

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

閘極介電層之原子尺度模式與模擬(3/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2212-E-002-006-

執行期間：93 年 08 月 01 日至 94 年 07 月 31 日

執行單位：國立臺灣大學應用力學研究所

計畫主持人：楊照彥

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 10 月 31 日

閘極介電層之原子尺度模式與模擬(3/3)

Atomic Scale Modeling and Simulation of the Gate Dielectrics (3/3)

計畫編號：NSC 93-2212-E-002-006

執行期限：93 年 08 月 01 日至 94 年 7 月 31 日

主持人：楊照彥 國立台灣大學應用力學研究所

一、中文摘要

本文利用三維分子動力法，採用多體勢能；原子嵌入法，來模擬物理氣相層積中賤鍍的過程，主要探討在不同的阻絕層下，銅金屬原子於金屬連結中通道上之薄膜成長研究，而其中影響金屬薄膜的形貌之相關物理參數，如基板溫度、入射動能。由於原子嵌入法所須的計算量非常龐大，本文亦利用不同分子動力模擬平行計算方式，來加速計算效能，比較其計算之加速性。由結果可知：所發展的計算程式碼及計算環境，已可為下一階段利用量子模擬建立基礎。本計劃成果已發表兩篇論文在”Materials Science in Semiconductor Processing”(SCI)。

The rapid scaling of Si-based CMOS devices has led to silicon dioxide gate insulating film less than 2.0-nm thick. By year 2008, the 70-nm generation needs alternative gate dielectric material with higher K value than that of silicon dioxide. Traditional TCAD tool is not sufficient and atomic scale modeling and simulation is needed for the IC design and analysis. In first year (I), we have carried out the molecular dynamics simulation using empirical interatomic potential and tight binding theory to study the thin-film deposition. PC cluster tool is established for parallel implementation. The results indicate that the computational environment and simulation model and code have been completed and provide the basis for next stage quantum modeling/DFT simulation.

二、緣由與目的

在金屬氧化半導體(Metal-Oxide-Silicon, MOS)見圖一；中間極氧化層的厚度會影響 MOS 電晶體(transistor)的處理速度，一般而言若以傳統氧化矽(silicon oxide, SiO₂)若降低閘極層至，會發生直接穿隧(direct tunneling)或量子力學穿隧(quantum mechanical tunneling)使得流經閘極氧化層之電流會遺漏進而影響電晶體運作，這使氧化矽的阻絕(insulate)發生問題，解決上述的問題；可以尋找另一材料具有較高介電常數(high-k dielectrics)。但是一般具有較高的介電常數材料，其鍵解間隙(bandgap)較小這會影響閘極的絕緣(insulation)效果，而 SiO₂ 的鍵解間隙約 9eV 為一

般氧化金屬中最大。此外：SiO₂厚度的成長愈大：其表面的粗造度會也增加，也就是在製成困難度會更大而其極限約 7Å[1][2]，這對下一代閘極氧化層的厚度 6Å，是不夠的。

基於上述原因，需尋找出新的閘極氧化層材料，來取代 SiO₂，利用原子尺度的模擬可以在分析原子和電子系統在微觀下的作用情形，以幫助在選擇新的閘極介電材料。

伴隨著元件尺度的微小化(Miniaturization)及密度的增加，鋁材便無法在及小的體積內承受較大的電流因而使之在應用上受到極大的限制及挑戰。隨著科技的精進，銅製程開始成為半導體材料的主流，優點則是在於其電阻值較小因而能在較小的面積上承受較大的電流且抗電遷移(Electro-Migration)的能力較以往的鋁材好，因此提高晶片的可靠度。但銅有其缺點：很難層積在氧化矽(SiO₂)之基材(substrate)。其次，銅原子容易滲入基材，造成基材損害。

本計劃以分子動力法，以原子尺度(atomic scale)來模擬銅(copper, Cu)金屬粒子濺鍍層積於導線架構(Interconnect)凹槽(trench)內之相關探討。本計劃所處理為銅原子層積在以鈦原子所形成之阻絕層間的作用，所以所要處理的原子間作用力為 Cu 對 Ti 及 Ta。本文以原子嵌入法(Embedded-Atom Method, EAM)來處理原子間作用力，因原子間作用力模式非常適用金屬原子，其次原子嵌入法只與週圍原子之電子密度(electron density)有關很適合在合金系統。

三、原子嵌入法

此勢能模式為一等向多體對函數(isotropic many-body pair)，既考慮原子間內聚能對總能量之貢獻，以下分成原子嵌入法的基本理論與原子嵌入法在合金系統。

原子嵌入法的理論基礎是 Daw[3]基於量子力學中密度汎函數理論(Density Functional Theory, DFT)所建立，既考慮在原子之間作用時，不單只是兩原子的作用，也考慮局部環境對原子的影響。本文所使用鄰近原子嵌入法為一簡單形式，適合在分子動力模擬中來使用[4]如下說明；

$$E_{tot} = \sum_i F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (1)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f(r_{ij})$$

其中 E_{tot} 為總內能、 ρ_i 為原子 i 所其它原子影響所得之電子密度、 $\phi_{ij}(r_{ij})$ 為二體對勢能、 r_{ij} 為原子 i 與原子 j 之距離。嵌入能量, F , 為將一原子嵌入其它原子群的局部電子密度中所須之能量。此電子密度可以以單一原子之電子密度函數 $f(r_{ij})$ 疊加計算而成, 此電子密度函數為距離成一指數關係。電子密度函數與二體對勢能可表示如下;

$$\phi(r) = \frac{Ae^{-\alpha\left(\frac{r}{r_e}-1\right)}}{1+\left(\frac{r}{r_e}-\kappa\right)^m} - \frac{Be^{-\beta\left(\frac{r}{r_e}-1\right)}}{1+\left(\frac{r}{r_e}-\lambda\right)^n} \quad (2a)$$

$$f(r) = \frac{f_e e^{-\beta\left(\frac{r}{r_e}-1\right)}}{1+\left(\frac{r}{r_e}-\lambda\right)^n} \quad (2b)$$

二體對勢能為 Morse 形式之二體對勢能; 包含短距離之排斥力與長距離之吸引力為一指數關係。模式中之參數 $\alpha, \beta, \rho_e, \kappa$ 及 λ 對銅及鈦參見表一。嵌入能量為一吸引力是局部電子密度的函數, 如下式

$$F(\rho) = F_e \left[1 - \ln\left(\frac{\rho}{\rho_e}\right) \right]^\eta \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta \quad (3a)$$

其中 $F(\rho)$ 為嵌入能量、 F_e 為在平衡電子密度之嵌入能量為得到較平滑之分佈方程式(3a)可以以下式表示 [5]: ρ_e, F_e and η

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_n \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^i \quad \rho < \rho_n \quad \rho_n = 0.85\rho_e$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i \quad \rho_n \leq \rho < \rho_0 \quad \rho_0 = 1.15\rho_e$$

$$F(\rho) = F_0 \left(1 - \ln\left(\frac{\rho}{\rho_e}\right) \right)^\eta \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta \quad \rho_0 \leq \rho \quad (3b)$$

其中 ρ_e, F_e and η 等參數可見表二。

為在分子動力模擬法中, 計算原子所受的作用力, 既對總內能對空間取微分如下;

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} E_{tot} = -\sum_{j \neq i} \left[\frac{\partial F_i(\rho_i)}{\partial \rho_i} \frac{\partial f_j(r_{ij})}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial F_j(\rho_j)}{\partial \rho_j} \frac{\partial f_i(r_{ij})}{\partial r_{ij}} + \frac{\phi_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right] \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{r_{ij}} \quad (4)$$

原子嵌入法在合金系統中, 可以將單一原子的電子密度函數及嵌入能量, 經(1) (2)可以得到合金系統中的密度函數及嵌入能量; 因為上述是依鄰近原子疊加計算而成。對二體對勢能一般都以算數平均來得到, 在 EAM 模式可經不變量(invariance)[6], 可得到合金系統中二體對勢能

$$\phi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left[\frac{f^b(r)}{f^a(r)} \phi^{aa}(r) + \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \phi^{bb}(r) \right] \quad (5)$$

其中 ϕ^{aa} 及 ϕ^{bb} 為金屬 a 和金屬 b 單一原子之二體對勢能; 假設 ϕ^{ab} 與 ϕ^{ba} 大小相等。時步(time-step)為 $O(10^{-15})$ 單位為秒, 是依原子的運動性質來決定 [8]。

Table 1

Electron density function and two-body potential parameters for metals of EAM

	$r_e(\text{\AA})$	$f_e(\text{eV/\AA})$	$\rho_e(\text{eV/\AA})$	α	β	A	B	κ	λ	m	n
Cu	2.556	1.554	22.150	7.670	4.091	0.328	0.469	0.431	0.863	20.0	20.0
Ti	2.930	1.860	25.600	8.780	4.680	0.328	0.469	0.431	0.863	20.0	20.0
Ta	2.560	1.550	22.200	8.489	4.528	0.330	0.470	0.430	0.86	20.0	20.0

Table 2

Embedding function parameters for metals of EAM

	η	$F_{n0}(\text{eV})$	$F_{n1}(\text{eV})$	$F_{n2}(\text{eV})$	$F_{n3}(\text{eV})$	$F_0(\text{eV})$	$F_1(\text{eV})$	$F_2(\text{eV})$	$F_3(\text{eV})$
Cu	0.921	-2.176	-0.140	0.286	-1.751	-2.190	0.000	0.703	0.684
Ti	0.560	-3.200	-0.200	0.680	-2.320	-3.220	0.000	0.610	-0.750
Ta	0.920	-5.104	-0.405	1.113	-3.585	-5.140	0.000	1.640	0.221

三、結果

在 Ti 之研究結果及在凹槽層積模式可參考[9]。定位原子與控溫原子為鈦原子所組成以下的模擬結果分為濺鍍法層積銅金屬粒子於此凹槽內形貌、所使用的原子總數約 30,000 入射原子加到系統為 10/ps，其中 ps 為 10^{-12} 秒，在入射能量分為 1eV、3eV 及 10eV，

從 Fig 2.的結果形貌圖結果得知，極低的入射動能(蒸鍍範圍時)，容易造成與低溫時易發生的突懸現象且容易往兩側壁面集中，這是由於濺鍍粒子的動能太小的緣故，使得沒有足夠的遷徙能力以至於與壁面粒子交後作用後便在無法再移動的。不過適當的提高動能便能舒緩此現象。這便是一般半導體製程中儘量避免的突懸(Overhang)現象。而這些團簇粒子的陸續堆積進而造成開口處阻塞，以至於往後即將入射的金屬粒子便無法順利地進入，造成凹槽底部的兩側角落(Corner)幾乎沒有濺鍍金屬粒子層積，又可稱為 Self-Shadowing Effect，孔隙(void fraction)分佈極為廣泛。伴隨著入射動能的提昇，有助於改善突懸及 Self-Shadowing 效應現象；如 Fig 3.及 Fig 4.之結果所示。

在基板溫度效應，由於 Ta 的表面能量比 Ti 大，此外活化能量(activity energy) 也較 Ti 大[9]。所以在高溫下當層積銅原子(adatoms)較不易與其反應；反而更具有較高的流動性，使得銅原子凹槽層積之品質有更好的結果。將溫度提高至 550K，而其濺鍍金屬粒子之動能則固定在為 3eV。從 Fig. 5 結果可知在 550K 時覆蓋情形較好，在凹槽內部銅原子之層積情形並不會形成合金；而會有條紋(texture orientation)為表面能量的在溫度下之特性。也就是提高基板溫度能提高較佳的層積結果。將溫度提高至 700K，有 Fig. 6. 可知凹槽層積可

完全填滿。Fig. 7 及 Fig. 8 為 Ta 下不同參數之層積百分比，詳細討論好參見[10]。在不同的阻絕層之比較可見 Fig 9.。

可見利用平行分子動力學模擬，有 Fig 9. 可以得到一線性加速之效率，對高展弦(high aspect ratio)之問題，應可達成。

四、文獻

- [1]International Technology Roadmap for Semiconductor 網址: <http://public.itrs.net/>
- [2]H. S. Wong, "Beyond the Conventional Transistor", *IBM Journal of Research and Development*, vol. 46, No. 23, p.133, 2002, IBM
- [3]M.S. Daw and M.I. Baskes, "Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals", *Physical Review Letters*, 50(17), pp1285-1288, (1983)
- [4]R.A. Johnson, Analytic nearest-neighbor model for fcc metals, *Physical Review B*, 37(8), pp3924-3931, (1988)
- [5]G. Wadley, X. Zhou, R.A. Johnson and M. Neurock, "Mechanism, models and methods of vapor deposition", *Progress in Materials Science*, 46, pp329-377, (2001)
- [6]R. A. Johnson, Alloy models with the embedded-atom method, *Physical Review B*, 39(17), pp12544-12599, (1989)
- [7]L.Verlet "Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamics Properties of Lennard-Jones Molecules", *Physical Review*, Vol. 159, No 1, p. 98, 1967
- [8]D. C. Rapaport, "The Art of Molecular Dynamics", Cambridge University Press, 1995
- [9] R. T. Hong, M. J. Huang and J. Y. Yang, *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, to appear (2005).
- [10] J. Y. Yang R. T. Hong and M. J. Huang, *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, in revision (2005)

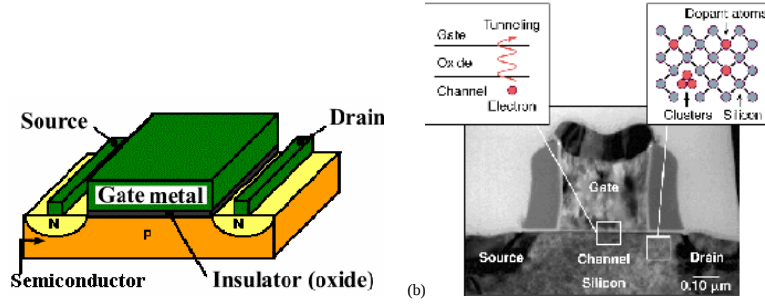


Fig1. The structure of MOS:(a) sketch . (b). microscopic

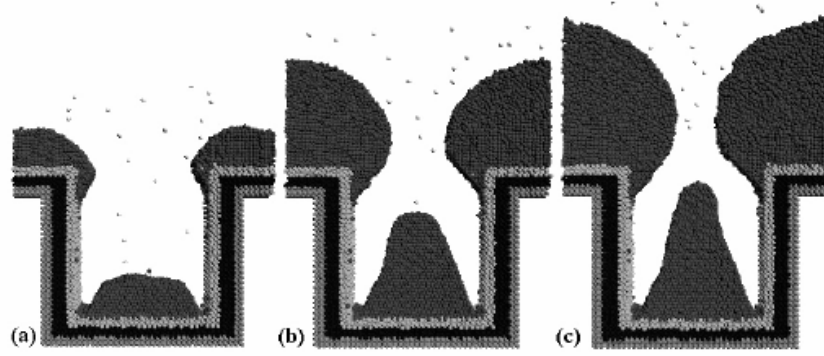


Fig. 2. Snapshots for $E_{atom} = 1$ eV and $T_{sub} = 300$ K. (a) 102 ps (b) 3000 ps (c) 3960 ps.

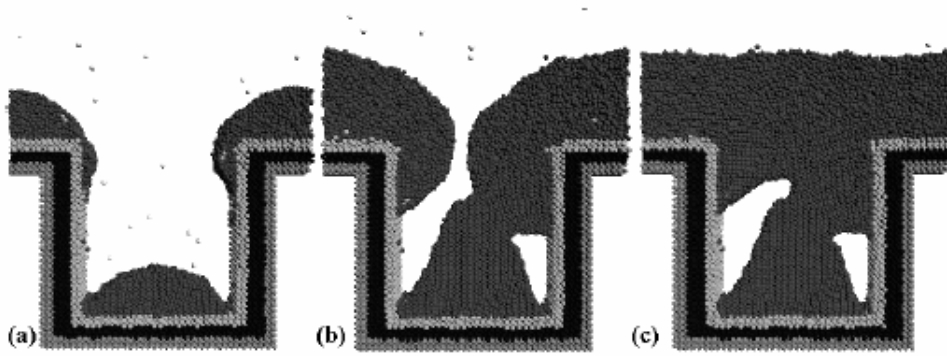


Fig. 3. Snapshots for $E_{atom} = 3$ eV and $T_{sub} = 300$ K. (a) 100ps (b) 3200ps (c) 3800ps.

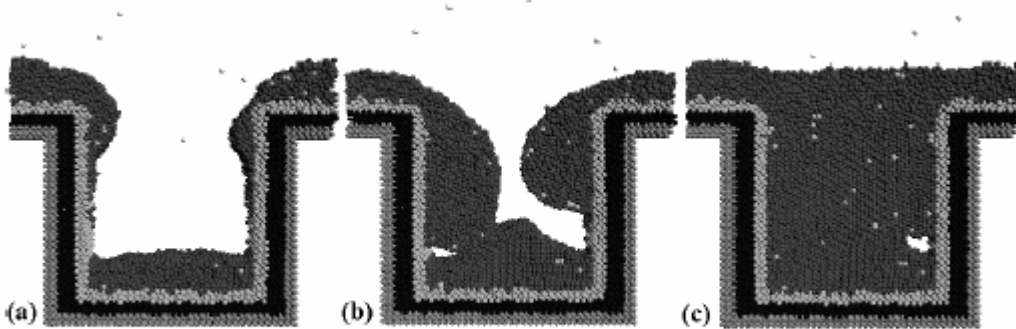


Fig. 4. Snapshots for $E_{atom} = 10$ eV and $T_{sub} = 300$ K. (a) 90ps (b) 1980ps (c) 3000 ps.

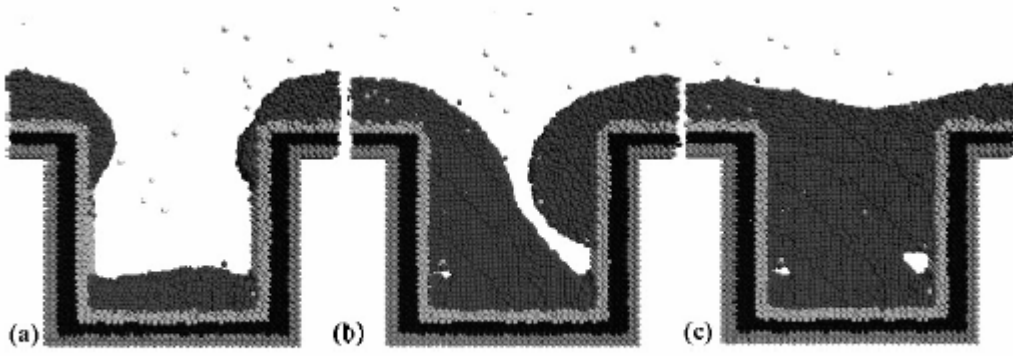


Fig. 5. Snapshots for $E_{atom}=3$ eV and $T_{sub} = 550K$. (a)90ps (b)2300ps (c)2800ps.

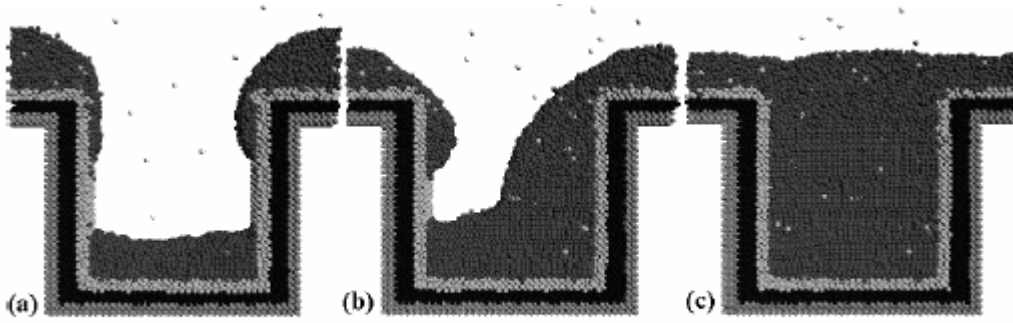


Fig. 6. Snapshots for $E_{atom}= 3$ eV and $T_{sub}= 700K$. (a)102ps (b)1740ps (c)2940ps.

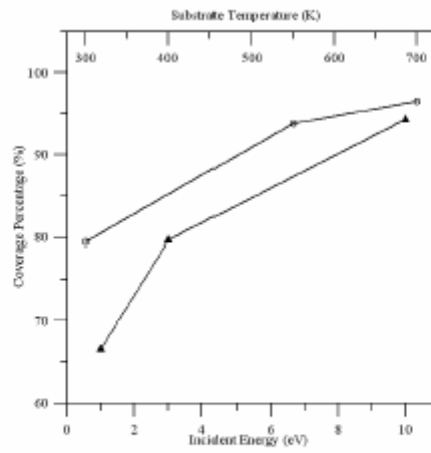


Fig. 7. A comparison of the coverage percentage for different cases. (Δ) is for various incident energies at constant 300K and ($\circ$) is for various substrate temperatures at constant 3eV.

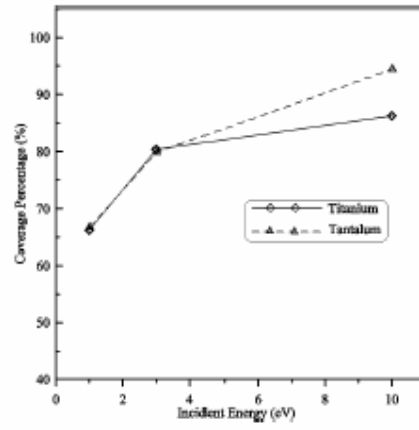


Fig. 8. A comparison of the coverage percentage of barrier materials at constant 300K.

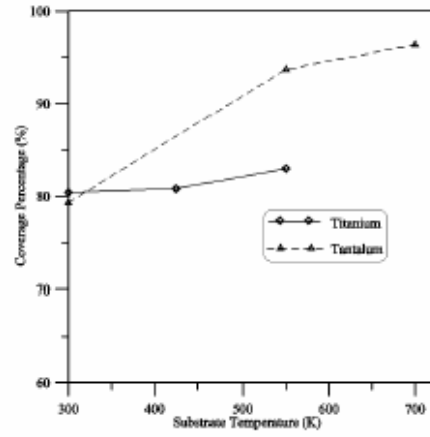


Fig. 9. A comparison of the coverage percentage of barrier materials at constant incident energy 3 eV.

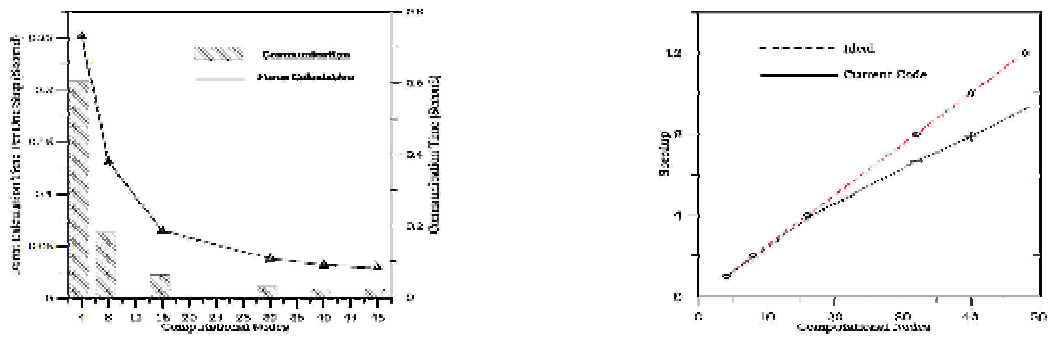


Fig. 10. The results of spatial decomposition parallel MD (left) performances (right) speedup curve.