

# 硅基集成电路的发展和新一代栅极氧化物材料的研究现状\*

相文峰 颜雷 谈国太 郭海中 刘丽峰 吕惠宾 周岳亮 陈正豪†

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

**摘要** 随着科学技术的进步和集成电路市场日益扩大的需求,硅基集成电路的集成度越来越高,而集成度的提高是与其核心器件金属氧化物半导体场效应晶体管(MOSFET)的特征尺寸逐渐减小为基础的.当栅极 $\text{SiO}_2$ 介电层的厚度减小到原子尺度大小时,由于量子效应的影响, $\text{SiO}_2$ 将失去介电特性,因此必须寻找一种新的高介电常数(high- $K$ )的氧化物材料来代替它.如今世界上许多国家都开展了替代 $\text{SiO}_2$ 的介电氧化物材料的研究工作.文章介绍了栅极介电层厚度减小带来的影响,栅极 $\text{SiO}_2$ 介电层的高 $K$ 氧化物材料的要求和粗选,并对近期高介电常数氧化物材料的研究状况作了简要的介绍和评述.

**关键词** 硅基集成电路,高介电常数氧化物材料,栅极介电层

## Development of Si-substrate integrated circuits and new generation dielectric oxide materials for MOS gates

XIANG Wen-Feng YAN Lei TAN Guo-Tai GUO Hai-Zhong LIU Li-Feng

LÜ Hui-Bin ZHOU Yue-Liang CHEN Zheng-Hao†

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract** Due to market demand, the integration level of integrated circuits on Si substrates becomes higher and higher. However, improvements in the degree of integration is based on reduction of the dimensions of the fundamental active device in the circuit—the metal-oxide-semiconductor field effect transistor (MOSFET). When the  $\text{SiO}_2$  layer of the gate is thinner than the size of an atom, it may not have the required insulating properties as a result of quantum effects. Hence we must search for a new high dielectric (high- $K$ ) oxide material to replace the conventional  $\text{SiO}_2$ . Today, efforts to find such new oxides are ongoing in many countries of the world. In this paper we describe how the properties of MOSFETs are affected when the  $\text{SiO}_2$  layer thickness decreases, indicate the requirements and choice of alternative high- $K$  oxide materials, and give an overview of recent research activities.

**Key words** Si-substrate integrated circuit, high- $K$  oxide material, gate dielectric layer

### 1 引言

硅基集成电路研究始于20世纪中期.1947年,贝尔实验室(Bell Laboratories)的巴丁(Bardeen)、布拉顿(Brattain)和肖克莱(Shockley)发明了双极型晶体管.20世纪50年代,第一个能工作的金属氧化物半导体场效应晶体管(MOSFET)问世.1958年,德克萨斯公司(Texas Instruments)的杰克·基比尔(Jack

Kilbey)发明了硅基集成电路.集成电路技术的发展和应用,深刻地影响了人类社会的各个方面,特别是集成度的提高不仅大大地促进了以硅芯片为基础的微电子、光电子等产业的迅猛发展,加速改变着人类社会的知识化、信息化进程,也有力地改变着人类的

\* 中国科学院创新工程北京物质科学基地择优项目  
2002-05-30收到,2002-07-25修回

† 通讯联系人, E-mail zhchen@aphy.iphy.ac.cn

表1 美国 SIA “国家半导体技术发展蓝图”

年份	1997	1999	2001	2003	2006	2009	2012
栅极线宽/ $\mu\text{m}$	0.25	0.18	0.15	0.1	0.10	0.07	0.05
等效栅极氧层厚度/ $\text{nm}$	4—5	3—4	2—3	2—3	1.5—2	< 1.5	< 1.0

思维方式. 它不仅为人类提供了强有力的改造自然的工具, 而且开拓了一个广阔的发展空间. 有人把硅基集成电路的发明和大规模应用的时代称为“硅器时代”.

1.1 硅基集成电路发展及其面临的问题

为了促进市场的扩展和提高竞争力, 硅基集成电路的集成度一直以近似摩尔定律的速度提高, 即单位面积硅芯片上的晶体管数目每过 18 至 24 个月就增长一倍, 以满足不断提高的技术要求. 这些要求包括: 高速度、低静态功耗和大范围的功率和电压输出等. 集成度的提高是以前基本单元 MOSFET 的特征尺寸栅极线宽  $L$  和栅极介电氧化物厚度  $d$  等比例的不断缩小为基础的. 图 1 是 MOSFET 的结构图.

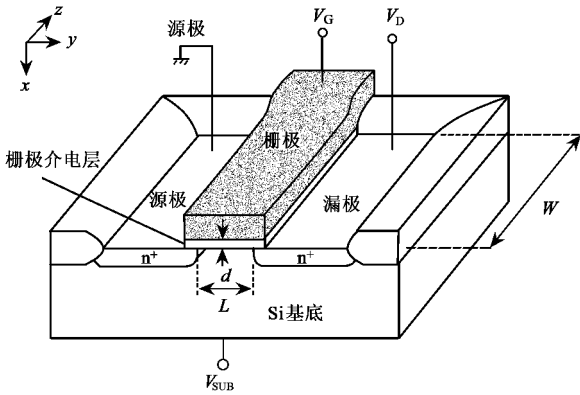


图1 MOSFET 的结构图

随着 MOSFET 尺寸的不断减小, 栅极  $\text{SiO}_2$  介电层的厚度也从 40 年前的几百纳米减小到现在的近 2 nm 左右. 从美国“国家半导体技术发展蓝图”(见表 1)可以看出<sup>[1]</sup>, 栅极  $\text{SiO}_2$  介电层的厚度还将继续减小, 到 2014 年将减小到 0.5—0.6 nm, 已经达到了原子尺度的大小, 此时量子效应会带来很大的影响. 据报道, 当  $\text{SiO}_2$  介电层的厚度减小到约 1.2 nm 时就已经失去了介电特性, 已经不能作为栅极的介电层, 因而必须寻找新的高介电常数的材料来替代  $\text{SiO}_2$ .

1.2 薄  $\text{SiO}_2$  层对器件性能的影响

由于 MOSFET 中栅极对器件性能有决定性的作用, 因而先对栅极作一下说明(见图 2). 栅极可以划分为电极层、介电层、硅基底以及介于它们三者之

间的界面层五个部分. 介电层阻断了电极层和硅基底之间电荷的流通, 因此栅极也可以近似看作为一个电容器. 在现代 CMOS 技术中, 为了实现同沟道自对准, 栅电极层大多是经过高掺杂的多晶硅而不采用金属. 介于电极层、介电层和硅基底之间的界面层对器件的性能也有重要影响, 适当的厚度有利于提高器件的性能. 上界面层可以阻挡电极层中掺杂元素向介电层中扩散, 下界面层可以减少界面缺陷和载流子的散射. 界面层的厚度太厚时对器件的性能会带来负面的影响, 因其介电常数低, 从整体上来说不但增加了介电层的厚度, 而且也会降低介电层的介电常数.

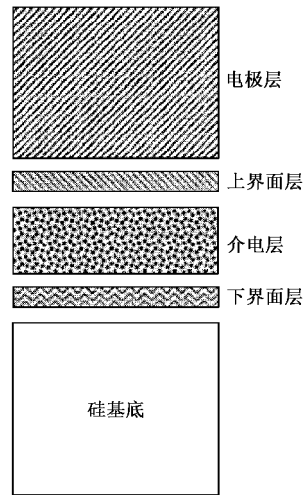


图2 MOSFET 的栅极结构图

超薄  $\text{SiO}_2$  层对器件性能的影响主要表现在栅极漏电流变大、漏极电流(驱动电流)减小及器件的稳定性三个方面. 由于  $\text{SiO}_2$  有比较大的带隙(约为 9eV), 在 Si 上有低的缺陷和空位, 所以穿过介电层的载流子电流非常低.  $\text{SiO}_2$  层厚度减小到约 3 nm 时, 由于量子效应的影响, 隧穿电流在漏电流中就占了主要地位. 根据量子定律, 随着氧化物厚度的减小, 隧道电流成指数增长. 由图 3 可以看出,  $\text{SiO}_2$  层的厚度每减小 0.2 nm, 漏电流就升高一个量级. 当  $\text{SiO}_2$  层的厚度约为 1.3 nm 时, 漏电流就达到  $1\text{A}/\text{cm}^2$ . 从表 1 可以看出, 在理想的条件下,  $\text{SiO}_2$  作为栅极介电材料只能用到 2005 年左右<sup>[2]</sup>. 文献 [3] 中

介绍了 MOS 管漏极电流(驱动电流)和 SiO<sub>2</sub> 层厚度的关系:厚度大于 1.3nm 时, MOS 管驱动电流随厚度的减小而增加,这正是器件发展所需求的;厚度小于 1.3nm 时, MOS 管驱动电流随厚度的减小而减小,同样也说明了当 SiO<sub>2</sub> 层的厚度小于 1.3nm 时, MOSFET 已不能保持原有的性能.至于这种现象的具体成因还不清楚,可能是由于 SiO<sub>2</sub> 层的厚度减小时表面自由电荷被束缚,加强了载流子的散射强度造成的<sup>[3]</sup>.

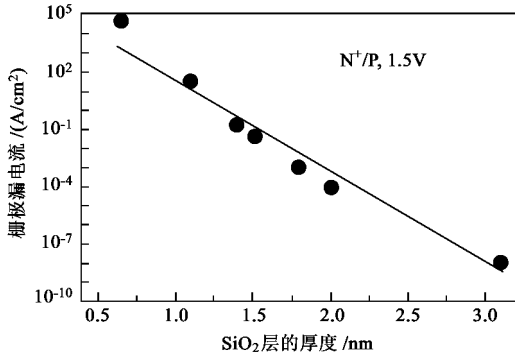


图3 栅极漏电流随 SiO<sub>2</sub> 层厚度的变化关系<sup>[3]</sup>

对 SiO<sub>2</sub> 层的稳定性而言,它不像测漏电流及驱动电流那样有直接的测量参数,而且不同的测量条件和方法也有影响,所以测量起来比较困难.当 SiO<sub>2</sub> 层厚度减小时,电子可以很容易穿过介电层形成缺陷(电子空位、界面态等),电荷也很容易在 SiO<sub>2</sub> 层的界面某个区域汇聚,当缺陷和固定电荷达到一定的数量时,器件的稳定性就会降低.有文献报道,当 SiO<sub>2</sub> 层厚度减小到 1.6nm 时,其稳定性仍然良好.近期的研究成果也表明,当 SiO<sub>2</sub> 层的厚度降到 1.4nm 时,仍能达到发展蓝图中的稳定性要求,但到 1.0nm 时其稳定性就不能满足应用要求了<sup>[4-6]</sup>.

就栅介质漏电流、MOS 管驱动电流及栅介质自身的稳定性而言, SiO<sub>2</sub> 层的厚度降到约 1.2nm 时已经达到了应用极限,必须要寻找新一代的具有高介电常数的氧化物材料来代替 SiO<sub>2</sub>,以制备栅极介电层等效厚度 EOT( equivalent oxide thickness )小于 1nm 的 MOSFET 器件,因此,高介电常数氧化物材料研究已成为世界上许多国家和公司重要的研究课题之一.

所谓栅极介电层等效厚度就是新的栅电介质薄膜的厚度换算为具有相同单位面积电容时 SiO<sub>2</sub> 层的厚度.换句话说,就是以单位面积电容为标准,新

的栅电介质薄膜等效为 SiO<sub>2</sub> 薄膜时的理论厚度,其数值关系式为

$$t_{eq} = t_{ox} \frac{K_{SiO_2}}{K_{ox}}, \quad (1)$$

其中  $t_{eq}$  为等效栅极氧化物厚度,  $t_{ox}$  和  $K_{ox}$  分别为新的栅电介质氧化物的物理厚度和介电常数,  $K_{SiO_2}$  为 SiO<sub>2</sub> 的介电常数(约 3.9).举例说明,当新的栅电介质氧化物的介电常数为 39,物理厚度为 10nm 时,等效栅极氧化物厚度为 1nm,这说明了 10nm 厚的栅电介质氧化物薄膜和 1nm 厚的 SiO<sub>2</sub> 具有相同的电容密度;同时由量子隧穿效应所引起的栅极漏电流和栅极电介质的厚度关系式  $J \propto \exp(-At)$  ( $A$  为比例系数,  $t$  为栅电介质氧化物薄膜的物理厚度)可知,栅极漏电流会比 1nm 的 SiO<sub>2</sub> 栅介质层的小多个量级,从而提高了器件的性能.

## 2 新一代栅极介电氧化物材料的粗选

替代 SiO<sub>2</sub> 介电氧化物材料的研究涉及到许多材料学科和应用技术,氧化物材料众多,不可能一一尝试,必须经过筛选.下面从定性和定量两方面阐述可作为栅极介电材料的要求:

(1)带隙要大,介质导带与硅导带间的势垒高度  $\Delta E_c$  要高,价态要少,界面态密度和缺陷密度要低,电子迁移率要低;

(2)介电常数较大,且对温度和频率的依赖性小,击穿场强高,栅极漏电流小;

(3)淀积在 Si 基底上后稳定性好,无相互扩散,尽量不和 Si 基底以及栅极电极发生反应,不产生或少产生界面层,界面上缺陷和固定电荷应尽量少;

(4)具有长期的稳定性,不会在高温及其他条件下发生分解或变质.

表 2 列出了新一代高介电材料所要满足的定量要求.

表 2 新一代介电材料应满足的要求

项目	要求
介电常数	$\geq 10$
栅极电容密度	$\geq 30\text{fF}/\mu\text{m}^2$
栅极漏电流	$\leq 1\text{A}/\text{cm}^2$
界面态密度	$\leq 10^{10}/\text{cm}^2\text{eV}$
等效厚度(EOT)	$\leq 1.0\text{nm}$
击穿场强	$\geq 15\text{MV}/\text{cm}$
电荷缺陷密度	$\leq 10^{10}/\text{cm}$

由于氧化物介电材料是直接淀积在 Si 上的,因而在选择材料时要考虑热稳定性或相容性. Schlom 等人<sup>[7]</sup>总结了文献中的研究成果,列出了淀积在 Si 上是稳定的或有可能稳定的(这些材料在 1000K 时是固态且无放射性)二元氧化物材料的  $K$  值(见表 3),并对这些材料的特性作了说明. 由于缺少实验数据,只有  $ZrO_2$ ,  $MgO$ ,  $BeO$ ,  $BaO$  四种氧化物在 Si 上的稳定性得到确认.

表 3 可选取的高  $K$  二元氧化物及其  $K$  的测量值\*<sup>[7]</sup>

二元氧化物	$K_{\text{测量}}$ (室温)	二元氧化物	$K_{\text{测量}}$ (室温)
BaO <sup>b</sup> (水可溶)	31.1—37.4	EuO(可能导电)	23.9
HfO <sub>2</sub>	21 ± 2	ZrO <sub>2</sub>	22
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.8	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.4
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16—19.7	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.9
SrO(水可溶)	14.5—14.6	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.3
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.0 <sup>c</sup> —12.5 <sup>c</sup>
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.1 <sup>c</sup> —12.3 <sup>c</sup>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.5 <sup>c</sup> —12.9 <sup>c</sup>
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.1 <sup>c</sup> —12.1 <sup>c</sup>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.6
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.3—14.0 <sup>c</sup>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.6 <sup>c</sup> —11.4 <sup>c</sup>
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.8—12.6 <sup>c</sup>	CaO(水可溶)	12.0—12.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>	9.4 <sup>a</sup> , 11.6 <sup>a</sup>	MgO <sup>a</sup>	9.8
Li <sub>2</sub> O	8.1—8.8 <sup>c</sup>	BeO	6.9 <sup>a</sup> , 7.7 <sup>c</sup>
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.0 <sup>c</sup>	SiO <sub>2</sub>	4.5 <sup>a</sup> , 4.6 <sup>c</sup>

\* 上标 a 表示测量样品为单晶,上标 b 表示测量样品是室温下的外延,上标 c 表示测量样品为多晶

表 3 中 BaO 虽具有很高的  $K$  值,外延的 BaO (100)/Si(100)薄膜无界面反应,但 BaO 在水中可溶,露于空气中,将很快生成水和碳化物. 另外, SrO, CaO 在水中可溶, EuO 有与成分比密切相关的电导性,这些若不采用掺杂等手段加以改进,一般不适宜作栅极介电层. 对于  $Re_2O_3$  型的稀土金属氧化物(Re 代表稀土金属元素),有些与水汽发生反应,并且大多数氧化物具有较高的氧离子扩散系数(如  $Y_2O_3$  在 900℃ 时其氧扩散系数比  $SiO_2$  要高五个量级).

就栅极氧化物的应用而言,与 Si 相容的多元氧化物往往具有比二元氧化物更好的性能,如  $K$  值更高,不溶于水,氧渗透率低等. Schlom<sup>[7]</sup> 等人运用 Clausius - Mossotti 方程<sup>[8,9]</sup>,估算了已知的由与 Si 相容的二元氧化物组成的多元氧化物的  $K$  值,筛选出  $K$  值高于 20 的氧化物(见表 4). 这些材料除考虑 Si 相容性外,还注意了它们自身的稳定性,以及

制作成 MOSFET 在高温(约 900℃)退火条件下仍有较好性能的要求. 这些多元氧化物的  $K$  值有的已经由实验确定,有些还有待于实验确定.

寻找新一代栅极高  $K$  氧化物介电材料是人们所面临的重要任务. 表 3 和表 4 列出了有可能替代  $SiO_2$  的高  $K$  氧化物材料大体范围及介电常数值,对新一代栅极介电材料的选择有着重要的参考价值. 目前,已受关注的高  $K$  氧化物有:  $MSi_xO_y$  (M 为金属),  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $SrTiO_3$  等材料.

表 4 筛选出的多元氧化物及其  $K$  值<sup>[7]</sup>

多元氧化物	$K_{\text{计算}}$	多元氧化物	$K_{\text{计算}}$
LaAlO <sub>3</sub>	344 + <sub>-274</sub>	PrAlO <sub>3</sub>	64 + <sub>-28</sub> <sup>191</sup>
LaScO <sub>3</sub>	47 + <sub>-15</sub> <sup>40</sup>	NdAlO <sub>3</sub>	47 + <sub>-18</sub> <sup>59</sup>
SrLa <sub>2</sub> AlO <sub>7</sub>	42 + <sub>-13</sub> <sup>31</sup>	SmAlO <sub>3</sub>	38 + <sub>-13</sub> <sup>36</sup>
La <sub>2</sub> Be <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	35 + <sub>-11</sub> <sup>24</sup>	PrScO <sub>3</sub>	32 + <sub>-8</sub> <sup>16</sup>
LaLuO <sub>3</sub>	31 + <sub>-8</sub> <sup>13</sup>	SrCeAlO <sub>4</sub>	30 + <sub>-7</sub> <sup>14</sup>
LaMgY <sub>2</sub> ZrY <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30 + <sub>-7</sub> <sup>14</sup>	LaLiO <sub>2</sub>	30 + <sub>-8</sub> <sup>15</sup>
BaHfO <sub>3</sub>	30 + <sub>-7</sub> <sup>12</sup>	NdScO <sub>3</sub>	29 + <sub>-6</sub> <sup>12</sup>
SrLaAlO <sub>4</sub>	28 + <sub>-6</sub> <sup>12</sup>	SmScO <sub>3</sub>	28 + <sub>-6</sub> <sup>12</sup>
LaYbO <sub>3</sub>	27 + <sub>-6</sub> <sup>10</sup>	BaZrO <sub>3</sub>	26 + <sub>-6</sub> <sup>8</sup>
GdScO <sub>3</sub>	24 + <sub>-5</sub> <sup>9</sup>		

### 3 近期高 $K$ 氧化物介电材料的研究成果

目前,栅极介电氧化物材料的研究取得了很大的进展,主要研究成果有以下几个方面.

#### 3.1 $M_xSi_xO_z$ 氧化物

Wilk 等人利用溅射的方法在 Si 上淀积了无定型的  $ZrSi_xO_y$  薄膜,发现含有 3—5 at % 的 Zr 的薄膜具有很好的电学特性,并在 Si 上具有很高的热稳定性,在 800℃ 的高温中退火时没有界面层生成;在 5nm 厚的薄膜中,单位面积电容为 16.2 fF/ $\mu\text{m}^2$ ,  $K$  值为 9.5,漏电流在 1V 时为  $1 \times 10^{-6}$  A/ $\text{cm}^2$ ,等效厚度为 2.12 nm<sup>[10]</sup>.

利用磁控溅射淀积不同成分的  $ZrSi_xO_y$  薄膜,发现  $K$  值在 7.5—12.7 之间. 通过研究发现介电常数随 Zr 含量的增加而提高,当含量为 15% 时,其  $K$  值接近  $ZrSiO_4$  的理想值 12.7. 在 12 at % Zr 的  $ZrSi_xO_y$  薄膜中界面态密度为  $10^{11}$  cm<sup>-2</sup>eV<sup>-1</sup>,在电压为 -1.5V,等效厚度为 1.45nm 时,漏电流为  $3.3 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>-2</sup>,退火后无界面层生成<sup>[11]</sup>.

Gupta 等人报道了用电子束蒸发淀积无定型的

GdSi<sub>0.56</sub>O<sub>2.59</sub> 薄膜 4.5nm 厚的薄膜经过 500℃ 退火后其等效厚度由 1.34nm 减小到 1.1nm,漏电流也由  $8.7 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^{-2}$  降到  $5.7 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^{-2}$  [12]。

用脉冲激光淀积法淀积了 Ti-Si 多晶薄膜,经过 X 射线衍射分析,发现颗粒大小为 3.5 nm,用 X 射线光电子能谱测量组分,用傅里叶变换红外谱测量 Ti-O-Si 键的分布,确定了淀积的薄膜是 Ti-SiO<sub>4</sub>,在 100 kHz—13MHz 范围内,平均介电常数为 11 [13]。

### 3.2 IV B 族氧化物

在 IV B 族氧化物中,在 Si 上淀积时大都有界面层生成,其稳定性变差和电学质量下降,因而在大多数研究中都先淀积一层阻挡层来防止界面反应发生。

作为替代 SiO<sub>2</sub> 的栅极介电材料,人们对 TiO<sub>2</sub> 做了大量的研究,它具有很高的介电常数(80—100),但是 TiO<sub>2</sub> 薄膜的介电常数受其淀积结构和电极材料影响,同时当温度在 400℃ 以上时,TiO<sub>2</sub> 非晶薄膜将晶化成多晶态,从而使材料的稳定性降低。Ma 等人研究了用化学气相淀积法淀积的 TiO<sub>2</sub> 薄膜,先经过 200℃ 的 O<sub>3</sub> 等离子体处理,再在 O<sub>2</sub> 中快速退火来减小 TiO<sub>2</sub> 与 Si 之间的界面反应,能使漏电流降低四个量级 [14]。

在 IV B 族氧化物中,ZrO<sub>2</sub> 是研究最多的氧化物,它的能隙大约为 3.3eV,ΔE<sub>c</sub> 为 1.4eV。Jeon 等人研究了用化学气相淀积法淀积的 ZrO<sub>2</sub> 薄膜,分别在 N<sub>2</sub> 和真空中退火,经 X 射线光电子能谱分析,发现在 800℃ 时薄膜是稳定的,当温度 ≥ 900℃ 时,界面有硅化物生成,原因是在淀积薄膜的过程中形成了 SiO<sub>x</sub> (0 < x ≤ 2) 界面层,高温时形成了 SiO 结构,并与 ZrO<sub>2</sub> 发生反应,生成了硅化物和 Zr 金属 [15]。Perkins 用原子层化学气相淀积法淀积的薄膜也证明了这个结论 [16]。表 5 列出了不同制膜方法淀积的 ZrO<sub>2</sub> 薄膜的特性。

表 5 用不同方法淀积 ZrO<sub>2</sub> 薄膜的特性

淀积方式	EOT /nm	K 值	漏电流 / (A/cm <sup>2</sup> )	界面态密度 / (cm <sup>-2</sup> · eV <sup>-1</sup> )
原子层化学气相淀积 [16]	1.3	25—35	$1 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{11}$
反应溅射法 [17]	1.1	—	$1.9 \times 10^{-3}$	$10^{11}$
原子层淀积 [18]	1.5	18	—	$2 \times 10^{11}$
化学气相淀积 [19]	1.6	—	$3 \times 10^{-2}$	约 $10^{11}$

Lee 用溅射法淀积 HfO<sub>2</sub> 薄膜,发现等效厚度随退火温度升高而增加,通过 X 射线光电子能谱测

量,发现有硅化物界面层生成,当等效厚度为 1.0nm 时,漏电流为  $3 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^{-2}$  [20]。

### 3.3 III A 和 III B 族氧化物

在 III 族氧化物中,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有宽的带隙,约为 2.8eV,并且在 Si 上有很高的热稳定性,介电常数值为 8—10,因而在短期以内可以替代 SiO<sub>2</sub>,满足市场发展的需要。Chin 等人利用热蒸发铝后氧化的方法淀积了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜,当等效厚度为 2.1nm 时,漏电流约为  $10^{-8} \text{ A/cm}^{-2}$ ,与同样厚度的 SiO<sub>2</sub> 相比,漏电流降低了约 7 个量级 [21];在随后的研究中,他们淀积了物理厚度为 2.1nm 的薄膜,其等效厚度为 0.96nm,界面态密度为  $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}$ ,平带电压为 +600mV,说明薄膜中存在负的固定电荷 [22]。

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化物具有立方 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结构,与 Si 的失配度低 ( $a/\text{Y}_2\text{O}_3 = 1.060\text{nm}$ ,  $2a/\text{Si} = 2 \times 0.543\text{nm}$ ),它的电子迁移率受界面态及固定电荷的影响很大 [23]。Manchanda 利用热蒸发溅射的方法淀积了 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜,并研究了有无 SiO<sub>2</sub> 界面层时的特性。当厚度为 26nm 时,在 5V 偏压下,其漏电流小于  $10^{-10} \text{ A/cm}^{-2}$ ,击穿场强为 4MV/cm,界面电荷密度为  $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}$ ,界面缺陷密度为  $10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}$ 。当淀积在 SiO<sub>2</sub> 上时,介电常数为 17—20,直接淀积在 Si 上时约为 12,其原因可能是在退火过程中形成了 SiO<sub>2</sub> 界面层的缘故 [24]。Guha 等人研究了钇掺杂的氧化物多晶薄膜,发现其漏电流非常低,当等效厚度为 2.1nm 时,介电常数为 18,漏电流为  $10^{-8} \text{ A/cm}^{-2}$ ,这说明在宽带隙介电材料中,晶粒边界的大小和缺陷不是影响漏电流的必要因素 [25]。

Si 基底上淀积的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化物在退火过程中,当温度为 600℃ 时为无定型的,当温度达到 800℃ 时开始晶化,并且由于氧渗透到基底,与 Si 发生反应,使氧化物层加厚,当等效厚度为 2.8nm 时,介电常数为 17 [26]。Guha 等人研究了等效厚度为 1.0—1.4nm 的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜,其漏电流在 1V 时为  $10^{-4}$ — $10^{-7} \text{ A/cm}^{-2}$ ,平带电压为 -1.4 eV,并且有 SiO<sub>x</sub> 界面层存在 [25]。

Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化物为立方结构 ( $a_0 = 1.05\text{nm}$ ),在 Si 基底淀积时先生成 ErO,经过退火后转变为 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,同时也生成 SiO<sub>x</sub> 界面层,也降低了介电常数,当等效厚度为 2.4—2.8nm 时,介电常数为 5.5—7,其漏电流约为  $10^{-8} \text{ A/cm}^{-2}$  [27]。

Ono 利用高温热分解法在 Si 基底上淀积了大多数稀土元素的氧化物薄膜,研究它们与基底的界面反应,发现退火后都生成了硅氧化物 (ReSiO, Re

为稀土元素)和  $\text{SiO}_2$  界面层,稀土元素中离子半径大的氧化物在退火过程中更容易形成  $\text{ReSiO}$  层.这是由于离子半径大的氧化物中原子之间空隙大, Si 基底的 Si 原子更容易与之反应而造成的<sup>[28]</sup>.

### 3.4 钛酸锶( $\text{SrTiO}_3$ )和钇掺杂氧化锆(Yttria - Stabilized Zirconia, YSZ)

由于淀积技术和晶格失配等方面的原因,在 Si 上外延单晶氧化物材料非常困难,因而在文献中报道的并不多,  $\text{SrTiO}_3$  和 YSZ 虽然淀积出了单晶,但并不是严格意义上的外延.

Eisenbeiser 等人利用 MBE 法在 Si(100) 基底上直接外延  $\text{SrTiO}_3$  单晶薄膜,外延时气压在  $10^{-7}$ — $10^{-5}$  mbar 之间,基片的温度在 200—800°C 范围之间,高分辨率透射电镜图显示用外延方法制备的  $\text{SrTiO}_3$  单晶质量非常好,只有 0.7 nm 左右的无定型界面层(见图 4),经测量  $\text{SrTiO}_3$  的  $K$  值为 175,界面层的为 4. 在淀积上  $\text{Cr}_2\text{N}/\alpha$ -Si 顶电极和 Al 底电极在 450°C 合金化后具有很好的  $C-V$  特性,在频率为 100 kHz 时,界面缺陷密度为  $6.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ ,电子空穴密度为  $1.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ <sup>[29]</sup>.

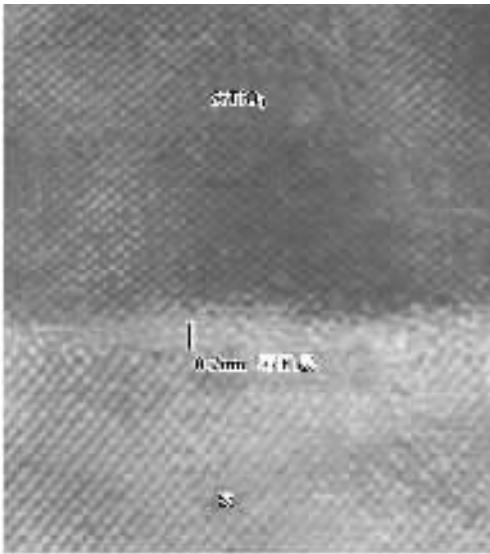


图 4 Si 上外延  $\text{SrTiO}_3$  的 HRTEM 图

Wang 等人利用 LMBE 淀积 YSZ 薄膜,后在 700°C 的  $\text{O}_2$  中退火 10s,通过分析发现得到了很好的外延单晶薄膜(见图 5),只有很薄一层由于晶格失配造成的界面.在频率为 100 kHz 时,物理厚度为 6 nm 的薄膜,其等效厚度为 1.46 nm,  $K$  值约为 16,界面态密度小于  $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ ,在 1V 偏压下漏电流为  $1.1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ <sup>[30]</sup>.

以上对有可能成为新一代栅极介电材料的氧化

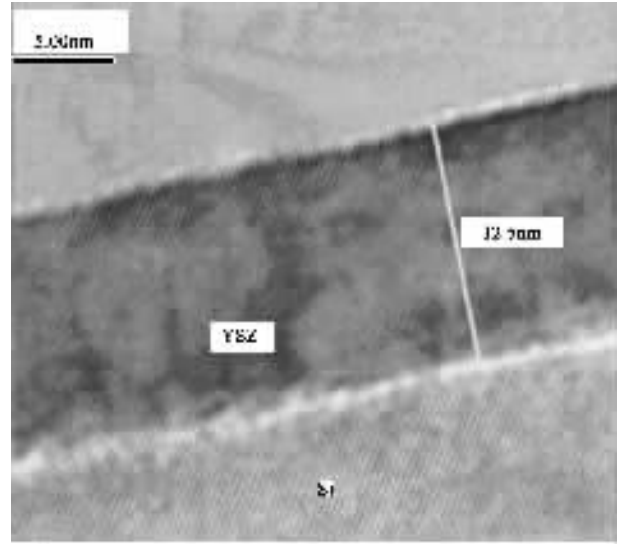


图 5 Si 上外延 YSZ 的 HRTEM 图

物的研究成果作了简要介绍,在这些材料中,对一些材料的物理特性(界面态密度、稳定性、导电特性、界面缺陷等方面)已作了详细的研究,但大部分材料的特性还不清楚,而且至今还不能确定哪一类材料能够真正替代  $\text{SiO}_2$ ,成为新一代的栅极介电材料,对现有的材料的特性研究以及新材料的寻找工作还在进行中.

## 4 讨论

当栅极  $\text{SiO}_2$  层的厚度减小到约 1.2 nm 时就已经失去了介电特性,已不能满足器件发展的需要,因而必须寻找新的高介电常数的氧化物材料来代替它.本文对新的介电氧化物所要满足的要求以及近期的研究进展作了简要的总结.迄今为止,  $\text{SiO}_2$  和 Si 仍然是一对最完美的组合,具有宽的带隙,高的势垒,低的界面缺陷,高的热动力学稳定性,还没有任何一种材料在 Si 上淀积后能与之相比.  $\text{SiO}_2$  最大的缺陷是介电常数太低,而其他氧化物材料的优点是具有高的介电常数.

从 Si 上淀积氧化物的形态而言,无定型的氧化物是最有可能成为新一代替代  $\text{SiO}_2$  的材料,但大多数金属氧化物材料都具有很强的结晶化现象,会降低器件的稳定性.多晶结构存在着晶粒界面,在晶粒的边界有许多缺陷存在(例如原子的排列周期遭到破坏,某些元素流失生成的空位以及不同晶粒取向和相结构的过渡等),间界处具有与晶粒内部很不同的性质,使漏电流迅速提高并严重损坏了其稳定性,因而它是最没有可能替代  $\text{SiO}_2$  的.外延单晶氧

化物薄膜是最理想的栅极介电层,但由于晶格失配等因素使材料的选择范围迅速缩减,当前的淀积技术还不能在 Si 上达到严格的外延,需要进一步研究和改进。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 虽有望取代 SiO<sub>2</sub>,但它也只能满足短期的要求.对于材料的界面特性、损坏机制及热动力学稳定性等方面的研究是我们选择新一代高 K 氧化物材料时的最大挑战,也是科研工作者所要迫切解决的问题。

### 参 考 文 献

[ 1 ] The National Technology Roadmap for Semiconductors. Ed. Semiconductor Industry Association, San Jose, CA, 1999

[ 2 ] Green M L, Sorsch T W, Timp G L *et al.* Microelectron. Eng. ,1999 ,48 25

[ 3 ] Timp G, Agarwal A *et al.* Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet ,1997 ,930

[ 4 ] Kingon A I, Maria J P, Streiffer S K. Nature ,2000 #06 #032

[ 5 ] Weir B E, Alam M A, Bude J D *et al.* Semicond. Sci. Technol. ,2000 ,15 #55

[ 6 ] Alam M, Bude J, Weir B *et al.* Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet ,1999 715

[ 7 ] Schlom D G, Billman C A *et al.* High Gate Dielectrics :Si-Compatible High-K Epitaxial Gate Dielectrics Report from Task ID #16.019

[ 8 ] Roberts S. Phys. Rev. ,1949 76 #215

[ 9 ] Shannon R D. J. Appl. Phys. ,1993 ,73 :348

[ 10 ] Wilk G D, Wallace R M. Appl. Phys. Lett. ,2000 ,76( 1 ) : 112

[ 11 ] Qi W-J, Nieh R, Easwar D. Appl. Phys. Lett. ,2000 ,77 ( 11 ) :1704

[ 12 ] Gupta J A, Landheer D, Mcaffrey J P. Appl. Phys. Lett. , 2001 78( 12 ) :1718

[ 13 ] Sarkar D K, Desbiens E, Elkhakani M A. Appl. Phys. Lett. , 2002 80( 2 ) 294

[ 14 ] Ma Y, Ono Y, Hsu S T. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. , 1999 ,567 355

[ 15 ] Jeon T S, White M, Kwong D L. Appl. Phys. Lett. ,2001 78 ( 3 ) 368

[ 16 ] Perkins C M, Triplett B B, McIntyre P C. Appl. Phys. Lett. , 2001 78( 16 ) 2357

[ 17 ] Qi W-J, Nieh R, Lee B H, Appl. Phys. Lett. ,2000 ,77 ( 20 ) 3269

[ 18 ] Chang J P, Lin Y-S, Appl. Phys. Lett. ,2001 ,79( 22 ) 3666

[ 19 ] Qi W-J, Nieh R, Lee B H *et al.* Dig. Int. Electron Devices Meet. 1999 ,145

[ 20 ] Lee B H, Kang L, Nieh R *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2000 76 ( 14 ) :1926

[ 21 ] Chin A, Liao C C, Liu C H *et al.* Tech. Dig. VLSI Symp. , 1999 ,135

[ 22 ] Chin A, Wu Y H, Chen S B *et al.* Tech. Dig. VLSI Symp. 2000 ,16

[ 23 ] Rangnarsson L-A, Guna S, Copel M *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2001 78( 26 ) #169

[ 24 ] Manchanda L, Gurvitch M. IEEE Electron Device Lett. , 1988 9 #180

[ 25 ] Guha S, Cartier E, Gribelyak M A. Appl. Phys. Lett. ,2000 , 77( 17 ) 2710

[ 26 ] Stemmer S, Maria J P, Kingon A L. Appl. Phys. Lett. ,2001 , 79( 1 ) :102

[ 27 ] Mikhelashvili V, Eisenstein G, Edeimann F. J. Appl. Phys. , 2001 90( 10 ) 5447

[ 28 ] Ono H, Katsumata T. Appl. Phys. Lett. ,2001 78( 13 ) :1832

[ 29 ] Eisenbeiser K, Finder J M, Yu Z *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2000 ,76( 10 ) :1324

[ 30 ] Wang S J, Kong C, Xu S Y. Appl. Phys. Lett. ,2001 ,78 ( 11 ) :1604



### · 物理新闻与动态 ·

## 噪声能改变人体对平衡的控制

在物理学中,噪声是一种无规振荡的表现,同时也似乎是一种没有什么用的一种涨落,它具体表现在电视台的天线干扰、在拥挤房间内的杂乱声音和在繁华大街上闪烁的霓虹灯光线,所有这些噪声都是使外来信号的接收变弱.但近年来对随机共振的研究表明,适量的噪声有时能提高系统对微弱信号的接收能力,这个结果在大型的气象模型、电路回路、神经元的传感灵敏度以及其他领域内都得到了证明。

最近美国波士顿大学的 Jim Collins 教授开展了噪声对人体平衡控制能力的研究.对于一个直立的人,如果受到一点轻微的倾斜作用时,人体就会左右摇摆,但若在人体的脚底施加一种很轻微的无规的机械振荡,这时人体的左右摇摆就会大大减弱.当然这种改善作用对青年人与老年人是不相同的,年青人要比老年人好一些,这说明对噪声的响应是会随着年龄而改变的.总的来说,噪声可以对某些传感器官有欠缺的人提供有益的帮助,特别是一些受到过打击或者是神经系统不太健全的病人.因此 Jim Collins 教授认为,将来可利用噪声的这个效应来制造一些有益的小型物品,如放在皮鞋内的鞋垫及可用在手指上的振动器等,这些都将有助于克服老年人或病人的若干功能性障碍(云中客按:从这篇物理新闻中可以看出,我国传统医学中,关于足底按摩及足疗等医疗方法都具有很好的科学依据,应给予充分的重视)。

(云中客 摘自 Phys. Rev. Lett. ,2 December 2002)