

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

金屬閘極金氧半場效電晶體關鍵技術(2/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2215-E-009-018-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立交通大學電子工程學系

計畫主持人：崔秉鉞

計畫參與人員：黃誌鋒、張修維、梁建翔、呂智勛、張志廉、金立峰

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 5 月 29 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告 期中進度報告

中進度
報告

金屬閘極金氧半場效電晶體關鍵技術(2/3)

Key Technologies of Metal Gate MOSFET(2/3)

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 91-2215-E-009-018-

執行期間：91年08月01日至92年07月30日

計畫主持人：崔秉鉞

共同主持人：無

計畫參與人員：黃誌鋒、張修維、梁建翔、呂智勛、張志廉、金立峰

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢
涉及專利或其他智慧財產權，一年二年後可公開查詢

執行單位：交通大學 電子工程學系

中 華 民 國 92 年 05 月 29 日

一、中文摘要

本計畫第二年度研究重點是金屬閘極穩定性分析、高介電常數介電層電特性分析、金屬閘極與高介電常數材料接觸之穩定性分析。在金屬閘極方面，延續第一年開發的 Ta-Pt 二元相合金，我們發現利用摻雜氧成份可以提高熱穩定性，在 700°C 以下無晶相變化，在 800°C 才會有 Ta₂O₅ 與 Pt 析出。TiN, WN, MoN 等材料的熱穩定性比較尚在進行中。在高介電常數薄膜部分，以化學氣相沈積方式沈積二氧化鈣，高溫、高氧流量可以得到最佳電性。局部結晶會導致漏電流增加，但是全面結晶則可以得到最低的漏電流，此發現提供全新的製程條件選擇方向。初步發現鋁金屬仍然會與 MOCVD 沈積的 HfO₂ 反應，使得等效氧化層厚度增加。Pt 仍是最穩定的閘極材料，Ta-Pt 閘極在 400°C 以下可以得到良好的特性，更高溫度的實驗正在進行中。TiN, WN, MoN 等材料與 HfO₂ 的介面穩定性研究尚在進行中。基本上均按照預定進度進行，已發表三篇期刊論文[1-3]以及兩篇研討會論文[4, 5]，尚有數篇論文及專利申請在撰寫或審查中。

關鍵詞：金屬閘極、熱穩定性、高介電常數薄膜、二氧化鈣

Abstract

The working item of the second year's project is (a) the thermal stability of metal gate electrode, (b) electrical characterization of high k dielectric, and (c) interface stability between metal gate and high k dielectric. In part (a), it is observed that the thermal stability of Ta-Pt alloy gate, developed in previous year, can be improved. No phase change is observed after post deposition annealing at temperatures lower than 700°C. After annealing at 800°C, Ta₂O₅ and Pt phases are observed. Comparison study of TiN, WN, and MoN are conducting. In part (b), MOCVD is used to deposit HfO₂ film. High substrate temperature and high oxygen flow rate results in HfO₂ film with excellent electrical properties. Partial crystallization after PDA increases leakage current. However, fully crystallized HfO₂ film does not show this tendency. This observation provides a new guideline to choose deposition condition. In part (c), as with the PVD HfO₂ film, Al electrode reacts with MOCVD HfO₂ film to degrade the EOT. Pt is still the most stable gate electrode. Ta-Pt can also produce good stability on HfO₂ film. The stability of TiN, WN, and MoN on HfO₂ film is under studying.

Three Journal papers [1-3] and two conference papers [4, 5] have been published. Several papers and patent applications are preparing and/or reviewing.

Keywords: Metal Gate, thermal stability, high dielectric constant film, HfO₂

二、金屬閘極進度報告

據已發表的文獻，在後段製程中，銅擴散阻障層(barrier)氮化鈮，可利用氧雜質或提高氮原子比例，達到更好的銅阻障能力。相同的在閘極金屬中摻雜氧雜質或氮雜質，亦會改善金屬膜抗砷或硼等原子滲透的效應[6-8]。本計畫遂先探討含氧原子的 Ta-Pt 合金閘極金氧半結構熱穩定性。圖 1 顯示歸一化閘極絕緣層等效厚度(Normalized EOT)隨退火溫度升高而上升，尤其在氮氣環境下經 800°C 30 分鐘退火後，厚度會有明顯增厚。圖 2 中經 800°C 退火後，合金膜經

200 秒濺蝕(sputter etch)鉭原子 XPS 能譜有明顯的 Ta_2O_5 化合態，經 100 秒濺蝕後鉭、氧原子 XPS 訊號強度都相對較經 200 秒濺蝕後微弱而鉑原子則相反，證明了靠近閘極絕緣層會有 Ta_2O_5 絕緣體析出，使得等效閘極絕緣層厚度增厚，同時使鉑原子堆積於薄膜中間。圖 3 顯示 X-ray 繞射頻譜，經 400、500、600 及 700°C 退火處理後並無明顯的晶相轉換直至 800°C 才出現 Pt(200)晶相，推測此為造成電阻值於 800°C 退火後明顯下降之主因。就電性上而言，圖 4 顯示退火溫度高於 700°C 之介面態密度高於 400°C 退火，但崩潰電場並沒有下降，又晶相亦無明顯變化，推測於 700°C 退火主要的閘極絕緣層劣化原因為熱應力。綜上可知 Ta-Pt:O 合金在 SiO_2 上的熱穩定性可高於 700°C。此合金在 HfO_2 上之熱穩定性實驗尚在進行中。

二元相金屬的電阻係數均高於 100 $\mu\Omega\text{-cm}$ ，因此閘電極必須採堆疊方式，以底層材料控制功函數，以上層材料降低電阻。Mo, W 等電阻係數低於 10 $\mu\Omega\text{-cm}$ 的元素優先列入考慮，此部份實驗將配合 Ta-Pt/ HfO_2 /Si 結構，試片正在製作中。

TiN, WN, MoN 也都是可能的金屬閘極材料，這些材料的熱穩定性比較也在進行中。

三、高介電常數薄膜進度報告

第一年度的研究顯示 PVD 不適合用來沈積閘極 HfO_2 [1]。本年度主要為探討 MOCVD 所沉積之高介電常數介電質二氧化鈣(HfO_2)薄膜的性質，利用不同的前處理方式、沉積氣氛、沉積溫度、以及沉積後處理，研究其對二氧化鈣薄膜的影響。

在矽表面前處理方面，使用了 HF-last (氫氟酸最後處理)、RTO (快速氧化前處理)及 NH_3 表面處理三種處理方式，結果可發現(圖 5)，經過 RTO 及 NH_3 前處理之後的二氧化鈣薄膜，擁有比較好的介面特性，尤以 RTO 的表面特性最好，但在降低等效氧化層厚度(EOT)的方面，則效果有限； NH_3 雖可以有效降低等效氧化層厚度(EOT)，不過由於氮化矽(nitride)與矽之間的張力影響，造成較大的磁滯現象(hysteresis)；在薄膜漏電流特性方面，經過表面前處理的薄膜漏電流特性較低(圖 6)。

在不同的沉積氣氛與沉積溫度方面則是發現當沉積溫度愈高以及沉積時氧氣流量比例愈大時(圖 7)，薄膜擁有較佳的電性表現。於沉積時變化不同的氧氣流量(圖 8)，結果發現，較高的氧氣流量時，薄膜擁有較高的電容值及較為正常的電容-電壓曲線。

至於不同沉積後快速退火(PDA)溫度的影響，本實驗比較了 400°C 以及 500°C 沈積薄膜經氮氣退火後的變化(圖 9)。發現在氮氣退火環境時，薄膜的電容等效厚度(CET)會隨著退火溫度增加而變小，這是因剛沉積完的薄膜是未完全氧化的薄膜之因。低溫沈積薄膜經 600-800°C 退火，漏電流上升。高溫沈積薄膜則無此現象。文獻報導 HfO_2 結晶畫會造成漏電流增加，圖 10 顯示低溫沈積薄膜經退火處理，呈現局部結晶化現象，與文獻報導相符。但是高溫沈積薄膜退火後呈現完全結晶現象(圖 11)，卻得到最低的漏電流。由此可知結晶畫布必然導致漏電流增加。另外，經 1000°C 退火，漏電流降低則是因介面層厚度增厚所造成。

目前為此，對 MOCVD 所製備之 HfO_2 薄膜的沉積條件與特性已有一定程度的了解，在之後的工作中，將繼續減小沉積厚度，期使能達到符合未來世代

電晶體之需求的等效電容厚度(EOT)，並進行可靠度分析。

四、金屬閘極與高介電常數材料接觸之穩定性分析

上年度計畫發現物理氣相沈積不適合用來製作 HfO_2 薄膜，因此本年度前半段時間集中在研究 MOCVD 沈積的 HfO_2 薄膜。金屬閘極與高介電常數材料接觸之穩定性的研究待 HfO_2 沈積條件較為明確之後才開始進行。初步發現鋁金屬仍然會與 MOCVD 沈積的 HfO_2 反應，使得 EOT 增加，這和第一年度 PVD 沈積的 HfO_2 結果一致。Pt 仍是最穩定的閘極材料。如圖 12 所示，Ta-Pt 閘極在 400°C 以下可以得到良好的特性，更高溫度的實驗正在進行中。TiN, WN, MoN 也都是可能的金屬閘極材料，這些材料與 HfO_2 的介面反應研究也還在進行中。

五、計畫成果自評

本年度計畫執行至今，已獲致以下幾項重要結論：

1. 在 Ta-Pt 合金中摻入氧原子可以提高熱穩定性到 700°C 以上。 800°C 退火則造成 Ta_2O_5 析出，使 EOT 增厚。
2. MOCVD 低溫沈積的 HfO_2 薄膜成非晶態。經過退火處理，局部結晶造成漏電流增加。
3. MOCVD 高溫且通大流量的純氧氣氛可以得到多晶態的 HfO_2 薄膜。擁有最低的漏電流，且經退火處理，沒有漏電流增加現象。
4. 鋁金屬會與 MOCVD 沈積的 HfO_2 反應，使得 EOT 增加。Pt 仍是最穩定的閘極材料。Ta-Pt 閘極在 400°C 以下可以得到良好的特性。

本年度研究工作基本上照原定計畫書進行，但因為 MOCVD 沈積 HfO_2 條件不亦掌握，前半年的研究集中在沈積條件的分析上。雖極重要的突破，但是金屬閘極與高介電常數材料接觸之穩定性研究稍有落後，將在近期加快研究腳步。整體而言實際執行方向與計畫書一致。

本年度可培養一名碩士班畢業生，另四名研究助理已獲得足夠的研究訓練，參與本專題計畫之大學部學生順利進入本系碩士班，將繼續從事後續之研究工作。計畫成果已發表三篇期刊論文以及兩篇研討會論文[4-8]，尚有數篇論文及專利申請在撰寫或審查中。前述結論對後續研究及工業界選擇閘極材料均有重要貢獻。

六、參考文獻

- [1]. Bing-Yue Tsui and Hsui-Wei Chang, "Formation of Interfacial Layer During Reactive Sputtering of Hafnium Oxide", to be appeared in J. Appl. Phys., vol.93, No.12, 2003.
- [2]. Bing-Yue Tsui and Chih-Feng Huang, "Investigation of Cu/Ta_{Nx} Metal Gate for Metal-Oxide-Silicon Devices", J. Electrochemical Soc., vol.150, No.1, pp.G22, 2003.
- [3]. Bing-Yue Tsui and Chih-Feng Huang, "Wide Range Work Function Modulation of Binary Alloys for MOSFETs Application", IEEE Electron Device Lett., vol.24,

No.3, pp.xxx, 2003.

- [4]. Chih-Feng Huang and Bing-Yue Tsui, "Novel Binary Alloy Gate Electrodes for Metal Gate MOS Devices", in Proc. of the 2002 Int. Conf. on Solid State Devices and Materials, pp.184, 2002.
- [5]. Hsiu-Wei Chang, Bing-Yue Tsui, and Chao-Hsin Chien, "A Study on the Formation of Interfacial Layer during Reactive Sputtering of Hafnium Oxide", to be presented in SNDT-2003.
- [6]. Shin-ichi Ohfuji, Chisato Hashimoto, TaKao Amazawa, and Junichi Murota "Oxygen-Doped Molybdenum Films for MOS Gate Application" J. Electrochem. Soc., pp.446-450, 1984.
- [7]. Manjin J. Kim and Dale M. Brown "Mo₂N/Mo Gate MOSFET's" IEEE Trans.on Electron Devices, vol. ED-30, No. 6, PP.598-602, 1983.
- [8]. A.J. Bauer, P. Mayer, L. Frey, V. Häublein, and H. Ryssel, "Implantation of Nitrogen into Polysilicon to Suppress Boron Penetration through the Gate Oxide" Proceedings of International Conference on Ion Implantation Technology, pp.30-33 1999.

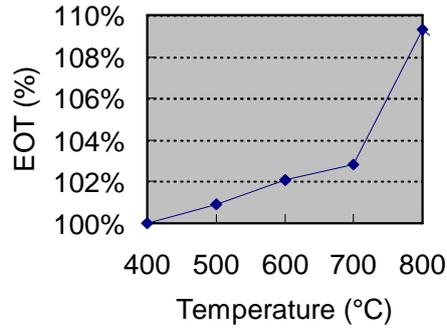


圖 1. 正規化閘及等效厚度與退火溫度之變化，退火條件為 30 分鐘氮氣環境下爐管退火。

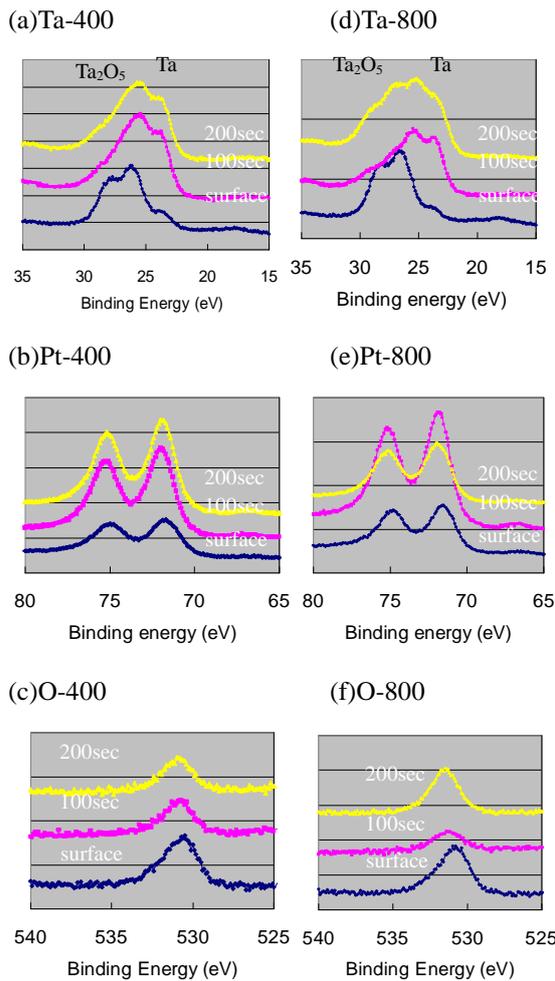


圖 2. 鈮-鉑合金金屬膜分別經 400°C 及 800°C 氮氣退火後 (a)(d) 鈮, (b)(e) 鉑, (c) (f) 氧原子薄膜表面、濺蝕 (sputter etch) 100 秒、濺蝕 200 秒的 XPS 能譜，並於 (a)(d) 中標示鈮的化合物態 $4f_{7/2}$ 電子束縛能。

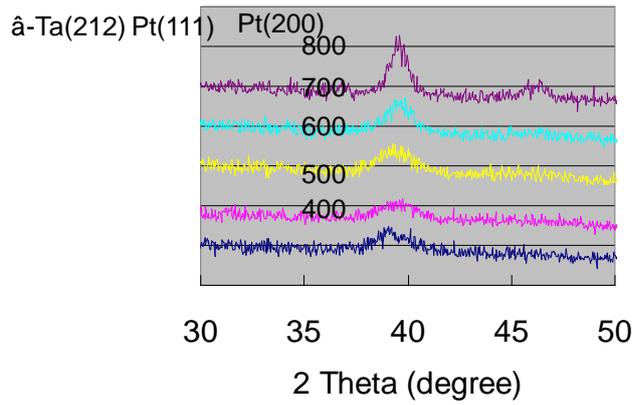


圖 3. 鈦-鉑合金分別經 400、500、600、700 和 800°C 退火後的 X-ray 繞射晶相。

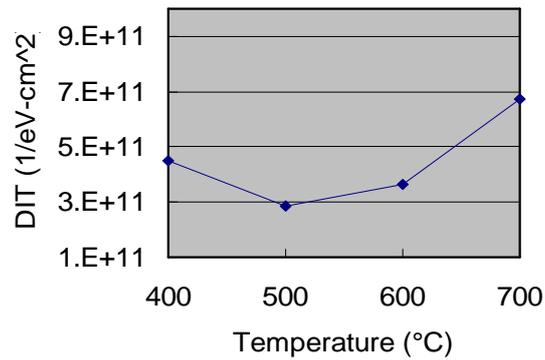


圖 4. 介面缺陷態密度(Dit)與退火溫度之變化。

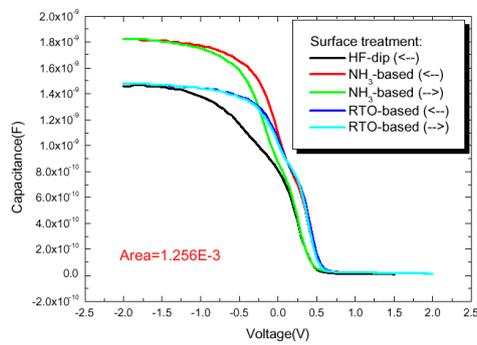


圖 5. 不同表面前處理的電容-電壓(C-V)圖形。NH₃ 處理有最大的電容值，但是會有遲滯現象。

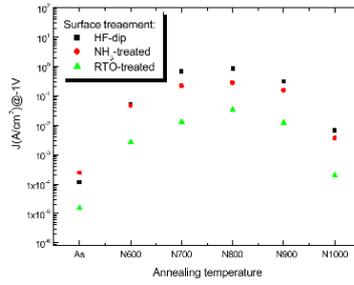


圖 6. 不同表面前處理的漏電流對退火溫度圖形。

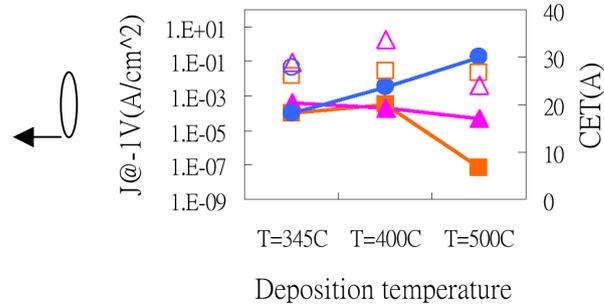


圖 7. 不同沉積氣氛下，漏電流、電容等效厚度對沉積溫度圖形。Square : $O_2 = 500$ sccm, Triangle : $O_2/N_2O = 250/250$ sccm, Round : $N_2O = 500$ sccm。

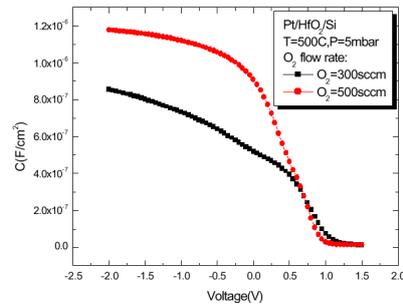


圖 8. 不同氧氣流量的電容-電壓(C-V)圖形。

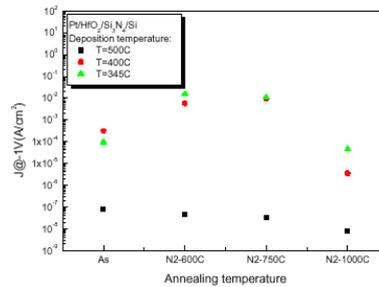


圖 9. 不同溫度沈積的薄膜經氮氣退火後的漏電流變化。高溫沈積的薄膜，不會有漏電流隨退火溫度升高而增加的現象。

(a) as-deposit (b) 1000°C anneal

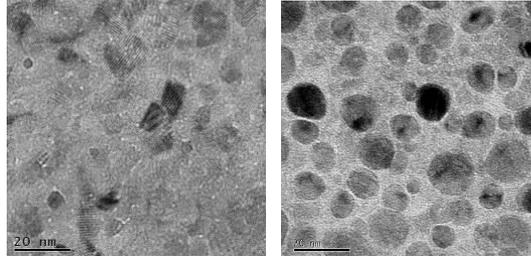


圖 10. 顯示低溫沈積薄膜經退火處理，呈現局部結晶化現象。晶粒與晶粒間有非晶態物質存在。

(a) as-deposit (b) 1000°C anneal

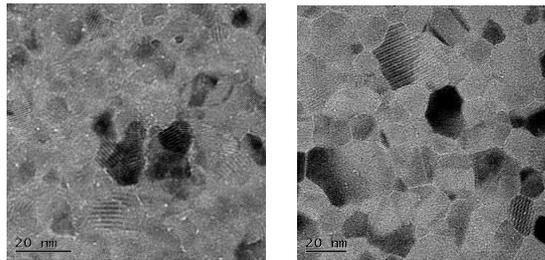


圖 11. 高溫沈積薄膜退火後呈現完全結晶現象，但在相同的 EOT 下得到最低的漏電流。

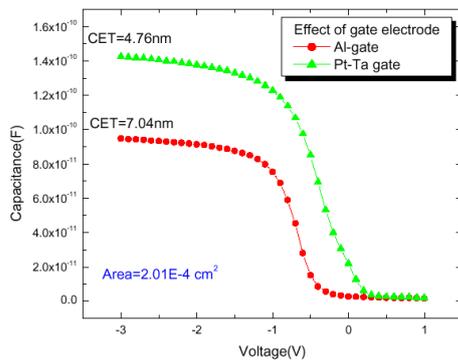


圖 12. Ta-Pt/HfO₂/Si 與 Al/HfO₂/Si 結構經 400°C 退火之 C-V 曲線。Ta-Pt 閘電極顯示與 HfO₂ 穩定之接觸。