

pMOS 金属栅极材料的研究进展^{*}

杨智超 黄安平[†] 肖志松

(北京航空航天大学物理系 北京 100191)

摘要 随着金属氧化物半导体场效应管(metal-oxide-semiconductor field-effect transistors, MOSFETs)等比缩小迈向 45nm 技术节点,金属栅极已应用于新型 MOSFET 器件,改善了与高 k 栅介质的兼容性,并消除了传统多晶硅栅极的栅耗尽及硼穿透等效应.文章综述了 pMOS 器件金属栅极材料的发展历程、面临的主要问题以及未来的研究趋势等.

关键词 pMOS,金属栅极,高 k 栅介质,功函数,界面偶极子

Progress in the development of pMOS metal gate electrode materials

YANG Zhi-Chao HUANG An-Ping[†] XIAO Zhi-Song

(Department of Physics, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract As the scaling of metal-oxide-semiconductor field-effect transistors (MOSFETs) continues towards the 45nm technology node, metal gate electrodes have been used in novel MOSFET devices, improving compatibility with high- k dielectrics and eliminating the effects of gate depletion and boron penetration. This paper reviews recent progress, issues that need to be solved, and future trends in the development of pMOS metal gate electrode materials.

Keywords pMOS, metal gate electrode, high k gate dielectric, work function, interfacial dipole

随着金属氧化物半导体场效应管(MOSFETs)等比缩小到 45 nm 技术节点,由具有更高介电常数的高 k 材料替代 SiO₂ 栅介质已经成为必然^[1].然而研究发现传统多晶硅栅极与高 k 材料不兼容,由此引发了阈值电压(V_{th})升高、退火时严重的界面反应等问题,阻碍了 MOSFET 器件的进一步微型化.由金属栅极取代多晶硅栅极解决了多晶硅栅极与高 k 介质之间的不兼容问题,并从根本上消除了多晶硅栅极固有的栅耗尽和硼穿透等效应.对于金属栅极,最主要的要求是具有合适的功函数以获得良好的驱动性能.而 n 型 MOSFET(nMOS)和 p 型 MOSFET(pMOS)器件金属栅极功函数要求不同,分别对应于低功函数(~ 4.1 eV)和高功函数(5.0—5.2 eV)^[2].相比于 nMOS 器件而言,pMOS 器件金属栅极的可选材料十分有限且面临着更多复杂的问题.因此,金属栅/高 k 介质结构应用于 pMOS 器件已成为新一代 MOSFET 器件发展的关键因素.

1 pMOS 金属栅应用面临的挑战

在高 k 栅介质上获得 5.0—5.2 eV 的有效功函数(effective work function, EWF)以及小于 1.2 nm 的极薄等效氧化物厚度(equivalent oxide thickness, EOT)是高 k /金属栅技术在 pMOS 器件中应用的两大主要挑战.有效功函数是金属在 MOS 器件中的功函数,它决定着 MOS 器件的阈值电压,因而决定了器件的驱动性能.有效功函数受诸多因素的影响,金属栅与高 k 介质之间存在的界面态会导致费米能级钉扎效应,使有效功函数偏离金属的真空功函数^[3-5].同时高温退火导致的金属栅与高 k 介质间发生界面

^{*} 国家自然科学基金(批准号:50802005)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号:200800061055)资助项目

2009-01-20 收到

[†] 通讯联系人. Email:aphuang@buaa.edu.cn

反应使有效功函数发生更大偏移^[4]. 因此,在高 k 栅介质上获得合适的有效功函数变得尤为困难. 此外, MOS 器件的等比缩小又要求 EOT 值极低,这进一步提高了对工艺的要求,且将引发平带电压回落现象,导致器件性能的衰退.

1.1 高 k 介质上的金属栅有效功函数调制

高 k /金属栅结构界面处存在本征界面态,导致金属费米能级向高 k 介质的电荷中性能级 Φ_{CNL} 移动,产生费米能级钉扎效应. 这种效应使得有效功函数主要由高 k 介质决定,大幅缩小了金属栅在高 k 介质上的有效功函数调制范围(如图 1),使高 k 介质上的金属栅有效功函数的调制变得十分困难^[3-6].

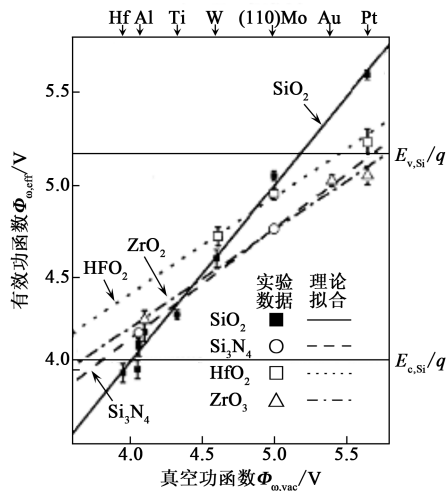


图 1 MIGS 模型预测的有效功函数值与真空功函数值的比较

同时,退火温度的增加可能导致金属栅与高 k 介质间的界面反应,造成有效功函数的热不稳定性. 因此,获得具有良好热稳定性和合适有效功函数的金属栅材料是高 k /金属栅结构 pMOS 器件发展的一大挑战.

1.2 平带电压回落现象的有效抑制

为了获得高 k 介质与衬底 Si 之间良好的界面性质,高 k /金属栅结构中不可避免地会引入一层超薄 SiO_2 作为界面层. 器件的等比缩小要求高 k /金属栅结构具有极薄的 EOT (equivalent oxide thickness, 即等效氧化物厚度) 值 ($<1.2 \text{ nm}$), 因此要求作为界面层的 SiO_2 厚度低于 1.2 nm . 然而当 SiO_2 厚度小于 2.3 nm 时,器件的 V_{fb} (平带电压) 与 EOT 偏离线性关系,造成 V_{fb} 回落现象,并且有效功函数值越高, V_{fb} 回落现象越严重. V_{fb} 回落将导致阈值电压升高,从而降低器件的开关速度. 同时退火温度对其也有显著影响,在 1000°C 杂质热激活后, V_{fb} 回落可达 0.2 V (如图 2). 这种 V_{fb} 回落现象,使得具

有极薄 EOT 的高 k /金属栅结构不易获得,严重阻碍了高 k /金属栅结构在 pMOS 器件中的应用^[6].

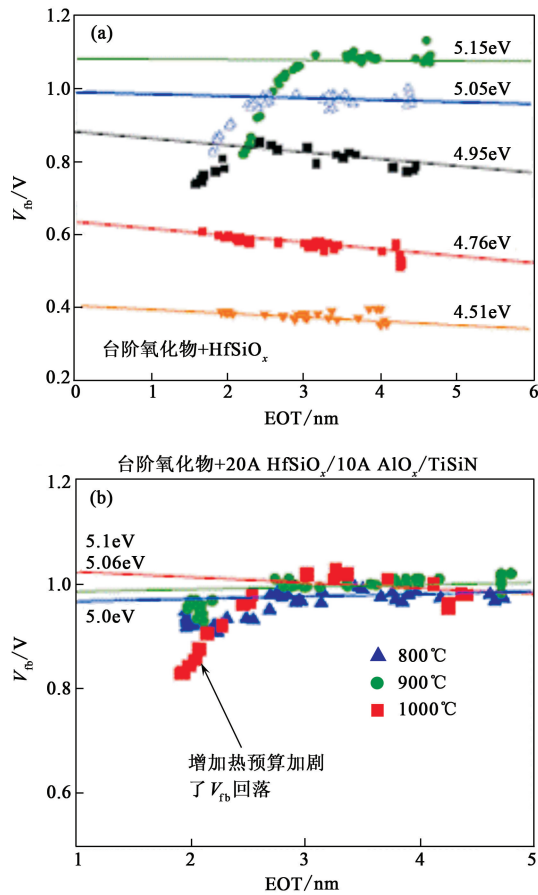


图 2 (a) 不同功函数金属的 V_{fb} —EOT 图; (b) 在相同 EOT 条件下 V_{fb} 回落与退火温度的关系

2 pMOS 金属栅极材料的选择要求

2.1 合适的有效功函数

有效功函数是高 k /金属栅结构中最重要参数之一,它是影响阈值电压的最主要因素. 而阈值电压决定着 MOS 器件的开关速度,阈值电压绝对值越低开关速度越快,其表达式为^[3]:

$$V_{th} = \Phi_{m,eff} - \Phi_{si} - \frac{Q_{it}}{\epsilon_{ox}} \cdot T_{ox} + 2\psi_B + Q'_{SD}(\max), (1)$$

式中 Φ_{si} 为衬底 Si 的功函数; T_{ox} 为栅介质氧化层厚度; ϵ_{ox} 为栅介质氧化层介电常数; $\Phi_{m,eff}$ 为有效功函数; ψ_B 为衬底 Si 的本征费米能级与费米能级之差; $Q'_{SD}(\max)$ 为最大耗尽层电荷. 当衬底材料确定时,上式中后两项几乎为常数,因此阈值电压主要由有效功函数决定. 对于 pMOS 器件,栅极金属的有效功函数应接近于 Si 的价带底以获得合适的阈值电压,因此要求金属的有效功函数值在 $5.0-5.2 \text{ eV}$

之间.

2.2 高的热稳定性

栅极金属应具有高的热稳定性以适应传统 CMOS 工艺中激活掺杂杂质采用的 1000 °C 高温热处理工艺,同时避免金属沉积和退火过程中产生的氧空位及过度氧化导致的有效功函数偏移.热不稳定性可能导致材料间互扩散或化学反应,引发等效氧化物厚度(EOT)增加,阈值电压升高,漏电流增大等效应,使器件电学性能严重衰退.因此在高温退火条件下,获得合适的有效功函数十分重要并极具挑战性^[2].

2.3 较低的界面态密度

金属栅与高 k 介质之间,高 k 介质与 SiO_2 之间存在着一定的界面态.较高的界面态密度会产生大量的界面固定电荷和陷阱电荷,造成器件性能及可靠性的降低,因此需要较低的界面态密度.

金属栅极在满足功函数和热稳定性要求的同时,不应対器件载流子迁移率、栅漏电流等电学性能和整体可靠性造成影响.载流子迁移率决定着器件的驱动性能,栅漏电流决定着器件的功耗,整体可靠性决定着器件的寿命.因此 pMOS 器件金属栅极材料的选择必须符合上述要求.

3 pMOS 金属栅材料研究的发展历程

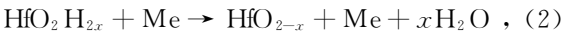
鉴于 pMOS 金属栅极材料选择的要求,高 k /金属栅结构必须同时具有合适的有效功函数和高的热稳定性.高 k /金属栅结构的有效功函数主要受两大因素影响,一是高 k /金属栅的费米能级钉扎效应^[3];二是高温退火时金属栅与高 k 的界面反应和互扩散^[7-9],而这又与金属栅极材料的热稳定性有关.早期的解决思路主要是通过改变金属栅极材料的成分获得合适的有效功函数和高的热稳定性,并研究了多种可用于 pMOS 金属栅极的材料,如金属单质、金属的二元合金、导电型金属氧化物、金属硅化物、金属氮化物、金属氮硅化物等.然而随着器件性能要求的不断提高,单纯依靠改变材料的成分获取的栅极材料已不能满足器件的要求,于是高 k /金属栅结构界面的有效控制越来越受到重视,其采用的栅极材料主要为金属氮化物和金属氮铝化合物.

3.1 单元与多元体系金属栅极

3.1.1 金属单质及金属的二元合金

对于金属单质,最有希望的是具有高功函数

($>4.6\text{ eV}$)的 p 型金属. Pt、Re、Ru 等 p 型金属的真空功函数分别为 5.6 eV、5.3 eV、4.71 eV,与 pMOS 器件的要求相近.然而 Pt、Re 等 p 型金属在高温退火时可以使 HfO_2 发生催化分解,生成 Hf 的亚氧化物,并在介质层中产生氧空位^[6, 8, 10-12].其反应式为^[8]:



其中 $\text{HfO}_2\text{H}_{2x}$ 中的 H 来源于 HfO_2 吸附的 OH.产生的氧空位(Vo)使高 k /金属栅界面处形成 Pt-Hf 或 Pt-Vo-Hf 键,导致电子由 Hf 向 Pt 转移形成界面偶极子,造成 HfO_2/Re 或 Pt 有效功函数的降低^[6, 11, 13-16].另外,真空功函数为 4.71 eV 的 Ru 在 HfSiO_x 介质上具有热不稳定性,1000 °C 退火后向 Si 衬底扩散严重,导致界面破坏和器件性能的衰退^[17-19].同时 Ru 易于氧化,随着退火温度的升高, Ru/栅介质界面处会形成 RuO_x 层,使有效功函数难于控制^[20].

由于高功函数金属普遍具有与高 k 介质间的费米能级钉扎效应、热不稳定性以及易于氧化等缺点,因此需要对其成分进行适当调整以满足 pMOS 器件的要求.通过与其他具有热稳定性的金属形成合金,高功函数金属可能应用于金属栅极. Wen^[21] 等人发现 Ru-Hf 合金中 Ru 含量由 35 % 增加到

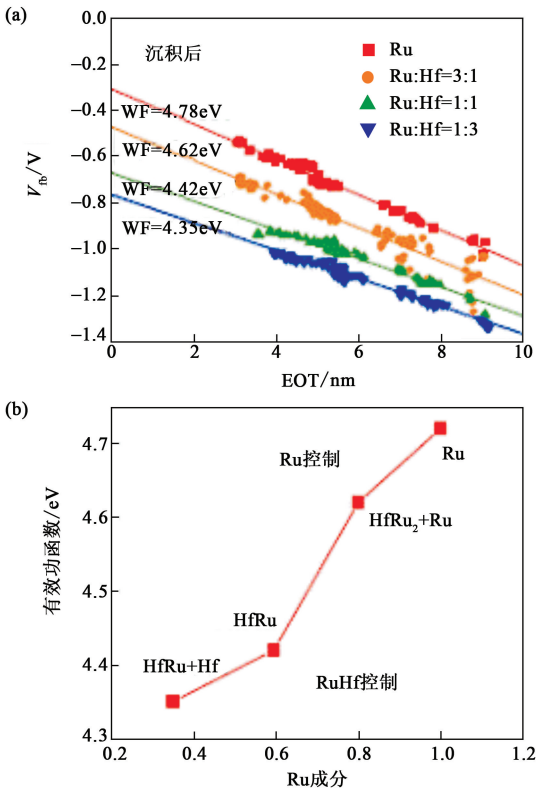


图3 (a)不同组分 Ru:Hf 的 V_{fb} -EOT 关系图;(b)有效功函数随 Ru 成分变化关系图

100%时,有效功函数由 4.35 eV 增加到 4.78 eV,有效功函数主要由合金相控制(如图 3). Monica 和 Chang^[22]通过溅射法沉积了不同比例的 Hf_xRu_y 合金,发现当 Ru 的比例由 53%变至 74%时, Hf_xRu_y 合金的有效功函数由 4.4 eV 增加到 5.0 eV(如图 4). Ohmori^[23]等人制备了具有 4.1—4.9 eV 功函数(work fuction, WF)的 Ru_xMo_y 合金,发现合金的功函数在 Ru 比例为 90%时达到最大,并随着 Ru 含量的继续增加而下降(如图 5). 这些研究表明,合金栅极的功函数并不只受单个金属功函数的影响,还受合金相的控制.

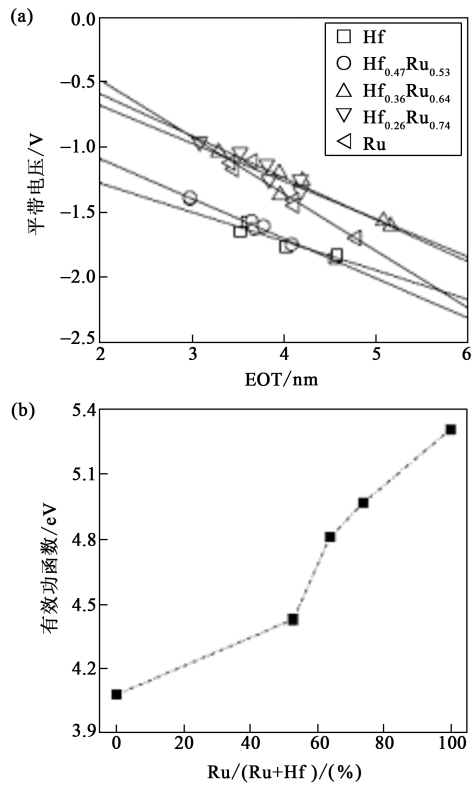


图 4 (a) Hf_xRu_y 合金的 V_{fb} 与 EOT 的关系;(b)有效功函数与 Ru 在 Hf_xRu_y 膜中的比例关系

合金的采用很大程度上改善了金属栅极的热稳定性和抗氧化能力,然而其功函数值仍然与 pMOS 器件的要求有一定距离,因此需要进一步调整金属栅的成分以同时获得良好的热稳定性和合适的功函数.

3.1.2 导电型金属氧化物

具有良好导电性和合适功函数的金属氧化物,同样可以作为 pMOS 器件栅极的候选材料. 然而金属氧化物的热稳定性差,并且其成分中的氧在高温退火条件下会向衬底扩散导致衬底被进一步氧化,使得有效功函数降低和等效氧化物厚度(EOT)增加^[24, 25]. 具有高功函数的导电型氧化物主要为 RuO_2 , 它的功函数(5.0—5.3 eV)比 Ru 高但热稳

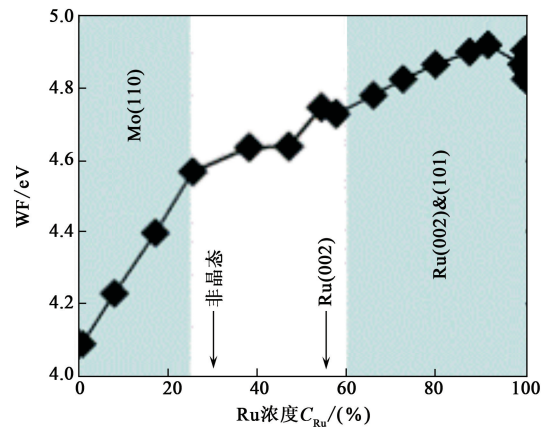


图 5 Ru_xMo_y 合金功函数与 Ru 浓度之间的关系

定性差,且对于 H_2 十分敏感,少量的 H_2 即可导致功函数的显著下降.

Hasan^[25]等人发现 $\text{RuO}_2/\text{HfO}_2$ 结构热不稳定性的主要原因是氧向衬底的扩散. 通过在 RuO_2 和 HfO_2 之间引入一层 Ru 金属层可以减小氧从栅极向 Si 衬底的扩散,使得 RuO_2 在 HfO_2 上的热稳定性得以改善,并由此获得了具有 5.6 eV 有效功函数及良好热稳定性的 $\text{RuO}_2/\text{Ru}/\text{HfO}_2$ 栅叠层结构(如图 6). 然而由于这种额外引入的中间层可控性差且获得的有效功函数偏高,因此这种导电型氧化物作为 pMOS 器件金属栅极的可行性还需深入研究.

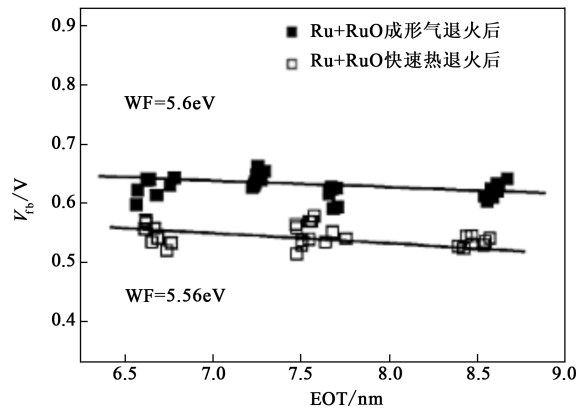


图 6 900℃退火后 Ru (10 nm) + RuO_2 (100 nm) 栅的 V_{fb} 与 EOT 关系图

3.1.3 金属氮化物、金属氮硅化物

由于栅极与高 k 介质层之间的互扩散,界面化学反应以及自身易于氧化能够导致器件性能衰退,因此提高金属栅的热稳定性和抗氧化能力变得尤为重要. N 的加入可以很大程度地提高金属栅的热稳定性和抗氧化能力^[26];而 Si 的加入有助于使金属栅形成非结晶态结构,使杂质和氧向栅介质和衬底的扩散得到有效抑制^[27, 28]. 可用于 pMOS 的金属氮化物主要为 WN、HfN、TiN、Ta₂N、MoN 等,金属

氮硅化物主要为 TiSiN、TaSiN、MoSiN、RuSiN 等。

(1)金属氮化物

不同成分金属氮化物已被广泛研究,并发现了 N 的引入使有效功函数(EWF)向中带偏移,偏离 pMOS 器件要求. TiN 在 HfO₂ 上的功函数只有 4.6—4.8 eV;HfN 的是 4.43—4.45 eV;Ta₂N 的功函数只达到 4.6 eV,且高温退火会使金属/高 *k* 界面处形成 Ta₂O₅ 层导致 EOT 显著增加^[27]. 退火后的 MoN 与高 *k* 的界面处将形成 Mo₂N 相,使有效功函数向中带移动减少至 4.4 eV^[29].

由于二元金属氮化物一般只具有较低的功函数,不适用于 pMOS 应用,为此研究人员开发出了多种金属及其氮化物的叠层结构. Choi^[28] 等人研究了不同金属氮化物与 TaN 组成的叠层结构,发现由 TiN/TaN 组成的叠层其功函数可达 4.8 eV, Ti 向 TaN 中的扩散是导致功函数升高的主要因素(如图 7). Bai^[30] 等人研究了一种新型叠层结构金属栅. 这种金属栅由 3 层极薄(~1 nm)叠层组成,底层和顶层为 HfN, TiN 或 TaN,中间层为 Hf, Ti 或 Ta. 这种叠层结构金属栅的功函数在 800—1000℃ 高温退火后显著增加,1000℃ 时对于 HfN—Ti—TaN 结构达 5.1 eV. 这种三层叠层金属栅具有适用于 pMOS 的合适功函数(5.1 eV)以及良好的高温热稳定性(如图 8).

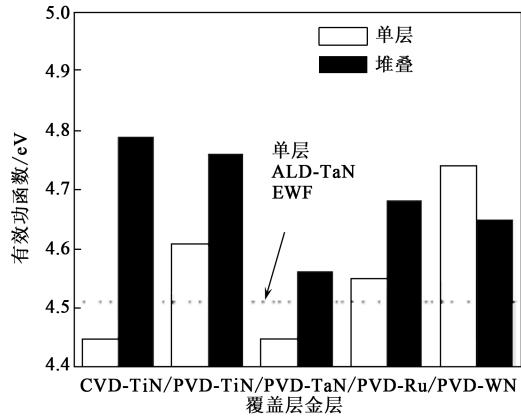


图 7 不同功函数的金属(白)覆盖于 TaN 上时获得的有效功函数(黑)

(2)金属氮硅化物

金属氮化物薄膜退火后通常为多晶态结构,存在的大量晶界可能成为杂质和氧扩散的通道并使得有效功函数难以控制. 在金属氮化物中掺入 Si 能够抑制晶粒的生长从而形成非晶态或准非晶态结构,消除了晶粒间晶界的影响,对杂质和氧扩散起到了很好的阻挡作用,同时这种结构的有效功函数对于工艺条件的依赖性较小,具有良好的可控性^[31].

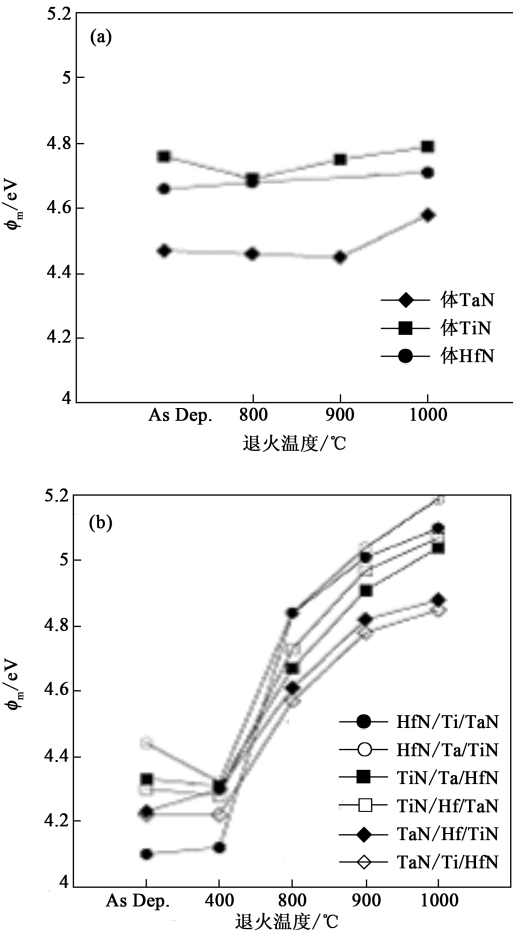


图 8 不同温度退火后的金属栅功函数 (a)体金属氮化物栅极; (b)叠层金属栅极

Nicolet^[31] 等人发现 Si 的加入使得 TiSiN、MoSiN 和 TaSiN 三元金属氮化物在 1000℃ 退火后仍呈现非晶态(如图 9).

此外, Si 的掺入对采用不同方法沉积的 TiSiN 和 MoSiN、TaSiN、HfSiN 金属栅的有效功函数影响差别较大. 对于 PVD 法沉积的 MoSiN、TaSiN 和 HfSiN, Si 的加入使其在高 *k* 上的有效功函数向 *n* 型偏移. 随着 Si 含量的增加, TaSiN 在高 *k* 上的有效功函数由 TaN 的 4.4 eV 降至 4.2 eV, MoSiN 由 MoN 的 4.5 eV 降至 4.3 eV, HfSiN 由 HfN 的 4.5 eV 降至 4.4 eV. 可能的原因是富含 Si 的 TaSiN、MoSiN 和 HfSiN 退火后在高 *k* 介质层表面形成了类似 SiN 的界面层(如图 10)^[31, 32]. 而 CVD 法沉积的 TiSiN 在高 *k* 上的有效功函数由 TiN 的 4.45 eV 升高至 4.75 eV(如图 11). Luan^[33] 等人认为 TiSiN 在高 *k* 上的有效功函数升高是由于 Si 的掺入使具有较低功函数的 Ti 含量降低,从而导致整体有效功函数的增加. 然而 Si 含量对于上述三元金属氮化物功函数影响的微观机制尚不清楚.

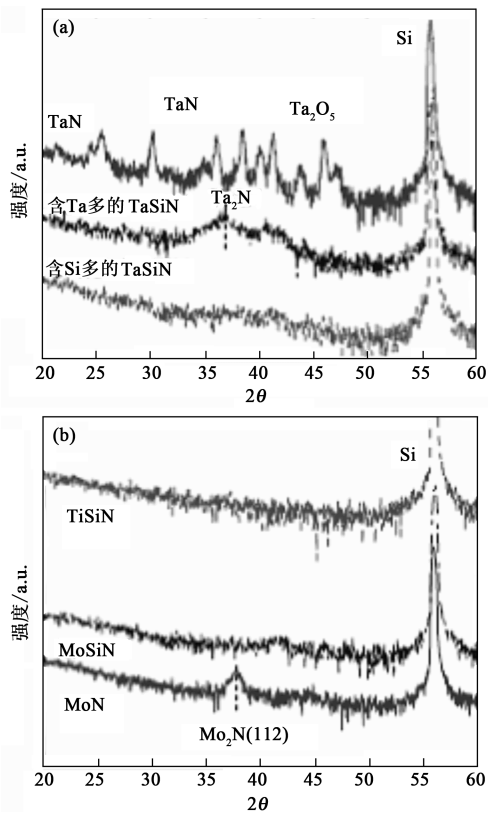


图 9 TM—Si—N 膜(a)及 TM—N 膜在 1000℃ 退火前后的 XRD 谱(b)

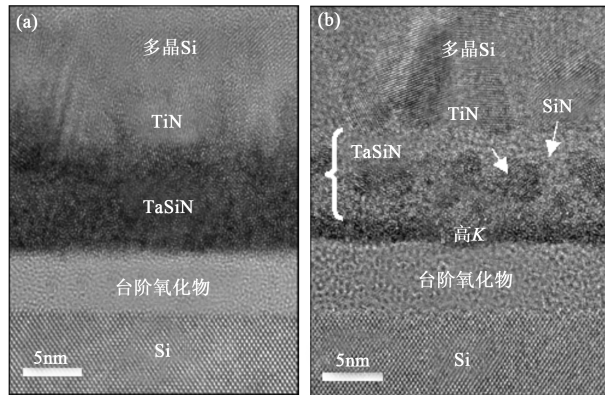


图 10 台阶氧化物上的 TaSiN 金属栅的 HRTEM 图 (a) 富含 Ta; (b) 富含 Si

Lee^[34]等人采用高压 PMA (postmetallization annealing) 退火的方法获得的 W/TiSiN/HfSiO_x 结构, 其有效功函数达到 4.6—4.8 eV, EOT 约为 1.5 nm. Lu-an^[33]等人发现 TiSiN 中 Si 含量的增加使其有效功函数升高, 并在 Si 含量达到 20% 时趋于饱和. 通过在 3 nm 的 HfSiO_x 高 *k* 介质上用 CVD 法沉积 20 nm 的 TiSiN, 获得了 4.7 eV 的有效功函数, 并采用 400℃ PMA 退火将功函数提高至 4.87 eV (如图 12). 通过在 TiSiN 中注入能量为 10 keV, 剂量为 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 的 Si⁺ 离子, 他们最终获得了达 4.93 eV 的有效功函数.

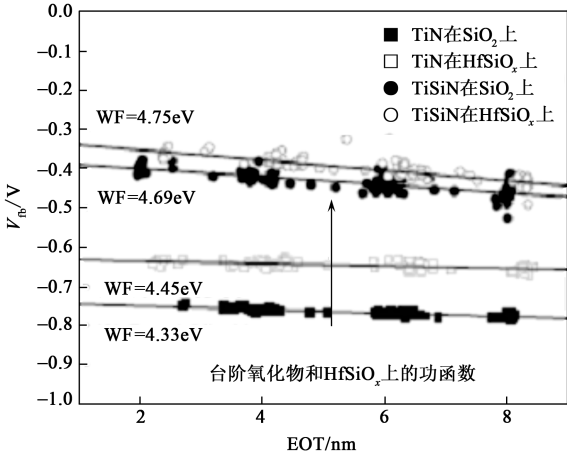


图 11 TiN 和 TiSiN 在 SiO₂ 和 HfSiO_x 上的功函数 WF

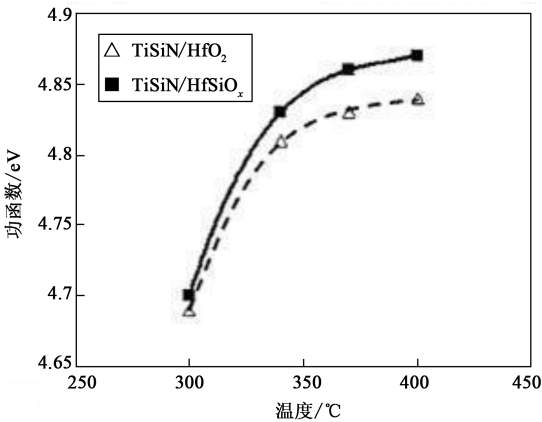


图 12 不同沉积温度下 TiSiN 在 HfO₂ 和 HfSiO_x 上的功函数

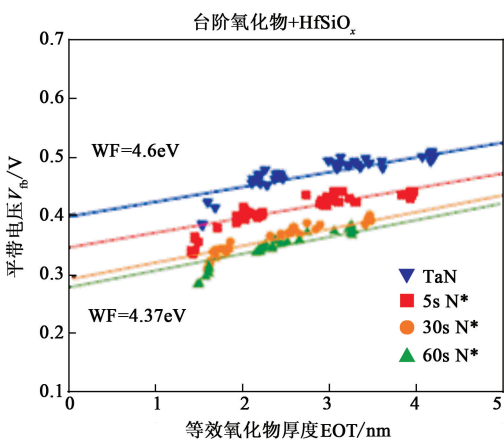


图 13 不同等离子氮化时间下的 TaN/HfSiO_x/台阶氧化物结构的 V_{fb} —EOT 图

金属氮化物和金属氮硅化物中 N 的加入能在一定程度上提高其在高 *k* 介质上的热稳定性, 使之适应于高温退火等工艺条件. 然而研究表明, 高 *k* 介质氮化工艺中氮化时间的增加会在高 *k* 介质中引入正电荷, 从而导致有效功函数降低 (如图 13)^[35].

金属单质、合金由于其热稳定性差的原因在 pMOS 中的应用受到很大局限. N 和 Si 的加入一定

程度上改善了金属栅的热稳定性,并且能适应传统 CMOS 工艺,然而获得的有效功函数距离 pMOS 器件 5.0—5.2 eV 的要求仍有一定差距.最近的研究发现,高 k /金属栅结构的界面对于有效功函数的调制有很大影响,因此调整高 k /金属栅结构界面是一种调制有效功函数的可行途径.

3.2 高 k /金属栅结构的界面调制

通过改变栅成分获得的热稳定金属栅极,其有效功函数的调制范围仅为 4.2—4.9 eV.大量研究表明,高 k /金属栅结构的界面也是影响其有效功函数提高的关键因素.退火后,高 k /金属栅结构底部界面处产生的偶极子影响该结构的能带对准,从而使有效功函数发生变化.因此对高 k /金属栅结构的界面进行优化,可以进一步调制金属栅结构的有效功函数.对于 pMOS 器件而言,通过在界面处结合 Al 引入偶极子是一种有效的方法.这可以通过两种途径来实现:一是在高 k /金属栅之间加入一层 Al 基介质覆盖层;另一种是在金属栅中掺杂 Al 并利用退火时的界面扩散/反应.

3.2.1 Al 基介质覆盖层

研究发现 Al 基介质覆盖层如 1 nm ALD Al_2O_3 或 PVD AlO_x 或 AlN 的引入,可以有效调整 pMOS 器件的有效功函数^[4, 36—40].当高 k 介质上覆盖一层 Al 基化合物时,随着退火温度的增加,Al 由高 k /金属栅界面向 SiO_2 /高 k 界面扩散,并在 SiO_2 /高 k 界面处聚集形成 Al—O 键或与界面层 SiO_2 反应生成 SiO_x ^[36, 41].由于 Al 的配位数低于 Si,Al 的引入会减小界面处的 O 含量,从而形成 Hf—Si 的界面偶极子,使有效功函数增加^[37, 42, 43].偶极子对有效功函数的影响可由下式给出^[37]:

$$\Delta D = \frac{qd}{\epsilon_{ox}}, \tag{3}$$

有效功函数为:

$$\text{EWF} = \text{WF} + \Delta D, \tag{4}$$

式中 ΔD 为界面偶极子大小, q 为界面层极化电荷量, d 为界面偶极层厚度, ϵ_{ox} 为氧化物介质介电常数, EWF 为高 k /金属栅结构的有效功函数, WF 为金属的真空功函数.这种 SiO_2 /高 k 界面偶极子通过调整栅结构的能带对准提高了有效功函数(如图 14).

通过覆盖 AlN_x 、 Al_2O_3 或 AlO_x 在 1000℃ 退火后分别可以获得 260 meV^[36, 41], 250 ± 50 meV^[40, 43] 和 200 meV^[4] 的有效功函数提升.这些通过 Al 基

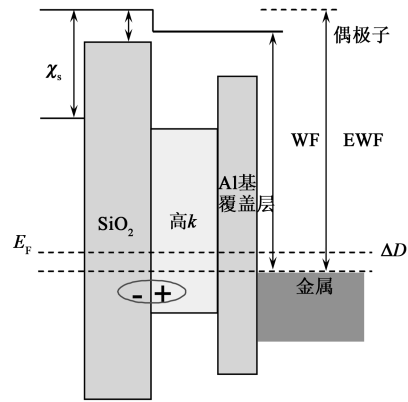


图 14 Al 基介质覆盖层对高 k /金属栅结构能带对准及有效功函数的影响

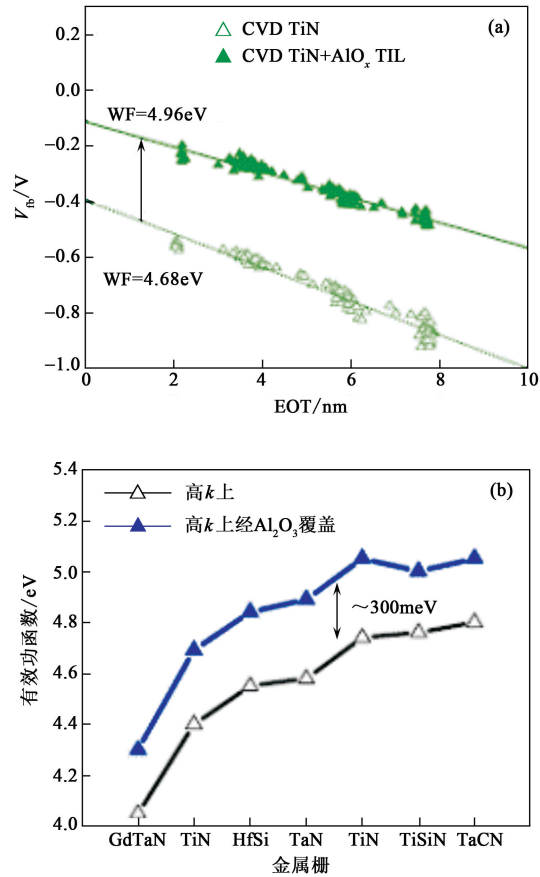


图 15 (a)经 AlO_x 覆盖的 CVD TiN 栅极的 V_{fb} —EOT 关系; (b)不同金属栅极经 Al_2O_3 覆盖后的有效功函数

介质覆盖层所获得的有效功函数调制具有很强的 consistency 并且不取决于金属栅材料的选取,因此具有很大的可控性(如图 15).

Yoshida^[40]等人采用 1 nm AlO_x 作为介质覆盖层, TiN 作为栅极在 2 nm HfO_2 介质上获得了 4.65 eV 的有效功函数,却导致了约 0.1 nm 的 EOT 增加. Alshareef^[36]等人通过在 CVD TiSiN 栅极和 ALD

HfSiO_x 栅介质中间 PVD 沉积 AlN_x ($x \sim 1.0$) 的方法将有效功函数由 4.82 eV 提高至 5.08 eV, 同样导致了较高的 EOT. 并且在 SiO₂ 很薄的情况下, 引入 AlN 覆盖层导致高 k 层中氧空位的产生, 使得高 k 栅介质与衬底发生硅化反应, 严重破坏了界面性质^[41]. 另外在极薄 SiO₂ 条件下, Al 基覆盖层会破坏界面偶极子, 使有效功函数回落^[44].

介质覆盖层的引入导致 EOT 的增加并可能破坏界面特性, 因此需要采取其他更为有效的途径调制有效功函数, 同时不造成 EOT 增加. 其中 Al 掺杂金属栅极被认为是目前最有前景的方法.

3.2.2 Al 掺杂金属栅极: 金属氮铝化物

研究表明, 在金属栅中掺杂 Al 可以获得 200—300 meV 的有效功函数提升 (如图 16), 且不会造成 EOT 增加. 理论和实验表明 Al 掺杂调制有效功函数的主要机制仍然是界面偶极子的作用 (如图 17), 它主要取决于退火温度. 未经过退火时, 金属氮铝化物一般不具有高功函数. TiAlN, TaAlN 和 WAlN 退火前在 HfO₂ 上的有效功函数均低于 4.8 eV, MoAlN 在 HfO₂ 上的有效功函数为 4.8 eV. 而随着退火温度的增加, 金属氮铝化物有效功函数上升^[45] (如图 18). 这是由于随着退火温度的增加, Al 逐渐由金属栅极向 SiO₂/高 k 界面扩散, 形成 SiO₂/高 k 底部界面偶极子, 从而使金属栅有效功函数上升. XPS 能谱分析表明偶极子的形成同样是由 Al—O 键或 SiO₂ 还原形成的 SiO_x 导致的^[46]. 除了退火温度的影响外, Al 含量也对 Al 掺杂调制有效功函数具有重要影响. 随着 Al 含量的增加, 金属栅的有效功函数上升, 并在 Al 含量达到 15% 时趋于饱和. 当 Al 含量继续增加时, 金属栅有效功函数呈下降趋势 (如图 19)^[46]. 另外金属栅的氮化率也会对其有效功函数值产生影响. 高氮流速会使金属氮铝化物的有效功函数下降. 这是由于 Al—N 的结合能和 Al—O 的结合能相近

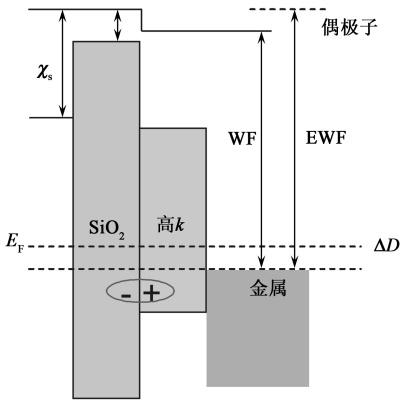


图 17 界面偶极子对于 SiO₂/高 k /金属栅结构有效功函数的影响

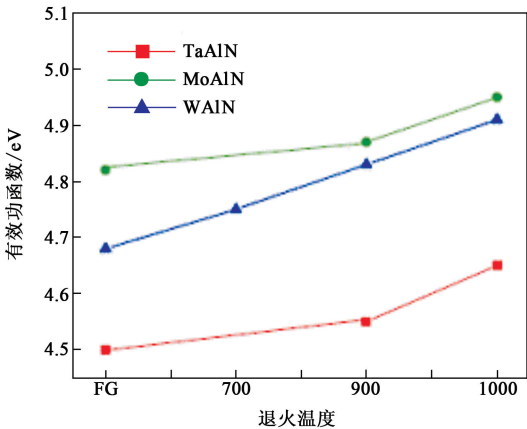


图 18 不同金属氮铝化物有效功函数与温度的关系

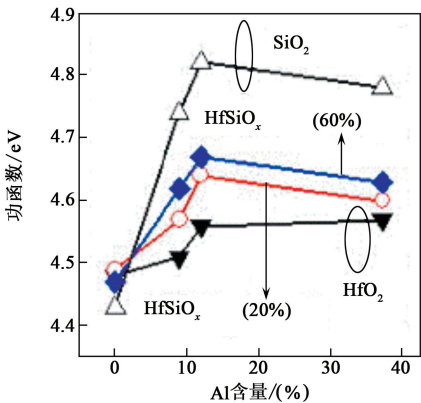


图 19 Ta_{1-x}Al_xN_y 金属栅有效功函数与 Al 含量的关系

(~ 74.4 eV), 高氮流速使得 Al 先与 N 结合形成 AlN, 阻碍了 Al—O 键形成对于有效功函数的调制^[46].

Alshareef^[46] 等人研究了 Ta_{1-x}Al_xN_y 金属栅在 pMOS 中的应用. 通过改变 Al 含量和 N₂ 流速发现具有 15% Al 含量的 Ta_{1-x}Al_xN_y 金属栅在 4sccm N₂ 流速下具有最高的有效功函数, 在 SiO₂ 上为 5.0 eV, 而在 HfO₂ 上的有效功函数约低 400 meV. Cha^[45] 等人研究了 Ti_{1-x}Al_xN_y 金属栅在 SiO₂ 上的

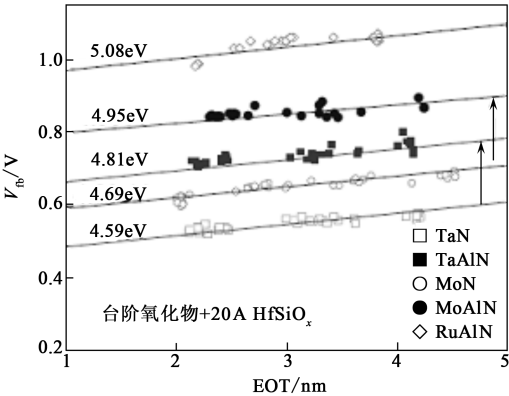


图 16 金属氮化物和金属氮铝化物的 V_{fb}—EOT 关系

有效功函数,发现 $N_2/(N_2 + Ar)$ 比率为 50% 的 N_2 退火获得的 $Ti_{1-x}Al_xN_y$ 金属栅有效功函数可达 5.10 eV,并具有良好的热稳定性。

金属栅极中掺杂 Al 提高其有效功函数的影响因素众多,同时在高 k 介质上的研究尚存在很多不足,因此金属氮铝化物的实际应用仍需要时间。尽管如此,Al 掺杂 pMOS 金属栅极是被广泛看好的一种获得高有效功函数的方法。

4 总结及未来的发展趋势

金属栅极的引入不仅解决了传统多晶硅栅极与高 k 介质的不兼容问题,而且消除了栅耗尽和硼穿透等效应。对于 pMOS 器件,金属栅极材料的选择具有众多约束条件,其中最主要的是金属材料必须具有与 Si 的价带底相近的功函数(5.0—5.2 eV)以获得合适的阈值电压。同时金属栅极必须具有良好的热稳定性使其有效功函数不受高温退火的影响。金属氮化物和金属氮硅化物由于具有良好的热稳定性和很高的抗氧化能力被认为是可能的栅极候选材料,但获得的有效功函数值仍与 pMOS 器件的要求有一定差距。近期开发出的在金属栅极中掺杂 Al 调制有效功函数可能是一种比较合适的方法,该方法通过退火时 Al 在 SiO_2 /高 k 底部界面形成的偶极子使有效功函数得到了较大提升。

尽管 pMOS 器件金属栅极的研究已取得了重大进展,然而目前具有合适有效功函数的 pMOS 金属栅极大多是在较厚的栅介质条件下获得的。实际的 pMOS 器件要求栅介质等效氧化物厚度(EOT)低于 1.2 nm,在这种条件下会导致有效功函数大幅度回落从而偏离实际需要。因此,在极薄栅介质厚度条件下获得具有合适有效功函数的高 k /金属栅结构是未来 pMOS 器件研究关注的热点。

参考文献

[1] Wilk G D, Wallace R M, Anthony J M. Journal of Applied Physics, 2001, 89: 5243

[2] Maiti B, Tobin P J. Metal gates for advanced CMOS technology in: Conference on Microelectronic Device Technology III. Santa Clara Ca, 1999. 46

[3] Yeo Y C, King T J, Hu C. Journal of Applied Physics, 2002, 92: 7266

[4] Samavedam S B, La L B, Tobin P J *et al.* Fermi level pinning with sub-monolayer MeOx and metal gates [MOSFETs] in: IEEE International Electron Devices Meeting. Washington D. C, 2003. 13.1.1

[5] Hobbs C C, Fonseca L R C, Knizhnik A *et al.* IEEE Transactions

on Electron Devices, 2004, 51: 7

[6] Wen H C, Kisik C, Park C S *et al.* Issues associated with p-type band-edge effective work function metal electrodes: Fermi-level pinning and flatband roll-off in: International Symposium on VLSI Technology, Systems and Applications. Kyoto, 2007. 1

[7] Hussain M M, Moumen N, Zhang Z *et al.* Journal of The Electrochemical Society, 2006, 153: G389

[8] Copel M, Pezzi R P, Neumayer D *et al.* Applied Physics Letters, 2006, 88: 072914

[9] Gopireddy D, Takoudis C G. Physical Review B, 2008, 77: 205304

[10] Cartier E, McFeely F R, Narayanan V *et al.* Role of oxygen vacancies in V_{FB}/V_i stability of pFET metals on HfO_2 , in: International Symposium on VLSI Technology. Kyoto, 2005. 230

[11] Cho D Y, Oh S J, Chang Y J *et al.* Applied Physics Letters, 2006, 88: 193502

[12] Cho E, Lee B, Lee C K *et al.* Applied Physics Letters, 2008, 92: 233118

[13] Schaeffer J K, Gilmer D C, Samavedam S *et al.* Journal of Applied Physics, 2007, 102: 074511

[14] Kim Y M, Lee J S. Applied Physics Letters, 2008, 92: 102901

[15] Liang Y, Curless J, Tracy C J *et al.* Applied Physics Letters, 2006, 88: 072907

[16] Schaeffer J K, Fonseca L R C, Samavedam S B *et al.* Applied Physics Letters, 2004, 85: 1826

[17] Wen H C, Lysaght P, Alshareef H N *et al.* Journal of Applied Physics, 2005, 98: 043520

[18] Li Z, Schram T, Pantisano L *et al.* Journal of Applied Physics, 2007, 101: 034503

[19] Tapajna M, Husekova K, Machajdik D *et al.* Microelectronic Engineering, 2006, 83: 2412

[20] Pantisano L, Schram T, Li Z *et al.* Applied Physics Letters, 2006, 88: 243514

[21] Wen H C, Choi K, Lysaght P *et al.* Work function engineering of RuHf alloys as gate electrodes for future generation dual metal CMOS in: International Symposium on VLSI Technology. Kyoto, 2005. 107

[22] Monica S M, Chang J P. Journal of Applied Physics, 2008, 104: 084101

[23] Ohmori K, Chikyow T, Hosoi T *et al.* ECS Transactions, 2008, 13: 201

[24] Li Z, Schram T, Witters T *et al.* Journal of The Electrochemical Society, 2008, 155: H481

[25] Hasan M, Park H, Lee J M *et al.* Applied Physics Letters, 2007, 91: 033512

[26] Wen H C, Choi K, Majhi P *et al.* A systematic study of the influence of nitrogen in tuning the effective work function of nitrided metal gates in: International Symposium on VLSI Technology. Kyoto, 2005. 105

[27] Sugimoto Y, Kajiwarra M, Yamamoto K *et al.* Applied Physics Letters, 2007, 91: 112105

[28] Choi K, Alshareef H N, Wen H C *et al.* Applied Physics Letters, 2006, 89: 032113

[29] Lin R, Qiang L, Ranade P *et al.* IEEE Electron Device Letters, 2002, 23: 49

[30] Bai W P, Bae S H, Wen H C *et al.* IEEE Electron Device Letters, 2005, 26: 231

[31] Nicolet M A, Giaugu P H. Microelectronic Engineering, 2001, 55: 357

[32] Suh Y S, Heuss G P, Lee J H *et al.* IEEE Electron Device Letters, 2003, 24: 439

[33] Luan H, Alshareef H N, Harris H R *et al.* Applied Physics Letters, 2006, 88: 142113

[34] Lee J, Park H, Choi H *et al.* Applied Physics Letters, 2008, 92: 263505

[35] Hori T. Principles, Technologies and Applications, 1997, 34: 352

[36] Alshareef H N, Luan H F, Choi K *et al.* Applied Physics Letters, 2006, 88: 112114

[37] Sharia O, Demkov A A, Bersuker G *et al.* Physical Review B, 2008, 77: 085326

[38] Schaeffer J K, Samavedam S B, Gilmer D C *et al.* Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2003, 21: 11

[39] Xiong K, Robertson J, Pourtois G *et al.* Journal of Applied Physics, 2008, 104: 074501

[40] Yoshida N, Tang X, Ahmed K *et al.* ECS Transactions, 2008, 13: 143

[41] Agustin M P, Alshareef H, Quevedo L M A *et al.* Applied Physics Letters, 2006, 89: 041906

[42] Bae S H, Lee C H, Clark R *et al.* IEEE Electron Device Letters, 2003, 24: 556

[43] Johnson R S, Lucovsky G, Baumvol I. Physical and electrical properties of noncrystalline Al₂O₃ prepared by remote plasma enhanced chemical vapor deposition in: The 47th international symposium: Vacuum, thin films, surfaces/interfaces, and processing NAN06. Boston, 2001, 1353

[44] Choi K, Wen H C, Bersuker G *et al.* Applied Physics Letters, 2008, 93: 133506

[45] Cha T H, Park D G, Kim T K *et al.* Applied Physics Letters, 2002, 81: 4192

[46] Alshareef H N, Choi K, Wen H C *et al.* Applied Physics Letters, 2006, 88: 072108