelektronik.

Das IHP hat langjährige Erfahrungen mit praseodymhaltigen Oxiden (z. B. Pr-Silikat, -Aluminat, -Titanat). Basierend auf diesen Erfahrungen sollte auch untersucht werden, ob dieses Selten-Erd-Metall als Polarisator in binären Dielektrika (z. B. TiTaO [35]) vorteilhaft eingesetzt werden kann, um die industriellen Spezifikationen für die dielektrischen Schichten zu erfüllen.

Die Wechselwirkung des Dielektrikums mit dem Elektrodenmaterial, insbesondere bei hohen Temperaturen, war unverstanden und ein zentrales Problem des Projektes im Hinblick auf Zuverlässigkeitsaussagen. Darüber hinaus verändert sich die Austrittsarbeit sehr dünner Metallelektroden (< 10 nm) im Vergleich zum Volumenmaterial, wodurch die Leckstromdichte erhöht wird. Die Wahl und die Prozessierung des Elektrodenmaterials sowie dessen Wechselwirkung mit dem Dielektrikum sind entscheidend für eine erfolgreiche technologische Prozessintegration.

## Zitierte Literatur

- [1] X. Huang, W.-C. Lee, C. Kuo, D. Hisamoto, L. Chang, J. Kedzierski, E. Anderson, H. Takeuchi, Y. K. Choi, K. Asano *et al.*, Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet. **1999**, p. 67.
- [2] A. Chatterjee, R. A. Chapman, K. Joyner, M. Otobe, S. Hattangady, M. Bevan, G. A. Brown, H. Yang, Q. He, D. Rogers *et al.*, Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet. **1998**, p. 777.
- [3] P. K. Roy and I. C. Kizilyalli, Appl. Phys. Lett. **72**, 2835 (1998).
- [4] I. C. Kizilyalli, R. Y. S. Huang, and P. K. Roy, IEEE Electron Device Lett. **19**, 423 (1998).
- [5] Q. Lu, D. Park, A. Kalnitsky, C. Chang, C. C. Cheng, S. P. Tay, Y.-C. King, T.-J. King, C. Hu, IEEE Electron Device Lett. **19**, 341 (1998).
- [6] D. Park, Y.-C. King, Q. Lu, T.-J. King, C. Hu, A. Kalnitsky, S.-P. Tay, and C.-C. Cheng, IEEE Electron Device Lett. **19**, 441 (1998).
- [7] H. F. Luan, B. Z. Wu, L. G. Kang, B. Y. Kim, R. Vrtis, D. Roberts, and D. L. Kwong, Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet. **1998**, p. 609.
- [8] G. B. Alers, D. J. Werder, Y. Chabal, H. C. Lu, E. P. Gusev, E. Garfunkel, T. Gustafsson, and R. S. Urdahl, Appl. Phys. Lett. **73**, 1517 (1998).
- [9] Y. Nishioka, N. Homma, H. Shinriki, K. Mukai, K. Yamaguchi, A. Yuchida, K. Higeta, and K. Ogiue, IEEE Trans. Electron Devices **ED-34**, 1957 ~1987!; Y. Nishioka, H. Shinriki, and K. Mukai, J. Appl. Phys. **61**, 2335 (1987).
- [10] C. Chaneliere, J. L. Autran, R. A. B. Devine, and B. Balland, Mater. Sci. Eng., R. **22**, 269 (1998).
- [11] R. M. Fleming, D. V. Lang, C. D. W. Jones, M. L. Steigerwald, D. W. Murphy, G. B. Alers, Y. H. Wong, R. B. van Dover, J. R. Kwo, and A. M. Sergent, J. Appl. Phys. **88**, 850 (2000).
- [12] R. A. McKee, F. J. Walker, and M. F. Chisholm, Phys. Rev. Lett. **81**, 3014 (1998).
- [13] R. A. McKee, F. J. Walker, and M. F. Chisholm, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **567**, 415 (1999).
- [14] Z. Yu, R. Droopad, J. Ramdani, J. A. Curless, C. D. Overgaard, J. M. Finder, K. W. Eisenbeiser, J. Wang, J. A. Hallmark, and W. J. Ooms, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **567**, 427 (1999).
- [15] K. Eisenbeiser, J. M. Finder, Z. Yu, J. Ramdani, J. A. Curless, J. A. Hallmark, R. Droopad, W. J. Ooms, L. Salem, S. Bradshaw, and C. D. Overgaard, Appl. Phys. Lett. **76**, 1324 (2000).
- [16] Z. Yu, J. Ramdani, J. A. Curless, J. M. Finder, C. D. Overgaard, R. Droopad, K. W. Eisenbeiser, J. A. Hallmark, W. J. Ooms, J. R. Conner, and V. S. Kaushik, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 1653 (2000).
- [17] Z. Yu, J. Ramdani, J. A. Curless, C. D. Overgaard, J. M. Finder, R. Droopad, K. W. Eisenbeiser, J. A. Hallmark, W. J. Ooms, and V. S. Kaushik, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 2139 (2000).
- [18] T. M. Klein, D. Niu, W. S. Epling, W. Li, D. M. Maher, C. C. Hobbs, R. I. Hedge, I. J. R. Baumvol, and G. N. Parsons, Appl. Phys. Lett. **75**, 4001 (1999).
- [19] L. Manchanda, W. H. Lee, J. E. Bower, F. H. Baumann, W. L. Brown, C. J. Case, R. C. Keller, Y. O. Kim, E. J. Laskowski, M. D. Morris *et al.*, Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet. **1998**, p. 605.
- [20] E. P. Gusev, M. Copel, E. Cartier, I. J. R. Baumvol, C. Krug, and M. A. Gribelyuk, Appl. Phys. Lett. **76**, 176 (2000).
- [21] A. Chin, C. C. Liao, C. H. Liu, W. J. Chen, and C. Tsai, Tech. Dig. VLSI Symp. 1999, p. 135.
- [22] A. Chin, Y. H. Wu, S. B. Chen, C. C. Liao, and W. J. Chen, Tech. Dig. VLSI Symp. 2000, p. 16.
- [23] D.-G. Park, H.-J. Cho, C. Lim, I.-S. Yeo, J.-S. Roh, C.-T. Kim, and J.-M. Hwang, Tech. Dig. VLSI Symp. 2000, p. 46.
- [24] D. A. Buchanan, E. P. Gusev, E. Cartier, H. Okorn-Schmidt, K. Rim, M. A. Gribelyuk, A. Mocuta, A. Ajmera, M. Copel, S. Guha *et al.*, Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet. **2000**, p. 223.
- [25] J. H. Lee, K. Koh, N. I. Lee, M. H. Cho, Y. K. Kim, J. S. Jeon, K. H. Cho, H. S. Shin, M. H. Kim, K. Fujihara *et al.*, Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet. **2000**, p. 645.
- [26] J. Kolodzey, E. A. Chowdhury, G. Qui, J. Olowolafe, C. P. Swann, K. M. Unruh, J. Suehle, R. G. Wilson, and J. M. Zavada, Appl. Phys. Lett. **71**, 3802 (1997).

- [27] See, for example, R. M. Wallace and Y. Wei, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 970 (1999), and references therein.
- [28] H. B. Michaelson, *J. Appl. Phys.* **48**, 4729 (1977).
- [29] McCarthy, M. P. Augustin, S. Shamuilia, S. Stemmer, V. V. Afanas'ev, and S. A. Campbell, *Thin Solid Films* **515**, 2527 (2006).
- [30] C. Marchiori, M. Sousa, A. Guiller, H. Siegwart, R. Germann, J.-P. Locquet, J. Fompeyrine, G. J. Norga, and J. W. Seo, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 072913 (2006).
- [31] C. Rossel, B. Mereu, C. Marchiori, D. Caimi, M. Sousa, A. Guiller, H. Siegwart, R. Germann, J.-P. Locquet, J. Fompeyrine, and J. Webb, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 053506 (2006).
- [32] V. B. Glushkova and M. V. Kravchinskaya, *Ceram. Int.* **11**, 56 (1985).
- [33] T. Shimizu and H. Satake, U.S. Patent Application No. 20060131674A1 (2006).
- [34] A. Lopez-Garcia, P. de la Presa, A. M. Rodriguez, H. Saitovitch, and P. R. J. Silva, *Phys. Rev. B* **47**, 84 (1993).
- [35] 2005 Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers, 62.

## 5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Eine intensive Zusammenarbeit während der gesamten Laufzeit des Vorhabens bestand mit **Qimonda**, dem industriellen Verwerter unserer Forschungsergebnisse. Sie erstreckte sich von regelmäßigen Konsultationen, monatlichen Telefonkonferenzen über Partner-Workshops bei Qimonda im Frühjahr und Herbst eines jeden Jahres bis hin zum Probenaustausch und der Nutzung der analytischen Möglichkeiten beider Partner.

Nach der Optimierung des Schichtstapels HfO(Sr) auf TiN wurden weitere Elektrodenmaterialien (z. B. TaN) getestet, die dem IHP durch die Partner **Qimonda**, **AMO** und **TU Darmstadt** für die Prozessierung zur Verfügung gestellt worden waren.

Zur chemischen Strukturanalyse der Schichtstapel mittels Synchrotronstrahlung wurde mit der Arbeitsgruppe von **Prof. Schmeißer** an der **Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus (BTU)** kooperiert, die uns ihre Beamline bei **BESSY II** in Berlin zur Verfügung stellte.

Rutherford-Backscattering-Untersuchungen (RBS) wurden durch **Dr. Grötzschel** am **Forschungszentrum Dresden-Rossendorf** durchgeführt.

Für eine zeiteffiziente Bewertung dielektrischer Schichten, bestehend aus verschiedenen Materialien unterschiedlicher Zusammensetzung, wurden diese Schichten unter Verwendung der „Pulsed Laser Deposition (PLD)“-Methode im **Institut 1 (Halbleiter-Nanoelektronik – Ionen-Technologie, Leiter Prof. Mantl)** des Institutes für Bio- und Nanosysteme (IBN) des **Forschungszentrums Jülich** hergestellt.

Die Arbeiten zur Herstellung äquivalenter AVD-Schichten, die in Bezug auf unsere MBE-Schichten vergleichbare bzw. bessere dielektrische Eigenschaften besitzen sollten, wurden unter der Leitung von **Prof. Abrutis** an der **Universität Vilnius (Litauen)** durchgeführt.

Die umfangreichen Rechnungen zum Einfluss von Defekten auf das Leckstromverhalten der dielektrischen Schichten erfolgten mit freundlicher Unterstützung des „**Von Neumann-Institutes für Berechnungen**“ im **Forschungszentrum Jülich**.

## II. Eingehende Darstellung

### 1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Wie die aktualisierte ITRS von 2008 in Tabelle 3 zeigt, haben sich die internationalen Forschungs- und Entwicklungsziele während der Laufzeit des Vorhabens erheblich verschärft, was sich vor allem wegen des Übergangs von der DRAM-Graben- zur DRAM-Stapel-Architektur (Abb. 1) in den Skalierungsanforderungen an die äquivalenten Oxidschichtdicken (EOT) bzw. die kapazitiven äquivalenten Dicken (CET) (Abb. 2) der zukünftigen Dielektrika manifestiert.

**ITRS, update 2008**

Year	2009	2010	2011	2012	2013	2014
EOT, nm	0.8	0.6	0.5	0.4	0.3	0.3
Bias, V	0.6	0.6	0.55	0.55	0.5	0.5

$I_{\text{leak}} < 10^{-8} \text{ A/cm}^2$

Year	2015	2016	2017	2018	2019	2020
EOT, nm	0.3	0.3	0.3	0.3	0.25	0.2
Bias, V	0.45	0.45	0.4	0.4	0.35	0.35

Tab. 3 Aktualisierte ITRS von 2008.

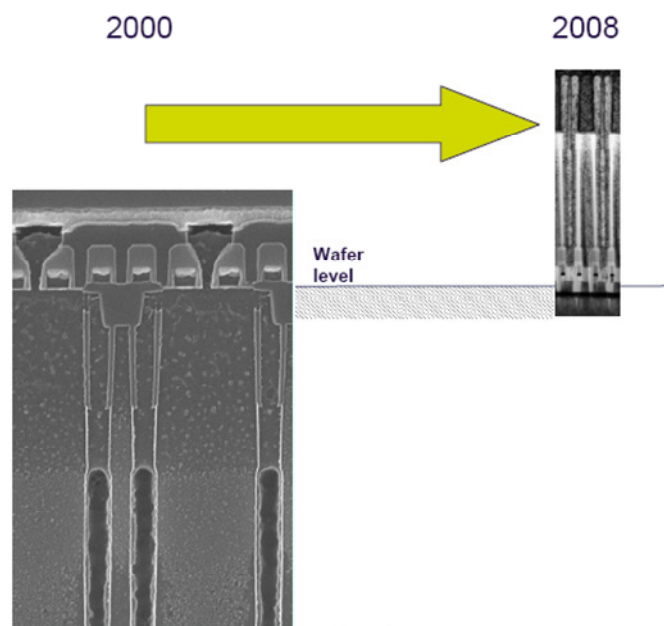


Abb. 1 DRAM-Struktur: Übergang von der Graben- zur Stapel-Architektur.

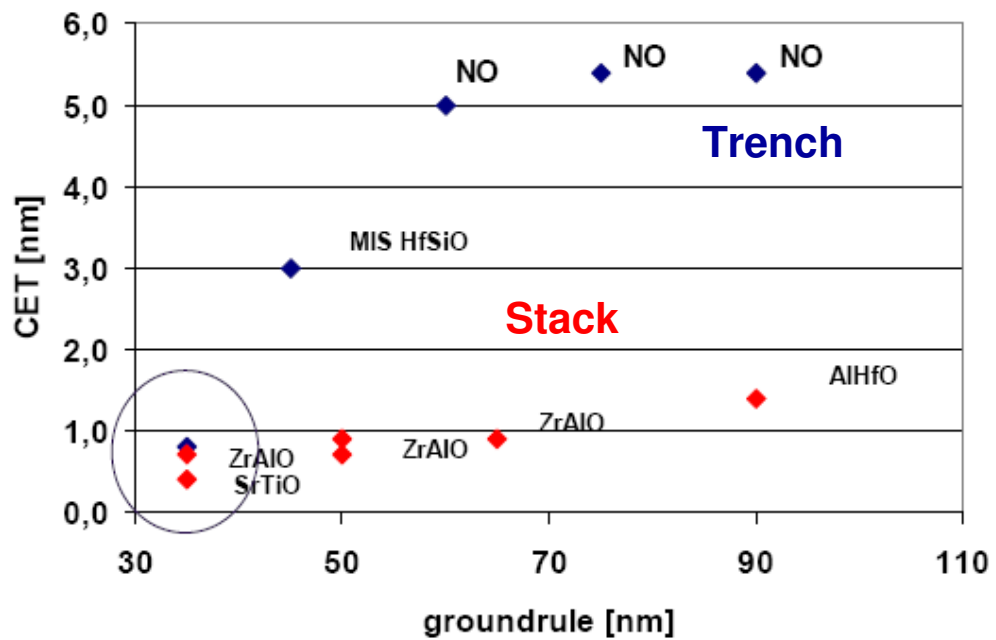


Abb. 2 Vergleich der Skalierungsanforderungen beim Übergang von der DRAM-Graben- zur DRAM-Stapel-Architektur.

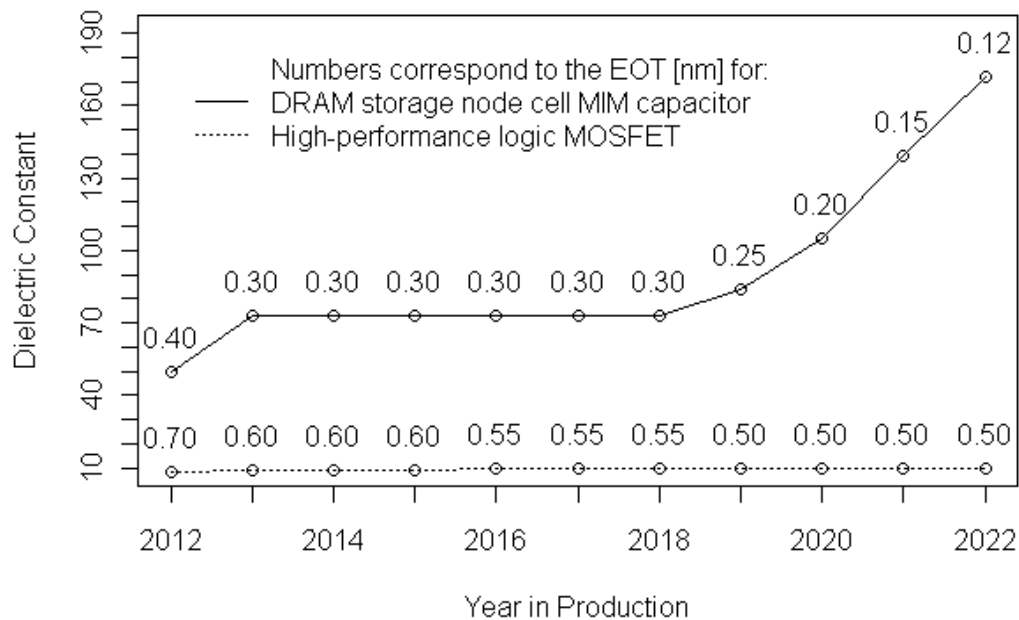


Abb. 3 Prognostizierte Dielektrizitätskonstanten als Funktion des Jahres der Produktionseinführung.

Unter Verwendung eines Modells, das auf der halbklassischen WKB-Näherung aus der Quantenmechanik basiert, die nach Wentzel, Kramers und Brillouin benannt ist, haben wir zunächst die notwendigen Dielektrizitätskonstanten  $k$  berechnet [1]. Unter der Annahme, dass die dielektrische Schicht keine Defekte enthält, die Tunnelbarriere 2,3 eV und die effektive Masse  $0,2 m_e$  ( $m_e$ : Elektronenmasse) betragen und die Leckstromdichte  $< 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  ist, ergibt sich nach Abb. 3 für

EOT = 0,4 nm (bis 2012) ein  $k$ -Wert von 50 und für  
 EOT = 0,3 nm (bis 2018) ein  $k$ -Wert von 80.

Bei einer Verdoppelung der effektiven Masse auf  $0,4 m_e$  würde der für 2019 prognostizierte EOT-Wert von 0,25 nm mit einem Material der Dielektrizitätskonstante  $k = 60$  realisierbar sein.

Die experimentelle Annäherung an diese theoretischen Vorhersagen wurde mit folgenden Materialien versucht:  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{BaHfO}_3$ ,  $\text{SrHfO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{BaHf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  und  $\text{CeAlO}_3$ . Dabei stand zunächst im Fokus, dünne Schichten mit ausreichend großen Dielektrizitätskonstanten in dem technologisch vorgegebenen Temperaturbereich mittels MBE zu erzeugen.

### 1.1. $\text{BaHfO}_3$

20 nm dünne  $\text{BaHfO}_3$ -Schichten wurden durch gleichzeitiges Verdampfen von BaO und  $\text{HfO}_2$  unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) auf TiN/Si(001)-Substraten erzeugt, deren Temperatur  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  betrug. Wie das Röntgen-Beugungsspektrum in Abb. 4 zeigt, ist die Struktur dieser Schichten röntgenamorph. Ihre Dielektrizitätskonstante wurde mit  $\sim 23$  bestimmt (Abb. 5a). RTA bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre wandelt diese Schichten in eine kubisch-kristalline  $\text{BaHfO}_3$ -Perovskit-Phase um. Dieses polykristalline  $c$ - $\text{BaHfO}_3$  zeigt einen  $k$ -Wert von  $\sim 38$  (Abb. 5a) und ist damit ein vielversprechender Kandidat für Kondensatoren in zukünftigen DRAM-Architekturen. Für die Kristallisation dünnerer Schichten ( $\sim 10 \text{ nm}$ ) sind allerdings noch höhere Temperaturen bis  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  erforderlich, d. h., das geforderte Temperaturbudget wird nicht eingehalten. Darüber hinaus ist mit dem Übergang zu sehr dünnen  $c$ - $\text{BaHfO}_3$ -Schichten (CET  $< 2 \text{ nm}$ ) ein Anstieg der Leckstromdichte zu beobachten (Abb. 5b), so dass diese Ergebnisse zwar einen Erfolg im Hinblick auf die erreichte Dielektrizitätskonstante darstellen aber weitere Maßnahmen zur Reduzierung des Temperaturbudgets und der Leckstromdichte notwendig machten. Eine ausführliche Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse ist in [2, 6, 10, 13] enthalten.

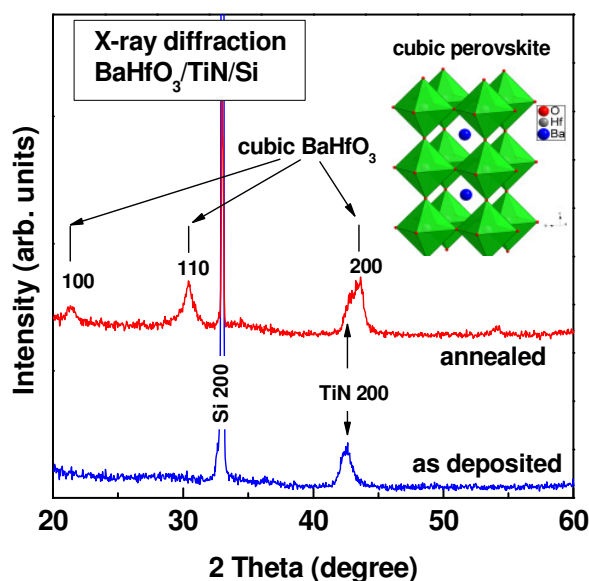


Abb. 4 Röntgen-Beugungsspektren einer amorphen (blau) und einer kristallinen (rot)  $\text{BaHfO}_3$ -Schicht auf TiN/Si-Substraten.

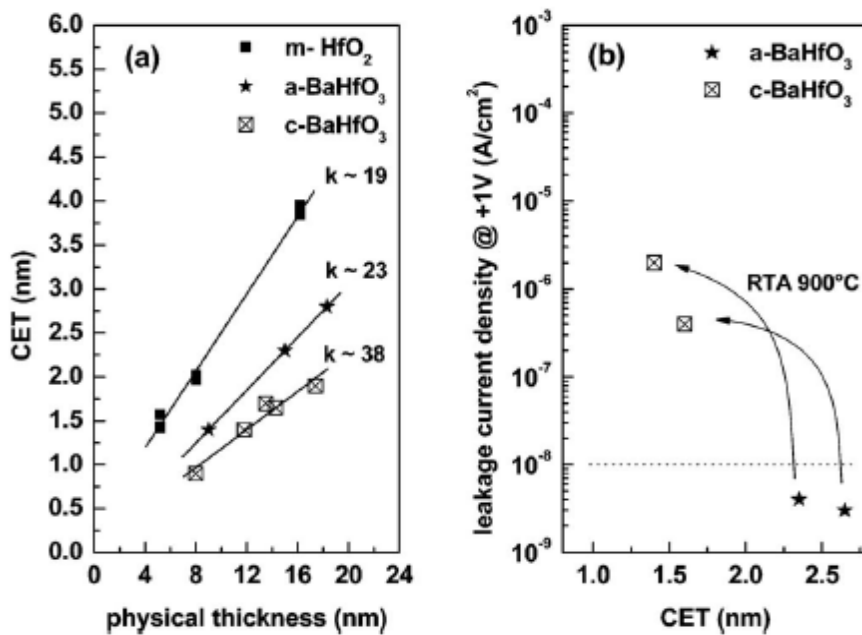


Abb. 5 (a) Vergleich der Dielektrizitätskonstanten von  $m\text{-HfO}_2$ ,  $a\text{-BaHfO}_3$  und  $c\text{-BaHfO}_3$ ; (b) Einfluss der RTA-Behandlung auf die Schichtdicke und die Leckstromdichte.

In diesem Zusammenhang ergibt sich unmittelbar die Frage nach den Ursachen für den starken Anstieg der Leckstromdichten beim Übergang von der amorphen zur kristallinen Phase, wobei dieser trotzdem noch unerwartet niedrig ist. Die Ergebnisse einer quantenmechanischen Rechnung unter Berücksichtigung der Einflüsse von Bildkraft und geladenen Traps sind im Vergleich zu einer perfekten Schicht in Abb. 6 dargestellt.

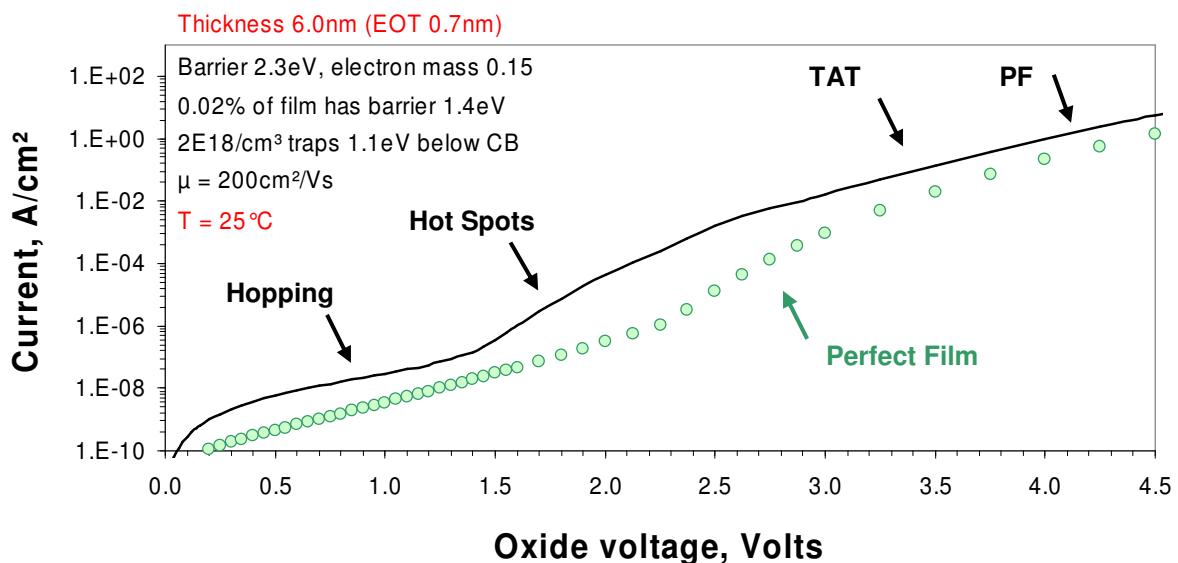


Abb. 6 Einflüsse von Defekten auf das Leckstromverhalten als Funktion der Spannung.

Während im unteren Spannungsbereich hauptsächlich „Hopping-Leitung“ für den Anstieg der Leckstromdichte verantwortlich ist, sind es zwischen 1,5 V und 3,0 V „Hot Spots“. Darüber finden wir Einflüsse des „Trap-Assisted Tunneling (TAT)“ sowie des „Poole-Frenkel-Effektes (PF)“, die aber vergleichsweise geringer sind. Eine Optimierung der kristallinen Oxidschichten mit dem Ziel, die Leckstromdichten zu verringern, muss folglich an diesen Leitungsmechanismen ansetzen.

Abb. 7 zeigt den deutlichen Anstieg der Leckstromdichte als Funktion der Spannung beim Übergang von der amorphen zur kristallinen Phase nach RTA-Behandlung, gemessen mit Hilfe eines „Conductive Atomic Force Microscopes“ (C-AFM). Als erster Schritt im Rahmen eines Defektengineering war es naheliegend, das Leckstromverhalten von dünnen *c*-BaHfO<sub>3</sub>-Schichten auf TiN/Si(001)-Substraten als Funktion der Spannung mit wachsender Temperatur zu untersuchen. Die experimentellen Ergebnisse sind in Abb. 8 zusammengefasst. Die Leckströme im unteren Spannungsbereich sind gering und nur schwach temperaturabhängig. Trotzdem ist eine Verringerung der Leckstromdichte mit wachsender Temperatur zu beobachten, was auf makroskopische Defekte, sogenannte „Hot Spots“, schließen lässt, die bei der Erwärmung teilweise ausgeheilt werden. Im höheren Spannungsbereich dominieren offensichtlich Punktdefekte, die zu der starken Zunahme der Leckstromdichten mit der Temperatur Anlass geben. Die Ladungsträgerkonzentration wird durch Umladungsprozesse bestimmt, deren Spannungsabhängigkeit dem Poole-Frenkel-Mechanismus ähnelt. Die effektive Trap-Tiefe wurde mit 0,9 eV unterhalb der Leitungsbandkante des Isolators abgeschätzt.

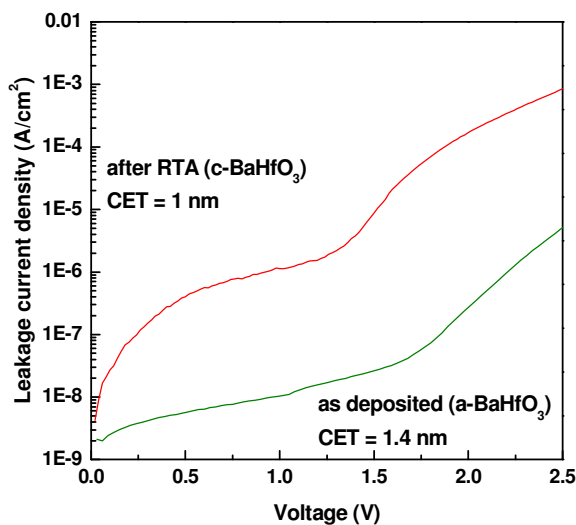


Abb. 7 Anstieg der Leckstromdichte als Funktion der Spannung beim Übergang von der amorphen in die kristalline BaHfO<sub>3</sub>-Phase.

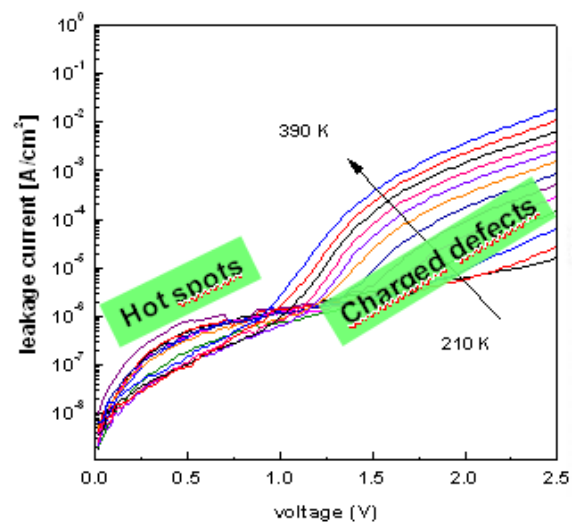


Abb. 8 Änderung der Leckstromdichte als Funktion der Spannung an einer *c*-BaHfO<sub>3</sub>-Schicht bei wachsender Temperatur.

Die in Abb. 9 dargestellten experimentellen Ergebnisse demonstrieren, wie sich die Dielektrizitätskonstante *k* und die Leckstromdichte einer dünnen BaHfO<sub>3</sub>-Schicht auf einem TiN/Si(001)-Substrat mit der Temperatur ändern. Während der Anstieg von *k* beim Übergang von der amorphen in die kristalline Phase dem angestrebten Ziel entspricht, verletzt das damit verbundene Wachstum der Leckstromdichte die geforderte Spezifikation. Das mit *c*-BaHfO<sub>3</sub>

erreichbare Optimum liegt bei 800 °C, einer Temperatur, die oberhalb des geforderten Temperaturbudgets liegt. Um diese Grenzen zu überwinden, haben wir die gleichen Untersuchungen alternativ auch an dünnen SrHfO<sub>3</sub>-Schichten durchgeführt.

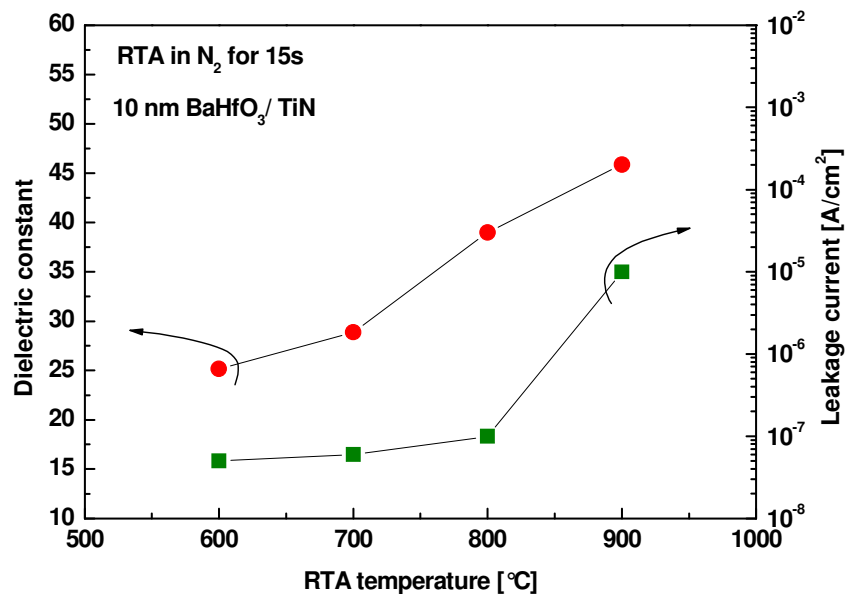


Abb. 9 Änderungen der Dielektrizitätskonstante und der Leckstromdichte in Abhängigkeit von der RTA-Temperatur.

### 1.2. SrHfO<sub>3</sub>

Da es keine Veröffentlichungen über die dielektrischen Eigenschaften von dünnen SrHfO<sub>3</sub>-Schichten auf metallischen Elektroden gab, dieses Material aber als potenzieller Kandidat und Alternative zu BaHfO<sub>3</sub> in Betracht kam, haben wir seine Bewertung im Vergleich zu BaHfO<sub>3</sub> vorgenommen.

Die durch gleichzeitiges Verdampfen von HfO<sub>2</sub> und SrO unter UHV-Bedingungen auf TiN/Si(001)-Substraten bei 400 °C erzeugten dünnen Schichten sind zunächst amorph und besitzen einen  $k$ -Wert von  $\sim 21$ . Durch eine RTA-Behandlung lässt sich die amorphe SrHfO<sub>3</sub>-Schicht in die kubische Perovskit-Phase umwandeln, wobei  $k$  auf  $\sim 35$  anwächst.

Vergleichbare Schichten aus SrHfO<sub>3</sub> oder BaHfO<sub>3</sub> können so auf dieselbe Weise erzeugt werden und besitzen ähnliche Eigenschaften. In beiden Fällen ist eine RTA-Temperatur von 800 °C notwendig, um kristalline Schichten zu erzeugen, die höhere Dielektrizitätskonstanten besitzen, d. h.  $\sim 35$  für SrHfO<sub>3</sub> und  $\sim 40$  für BaHfO<sub>3</sub>. Auch die Durchbruchfeldstärken sind mit  $\sim 3,3$  MV/cm für amorphe und mit  $\sim 2,8$  MV/cm für kristalline Schichten ähnlich aber deutlich geringer als für HfO<sub>2</sub> ( $\sim 5,8$  MV/cm). Für beide Materialien wurden bis zu Schichtdicken von CET  $\sim 1,2$  nm Leckstromdichten von  $< 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> bei 1 V gemessen, die auf Punktdefekte zurückzuführen sind, wahrscheinlich verursacht durch die Inkorporation von Ti aus der Bottom-Elektrode.

Eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse ist in [3] zu finden.

### 1.3. BaZrO<sub>3</sub>

Auf der Suche nach einem Hoch- $k$ -Material, das für künftige DRAM-Anwendungen geeignet zu sein scheint, wurde Hf durch Zr, einem anderen Element der Ti-Untergruppe, ersetzt, d. h. BaZrO<sub>3</sub>-Schichten durch gleichzeitiges Verdampfen von ZrO<sub>2</sub> und BaO in einer MBE-Kammer auf TiN/Si(001)-Substraten erzeugt. Dünne ( $< 30$  nm) polykristalline Schichten auf TiN besitzen eine Dielektrizitätskonstante von  $\sim 40$  und eine optische Bandlücke von  $\sim 5,4$

eV. Die Leckstromdichten der polykristallinen BaZrO<sub>3</sub>-Schichten sind wiederum signifikant höher als für entsprechende amorphe Schichten, was auf „Hot Spots“ und auf Punktdefekte zurückzuführen ist, die durch das Eindiffundieren von Ti aus der TiN-Elektrode während der RTA-Behandlung entstehen (siehe Abb. 10), wie das bereits bei den anderen untersuchten Schichtstapeln beobachtet werden konnte.

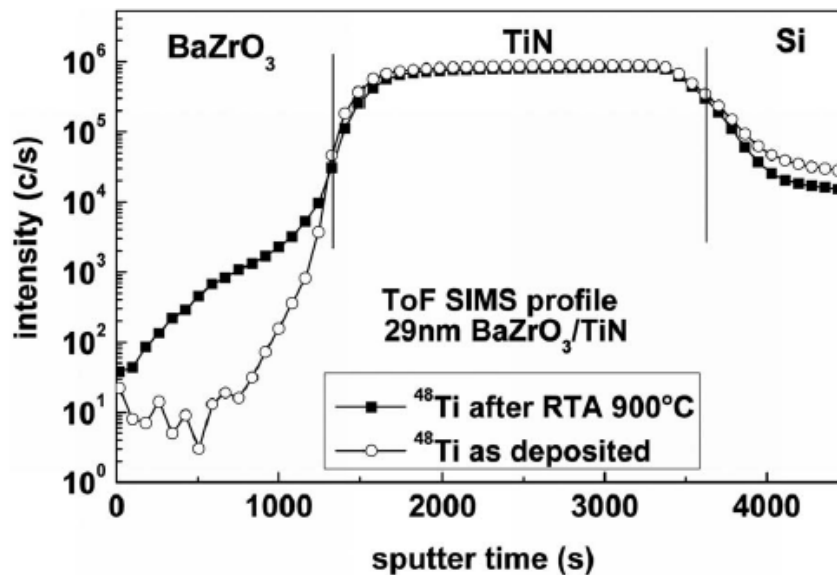


Abb. 10 Konzentrationsprofil des BaZrO<sub>3</sub>-TiN-Si-Schichtstapels, gemessen mittels ToF-SIMS nach RTA bei 900 °C.

Eine ausführliche Beschreibung der Ergebnisse ist in der Veröffentlichung [4] zu finden.

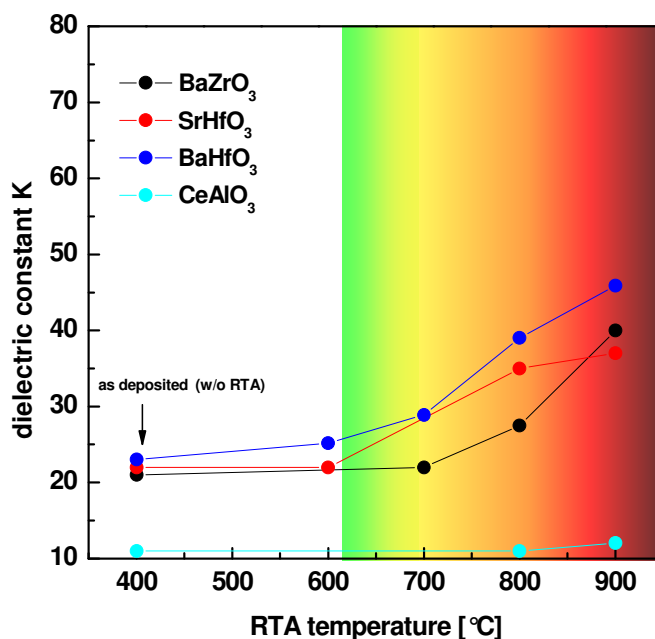


Abb. 11 Änderung der Dielektrizitätskonstanten der untersuchten Materialien als Funktion der RTA-Temperatur im Vergleich.

Abb. 11 zeigt eine vergleichende Darstellung der Dielektrizitätskonstanten der bisher untersuchten Materialien in Abhängigkeit von der RTA-Temperatur. Hinzugefügt sind auch unsere

Ergebnisse für  $\text{CeAlO}_3$ , die in diesem Bericht nicht ausführlich dargestellt werden, weil sie konkurrenzlos in Bezug auf die anderen Materialien sind. Die minimal erreichten äquivalenten Oxidschichtdicken (EOT) betragen bei diesen Messungen für

$\text{BaHfO}_3$ : 0,9 nm;  $\text{BaZrO}_3$ : 1,3 nm;  $\text{SrHfO}_3$ : 1,2 nm und für  $\text{CeAlO}_3$ : 3,1 nm.

#### 1.4. $\text{BaHf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

Die bisher untersuchten Materialien lassen den Schluss zu, dass unter diesen die Eigenschaften von  $\text{BaHfO}_3$  am meisten versprechen. Deshalb bestanden die weiteren Bemühungen darin, die  $\text{BaHfO}_3$ -Schichten im Hinblick auf höhere  $k$ -Werte und geringere Leckstromdichten bei reduziertem Temperaturbudget weiter zu verbessern. Bei der Annäherung an dieses Ziel fokussierten wir uns auf die Substitution von Hf-Ionen im  $\text{BaHfO}_3$  durch Ti-Ionen, so dass Verbindungen des Typs  $\text{BaHf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  entstehen, die hinsichtlich ihrer dielektrischen Eigenschaften umfassend charakterisiert wurden. Dabei ist zu beachten, dass  $\text{BaHf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  für  $x > 0,7$  ferroelektrisch ist. Bei Konzentrationen mit  $x < 0,7$  vollzieht sich der Übergang von der rhomboedrischen in die kubische Phase und  $\text{BaHf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  wird dielektrisch.

Um das Ergebnis vorwegzunehmen, kristalline  $c$ - $\text{BaHf}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ -Schichten auf  $\text{TiN}/\text{Si}(001)$ -Substraten zeigen deutlich erhöhte  $k$ -Werte von  $\sim 90$ , wobei die Kristallisationstemperatur mit  $\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$  bis in den Bereich der technologischen Akzeptanz verringert werden konnte [5].

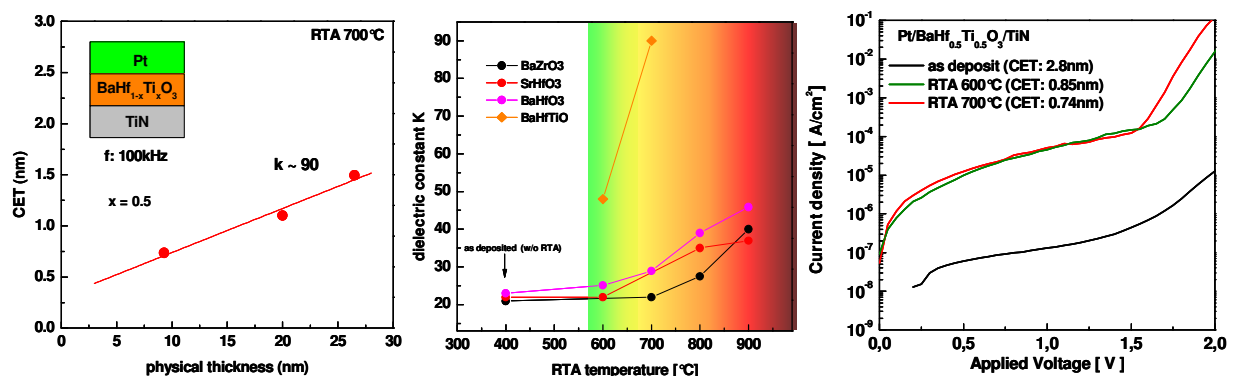


Abb. 12 Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse zum  $\text{BaHf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ :

Links: CET als Funktion der physikalischen Dicke, gemessen am  $\text{Pt}/\text{BaHf}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3/\text{TiN}/\text{Si}(001)$ -Schichtstapel.

Mitte: Änderung der Dielektrizitätskonstante mit der RTA-Temperatur.

Rechts: Abhängigkeit der Leckstromdichte von der Spannung für amorphe und kristalline  $\text{BaHf}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ -Schichten.

Die wesentlichen experimentellen Ergebnisse für  $\text{BaHf}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ -Schichten, zusammengestellt in Abb. 12, zeigen den Zusammenhang zwischen der physikalischen Schichtdicke und den erreichten CET-Werten (links), die drastische Erhöhung der Dielektrizitätskonstante  $k$  beim Übergang von der amorphen in die kristalline Phase im Vergleich mit entsprechenden  $\text{BaZrO}_3$ -,  $\text{SrHfO}_3$ - und  $\text{BaHfO}_3$ -Schichten (Mitte) sowie den Verlauf der Leckstromdichte als Funktion der Spannung für amorphe und kristalline Schichten (rechts). Während  $k \sim 90$  die Prognose der ITRS für das 30 nm-Strukturturniveau erfüllt und CET-Werte  $< 1$  nm ermöglicht, entsprechen die erreichten Leckstromdichten von  $4 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  noch nicht den technologischen Erfordernissen. Durch Kombination von Messungen mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und spektroskopischer Ellipsometrie (SE) konnte nachgewiesen werden, dass wahrscheinlich der geringe Leitungsband-Offset von 0,4 eV für die  $\text{BaHf}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3/\text{TiN}$ -Interface eine wesentliche Ursache dafür ist (Abb. 13). Darüber hinaus haben C-AFM-Untersuchungen ergeben, dass die Leckstromeigenschaften nicht homogen sind sondern stark

durch die Bildung lokaler „Hot Spots“ beeinflusst werden. Es wird deshalb erwartet, dass eine deutliche Verringerung der Leckstromdichte erst erreicht werden kann, wenn der Übergang von der physikalischen Schichtwachstumstechnik (MBD) zu einer chemischen (AVD oder ALD) unter Reinraumbedingungen vollzogen wird.

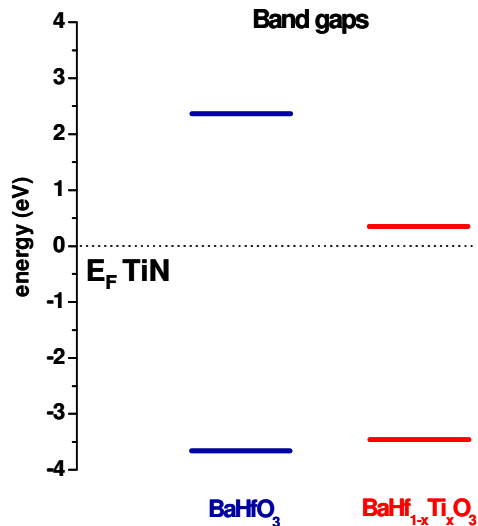


Abb. 13 Einfluss der Substitution von  $\text{Hf}^{4+}$ -Ionen durch  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen auf die Lage des Leitungsband-Offsets.

Die Hauptbotschaft der durchgeführten Untersuchungen ist, dass dünne  $\text{BaHf}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ -Schichten auf geeigneten metallischen Elektroden eine vielversprechende Lösung für zukünftige MIM- und DRAM-Anwendungen darstellen. Allerdings ist noch zusätzliche Forschungsarbeit notwendig, um die Leckstromdichten dieser Schichten weiter zu verringern. Möglichkeiten dafür bestehen in der Vermeidung von Stöchiometrie- und Schichtdickenschwankungen sowie in der Verringerung von hohen Korngrenzendichten, Sauerstofffehlstellen und Verunreinigungen.

#### 1.5. $\text{BaHfO}_3$ und $\text{BaHf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , erzeugt mittels MOCVD

Unsere Arbeiten zur Abscheidung von  $\text{BaHfO}_3$ - [6] und  $\text{BaHf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ -Schichten [7], zunächst nur auf Si(001)-Substraten mittels MOCVD im „Pulsed Liquid Injection Mode“ durchgeführt, dienten der Optimierung der Schichteigenschaften sowie der Vorbereitung der technologischen Integration dieser Schichten. Damit haben wir Forschungsneuland betreten; denn auf diesem Gebiet gab es bisher keine Veröffentlichungen.

Unter Verwendung von Lösungen aus  $\text{Ba}(\text{thd})_2$ - und  $\text{Hf}(\text{thd})_4$ -Präkursoren in Toluol wurden anfangs polykristalline  $\text{BaHfO}_3$ -Schichten bei 600 °C bis 700 °C erzeugt. Diese Schichten kristallisieren in der kubischen Perovskit-Phase und bewirken in MOS-Strukturen, trotz ihrer immer noch hohen Rauigkeit, eine vernünftige Kapazitäts-Spannungs-Abhängigkeit (Abb. 14a). Aus dem Zusammenhang zwischen der kapazitiven äquivalenten Schichtdicke und der physikalischen ergibt sich aus Abb. 14b eine Dielektrizitätskonstante von  $\sim 35$  [6], die in guter Übereinstimmung mit der entsprechender MBD-Schichten steht. Obwohl die MOCVD-Abscheidungsbedingungen noch weiter optimiert werden müssen, können wir feststellen, dass es gelungen ist, die vielversprechenden dielektrischen Eigenschaften der MBD-Schichten mittels CVD zu reproduzieren. Damit ist ein wesentlicher Schritt auf dem Weg der technologischen Bewertung von  $\text{BaHfO}_3$ -Schichten für künftige Speicherbauelemente getan. Wegen der hohen thermischen Stabilität des  $\text{Hf}(\text{thd})_4$ -Präkursors waren Abscheidungsversuche bei niedrigeren Temperaturen, d. h. zwischen 500 °C und 550 °C, nicht erfolgreich. Um dieses technologisch geforderte Temperaturbudget einhalten zu können, könnten alternative Präkur-

sor-Kombinationen zum Einsatz kommen, z. B. thermisch weniger stabile Hf-Präkursoren wie  $\text{Hf}_3\text{O}(\text{ONep})_{10}$  und  $\text{TEMAHf}$ .

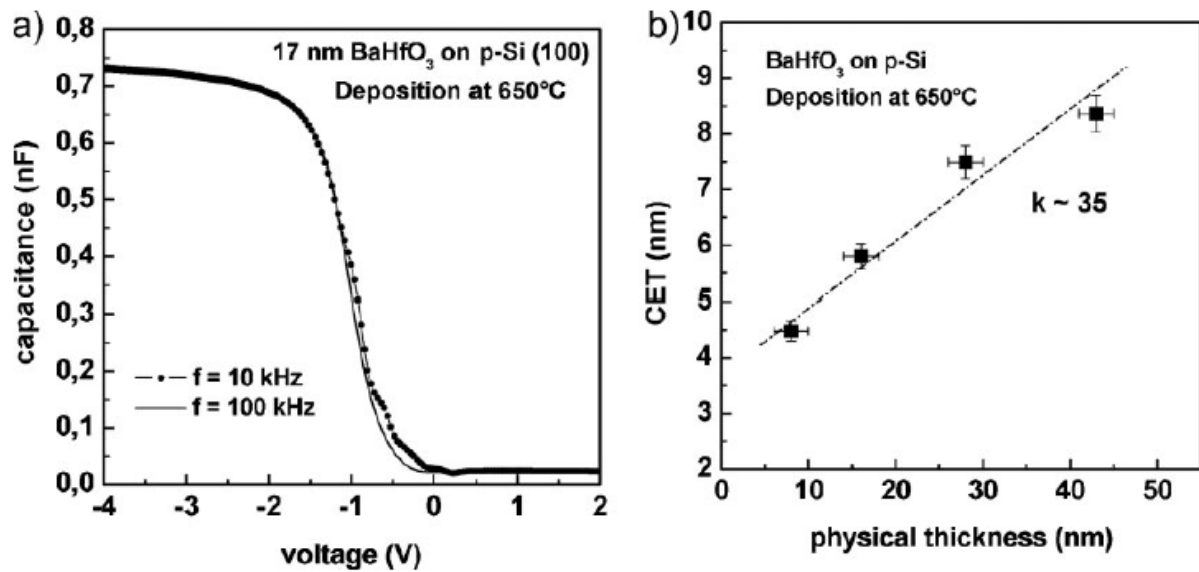


Abb. 14 Elektrische Messungen an Au/BaHfO<sub>3</sub>/p-Si(001)-MOS-Kondensatoren: (a) Kapazitäts-Spannungs-Abhängigkeit; (b) CET als Funktion der physikalischen Dicke.

Um BaHf<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Schichten erzeugen zu können, müssen Hf-Ionen im BaHfO<sub>3</sub> teilweise durch Ti-Ionen ersetzt werden. Das gelingt durch die Verwendung von Ba(thd)<sub>2</sub>- (thd = 2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dionate), Hf(thd)<sub>4</sub>- und Ti(O<sub>i</sub>Pr)<sub>2</sub>(thd)<sub>2</sub>-Präkursoren in Form von verdünnten Lösungen in Toluol.

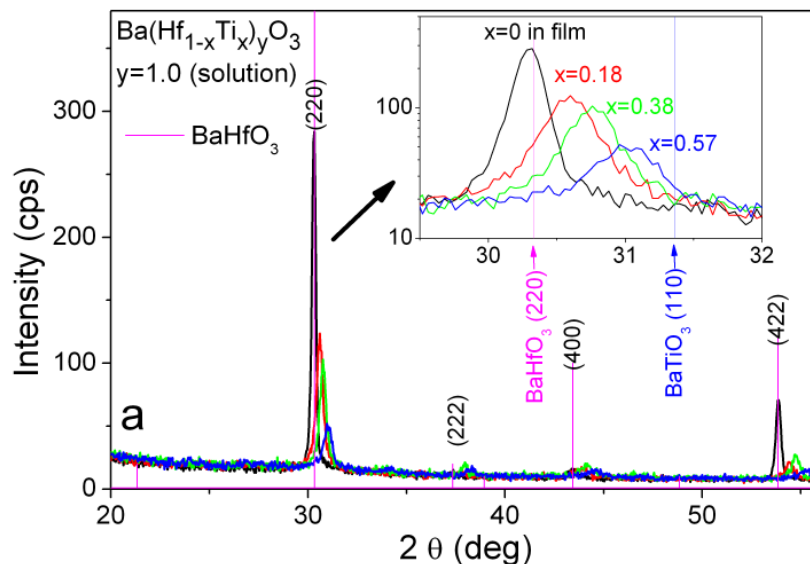


Abb. 15 Röntgen-Beugungsmuster (XRD) von BaHf<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung ( $x = 0$  bis  $0,57$ ), abgeschieden bei  $600^\circ\text{C}$  auf Si(001). Der vergrößerte Ausschnitt zeigt den Winkelbereich  $2\theta = 29,5^\circ - 32,0^\circ$ .

Abb. 15 zeigt die XRD-Muster von BaHf<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mit unterschiedlichen Ti-Dotierungsniveaus (x). Die Schichten wurden bei 600 °C auf Si(001) abgeschieden, wobei das Verhältnis Ti/(Hf + Ti) in der Lösung variierte, während das Verhältnis (Hf + Ti)/Ba mit 1,2 konstant blieb. Schichten mit x = 0 entsprechen der kubischen BaHfO<sub>3</sub>-Phase. Mit wachsender Ti-Konzentration verschieben sich die XRD-Intensitäten zu größeren 2θ-Winkeln hin, was auf eine Verkleinerung der Gitterparameter infolge des Austausches der größeren Hf-Ionen durch die kleineren Ti-Ionen hinweist.

Eine abschließende Bewertung der dielektrischen Eigenschaften von BaHf<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Schichten, erzeugt mittels MOCVD, war zum Zeitpunkt des Projektendes noch nicht möglich.

## 2. Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Um die Ziele des Vorhabens zu erreichen, wurden im Rahmen des Vorhabens ein Wissenschaftler und zwei Doktoranden finanziert sowie Mittel für Investitionen, Verbrauchsmaterialien, Aufträge, Fremdleistungen, Literatur, Geschäftsbedarf, Serviceleistungen und Dienstreisen bereitgestellt. Einen Überblick über die Verwendung der Mittel gibt die Tabelle 4.

<b>Projekt.-Bezeichnung:</b>	<b>MEGA EPOS</b>					23.05.2010	
<b>Projekt.-Nr.:</b>	E15						
<b>Projektleiter:</b>	Prof. Dr. Hans-Joachim Müssig						
<b>Laufzeit:</b>	01.03.2007						
<b>Endabrechnung fällig:</b>	28.02.2010						
<b>1. Mittelverwendungsplan</b>							
							<i>Kontrollsumme</i>
<b>Plan</b>	<b>Gesamt</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>		
<b>FTE</b>	<b>6,0</b>	1,7	2,0	2,0	0,3		6,0
Entgeltgruppe E12-E15	<b>298.300,00</b>	82.861,00	99.433,00	99.433,00	16.573,00		298.300,00
Vergabe von Aufträgen	<b>20.000,00</b>	8.000,00	6.000,00	6.000,00	0,00		20.000,00
sonst.Verw.aus.	<b>77.400,00</b>	17.839,00	19.567,00	24.467,00	15.527,00		77.400,00
Dienstreisen	<b>16.500,00</b>	5.500,00	5.000,00	5.100,00	900,00		16.500,00
Gegenstände und Investitionen	<b>235.800,00</b>	235.800,00	0,00	0,00	0,00		235.800,00
<b>Gesamt:</b>	<b>648.000,00</b>	<b>350.000,00</b>	<b>130.000,00</b>	<b>135.000,00</b>	<b>33.000,00</b>		<b>648.000,00</b>
<b>2. Einnahmen</b>							
		2007	2008	2009	2010	gesamt:	
<b>Zahlungsplan:</b>		350.000,00	130.000,00	135.000,00	33.000,00	648.000,00	
<b>3. Ausgaben-Übersicht - kassenmäßig verfügbar</b>							
		Ist 2007	Ist 2008	Ist 2009	V-Ist 2010	Gesamt	<i>prozentuale Erfüllung</i>
Entgeltgruppe E12-E15		79.775,85	101.554,52	107.230,34	35.042,38	<b>323.603,09</b>	<i>100,48</i>
Vergabe von Aufträgen		2.505,80	6.155,00	690,00	0,00	<b>9.350,80</b>	<i>46,75</i>
sonst.Verw.aus.		23.990,34	15.422,30	13.292,33	8.917,81	<b>61.622,78</b>	<i>79,62</i>
Dienstreisen		3.634,93	9.740,24	3.237,73	590,67	<b>17.203,57</b>	<i>104,26</i>
Gegenstände und Investitionen		164.699,90	72.059,70	0,00	0,00	<b>236.759,60</b>	<i>100,47</i>
<b>Gesamt:</b>		<b>274.606,82</b>	<b>204.931,76</b>	<b>124.450,40</b>	<b>44.550,86</b>	<b>648.539,84</b>	
<i>Kassenbestand</i>		<i>75.393,18</i>	<i>461,42</i>	<i>11.011,02</i>			

Tab. 4 Übersicht über die Verwendung der Zuwendung

### 3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit wird deutlich, wenn man die Aktivitäten und Ergebnisse der internationalen Forschungsgemeinschaft betrachtet. Wie in der Kurzdarstellung unter 3. bereits dargelegt wurde, hatte sich Qimonda in seiner Forschungs- und Entwicklungsstrategie, dem internationalen Trend folgend, auf SrTiO<sub>3</sub> konzentriert. Im Mittelpunkt unserer Arbeiten stand hingegen die Suche nach und die Bewertung von alternativen Hoch-*k*-Materialien mit dem Ziel, bei gleichen oder besseren dielektrischen Eigenschaften in den Besitz von Patentrechten zu gelangen.

Auf dem International Electron Devices Meeting (IEDM) 2008 stellten N. Menou und andere vom IMEC in Leuven (Belgien) unter dem Titel „0,5 nm EOT low leakage ALD SrTiO<sub>3</sub> on TiN MIM capacitors for DRAM applications“ folgende Ergebnisse vor.

Mit Hilfe eines Niedrig-Temperatur-ALD-Prozesses gelang ihnen die Präparation von MIM-Kondensatoren mit SrTiO<sub>3</sub>-Schichten einer äquivalenten Oxidschichtdicke von 0,5 nm auf TiN-Substraten, die bei 1 V eine Leckstromdichte von nur  $3,5 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> zeigten. Einzelheiten können den Abbildungen 16 und 17 entnommen werden.

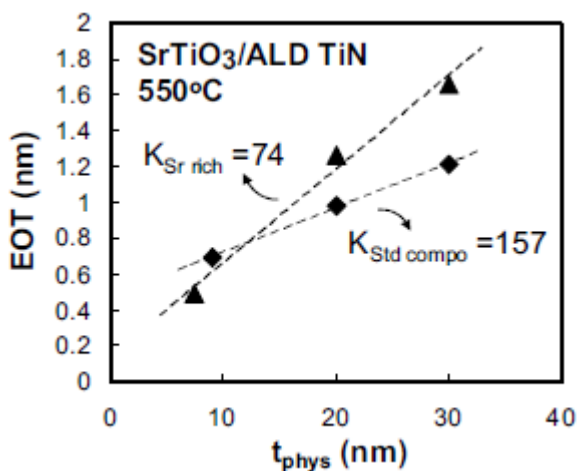


Abb. 16 EOT als Funktion der physikalischen Schichtdicke.

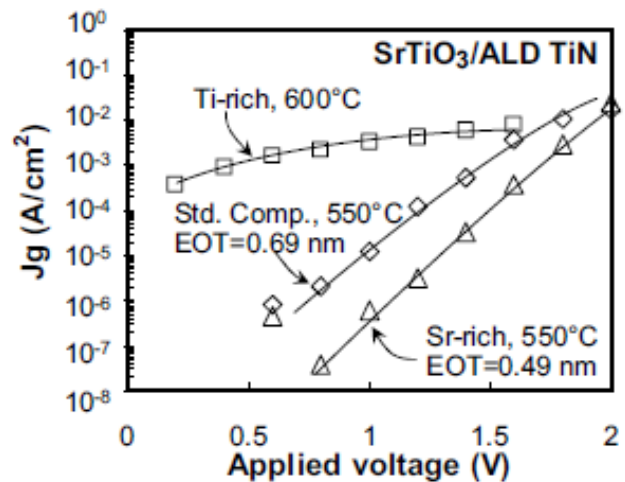


Abb. 17 Leckstromdichte als Funktion der Spannung.

Mittels ALD hat das Prozess-Entwicklungsteam von Samsung in Zusammenarbeit mit dem Department of Materials Science and Engineering der Seoul National University in Korea 20 nm dicke kristalline SrTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Ru-Substraten hergestellt, die einen *k*-Wert von 108 und somit einen EOT-Wert von 0,72 nm besaßen [APL **92**, 222903 (2008)]. An einer ebenen Pt/20 nm SrTiO<sub>3</sub>/Ru-Kondensatorstruktur wurde bei 0,8 V eine Leckstromdichte von  $\sim 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> gemessen. Einzelheiten können der Abb. 18 entnommen werden.

Es kann festgestellt werden, dass es im Rahmen dieses Vorhabens richtig war, sich nicht in den F&E-Mainstream zu begeben, sondern mit der vergleichsweise geringen Forschungskapazität nach alternativen Lösungen zu suchen. Die erreichten Ergebnisse halten als „Zwischenergebnisse“ bereits einem internationalen Vergleich stand. Bei Realisierung der aufgezeigten Optimierungsmaßnahmen ist eine weitere Verbesserung der dielektrischen Eigenschaften der Schichten zu erwarten, insbesondere eine Verringerung der Leckstromdichte.

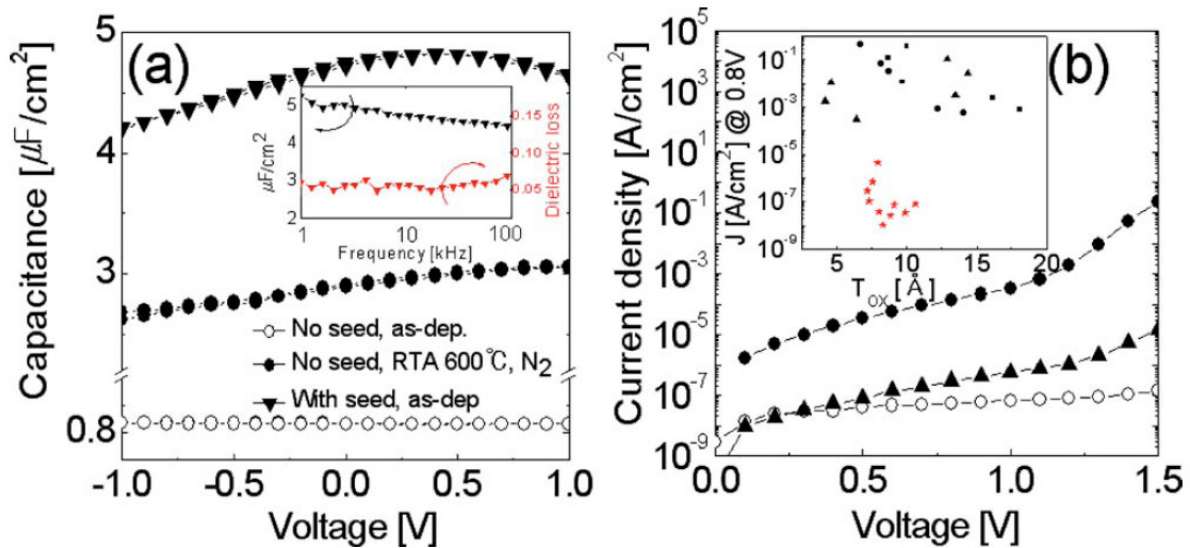


Abb. 18 (a) zeigt die Kapazitäts-Spannungs-Abhängigkeit, der Ausschnitt die Abhängigkeit der Kapazitätsdichte und des dielektrischen Verlustes von der Frequenz. (b) zeigt die Leckstromdichte als Funktion der Spannung (Ausschnitt: Verringerung der Leckstromdichte bei erhöhter Prozesstemperatur).

#### 4. Voraussichtlicher Nutzen

Infolge der Insolvenz von Qimonda ist die Optimierung der vorliegenden Ergebnisse im Hinblick auf eine Verwertung in DRAM-Strukturen hinfällig geworden.

Neben dem Erkenntnisgewinn, der sich in 15 Veröffentlichungen in referierten Zeitschriften, in 17 Konferenzbeiträgen (5 davon eingeladen), einem Buchkapitel, einer Patentanmeldung und zwei Doktorarbeiten manifestiert, sehen wir, alternativ zu der ursprünglichen Zielstellung, Verwertungsmöglichkeiten in künftigen MIM-Kondensatoren für analoge Anwendungen sowohl in der technologischen Linie des IHP als auch im Rahmen des noch laufenden Max-Caps-Projektes bei Infineon Regensburg. Entsprechende Abstimmungen zwischen den Partnern sind im Gange.

Die Integration von MIM-Kondensatoren hoher Präzision in mikroelektronische Spitzentechnologien ist unverzichtbar für die Realisierung von Anwendungen integrierter Schaltungen für analoge und digitale Signale (sogenannte „Mixed-Signal-IC“-Anwendungen), wie Operationsverstärker mit geringer Offset-Spannung, Schaltkreise mit analoger Frequenzabstimmung, kapazitätsgeschaltete Schaltkreise, Filter, Schwingkreise sowie Digital-Analog- und Analog-Digital-Wandler. In diesen Anwendungen haben MIM-Kondensatoren wegen ihrer hoch leitfähigen Elektroden und ihrer geringen parasitären Kapazitäten große Bedeutung erlangt. Moderne MIM-Kondensatoren müssen eine hohe Kapazitätsdichte besitzen, um über ihren reduzierten Flächenbedarf die Schaltkreisdichte zu vergrößern und so die Produktionskosten weiter zu senken. Die Verwendung von Hoch- $k$ -Dielektrika ist ein effizienter Weg, um die Kapazitätsdichte der MIM-Kondensatoren zu erhöhen.

#### 5. Weltstandsvergleich

In Tabelle 5 sind die Parameter von MIM-Kondensatoren führender Entwickler und Hersteller im Vergleich zu unseren Ergebnissen zusammengestellt. Dabei wird deutlich, dass der Pt/BaHf<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub>/TiN-Schichtstapel konkurrenzfähig ist, wenn es gelingt, die Leckstromdichte um mindestens zwei Größenordnungen zu reduzieren. Die Möglichkeiten dafür wurden aufgezeigt, so dass dieses Ziel erreichbar zu sein scheint.

INSTITUTION	JAHR	MIM	T (°C)	k	EOT (nm)	U (V)	j (A/cm <sup>2</sup> )
IHP	2009	Pt/BaHf <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub> /TiN	600	90	0,74	1	4 x 10 <sup>-5</sup>
HYNIX <sup>1)</sup>	2007	Pt/SrTiO <sub>3</sub> /Ru	600	50	0,8	?	?
IMEC <sup>2)</sup>	2008	Pt/SrTiO <sub>3</sub> /TiN	550	74	0,5	1	3,5 x 10 <sup>-7</sup>
SAMSUNG <sup>3)</sup>	2008	Pt/20 nm SrTiO <sub>3</sub> /Ru	700	108	0,72	0,8	~ 10 <sup>-7</sup>
TOSHIBA <sup>4)</sup>	2001	Ru/SrTiO <sub>3</sub> /RuO	600	100	0,6	0,7	3 x 10 <sup>-8</sup>
HITACHI <sup>5)</sup>	2009	TiN/HfAlO/TiN	700	40	0,7	1	8 x 10 <sup>-8</sup>

- 1) APL **91**, 062910 (2007).  
2) IEDM 2008, Technical Digest 929.  
3) APL **92**, 222903 (2008).  
4) 2001 Symposium on VLSI Technology, Digest of Technical Papers, 43.  
5) IEDM 2009, Technical Digest 267.

Tab. 5 Zusammenstellung der Parameter moderner MIM-Kondensatoren verschiedener Entwickler und Hersteller.

## 6. Veröffentlichung der eigenen Ergebnisse

- [1] “The influence of defects and impurities on electrical properties of high-*k* dielectrics”  
J. Dąbrowski, S. Miyazaki, S. Inumiya, G. Kozłowski, G. Lippert, G. Łupina, Y. Nara, H.-J. Müssig, and A. Ohta:  
Materials Science Forum 608, 55 (2009).
- [2] “Thin BaHfO<sub>3</sub> high-*k* dielectric layers on TiN for memory capacitor applications”  
G. Łupina, G. Kozłowski, J. Dąbrowski, Ch. Wenger, P. Dudek, P. Zaumseil, G. Lippert, Ch. Walczyk, and H.-J. Müssig:  
Appl. Phys. Lett. 92, 062906 (2008).
- [3] “Dielectric and structural properties of thin SrHfO<sub>3</sub> layers on TiN”  
G. Łupina, G. Kozłowski, J. Dąbrowski, P. Dudek, G. Lippert, and H.-J. Müssig:  
Appl. Phys. Lett. 93, 252907 (2008).
- [4] “Dielectric constant and leakage of BaZrO<sub>3</sub> films”  
G. Łupina<sup>1</sup>, J. Dąbrowski<sup>1</sup>, P. Dudek<sup>1</sup>, G. Kozłowski<sup>1</sup>, P. Zaumseil<sup>1</sup>, G. Lippert<sup>1</sup>, O. Fursenko<sup>1</sup>, J. Bauer<sup>1</sup>, C. Baristiran<sup>1</sup>, I. Costina<sup>1</sup>, H.-J. Müssig<sup>1</sup>, L. Oberbeck<sup>2</sup>, and U. Schröder<sup>2</sup>:  
<sup>1</sup>IHP, Im Technologiepark 25, 15236 Frankfurt (Oder), Germany,  
<sup>2</sup>Qimonda Dresden GmbH and Co. OHG, Königsbrücker Straße 180, D-01099 Dresden, Germany  
Appl. Phys. Lett. 94, 152903 (2009).
- [5] “Atomic-scale engineering of future high-*k* DRAM dielectrics: the example of partial Hf substitution by Ti in BaHfO<sub>3</sub>”  
P. Dudek<sup>1</sup>, G. Łupina<sup>1</sup>, G. Kozłowski<sup>1</sup>, P. Zaumseil<sup>1</sup>, J. Bauer<sup>1</sup>, O. Fursenko<sup>1</sup>, J. Dąbrowski<sup>1</sup>, R. Schmidt<sup>1</sup>, G. Lippert<sup>1</sup>, H.-J. Müssig<sup>1</sup>, D. Schmeißer<sup>2</sup>, E. Zschech<sup>3</sup>, and T. Schroeder<sup>1</sup>:  
<sup>1</sup>IHP, Im Technologiepark 25, 15236 Frankfurt (Oder), Germany,  
<sup>2</sup>BTU Cottbus, Konrad-Wachsmann-Allee 17, 03046 Cottbus, Germany,  
<sup>3</sup>Fraunhofer IZFP, Maria-Reiche-Straße 2, 01109 Dresden, Germany

Submitted to Journal of Physics D , (2010).

- [6] “Deposition of BaHfO<sub>3</sub> dielectric layers for microelectronic applications by pulsed liquid injection MOCVD”  
G. Łupina<sup>1</sup>, M. Lukosius<sup>1</sup>, Ch. Wenger<sup>1</sup>, P. Dudek<sup>1</sup>, G. Kozłowski<sup>1</sup>, H.-J. Müssig<sup>1</sup>,  
A. Abrutis<sup>2</sup>, R. Galvelis<sup>2</sup>, T. Katkus<sup>2</sup>, Z. Saltyte<sup>2</sup>, and V. Kubilius<sup>2</sup>:  
<sup>1</sup>*IHP Im Technologiepark 25, 15236 Frankfurt (Oder) (Germany)*,  
<sup>2</sup>*Vilnius University, Department of General and Inorganic Chemistry 24, Naugarduko,  
03225 Vilnius (Lithuania)*  
Chem. Vap. Deposition 15, 167 (2009).
- [7] “Chemical vapor deposition and characterization of high-*k* BaHf<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> dielectric layers for microelectronic applications”  
A. Abrutis<sup>1</sup>, T. Dapkus<sup>1</sup>, S. Stanionyte<sup>1</sup>, V. Kubilius<sup>1</sup>, G. Łupina<sup>2</sup>, Ch. Wenger<sup>2</sup>, and  
M. Lukosius<sup>2</sup>:  
<sup>1</sup>*Vilnius University, Department of General and Inorganic Chemistry, 24 Naugarduko,  
03225 Vilnius, Lithuania*  
<sup>2</sup>*IHP Im Technologiepark 25, 15236 Frankfurt (Oder), Germany*  
“16<sup>th</sup> Workshop on Dielectrics in Microelectronics (WoDiM 2010)”, Bratislava June 28  
- 30, 2010, Slovakia.
- [8] “Group-II hafnate and zirconate dielectrics for MIM applications: the defect issue”  
J. Dąbrowski, P. Dudek, G. Kozłowski, G. Łupina, G. Lippert, R. Schmidt, Ch.  
Walczyk, and Ch. Wenger:  
ECS Transactions 25, 219 (2009).
- [9] “Hf- and Zr-based alkaline earth perovskite dielectrics for memory applications”  
G. Łupina, O. Seifarth, J. Dąbrowski, P. Dudek, G. Kozłowski, G. Lippert, and  
H.-J. Müssig:  
Microelectronic Engineering 86, 1842 (2009).
- [10] “Perovskite BaHfO<sub>3</sub> dielectric layers for DRAM storage capacitor applications”  
G. Łupina, J. Dąbrowski, P. Dudek, G. Kozłowski, G. Lippert, M. Lukosius, Ch.  
Wenger, and H.-J. Müssig:  
Advanced Engineering Materials 4, 259-264 (2009).
- [11] “Simulation of trap assisted leakage through thin dielectrics”  
G. Kozłowski, and J. Dąbrowski:  
IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 8, 012029 (2010).
- [12] “Characterization of group II hafnates and zirconates for metal-insulator-metal capacitors”  
G. Łupina, O. Seifarth, J. Dąbrowski, P. Dudek, G. Kozłowski, G. Lippert, T. Schroeder,  
and H.-J. Müssig:  
Submitted to Physica Status Solidi A, (2010).
- [13] “Dielectric characteristics of amorphous and crystalline BaHfO<sub>3</sub> high-*k* layers on TiN for memory capacitor applications”  
G. Łupina, G. Kozłowski, J. Dąbrowski, P. Dudek, Ch. Wenger, G. Lippert, and H.-J.  
Müssig:  
*ULIS 2008 –Proceedings of the 9th International Conference on ULtimate Integration of  
Silicon*, art. no. 4527163, 159-162 (2008).
- [14] “Dielectric properties of thin Hf- and Zr-based alkaline earth perovskite layers”  
G. Łupina, J. Dąbrowski, P. Dudek, G. Kozłowski, G. Lippert, and H.-J. Müssig:  
ECS Transactions 25, 147 (2009).

[15] “Morphology and composition of selected high-*k* materials and their relevance to dielectric properties of thin films”

J. Dąbrowski<sup>1</sup>, G. Lippert<sup>1</sup>, L. Oberbeck<sup>2</sup>, U. Schröder<sup>2</sup>, G. Łupina<sup>1</sup>, M. Ratzke<sup>3</sup>, and H.-J. Müssig<sup>1</sup>:

<sup>1</sup>*IHP, Im Technologiepark 25, 15236 Frankfurt (Oder), Germany,*

<sup>2</sup>*Qimonda Dresden GmbH and Co. OHG, Königsbrücker Straße 180, D-01099 Dresden, Germany,*

<sup>3</sup>*BTU Cottbus, Konrad-Wachsmann-Allee 17, 03046 Cottbus, Germany*

J. Electrochemical Society 155, G97 (2008).

#### Im Text verwendete Abkürzungen

AES	Auger Electron Spectroscopy
ALD	Atomic Layer Deposition
AVD	Atomic Vapor Deposition
C-AFM	Conductive Atomic Force Microscope
CET	Capacitance Equivalent Thickness
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
CVD	Chemical Vapor Deposition
DRAM	Dynamic Random Access Memory
EOT	Equivalent Oxide Thickness
ITRS	International Technology Roadmap for Semiconductors
LEED	Low Energy Electron Diffraction
MBD	Molecular Beam Deposition
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MIM	Metal-Insulator-Metal
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
PF	Poole-Frenkel
PLD	Pulsed Laser Deposition
RHEED	Reflexion High Energy Electron diffraction
RTA	Rapid Thermal Anneal
SE	Spectroscopic Ellipsometry
STM	Scanning Tunneling Microscopy
TAT	Trap Assisted Tunneling
TEM	Transmission Electron Microscope
ToF-SIMS	Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy
XPS	X-Ray Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction
XRR	X-Ray Reflectivity