

## 前沿领域综述

## 稀土元素掺杂的 Hf 基栅介质材料研究进展\*

郑晓虎<sup>1)</sup> 黄安平<sup>1)†</sup> 杨智超<sup>1)</sup> 肖志松<sup>1)</sup> 王 玫<sup>1)</sup> 程国安<sup>2)</sup>

1) (北京航空航天大学物理系, 北京 100191)

2) (北京师范大学射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京 100875)

(2010年3月7日收到; 2010年4月27日收到修改稿)

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, 具有高介电常数的栅介质材料(高 $k$ 材料)取代传统的 $\text{SiO}_2$ 已经成为必然, 然而Hf基高 $k$ 材料在实际应用中仍然存在许多不足, 而稀土元素掺杂在提高Hf基栅介质材料的 $k$ 值、降低缺陷密度、调整MOSFETs器件的阈值电压等方面表现出明显的优势. 本文综述了Hf基高 $k$ 材料的发展历程, 面临的挑战, 稀土掺杂对Hf基高 $k$ 材料性能的调节以及未来研究的趋势.

**关键词:** Hf基高 $k$ 栅介质, 稀土掺杂, 氧空位缺陷, 有效功函数

**PACS:** 77.55.+f, 73.40.Qv

## 1. 引言

传统结构(多晶硅/ $\text{SiO}_2$ /衬底硅)的Si基半导体场效应管(MOSFETs), 其稳定的性能已经按照摩尔定律的规律<sup>[1]</sup>在集成电路产业中发展了40余年. 然而随着MOSFETs等比缩小到45 nm技术节点, 要求栅介质材料电学厚度低于1.2 nm, 低能耗便携式电子器件的漏电流需控制在 $1.5 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 以下, 而当 $\text{SiO}_2$ 层的厚度低于1.5 nm时, 器件的漏电流已高达 $1 \text{ A/cm}^2$ , 完全不能满足进一步等比缩小的要求<sup>[2-4]</sup>. 因此, 具有高介电常数的栅介质材料(高 $k$ 材料)取代传统的 $\text{SiO}_2$ 已经成为必然. 2007年11月, Intel发布了其第一款基于45 nm工艺的处理器的首次采用了高 $k$ 材料作为栅介质层, 标志着高 $k$ 技术的市场化. 高 $k$ 材料的引入有效地解决了传统 $\text{SiO}_2$ 介质层所面临的漏电流过大等问题, 使集成电路产业能够沿着摩尔定律继续发展.

1.1. 高 $k$ 材料的选择要求

作为MOSFETs的栅介质层, 高 $k$ 材料必须满足

以下要求:

1. 具有较高的 $k$ 值, 一般要求介于12到60之间. MOSFETs为电容控制电流的器件, 其电容 $C = \frac{\epsilon_0 k A}{t}$ , 其中 $\epsilon_0$ 为真空介电常数,  $k$ 为介质层的相对介电常数,  $A$ 为面积,  $t$ 为氧化层厚度. 引入具有高 $k$ 值的介质材料能够在保持电容不变的情况下增大栅介质层的实际物理厚度. 由此定义了等效氧化物厚度(equivalent oxide thickness, EOT)

$$\text{EOT} = \left( \frac{3.9}{k} \right) t_{\text{high-}k}, \quad (1)$$

其中 $k$ 为高 $k$ 材料的相对介电常数, 3.9为 $\text{SiO}_2$ 的相对介电常数,  $t_{\text{high-}k}$ 为高 $k$ 材料的物理厚度. 从(1)式可以看出,  $k$ 值较大的介质材料能够在保持相同的EOT下具有更大的物理厚度, 有效阻止栅极电流的隧穿(如图1). 然而研究发现高 $k$ 材料的 $k$ 值一般和它的带隙宽度成反比, 对于 $k$ 值太高的栅介质, 由于带隙宽度的减小, 介质层与栅极间的势垒高度降低, 导致直接隧穿电流的增加. 此外 $k$ 值太高也会增大源漏极间的边缘场, 降低MOSFETs的性能<sup>[4-7]</sup>.

2. 对衬底Si导带偏移量超过1 eV. 由于栅极

\* 国家自然科学基金(批准号: 50802005, 11074020), 教育部新世纪优秀人才基金(NCET-08-0035)和教育部博士点基金(批准号: 200800061055)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: aphuang@buaa.edu.cn

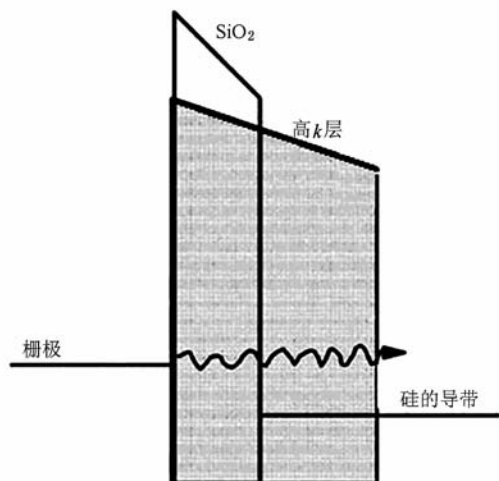


图1 以 SiO<sub>2</sub> 和高 k 材料为栅介质的 MOS 结构直接隧穿示意图<sup>[2]</sup>

漏电流与势垒高度的平方根成负指数关系, 大的导带与价带偏移量能够增大介质层与衬底 Si 之间的势垒高度, 有效的抑制载流子在肖特基发射机理下的泄漏电流, 从而提高栅介质层的绝缘性能 (如图 2). 而栅介质材料的价带偏移量一般大于导带偏移量, 所以综合来说要求所选取的高 k 材料具有 5 eV 以上的带隙宽度<sup>[4-7]</sup>.

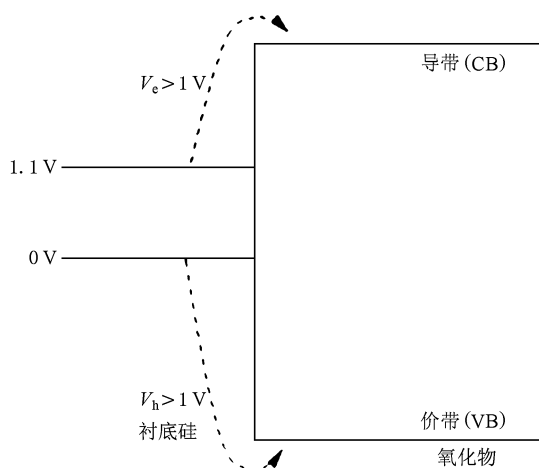


图2 载流子跃迁能带结构示意图<sup>[9]</sup>

3. 低的缺陷态密度 (不大于  $10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ ). 相比 SiO<sub>2</sub>, 高 k 材料中普遍含有更高的缺陷密度, 缺陷态的存在导致器件的平带电压 ( $V_{FB}$ ) 发生较大的偏移, 增大阈值电压 ( $V_{TH}$ ). 此外电荷陷阱还会俘获沟道中的载流子, 导致载流子迁移率下降<sup>[4-7]</sup>.

4. 与衬底 Si 接触时具有良好的热稳定性, 避免在高温退火过程中形成中间层. 此外, 要求栅介质

材料具有较高的重结晶温度, 使其经后续高温退火后仍能保持非晶结构. 研究表明, 非晶结构的栅介质在抑制栅漏电流方面具有以下优点: 1) 有效配置界面处化学键, 与衬底 Si 形成稳定的界面结构, 降低界面缺陷密度; 2) 各向同性的物理化学性质, 材料 k 值分布均匀, 不会因为取向极化率的波动导致载流子散射; 3) 不同于多晶结构, 没有晶粒间隙存在, 不提供电子和杂质粒子的扩散路径<sup>[2]</sup>.

通过对多种氧化物电学性能对比分析 (如表 1), HfO<sub>2</sub> 逐渐受到广泛的关注, 并被认为是替代 SiO<sub>2</sub> 最合适的栅介质材料<sup>[7]</sup>.

表1 栅介质材料的 k 值、带隙以及对硅的导带偏移量<sup>[9]</sup>

栅介质材料	k	带隙/eV	导带偏移量/eV
Si	—	1.1	—
SiO <sub>2</sub>	3.9	9	3.2
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	7	5.3	2.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	8.8	2.8
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	6	2.3
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22	4.4	0.35
TiO <sub>2</sub>	80	3.5	0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	6	2.3
a- LaAlO <sub>3</sub>	30	5.6	1.8
SrTiO <sub>3</sub>	2000	3.2	0
ZrO <sub>2</sub>	25	5.8	1.5
HfO <sub>2</sub>	25	5.8	1.4
HfSiO <sub>4</sub>	11	6.5	1.8

## 2. Hf 基高 k 材料的发展历程

HfO<sub>2</sub> 的 k 值在 20 到 25 之间, 符合 MOS 器件对高 k 栅介质材料选择的要求, 而且 HfO<sub>2</sub> 的带隙约为 5.8 eV, 导带偏移量在 1.4 eV 左右<sup>[4]</sup>, 这些电学性质决定了 HfO<sub>2</sub> 作为 MOS 器件的栅介质层能够有效地降低栅极漏电流. 实验结果表明采用 1.5 nm EOT 的 HfO<sub>2</sub>, 器件在 1 V 栅压下的漏电流密度约为  $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ . Intel 基于 Hf 基高 k 材料的 45 nm MOS 器件相比同频率的传统工艺 65 nm 器件, 漏电流密度降至原来的五分之一.

尽管 Hf 基高 k 材料在 45 nm 器件应用中表现出明显的优势, 但随着器件尺寸的进一步缩小, Hf 基高 k 材料仍然存在众多不足:

1. 较低的重结晶温度 (400—500 °C) 是 Hf 基

高  $k$  材料作为栅介质面临的关键问题之一. 较低的重结晶温度意味着材料经过 MOS 工艺高温退火后会呈现多晶结构, 其晶粒间隙不仅为泄漏电流提供路径, 还导致介质层与硅衬底之间形成  $k$  值较低的中间层(氧扩散衬底 Si 生成  $\text{SiO}_x$ ), 从而增加 EOT. 而随着 32 nm 以及 22 nm 技术节点的到来, 当 EOT 等比缩小到 0.8 nm 时, 要求几乎不能有任何中间层的存在. 此外, 多晶结构由于其界面处键结构的不完整性, 容易形成界面缺陷, 产生沟道载流子散射, 导致载流子迁移率降低<sup>[7, 8]</sup>.

2. Hf 基高  $k$  材料不同于  $\text{SiO}_2$ , 主要由离子键构成, 具有较高的配位数, 使得 Hf 基高  $k$  材料在键合时容易产生大量的缺陷, 主要包括界面陷阱电荷、体陷阱电荷、固定电荷以及在 MOS 工艺过程中通过扩散作用注入的杂质粒子等. 高的缺陷态密度容易导致较大的平带电压偏移、载流子密度降低以及阈值电压不稳定等电学性能下降<sup>[8]</sup>.

3. Hf 基高  $k$  材料与衬底 Si 之间的热不稳定性也是关注的重点. MOS 器件沟道反型层只存在于栅介质/衬底 Si 界面以下几个埃米的厚度, 为了保证器件的性能, 要求介质层与衬底 Si 之间的界面具有较高的平整度. 而退火后的 Hf 基高  $k$  材料与 Si 之间较差的界面平整度以及高的界面陷阱电荷密度, 降低了沟道载流子密度, 导致器件的性能下降<sup>[7-10]</sup>.

### 2.1. 氮、硅、铝等元素掺杂的 Hf 基高 $k$ 材料

为了改善  $\text{HfO}_2$  栅介质材料的性质, N, Si, Al, Ta 以及稀土等元素掺杂的 Hf 基高  $k$  栅介质材料被广泛研究, 以实现 MOSFETs 的进一步等比缩小, 提高器件的性能.

由于退火过程中氧的扩散在 Hf 基高  $k$  栅介质

与衬底 Si 之间容易形成  $\text{SiO}_x$  层, 而在栅介质材料中掺杂 N 原子能与扩散的 O 原子结合生成 N—O 键, 有效阻止 O 扩散到界面处, 从而抑制中间层的产生. 此外, N 还会取代 Hf—O 键中的 O 形成具有更高离子性的 Hf—N 键, 增加栅介质材料的  $k$  值<sup>[11-13]</sup>. 但由于  $\text{N}_{2p}$  能级高于  $\text{O}_{2p}$  能级导致价带升高, 而且  $\text{Hf}_d\text{-N}_p$  带隙小于  $\text{O}_p\text{-Hf}_d$ , 材料总体带隙宽度随之降低, 容易导致载流子的跃迁. 而  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不仅具有超过 1000 °C 的重结晶温度且具有较大的导带偏移量<sup>[4, 14]</sup>, 于是采用 N, Si 和 Al 掺杂来提高 Hf 基材料的性质受到广泛关注, 实验证明掺杂后的栅介质材料不仅增强了与 Si 之间的热稳定性(如图 3), 有效地阻止了衬底 Si 氧化生成  $\text{SiO}_x$  中间层<sup>[14]</sup>, 而且明显地提高了栅介质材料的重结晶温度, 改善了高  $k$  材料与衬底 Si 之间的界面质量, 降低了 pMOS 器件的负偏置温度不稳定性(negative bias temperature instability, NBTI)<sup>[14-17]</sup>. Visokay 等人<sup>[14]</sup>实验证明  $\text{Hf}_{16}\text{Si}_{20}\text{O}_{32}\text{N}_3$  在近 1100 °C 的退火温度条件下仍保持非晶结构(如图 4). Quevedo-Lopez 等人<sup>[17]</sup>研究了  $\text{HfSiON}$  材料对器件载流子迁移率的影响, 发现 EOT 为 1 nm 的  $\text{HfSiON}$  载流子迁移率接近  $\text{SiON}$ , 但漏电流密度却降低到 1/200. Chiou 等人<sup>[21]</sup>对比了  $\text{HfAlO}$  和  $\text{HfO}_2$  栅介质层在不同退火温度后结构的变化, 发现  $\text{HfAlO}$  材料在 1000 °C 的  $\text{N}_2$  环境中经过 30 s 的退火后仍保持非晶结构(如图 5). 此外由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  具有较小的氧扩散系数, 能够阻止衬底 Si 的氧化(如图 6), 而且 45.5% Al 元素掺杂的 Hf 基栅介质材料的带隙宽度从 5.8 eV 提高到 6.5 eV<sup>[23]</sup>. 但由于 Si 和 Al 的氧化物具有较低的  $k$  值(3.9 和 9.3), Hf 基栅介质材料的  $k$  值会随着 Si, Al 掺杂含量的增加而降低(如图 7), 限制了其进一步应用<sup>[17]</sup>.

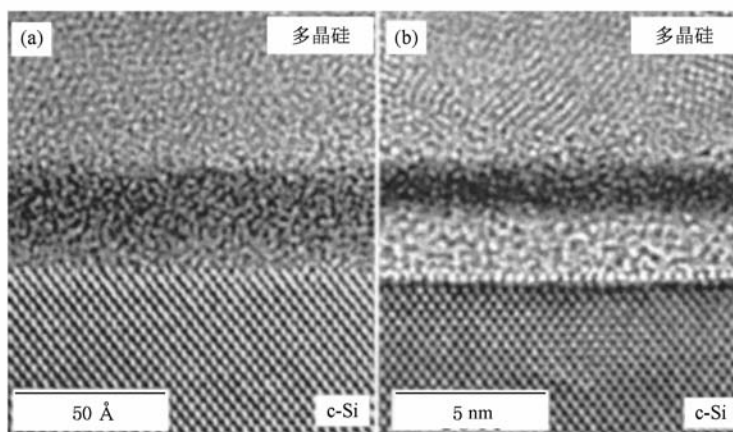


图3 MOS 结构截面 HRTEM 图 (a)  $\text{HfSiON}$ ; (b)  $\text{HfSiO}$ <sup>[14]</sup>

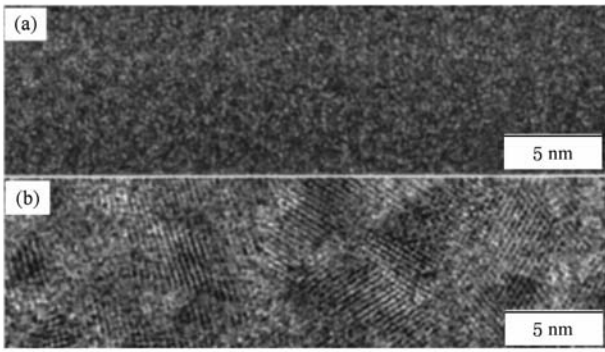


图4 高温退火后 HRTEM 截面图(厚度大于 100 Å) (a) HfSiON 在 N<sub>2</sub> 中 1100 °C 退火 30 s; (b) HfSiO 在 N<sub>2</sub> 中 1000 °C 退火 30 s<sup>[14]</sup>

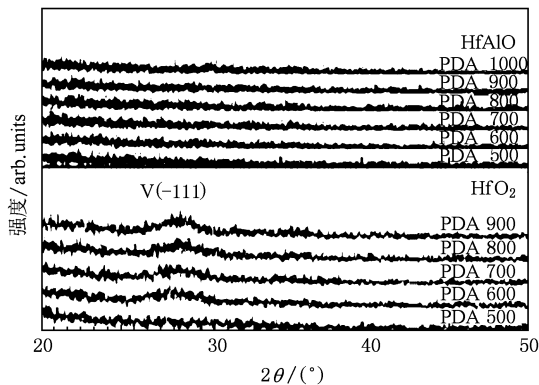


图5 HfAlO 与 HfO<sub>2</sub> 在不同温度下退火后的 GIXRD 图谱<sup>[21]</sup>

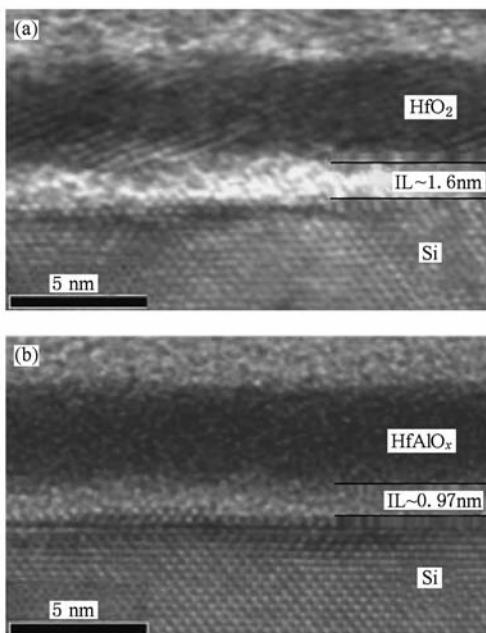


图6 N<sub>2</sub> 环境下 500 °C 退火后 MOS 结构截面 HRTEM 图 (a) HfO<sub>2</sub>; (b) HfAlO<sub>2</sub><sup>[21]</sup>

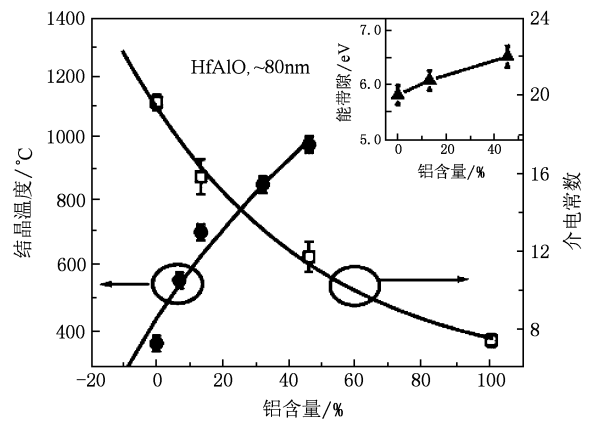


图7 Al 掺杂量与 Hf 基高  $k$  材料的结晶温度、 $k$  值的关系曲线图<sup>[23]</sup>

近年来对 Ta 掺杂 Hf 基高  $k$  材料也有相关的研究,发现 Ta 掺杂对提高介质层与衬底 Si 间的界面质量、降低 MOS 器件的阈值电压以及提高材料的重结晶温度具有很好的效果,但由于 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的导带偏移量过低( ~0.35 eV),随着 Ta 掺杂含量的增加会降低材料界面处势垒高度,增大载流子跃迁<sup>[24-28]</sup>.

### 3. 稀土掺杂对 Hf 基高 $k$ 材料的调节作用

N, Si, Al, Ta 等掺杂使 Hf 基高  $k$  材料的局部特性得到了提高,在一定程度上满足了 MOSFETs 的发展要求,但综合目前的研究进展,发现 Hf 基栅介质材料仍然面临着  $k$  值相对较低、平带电压偏移量大以及材料的缺陷密度过高引发的电学性能不稳定等挑战.

由于稀土元素氧化物普遍具有较高的  $k$  值,大的导带偏移量. 因此,稀土掺杂的 Hf 基高  $k$  材料受到越来越多的关注,研究表明稀土掺杂对于改善 Hf 基高  $k$  材料面临的相关问题表现出明显的优势.

#### 3.1. 稀土掺杂提高 Hf 基栅介质材料的 $k$ 值

HfO<sub>2</sub> 一般存在三种不同的晶体结构(如图 8), 具有不同的  $k$  值及结构稳定温度: 单斜晶系(monoclinic)  $k$  值约为 16, 晶态一般能够在室温下稳定存在; 四角晶系(tetragonal)  $k$  值为 28—33, 晶态稳定温度在 1800 °C 左右; 立方晶系(cubic)  $k$  值在 26 到 29 之间, 晶态需在温度高于 2700 °C 时才能形成<sup>[29-32]</sup>. 报道指出 Hf 基高  $k$  材料晶体(多晶)结构并不会导致过大的漏电流密度<sup>[2]</sup>, 而 Intel 和

Freescale 在工业生产中也证实了这样的结论,因此通过掺杂的手段在较低温度下使 Hf 基高  $k$  材料稳

定在立方晶系结构或四角晶系结构是一种提高  $k$  值的可能方法.

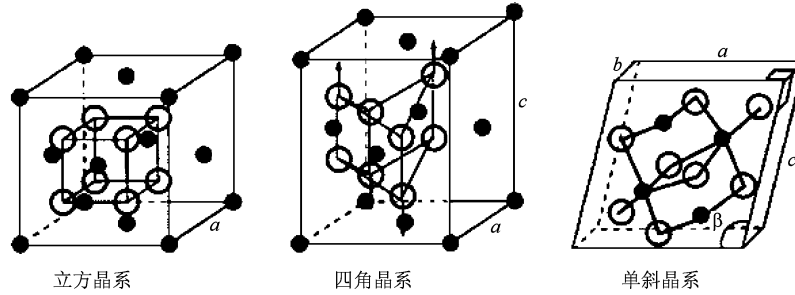


图 8 HfO<sub>2</sub> 的晶体结构类型示意图<sup>[30]</sup>

研究证实 Si, Ge, Sn, P, Al, Ti 等原子半径小于 Hf 的元素掺杂能够促使 Hf 基高  $k$  材料稳定在四角晶系<sup>[33-43]</sup>, 而 Y, Gd, Sc 和 Dy 等原子半径大于 Hf 的稀土元素掺杂有利于形成立方晶系结构. Lee 等人<sup>[33]</sup>通过第一性原理计算模拟的方法对晶相改变机理做了理论分析,发现当 HfO<sub>2</sub> 掺入原子半径较小的 Si, Ge, Sn, P, Al, Ti 元素后四角晶系与单斜晶系之间的能量差被减小,而立方晶系与单斜晶系之间的能量差被增大;掺入 Y, Gd, Sc 和 Dy 等原子半径大于 Hf 的稀土元素后,立方晶系与单斜晶系之间的能量差被减小(如表 2). 但半径较小的原子掺杂形成的 HfO<sub>2</sub> 四角晶系结构会使 Hf 基材料晶格之间不匹配性增大,导致栅介质材料的应力增强,影响器件性能的改善.

表 2 掺杂离子分别对 HfO<sub>2</sub> 的立方结构、四角结构与单斜结构之间的相对能量的影响<sup>[33]</sup>

掺杂物	原子半径/Å	$\Delta E_{tetra}/(eV)$ /超晶胞	$\Delta E_{cubic}/(eV)$ /超晶胞
无掺杂		5.47	8.09
Si	0.26(4)	3.90(-1.57)	10.38(+2.29)
Ge	0.39(4)	4.55(-0.92)	9.21(+1.12)
Sn	0.55(4)	5.31(-0.16)	8.29(+0.20)
P	0.17(4)	5.00(-0.47)	10.90(+2.81)
Al	0.39(4)	5.01(-0.46)	8.77(+0.68)
Ti	0.42(4)	5.32(-0.15)	8.59(+0.50)
Y	0.96(7)	5.40(-0.07)	7.54(-0.55)
Gd	1.00(7)	5.24(-0.23)	7.38(-0.71)
Sc	0.87(8)	5.68(+0.21)	7.95(-0.14)
Zr(50%)	0.84(8)	4.74(-0.73)	6.91(-1.18)

此外根据克劳修斯-莫索提关系式<sup>[44]</sup>

$$k = \frac{1 + \frac{8\pi\alpha_m}{3V_m}}{1 - \frac{4\pi\alpha_m}{3V_m}}, \quad (2)$$

式中  $\alpha_m$  为分子极化率(包括电子极化率和原子极化率),  $V_m$  为晶体的摩尔体积. 当掺入具有高极化率的粒子或增大物质摩尔体积, 物质的  $k$  值将会增大. 由于稀土元素(Y, Gd, Sc, Dy) 不仅具有较大的原子极化率<sup>[44]</sup>, 且具有较大的原子半径, 掺入后容易增大物质的摩尔体积, 而且相比小半径原子(Si, Ge, Sn, P, Al, Ti), 稀土元素在提高栅介质材料的整体性能方面也具有较优越性. 因此, 通常采用稀土元素(Y, Gd, Sc, Dy) 掺杂促使 Hf 基材料稳定在具有较高  $k$  值的立方晶系.

目前, Y 掺杂表现出较好的效果, 已是关注的重点. Tao 等人<sup>[45]</sup>研究了 Y 掺杂量对 Hf 基材料晶相改变的影响, 发现当 Y 掺杂浓度在 2.5% 左右时, 经退火后 Hf 基栅介质材料能够稳定在立方晶系(如图 9). Niinistö 等人<sup>[46]</sup>发现 6%—7% Y 掺杂的 Hf 基材料  $k$  值能够提高到 30, 并且 MOS 器件具有相对较低的漏电流密度(在 1 V 栅电压下栅极漏电流密度为  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>).

此外 La, Sc, Dy 等稀土掺杂也能够使 Hf 基高  $k$  材料在室温下稳定在立方晶体结构, 并且得到了  $k$  值接近 32 的 Hf 基高  $k$  材料<sup>[47-49]</sup>.

### 3.2. 稀土掺杂对稳定阈值电压的影响

Hf 基高  $k$  材料的引入导致阈值电压偏移量增大已经成为当前需要解决的关键性问题, 阈值电压升高的主要原因是平带电压偏移量的增大. nMOS 器件的阈值电压及平带电压表达式如下:

$$V_T \approx V_{FB} + 2\psi_B + \frac{\sqrt{2\varepsilon_s q N_A (2\psi_B + V_{BS})}}{C_0}, \quad (3)$$

$$V_{FB} = \phi_{eff} - \phi_{Si} - \frac{Q_f + Q_m + Q_{ot}}{C_0}, \quad (4)$$

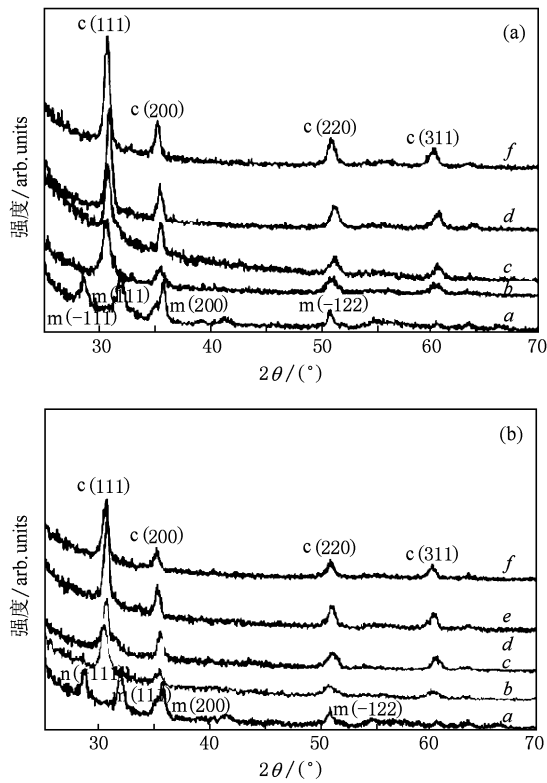


图9 不同浓度Y掺杂的~25 nm厚Hf基材料经过N<sub>2</sub> 5 min退火的GIXRD图谱(其中掺杂浓度曲线a. 0%, b. 2.5%, c. 5%, d. 10%, e. 14%, f. 20%, m为单斜晶系结构, c为立方晶系结构<sup>[45]</sup>) (a)600 °C; (b)800 °C

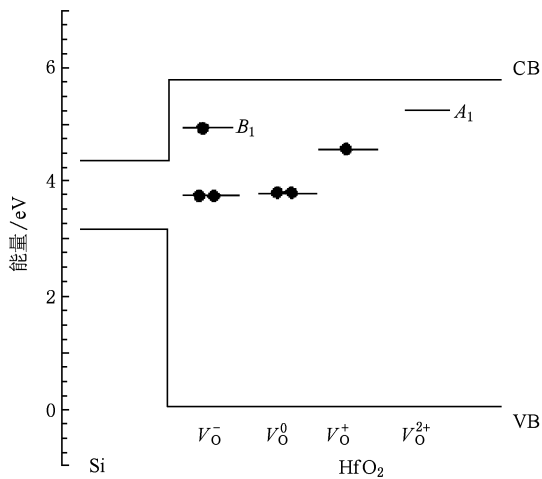


图10 氧空位不同电子态在能带中的位置<sup>[53]</sup>

式中  $V_{FB}$  为 MOS 器件的平带电压,  $V_{BS}$  为反向衬底-源极偏压,  $\epsilon_s$  为半导体的介电常数,  $N_A$  为受主杂质浓度,  $C_0$  为氧化物层(包括高  $k$  介质层和氧化物界面层)的单位面积的电容,  $\phi_{eff}$  为金属栅极的有效功函数 (effective work function, EWF),  $\phi_{Si}$  为衬底 Si

的功函数,  $Q_f$  为氧化层单位面积的固定电荷,  $Q_{ot}$  为氧化层单位面积陷阱中的有效净电荷,  $Q_m$  为单位面积氧化层可移动的有效净电荷. 其中金属栅极的有效功函数是金属在 MOS 器件中的功函数, 它和栅介质层中的缺陷态密度是影响平带电压偏移量的主要因素.

近年来, 研究发现稀土元素掺杂的 Hf 基高  $k$  材料不仅能够抑制材料的缺陷密度而且还能够通过调节金属栅极的有效功函数使 MOS 器件获得合适的阈值电压.

### 3.2.1. 稀土掺杂对 Hf 基栅介质材料中氧空位的抑制作用

Hf 基高  $k$  材料相对较高的体缺陷态密度(固定电荷、电荷陷阱、可移动杂质离子)是引起平带电压偏移量增大的主要原因之一,  $HfO_2$  中的体陷阱电荷主要因为氧空位缺陷产生, 有效地抑制氧空位缺陷对稳定平带电压具有非常重要的意义.

研究发现掺入少量稀土元素(如 La, Sc, Y 等)对抑制氧空位缺陷具有明显的效果. Liu 等人<sup>[52]</sup>认为, 在立方结构的  $HfO_2$  中氧空位具有四种不同的电子态: +2, +1, 0, -1, 它们在带隙中的能级位置如图 10 所示. 由于大多数稀土元素的氧化物呈现 +3 价, 相比 Hf 少一个价电子, 因此当 La 掺入  $HfO_2$  后会在价带顶产生空穴态, 氧空位中的电子会与空穴中和, 形成一个稳定的、闭合壳层的原子结构, 而一个中性氧空位失去两个电子会形成带两个单位正电荷的空位 ( $V^{2+}$ ), 局部的  $V^{2+}$  导致原位置 Hf 离子向外的弛豫以及提高氧空位能级, 从而减少电子陷阱的密度(如图 11). Chen 等人<sup>[43]</sup>证实, Y 掺杂也具有同样的效果(如图 12). 此外 Umezawa 等人<sup>[54]</sup>利用第一性原理模拟方法研究了 La 掺杂对氧空位的影响, 发现掺杂后 La 周围中性氧空位的形成能被提

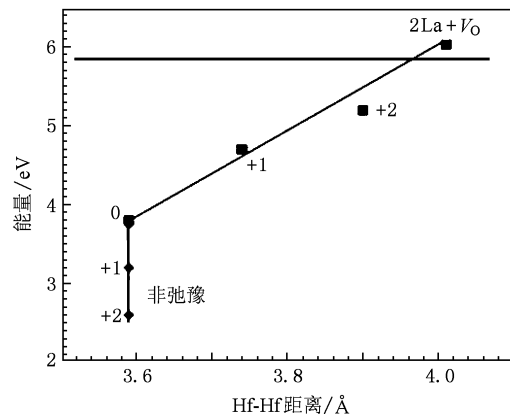


图11 La 掺杂对栅介质层氧空位能级的影响<sup>[52]</sup>

高(如表3),表明 La 掺杂影响了氧空位能级的状态

从而抑制氧空位的形成.

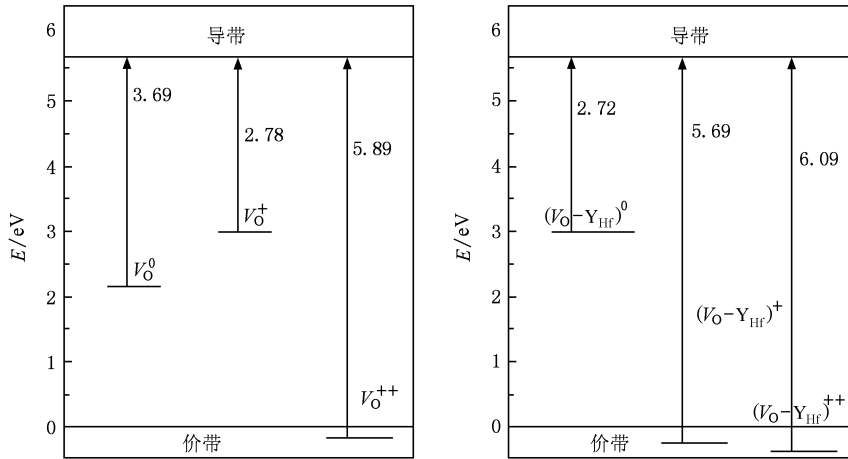


图 12 Y 掺杂对氧空位能级的影响<sup>[43]</sup>

表 3 不同位置的中性氧空位的形成能<sup>[54]</sup>

位置	La 附近	远离 La	HfO <sub>2</sub> 体缺陷
结构能/eV	6.29	5.73	5.58

### 3.2.2. 稀土掺杂对金属栅极有效功函数的调节

为了获得合适的阈值电压,要求 n 型 MOSFET (nMOS) 和 p 型 MOSFET (pMOS) 器件的金属栅极分别对应于低功函数 (~ 4.1 eV) 和高功函数 (5.0—5.2 eV) 值<sup>[55]</sup>,但由于费米能级钉扎、界面偶极子以及栅介质材料体缺陷等因素的作用使金属栅/Hf 基栅介质/Si 堆叠结构难以获得合适的有效功函数. 此外,平带电压与栅介质层的 EOT 成线性关系,然而当 EOT 减小到 ~ 2 nm,平带电压与 EOT 脱线性关系出现平带电压回落现象,简称为  $V_{FB}$  roll-off (如图 13)<sup>[55]</sup>,导致器件的阈值电压升高,尤其是高功函数的 pMOS 器件. 因此如何有效的解决

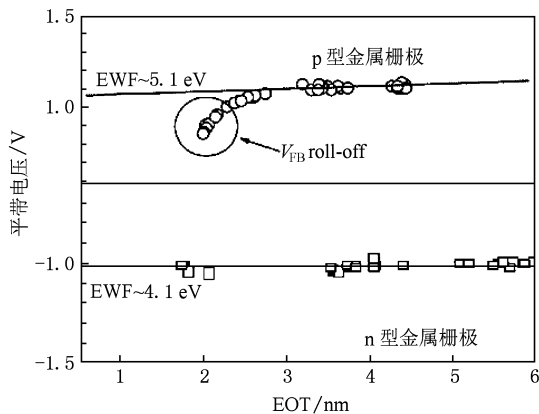


图 13 平带电压与 EOT 关系曲线<sup>[55]</sup>

上述问题对 MOSFETs 的发展具有重要的意义.

金属诱导界面态模型 (metal induced gap states, MIGS) 认为由于金属栅极与高  $k$  介质层之间本征界面态的存在,使界面电荷发生转移,金属的费米能级向栅介质的中性能级 ( $E_{CNL} \sim 4.4-4.5$  eV) 发生偏移,导致费米能级钉扎<sup>[56,57]</sup>. 但随着相关研究的深入,发现 MIGS 模型的预测与近期实验结果不一致, Wen 等人<sup>[58]</sup>通过增加退火过程中氧向界面处的扩散量,发现氧空位缺陷的改变是金属/高  $k$  界面处电子发生转移的主要因素,并且通过分析金属/高  $k$  (HfO<sub>2</sub> 和 HfSiO<sub>x</sub>)/Si 堆叠结构与金属/SiO<sub>2</sub>/Si 堆叠

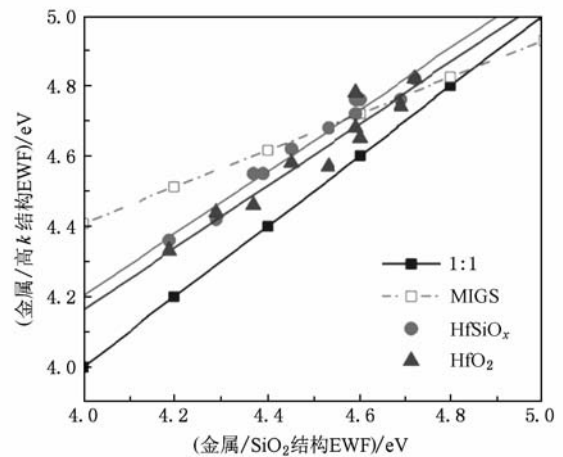


图 14 横轴表示不同金属与 SiO<sub>2</sub> 组成的栅结构的有效功函数,纵轴表示不同金属分别与 HfO<sub>2</sub> 和 HfSiO<sub>x</sub> (20% SiO<sub>2</sub>) 介质材料组成栅结构的有效功函数,其中 MIGS 曲线是费米能级钉扎系数  $S=0.53$  时,采取高  $k$  栅介质与采用 SiO<sub>2</sub> 栅介质结构的有效功函数的关系曲线<sup>[58]</sup>

结构的有效功函数之间的比例关系(如图 14),发现实验结果与 MGS 模型预测的结果并不符合. Liu 等人<sup>[52]</sup>的研究发现在具有高功函数金属栅极的 pMOS 器件中,当氧扩散进入栅介质层后会与衬底硅发生氧化作用

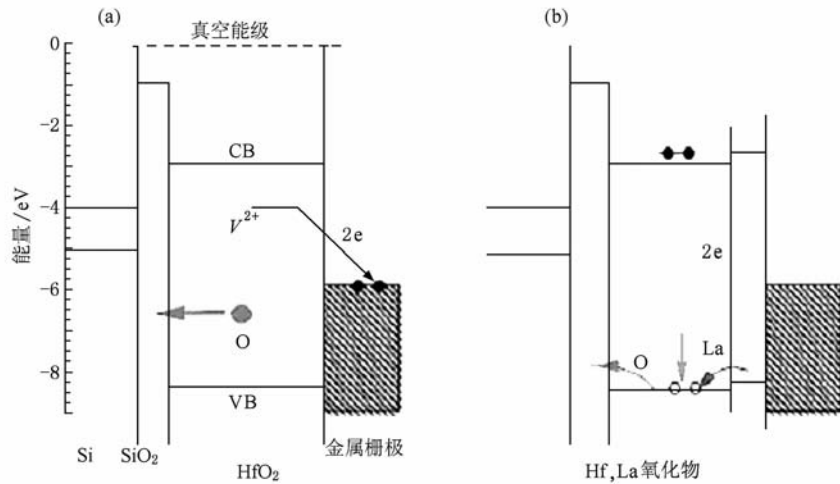
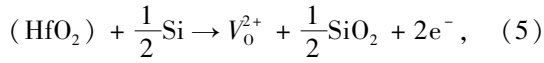
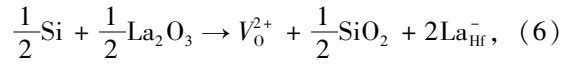


图 15 (a)氧空位引起的高功函数金属栅极与  $\text{HfO}_2$  之间的费米能级钉扎效应能带示意图;(b)由于 La 掺杂引起的氧空位中的电子与产生的空穴中和从而抑制费米能级钉扎示意图<sup>[52]</sup>

Kirsch 等人<sup>[59]</sup>认为高  $k$  与  $\text{SiO}_2$  界面处的偶极子是影响阈值电压偏移的重要因素,并研究了稀土掺杂对 nMOS 的阈值电压的影响,发现阈值电压的偏移量与稀土元素的电负性及其原子半径相关联,认为高温退火过程中,稀土元素扩散至高  $k/\text{SiO}_2$  界面处形成 Hf-O-RE 结构的偶极子,偶极子的电偶极距为  $\mu = Qd$ ,其中  $Q$  为偶极子的电荷量,其与掺杂元素的电负性相联系, $d$  为正负电极间的距离,其与掺杂元素原子半径成正比.由于偶极子电场的作用导致金属栅极的真空能级被抬高(如图 16),调制了 CMOS 器件的有效功函数,从而达到调整阈值电压的目的.图 17 给出了不同原子半径与电负性的稀土元素对阈值电压的关系,实验证明对阈值电压的调制能力随稀土元素电负性的增加,原子半径的减小而增强.

对于稀土元素调制 nMOS 的方法,目前主要集中在沉积稀土元素与 Hf 的合金氧化物和添加稀土元素覆盖层两个方面. Hiroaki 等人<sup>[60]</sup>对比了两种方法的特点,发现采用稀土覆盖层的方式扩散的稀土元素主要集中在 Hf 基高  $k$  介质层中,而采用沉积稀土元素与 Hf 合金的方法会增大稀土元素向  $\text{SiO}_2$

反应形成氧空位的过程中产生的电子跃迁至金属栅极的费米能级处,从而引发费米能级钉扎效应(如图 15).但当 La 掺杂后,界面处发生如下反应:



不会产生自由电子,所以 La 掺杂在一定程度上具有抑制费米能级钉扎效应的作用.

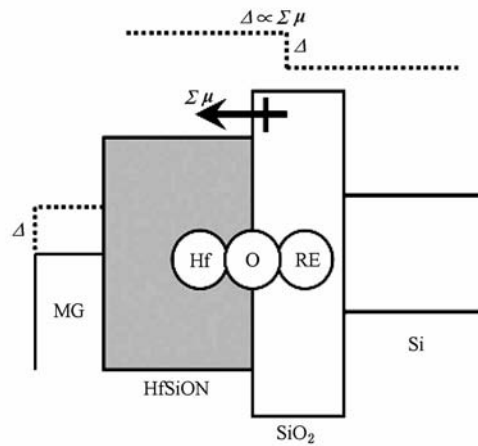


图 16 界面偶极子模型,金属栅极的有效功函数的调制与 Hf-O-RE 偶极子结构引发的电荷转移成比例<sup>[59]</sup>

中间层的扩散深度,实验证明后者对控制平带电压的偏移表现出更好的效果,也说明稀土元素调制 MOSFETs 阈值电压的机理主要来自于高  $k/\text{SiO}_2$  界面处形成的偶极子.此外,由于稀土元素掺杂还能在一定程度上提高中间层的  $k$  值,增大介质层的有效相对介电常数.



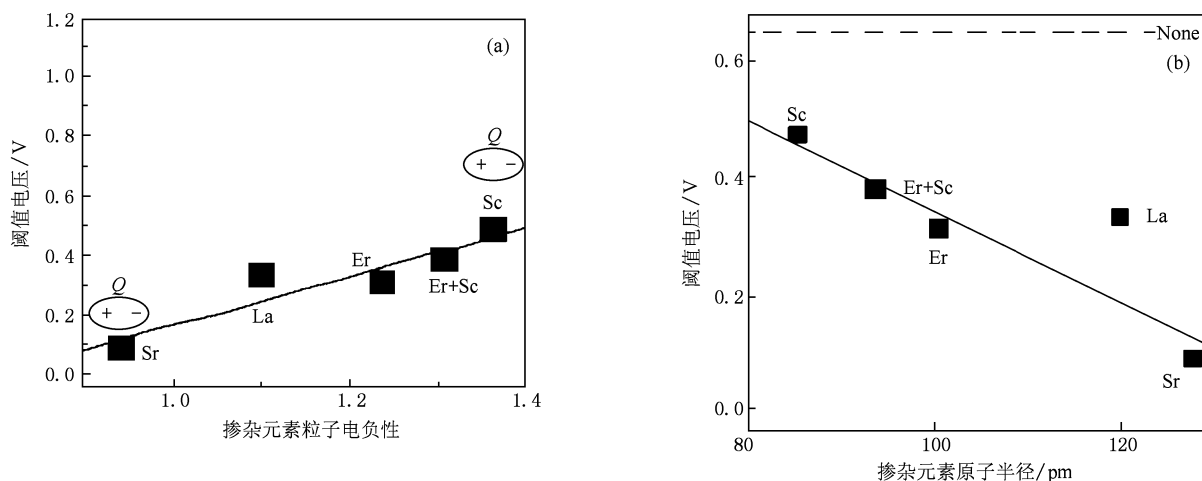


图 17 (a) 掺杂粒子电负性对阈值电压的影响; (b) 掺杂元素原子半径对阈值电压的影响<sup>[59]</sup>

### 3.3. 稀土与其他元素共掺对 Hf 基高 $k$ 材料性能的调节作用

稀土与其他元素共掺杂对 Hf 基高  $k$  材料性能的影响进行了广泛的研究, 相关报道表明在提高 Hf 基材料重结晶温度、改善界面质量以及在增大器件载流子迁移率等方面具有很好的效果. Xu 等人<sup>[61]</sup> 通过反应性溅射 (reactive sputtering) 的方法, 制备了 EOT = 0.62 nm 的 HfLaON 薄膜, 研究发现当 La/Hf

+La 不小于 35% 时, 在 TaN/HfLaON/SiO<sub>x</sub> 栅结构中经过 1000 °C 以上的快速退火后介质材料仍能保持非定型结构, 并且 SiO<sub>x</sub> 中间层的厚度也有所降低, 界面平整度得到改善 (如图 18). Kirsch 等人<sup>[62]</sup> 在研究 HfLaSiO 时发现, HfLaSiO/金属栅的结构使多方面性能得到了提升: 低的阈值电压偏移 ( $V_{TH} = 0.33$  V) 和等效氧化物厚度 (EOT = 0.91 nm) 以及在 1 nm EOT 情况下载流子迁移率接近 SiO<sub>2</sub> 的 83%, 而且由于 Si 成分的作用使得材料的重结晶温度有了显著的提高.

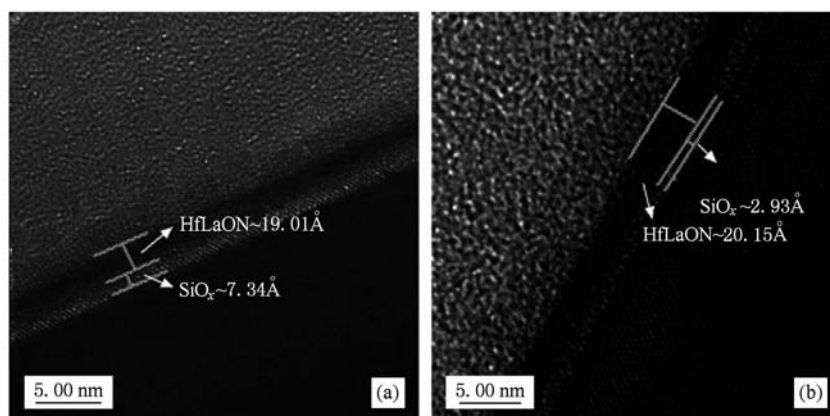


图 18 HfLaON/ILSiO<sub>x</sub>/Si 结构的截面 HRTEM 图 (a) 退火前; (b) 1000 °C 高温退火后<sup>[61]</sup>

## 4. 总结及未来发展趋势

稀土元素的引入, 不仅提高了 Hf 基材料的  $k$  值, 而且有效地抑制了材料的体缺陷密度. 对于

nMOS 而言, 高  $k$ /SiO<sub>2</sub> 界面处形成的 Hf-O-RE 偶极子能够调节金属栅极的有效功函数, 使金属栅/Hf 基高  $k$ /Si 堆叠结构获得合适的有效功函数及理想的阈值电压. 同时, La 掺杂还在提高 Hf 基栅介质的重结晶温度、器件栅介质层/衬底 Si 界面的平整度、

界面陷阱对载流子迁移率的影响等方面表现出明显的效果.

尽管稀土元素掺杂对于提高 Hf 基高  $k$  材料的性能方面取得了重大的进展,但目前仍面临一些困难,也是今后发展的趋势.例如:1) 如何通过控制稀土掺杂量获得更为理想的 MOS 器件阈值电压;2) 在

阻止中间层产生的同时又不会降低器件的载流子迁移率;3) 寻求最佳的制膜手段,优化制膜工艺<sup>[63]</sup>;4) 如何利用稀土元素掺杂获得适合于 pMOS 高  $k$ /金属栅结构的有效功函数,以及如何解决随着 EOT 等比缩小而出现的  $V_{FB}$  roll-off 仍是目前面临的挑战.

- [1] Moore G E 1975 *Electron Devices Meeting* December 1—3, 1975 **21** p11
- [2] Robertson J 2006 *Rep. Prog. Phys.* **69** 327
- [3] Wilk G D, Wallace R M, Anthony J M 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5243
- [4] Sharma R K, Kumar A, Anthony J M 2001 *JOM* **53** 53
- [5] Yeo Y C, King T J, Hu C 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 7266
- [6] Plummer J D, Griffin P B 2001 *Proc. IEEE* **89** 240
- [7] Houssa M, Pantisano L, Ragnarsson L A, Degraeve R, Schram T, Pourtois G, Gendt S D, Groeseneken G, Heyns M M 2006 *Mater. Sci. Eng. R* **51** 37
- [8] Bae S H, Lee C H, Clark R, Kwong D L 2003 *IEEE Electron Dev. Lett.* **24** 556
- [9] Robertson J 2000 *J. Vac. Sci. Technol. B* **18** 1785
- [10] Robertson J, Chen C W 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1168
- [11] Koike M, Ino T, Kamimuta Y, Koyama M, Kamata Y, Suzuki M, Mitani Y, Nishiyama A, Tsunashima Y 2003 *IEEE International Electron Devices Meeting* Washington, D. C., December 08—10, 2003 p107
- [12] Yu X F, Zhu C X, Yu M B 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 103502
- [13] Umezawa N, Shiraishi K, Ohno K, Watanabe H, Chikyow T, Torii K, Yamabe K, Yamada K, Kitajima H, Arikado T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 143507
- [14] Visokay M R, Chambers J J, Rotondaro A L P, Shanware A, Colombo L 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3183
- [15] Xu G B, Xu Q X 2009 *Chin. Phys. B* **18** 768
- [16] Sa N, Kang J F, Yang H, Liu X Y, Zhang X, Han R Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1419 (in Chinese) [萨宁、康晋锋、杨红、刘晓彦、张兴、韩汝琦 2006 物理学报 **55** 1149]
- [17] Quevedo-Lopez M A, Krishnan S A, Kirsch P D, Pant G, Gnade B E, Wallace R M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 262902
- [18] Choi C H, Jeon T S, Clark R, Kwong D L 2003 *IEEE Electron Dev. Lett.* **24** 215
- [19] Wang S J, Chai J W, Dong Y F, Feng Y P, Sutanto N, Pan J S, Huan A C H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 192103
- [20] Green M L, Gusev E P, Degraeve R, Garfunkel E L 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 2057
- [21] Chiou Y K, Chang C H, Wang C C, Lee K Y, Wu T B, Kwo R, Hong M H 2007 *J. Electrochem Soc.* **154** G99
- [22] Toriumi A, Iwamoto K, Ota H, Kadoshima M, Mizubayashi W, Nabatame T, Ogawa A, Tominaga K, Horikawa T, Satake H 2005 *Microelectron. Eng.* **80** 190
- [23] Zhu W J, Tamagawa T, Gibson M, Furukawa T, Ma T P 2002 *IEEE Electron Dev. Lett.* **23** 649
- [24] Wang X F, Li Q, Lee P F, Dai J Y, Gong X G 2010 *Micron* **41** 15
- [25] Yu X F, Zhu C X, Li M F, Chin A, Yu M B, Du A Y, Kwong D L 2004 *IEEE Electron Dev. Lett.* **25** 501
- [26] Yu X F, Yu M B, Zhu C X 2006 *IEEE Electron Dev. Lett.* **27** 498
- [27] Yu X F, Yu M B, Zhu C X 2007 *IEEE Electron Dev. Lett.* **54** 284
- [28] Zhang M H, Rhee S J, Kang C Y, Choi C H, Akbar M S, Krishnan S A, Lee T, 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 232901
- [29] Stacy D W, Wilder D R 1975 *J. Am. Ceram. Soc.* **58** 285
- [30] Zhao X Y, Vanderbilt D 2002 *Phys. Rev. B* **65** 233106
- [31] Curtis C E, Doney L M, Johnson J R 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **37** 458
- [32] Wang J, Li H P, Stevens R 1992 *J. Mater. Sci.* **27** 553
- [33] Lee C K, Cho E, Lee H S, Hwang C S, Han S W 2008 *Phys. Rev. B* **78** 012102
- [34] Tomida K, Kita K, Toriumi A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 142902
- [35] Park P K, Kang S W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 192905
- [36] Yang Y, Zhu W J, Ma T P, Stemmer S 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3772
- [37] Triyoso D H, Hedge R I, Schaeffer J K, Roan D, Tobin P J, Samavedam S B, White B E, Gregory R, Wang X D 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 222901
- [38] Lim S G, Kriventsov S, Jackson T N, Haeni J H, Schlom D G, Balbashov A M, Uecker R, Reiche P, Freeouf J L, Lucovsky G 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 4500
- [39] Kita K, Kyuno K, Toriumi A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 102906
- [40] Rauwel E, Dubourdieu C, Holländer B, Rochat N, Ducroquet F, Rossell M D, Tendeloo G V, Pelissier B 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 012902
- [41] Losovyj Y B, Ketsman I, Sokolov A, Belashchenko K D, Dowben P A, Tang J K, Wang Z J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 132908
- [42] Adelman C, Sriramkumar V, Elshocht S V, Lehnen P, Conard T, Gendt S D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 162902
- [43] Chen G H, Hou Z F, Gong X G, Li Q 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 074101
- [44] Shannon R D 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 348

- [45] Tao Q, Jursich G, Majumder P, Singh M, Walkosa W, Gu P, Klie R, Takoudis C 2009 *Electrochem. Solid-State Lett.* **12** G50
- [46] Niinistö J, Kukli K, Sajavaara T, Ritala M, Leskelä M, Oberbeck L, Sundqvist J, Schröder U 2009 *Electrochem. Solid-State Lett.* **12** G1
- [47] Hardy A, Adelman C, Van Elshocht S, Van den Rul H, Van Bael M K, De Gendt S, D'Olieslaeger M, Heyns M, Kittl J A, Mullens J 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 7812
- [48] Toriumi A, Kita K, Tomida K, Yamamoto Y 2005 208th *ECS Meeting*, Los Angeles, California, October 16—21, 2005 p185
- [49] Yamamoto Y, Kita K, Kyuno K, Toriumi A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 032903
- [50] Wang X P, Yu H Y, Li M F, Zhu C X, Biesemans S, Chin A, Sun Y Y, Feng Y P, Lim A, Yeo Y C, Loh W Y, Lo G Q, Kwong D L 2007 *IEEE Electron Dev. Lett.* **28** 258
- [51] Gavartin J L, Muñoz Ramo D, Shluger A L 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 082908
- [52] Liu D, Robertson J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 042904
- [53] Xiong K, Robertson J, Clark S J 2006 *Phys. Status Solidi B* **243** 2071
- [54] Umezawa N, Shiraishi K, Sugino S, Tachibana A, Ohmori K, Kakushima K, Iwai H, Chikyow T, Ohno T, Nara Y, Yamada K 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 132904
- [55] Lee B H, Oh J, Tseng H H, Jammy R, Huff H 2006 *Mater. Today* **8** 32
- [56] Yeo Y C, King T J, Hu C M 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 7266
- [57] Yeo Y C, Ranade P, King T J, Hu C M 2002 *IEEE Electron Dev. Lett.* **23** 342
- [58] Wen H C, Majhi P, Choi K, Park C S, Alshareef H N, Harris H R, Luan H, Niimi H, Park H B, Bersuker G, Lysaght P S, Kwong D L, Song S C, Lee B H, Jammy R 2008 *Microelectron. Eng.* **85** 2
- [59] Kirsch P D, Sivasubramani P, Huang J, Young C D, Quevedo-Lopez M A, Wen H C, Alshareef H, Choi K, Park C S, Freeman K, Hussain M M, Bersuker G, Harris H R, Majhi P, Choi R, Lysaght P, Lee B H, Tseng H H, Jammy R, B? scke T S, Lichtenwalner D J, Jur J S, Kingon A I 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 092901
- [60] Arimura H, Oku Y, Saeki M, Kitano N, Hosoi T, Shimura T, Watababe H 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 034104
- [61] Xu Q X, Xu G B, Wang W W, Chen D P, Shi S L, Han Z S, Ye C T 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 252903
- [62] Kirsch P D, Quevedo-Lopez M A, Krishnan S A, Krug C, AlShareef H, Park C S, Harris R, Moumen N, Neugroschel A, Bersuker G, Lee B H, Wang J G, Pant G, Gnade B E, Kim M J, Wallace R M, Jur J S, Lichtenwalner D J, Kingon A I, Jammy R 2006 *IEEE Electron Devices Meeting*, San Francisco, CA, December 11—13, 2006 p1
- [63] Yan Z J, Wang Y Y, Xu R, Jang Z M 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2771 (in Chinese) [阎志军、王印月、许 闰、蒋最敏 2004 物理学报 **53** 2771]

Comprehensive Survey for the Frontier Disciplines

## Progress in rare earth doped Hf-based high- $k$ gate dielectrics \*

Zheng Xiao-Hu<sup>1)</sup> Huang An-Ping<sup>1)†</sup> Yang Zhi-Chao<sup>1)</sup> Xiao Zhi-Song<sup>1)</sup> Wang Mei<sup>1)</sup> Cheng Guo-An<sup>2)</sup>

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

2) (Key Laboratory of Beam Technology and Material Modification of Ministry of Education, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

(Received 7 March 2010; revised manuscript received 27 April 2010)

### Abstract

As the scaling of MOSFETs continues towards 45 nm technology node, it is inevitable that Hf-based high- $k$  materials replace the traditional SiO<sub>2</sub> as the gate dielectrics of MOSFETs. But there are still many issues to be settled. Rare earth doping can increase the  $k$  value of dielectrics, decrease the defect densities of dielectrics and modulate the threshold voltage shift of MOSFETs. This paper reviews recent progress, the challenge of Hf-based high- $k$  materials, the influence of rare earth doping on Hf-based high- $k$  materials and its future trend.

**Keywords:** Hf-based high- $k$  gate dielectrics, rare earth doping, oxygen vacancies, effective work function

**PACS:** 77.55.+f, 73.40.Qv

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50802005, 11074020) the Program for New Century Excellent Talents in University (NCET-08-0035) and the Ph. D. Programs Foundation of Ministry of Education of China (Grant No. 200800061055).

† Corresponding author. E-mail: aphuang@buaa.edu.cn