

晶片良率難搞篇

-少了1Å的介面層又如何？

Why silicon and IL Scavenging

王不老說半导

晶片良率難搞篇

-少了1Å的介面層又如何？

Why silicon and IL Scavenging

王不老說半导

23種已商業化的半導體

- 目前为止，與硅打擂台的竞争对手的半导体看起来还不少(例如右图所列，就有22个之多)，當然我們可以說，他們也各有所長，要不然也不會商業化了
- 但是在高阶半导体邏輯元件方面，他们还差得远，这是因为硅有许多天生不可比拟的優勢，其他半導体，怎么拍馬也追不上
- 以下我们來总结硅晶片的几个特殊對邏輯元件應用的优点



Si	- Silicon	Ge	- Germanium
GaP	- Gallium Phosphide	GaAs	- Gallium Arsenide
InAs	- Indium Arsenide	C	- Diamond
GaSb	- Gallium Antimonide	InSb	- Indium Antimonide
InP	- Indium Phosphide	GaAs _{1-x} Sb _x	- Gallium Arsenide Antimonide
Al _x Ga _{1-x} As	- Aluminium Gallium Arsenide	InN	- Indium Nitride
AlN	- Aluminium Nitride	GaN	- Gallium Nitride
BN	- Boron Nitride		

We are going to add new data for:

Ga _x In _{1-x} As _y Sb _{1-y}	- Gallium Indium Arsenide Antimonide	Ga _x In _{1-x} P	- Gallium Indium Phosphide
Ga _x In _{1-x} As	- Gallium Indium Arsenide	Ga _x In _{1-x} Sb	- Gallium Indium Antimonide
InAs _{1-x} Sb _x	- Indium Arsenide Antimonide	Ga _x In _{1-x} As _y P _{1-y}	- Gallium Indium Arsenide Phosphide
Si _{1-x} Ge _x	- Silicon Germanium	SiC	- Silicon Carbide

<http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/>

23種已商業化的半導體

- 目前为止，與硅打擂台的竞争对手的半导体看起来还不少(例如右图所列，就有22个之多)，當然我們可以說，他們也各有所長，要不然也不會商業化了
- 但是在**高阶半导体邏輯元件**方面，他们还差得远，這是因為硅有许多天生不可比拟的優勢，其他半導体，怎么拍馬也追不上
- 以下我们來总结硅晶片的几个特殊對邏輯元件應用的优点



Si	- Silicon	Ge	- Germanium
GaP	- Gallium Phosphide	GaAs	- Gallium Arsenide
InAs	- Indium Arsenide	C	- Diamond
GaSb	- Gallium Antimonide	InSb	- Indium Antimonide
InP	- Indium Phosphide	$\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$	- Gallium Arsenide Antimonide
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	- Aluminium Gallium Arsenide	InN	- Indium Nitride
AlN	- Aluminium Nitride	GaN	- Gallium Nitride
BN	- Boron Nitride		

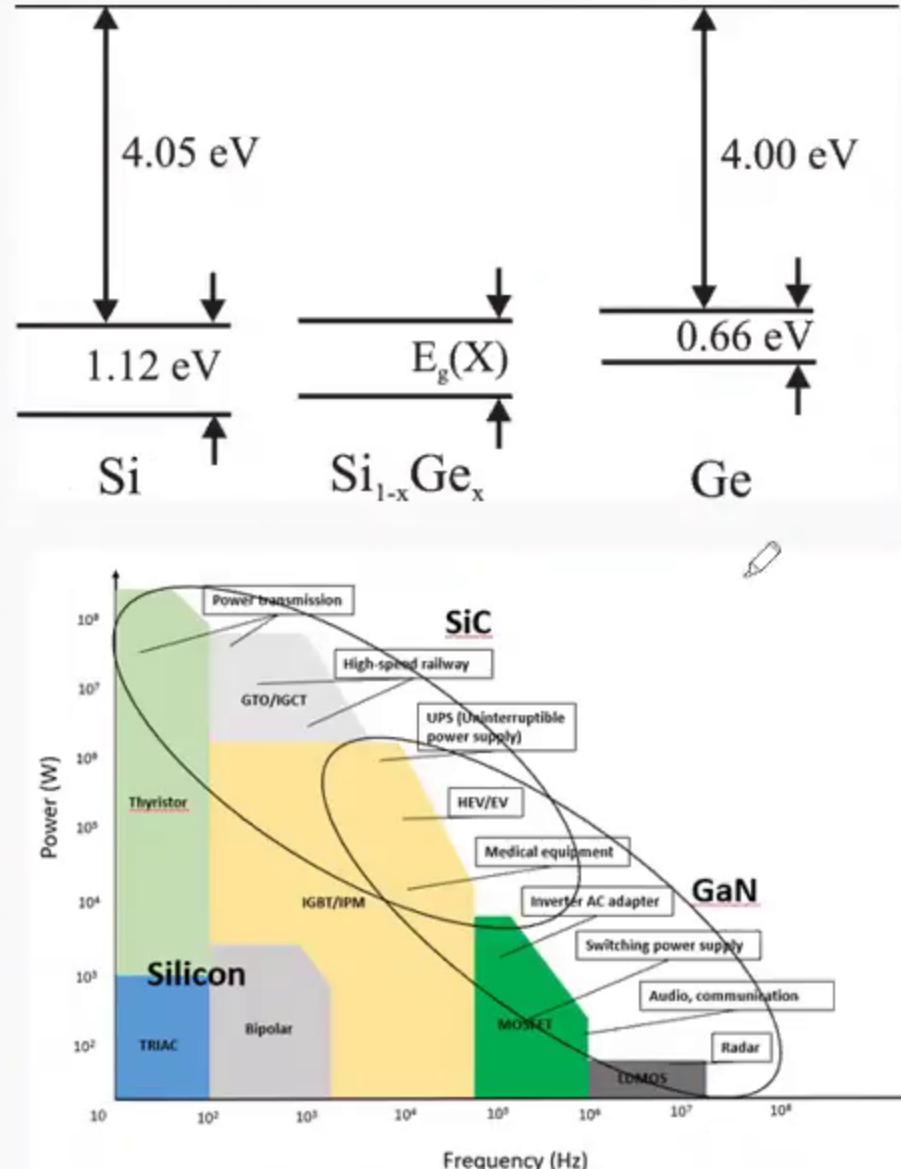
We are going to add new data for:

$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$	- Gallium Indium Arsenide Antimonide	$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$	- Gallium Indium Phosphide
$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$	- Gallium Indium Arsenide	$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$	- Gallium Indium Antimonide
$\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$	- Indium Arsenide Antimonide	$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$	- Gallium Indium Arsenide Phosphide
$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	- Silicon Germanium	SiC	- Silicon Carbide

<http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/>

天生丽质难自弃的硅-极佳电性

- 硅天生有极佳电性: 硅的能隙(energy gap) 約1.1伏特, 对现在所需的所謂互補式金屬氧化物半導體(CMOS, 里面必须有两种同时存在而且互补的半導體 nFET 與 pFET)而言, 硅能隙位置恰当, 其大小也都适中, 可以说是恰到好处。目前自然界中, **只有硅能够同时做成高品质的nFET與pFET**
- 比较起来, Ge的能隙(band gap或energy gap)約0.66伏特, 他的能隙位置不太对, 也不够大, 做出来的电晶体往往漏电太凶, 而且也**没有办法做出CMOS所需的高品质nFET**
- GaN有高穩定與高功率密度的特性, 吻合**5G**通訊需求, 更能為**LiDAR** (光達, 應用在科技的自動駕駛輔助系統) 提供更遠、精度更高、反應更快。但與锗卻相反, 它一直**没有办法做成CMOS所需的高品质pFET**



天生丽质难自弃的硅-易做價廉

比較碳化硅(SiC)：

- 在长晶的源头晶种纯度要求相当高
- 长晶的时间相当长，碳化硅晶棒约需要7天。一般硅材料长晶平均约3-4天即可长成一根晶棒。
- 长一根碳化硅(4-6吋)的长晶棒只能长出2公分，量产的成本高很多。而一般的12吋硅晶棒约有200公分的长度。
- 一片6英寸的碳化硅晶片，售价~2000美金，然而12吋硅晶圆只需~100美元

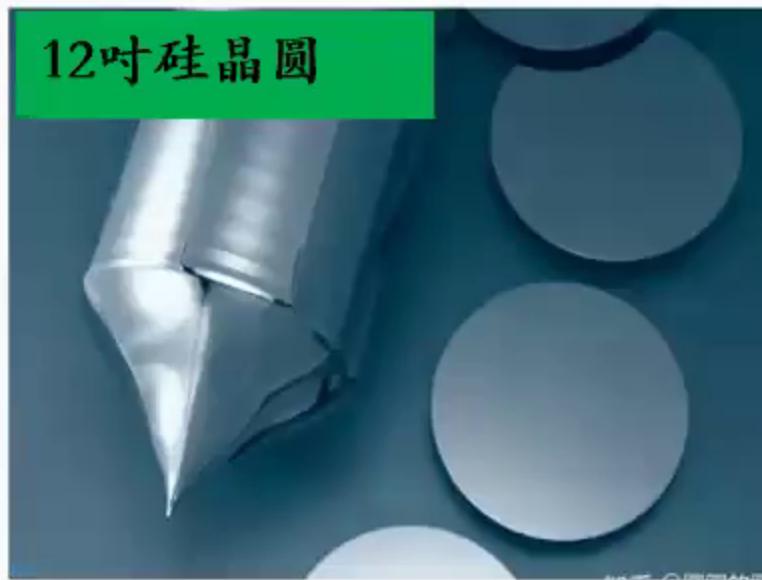
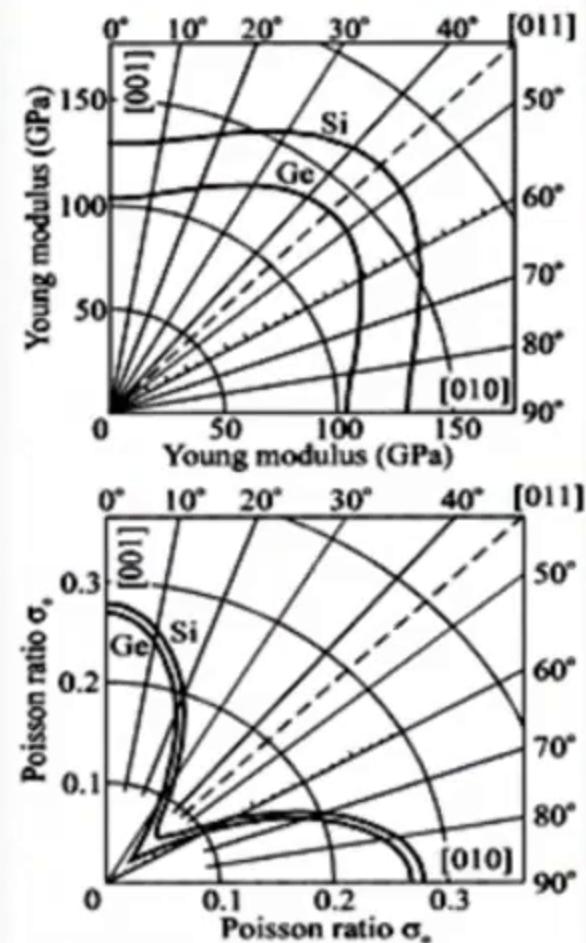


Figure 11.13
Photograph courtesy of Shin-Etsu Chemical Co. Ltd.

天生丽质难自弃的硅-機械性佳

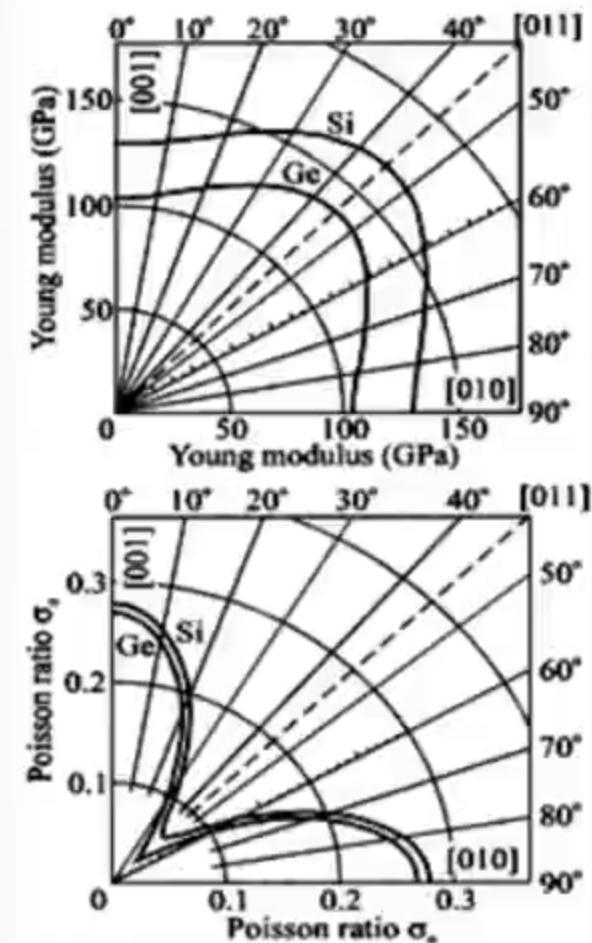
- 硅的所有机械性能，如导热性與机械强度等等，都远远超过其他的半导体材料。例如锗的导热性是硅的一半不到，而且机械强度只有硅的三分之二。砷化镓晶圆更是不堪，拿在手上，可能一不小心就弄碎了
- 优良的物理机械性能，是量产中非常重要的元素。因为在制程芯片，需要经过几百个步骤，晶圆不停的在機台之间传来传去，许多機台內反应器里面的温度常常相当高，有数百度C甚至到千度都有，要是没有优良穩定的机械性能，基本上很难完成这些步骤
- 其他的半导体，例如锗晶圆，可能会产生严重的屈奇(buckling，像个刚炸出来的马铃薯片)。砷化镓，即使可以造出300mm大晶圆，也必會在半导体制程后碎裂



[http://www.ioffe.ru/SVA/
NSM/Semicond/](http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/)

天生丽质难自弃的硅-機械性佳

- 硅的所有机械性能，如导热性與机械强度等等，都远远超过其他的半导体材料。例如锗的导热性是硅的一半不到，而且机械强度只有硅的三分之二。砷化镓晶圆更是不堪，拿在手上，可能一不小心就弄碎了
- 优良的物理机械性能，是量产中非常重要的元素。因为在制程芯片，需要经过几百个步骤，晶圆不停的在機台之间传来传去，许多機台內反应器里面的温度常常相当高，有数百度C甚至到千度都有，要是没有优良穩定的机械性能，基本上很难完成这些步骤
- 其他的半导体，例如锗晶圆，可能会产生严重的屈奇(buckling，像个刚炸出来的马铃薯片)。砷化镓，即使可以造出300mm大晶圆，也必會在半导体制程后碎裂



[http://www.ioffe.ru/SVA/
NSM/Semicond/](http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/)

天生丽质难自弃的硅-化學性棒

- 硅氧化物是二氧化硅(SiO₂)，熔点在1710度C，乃是自然界最稳定的氧化物之一。它基本不溶于水，也能抵抗硫酸盐酸等等强酸的侵蚀(只有氢氟酸/KOH能够溶解SiO₂，如右)。
- GeO₂二氧化锗则非常不稳定，例如它遇水即溶，加热到420度C左右就挥发了。其实，世界第一个個半导体元件，竟然原来是锗先做出来的(右下圖)，但是很快就被硅取代了
- 砷化镓就更不用说了，它的氧化物不仅非常不稳定，还有剧毒(砷)。过去几十年来，英特尔，台积电，三星电子，学术界，都曾经想要用它替代硅，结果皆一败涂地
- 半導體芯片在制程中，必须加入掺杂剂(dopants, 如磷，砷等等)，以增进芯片的性能(就好像加味精使汤变鲜一样)。硅在这方面，基本上相当容易，可相容高浓度的掺杂剂。其他的半导体在这方面就差多了，常常无法相容更多的掺杂剂，结果因此造成元件性能无法再升级。

BOE 7:1 etch rate (nm/min)	KOH etch rate (nm/min)
12.5 % HF, 21°C	44 %, 80°C

50 - 100 5 - 10



回味: Native Oxide Formation of Si

- Miura'96顯示，Si(100)在氫氟酸(HF)清洗掉表面的所有氧化物(SiO_2)之後，表面本來只剩下 SiH_2 ，但是一接觸空氣中的濕氣(10%)，部分氧化形成約0.5-1納米的天然氫氧化物 $\text{SiH}(\text{O}_3)$
 - 後來有人認為此反應必須有光，沒光氧化不動(所以是一種photo-assisted reaction)
 - Khalilov'13更說這氫氧化物(也是約1nm厚的 SiO_xH_y)內的氧，會隨高溫而往內跑
 - 熱力學計算 SiO_2 中Si為四價(+4)，所以由Si(0)到 SiO_2 必須有四層(SiO)，共~1nm
 - 這個天然氫氧化物可是個好寶貝，沒有他，基本上，根本沒有現代芯片的可能，但是他也是個非常難以伺候的主子

Journal of Applied Physics 79, 4373 (1996);

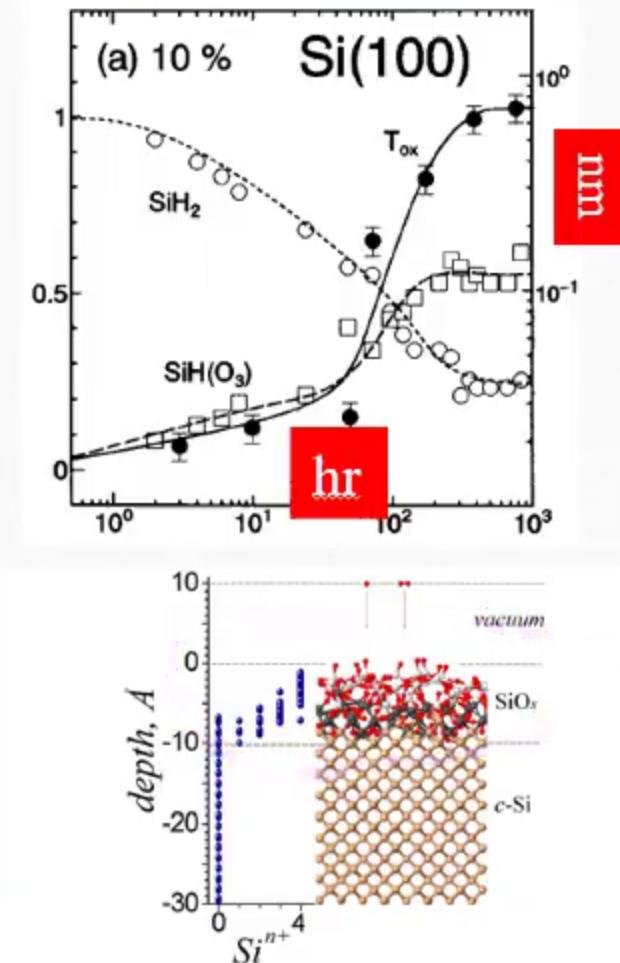
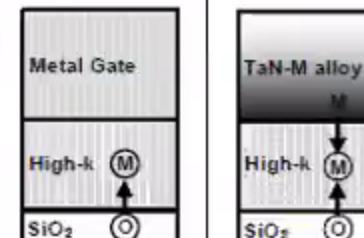
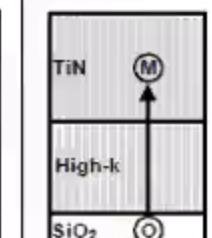


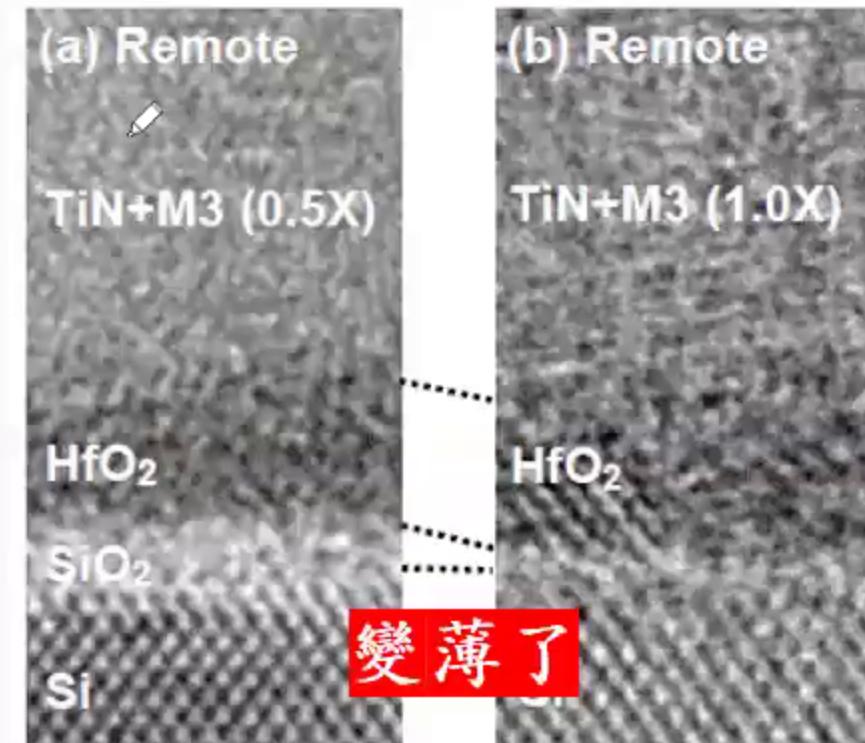
Figure 1. $\text{SiO}_x\text{c-Si}$ structure prior to oxidation. The projectile (O or O_2 —red atoms) is initially positioned 10 Å above the surface. The morphology of the structure is analyzed by silicon (sub)oxide components. Dark gray atoms indicate silicon suboxide species.

“隔山打牛”神功？

- 如右圖所示，HK下面可憐瘦弱($<1\text{nm}$)的IL裡面的氧，好像誰都可依欺負她，硬搶她體內的氧，使它變薄($\text{SiO}_x \rightarrow \text{Si}$)
- 此制程曰之"IL Scavenging"

Figure 3. Schematics of direct- and remote- scavenging techniques in the literature.

Type	Direct	Remote	
Scavenging element (M)	Within High-k	Isolated from High-k	
Schematics			
Ref.	[29, 30, 32]	[33]	[19, 35]

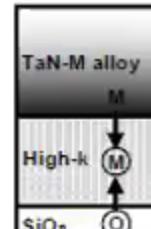


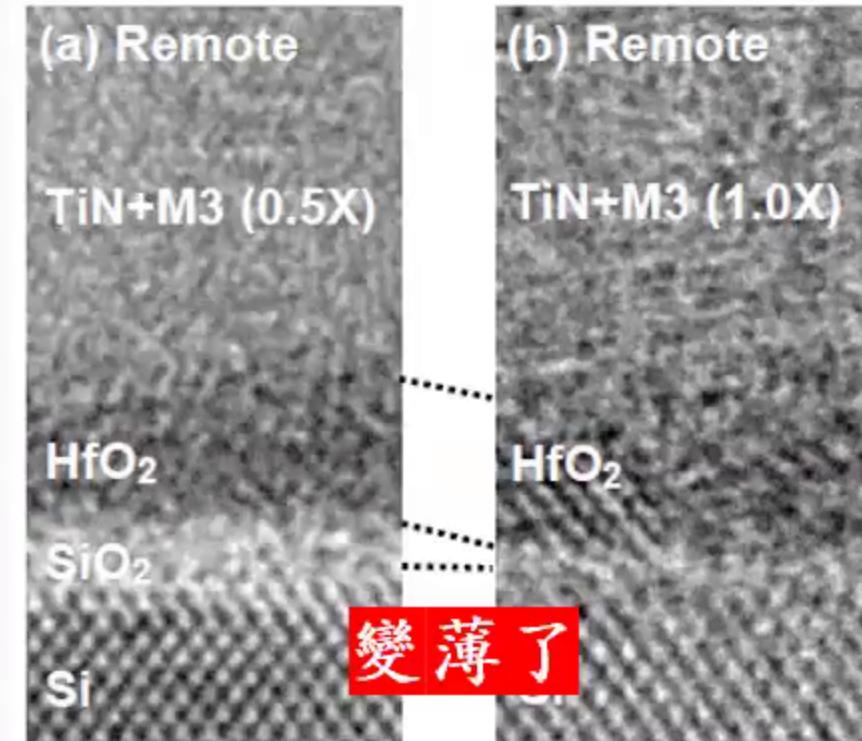
Ultimate Scaling of High- κ Gate Dielectrics: Higher- κ or Interfacial Layer Scavenging? Materials 2012, 5, 478-500; T. Ando

“隔山打牛”神功？

- 如右圖所示，HK下面可憐瘦弱($<1\text{nm}$)的IL裡面的氧，好像誰都可依欺負她，硬搶她體內的氧，使它變薄($\text{SiO}_x \rightarrow \text{Si}$)
- 此制程曰之"IL Scavenging"

Figure 3. Schematics of direct- and remote- scavenging techniques in the literature.

Type	Direct	Remote	
Scavenging element (M)	Within High-k	Isolated from High-k	
Schematics			
Ref.	[29, 30, 32]	[33]	[19, 35]

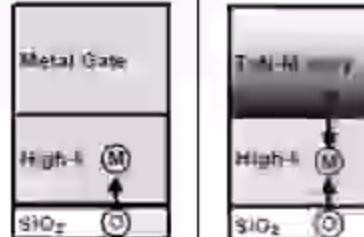
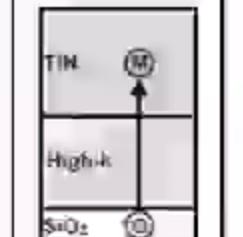


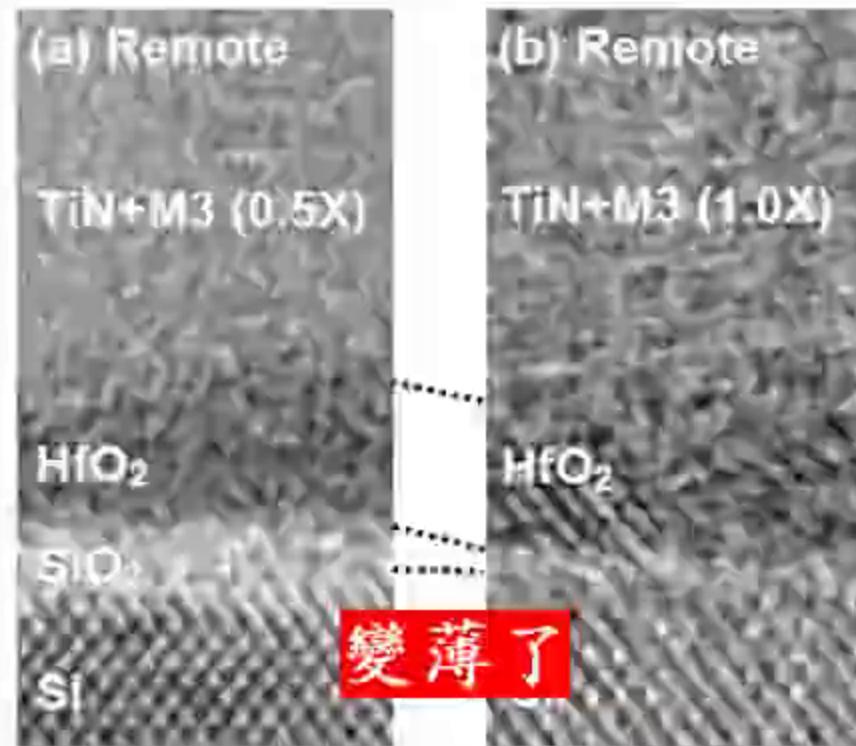
Ultimate Scaling of High- κ Gate Dielectrics: Higher- κ or Interfacial Layer Scavenging? Materials 2012, 5, 478-500; T. Ando

“隔山打牛”神功？

- 如右圖所示，HK下面可憐瘦弱($<1\text{nm}$)的IL裡面的氧，好像誰都可依欺負她，硬搶她體內的氧，使它變薄($\text{SiO}_x \rightarrow \text{Si}$)
- 此制程曰之"IL Scavenging"

Figure 3. Schematics of direct- and remote- scavenging techniques in the literature.

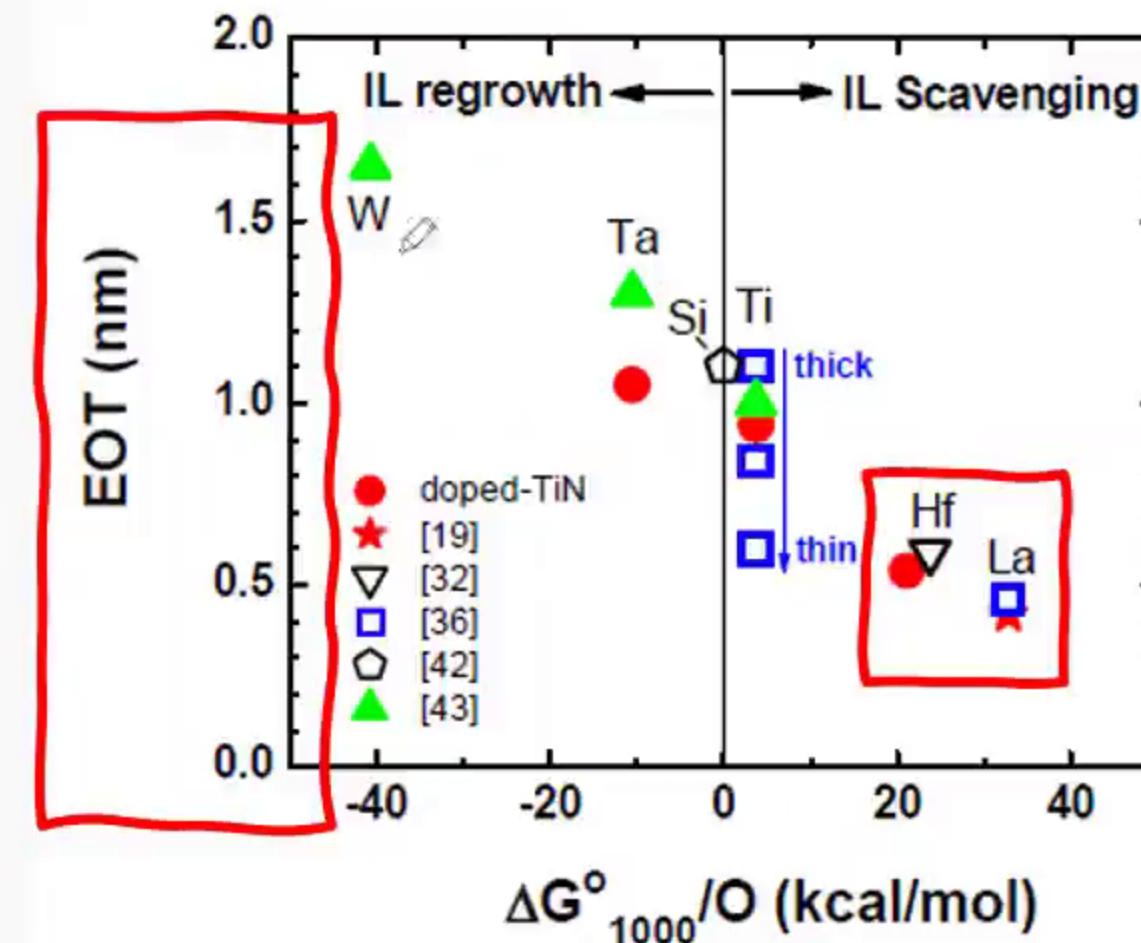
Type	Direct	Remote	
Scavenging element (M)	Within High- κ	Isolated from High- κ	
Schematics			
Ref.	[29, 30, 32]	[33]	[19, 35]



Ultimate Scaling of High- κ Gate Dielectrics: Higher- κ or Interfacial Layer Scavenging? Materials 2012, 5, 478-500; T. Ando

IL的厚度竟可調整

- IBM(T. Ando)證實可調整IL的厚度
- 將超愛吃氧的(Hf and La等)放在HK(HFO_2)的上方，經然可用“隔山打牛”方式，強奪HK下面可憐瘦弱($<1nm$)的IL裡面的氧，使它變薄(有夠殘忍)
- 變薄了又如何？

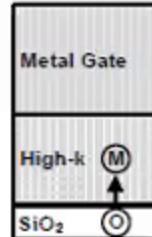
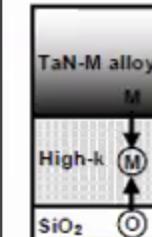


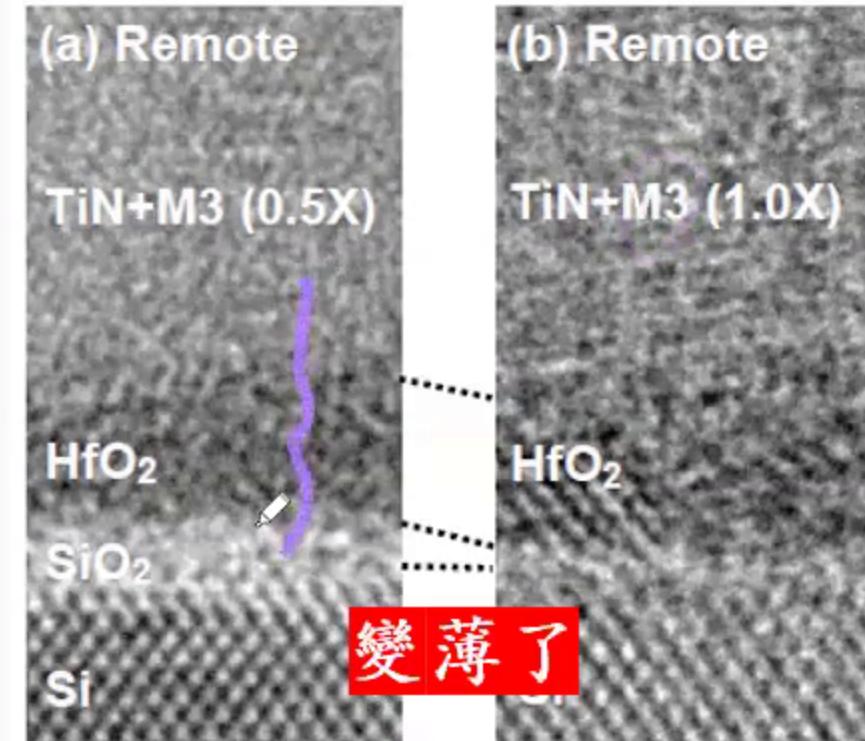
Ultimate Scaling of High- κ Gate Dielectrics: Higher- κ or Interfacial Layer Scavenging? Materials 2012, 5, 478-500; T. Ando

“隔山打牛”神功？

- 如右圖所示，HK下面可憐瘦弱($<1\text{nm}$)的IL裡面的氧，好像誰都可依欺負她，硬搶她體內的氧，使它變薄($\text{SiO}_x \rightarrow \text{Si}$)
- 此制程曰之"IL Scavenging"

Figure 3. Schematics of direct- and remote- scavenging techniques in the literature.

Type	Direct	Remote	
Scavenging element (M)	Within High-k	Isolated from High-k	
Schematics			
Ref.	[29, 30, 32]	[33]	[19, 35]



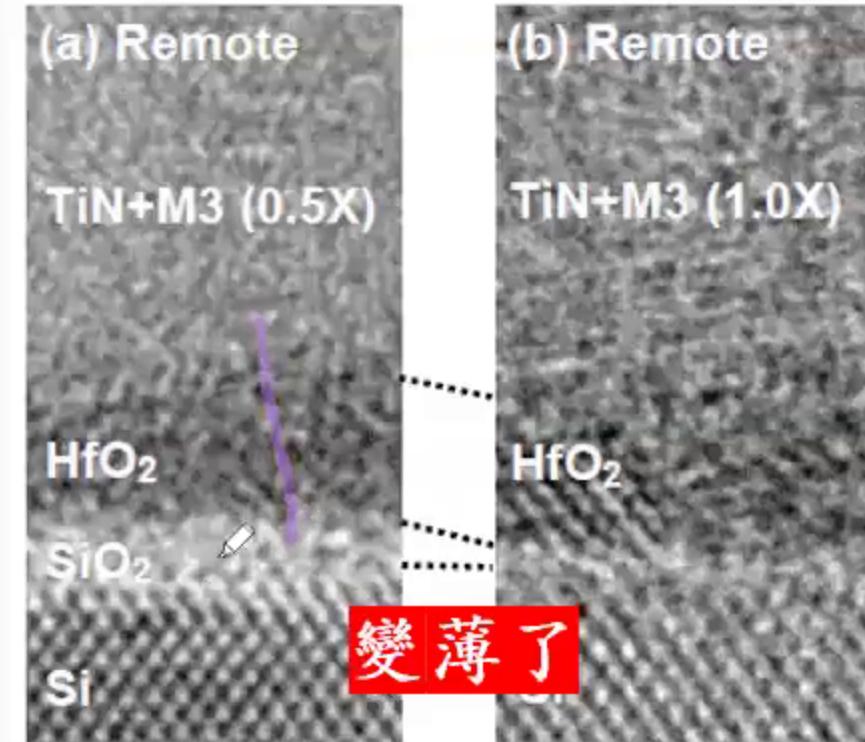
Ultimate Scaling of High- κ Gate Dielectrics: Higher- κ or Interfacial Layer Scavenging? Materials 2012, 5, 478-500; T. Ando

“隔山打牛”神功？

- 如右圖所示，HK下面可憐瘦弱($<1\text{nm}$)的IL裡面的氧，好像誰都可依欺負她，硬搶她體內的氧，使它變薄($\text{SiO}_x \rightarrow \text{Si}$)
- 此制程曰之"IL Scavenging"

Figure 3. Schematics of direct- and remote- scavenging techniques in the literature.

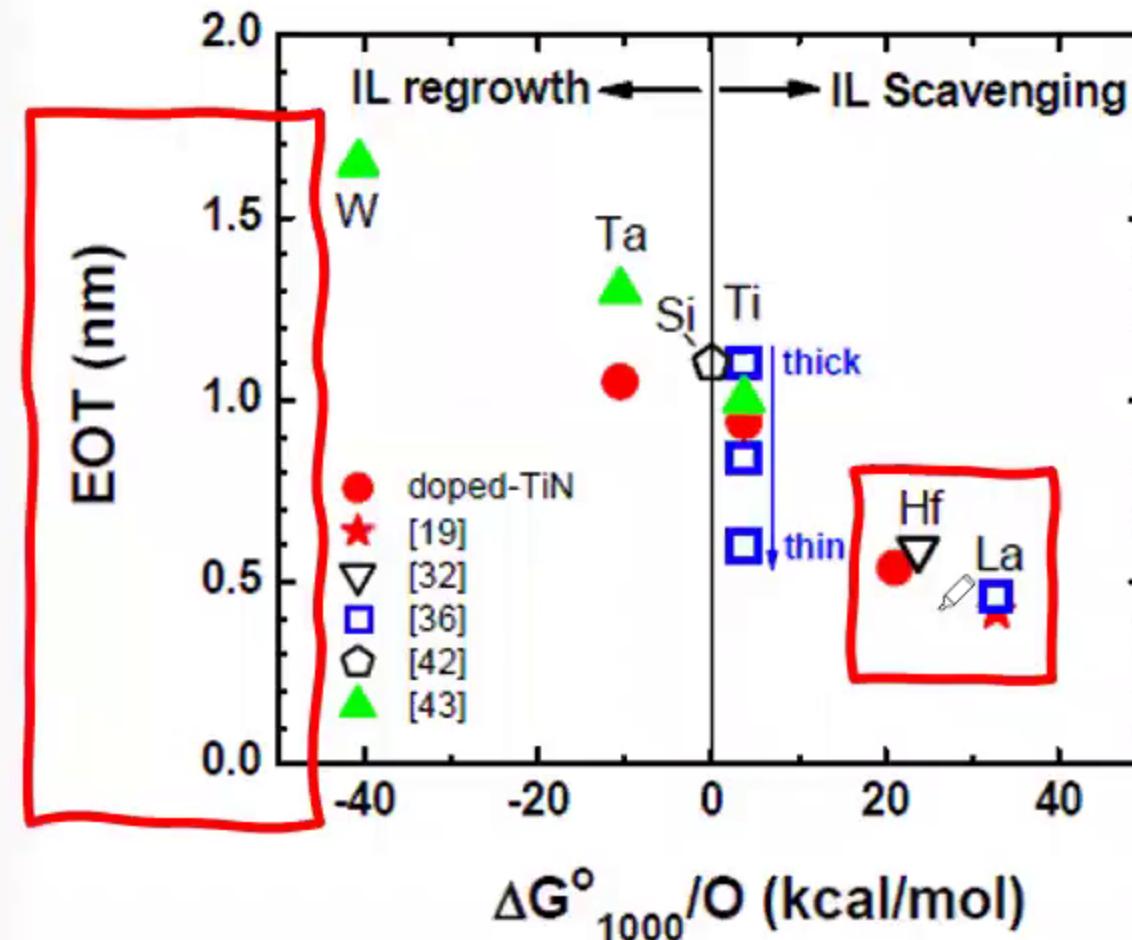
Type	Direct	Remote	
Scavenging element (M)	Within High-k	Isolated from High-k	
Schematics			
Ref.	[29, 30, 32]	[33]	[19, 35]



Ultimate Scaling of High- κ Gate Dielectrics: Higher- κ or Interfacial Layer Scavenging? Materials 2012, 5, 478-500; T. Ando

IL的厚度竟可調整

- IBM(T. Ando)證實可調整IL的厚度
- 將超愛吃氧的(Hf and La等)放在HK(HFO_2)的上方，經然可用“隔山打牛”方式，強奪HK下面可憐瘦弱($<1nm$)的IL裡面的氧，使它變薄(有夠殘忍)
- 變薄了又如何？



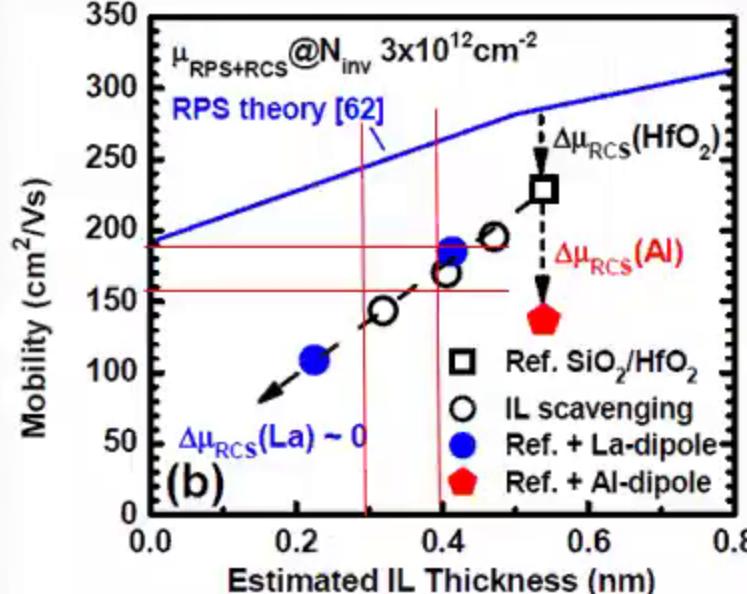
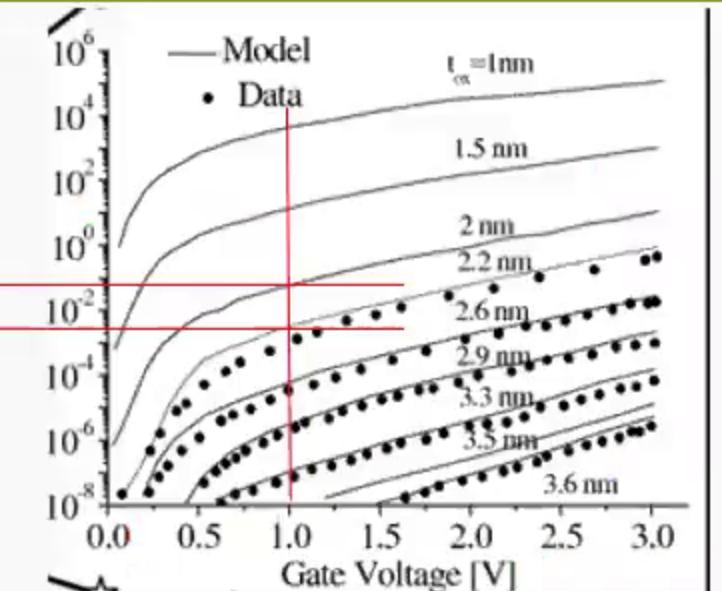
Ultimate Scaling of High- κ Gate Dielectrics: Higher- κ or Interfacial Layer Scavenging? Materials 2012, 5, 478-500; T. Ando

少了1Å 的 SiH(O₃) IL 又如何？

- 已知：在先進的芯片製程(HKMG)中，HK = HfO₂，但其下須墊著一納米厚天然的氫氧化合物SiH(O₃) = 介面層(Interfacial layer or IL)
- 試問：若此介面層(IL)減少了1Å， 芯片會受到多大的打击，請由漏电流(Ig)，電子遷移率(mobility，μ)度及可靠性(reliability)三方向簡單分析

解答：

- 右上圖顯示，當IL降2Å時，漏电流(Ig)↑約十倍，
→ IL減少1Å，漏电流(Ig)↑約3-5倍
- 右下圖顯示，當IL下降1Å時，電子遷移率(μ)↓15%
 - Note: 2020 TSMC claimed its N5 process offered 15% speed improvement over N7

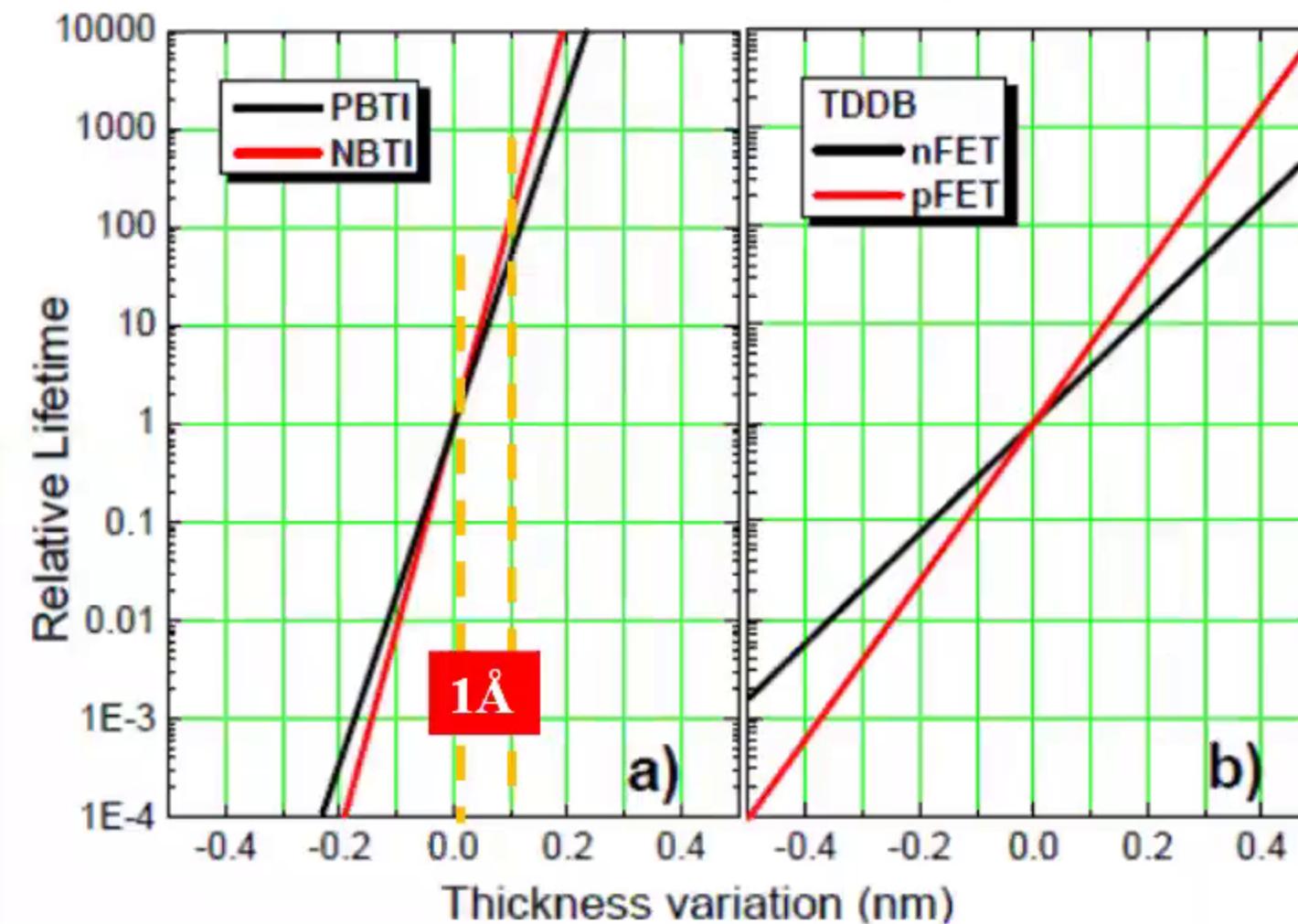


http://uservweb.eng.gla.ac.uk/fikru/ada/mu-lema/Chapter_02.pdf

Materials 2012, 5, 478-500; T. Ando

少了 1\AA 的 $\text{SiH(O}_3)$ IL 又如何？

- 解答：
 - 而且可靠性 (reliability, or Lifetime) 可能大幅下降 ~ 1-2 數量級(見右圖)



Ultimate Scaling of High- κ Gate Dielectrics: Higher- κ or Interfacial Layer Scavenging?
Materials 2012, 5, 478-500; T. Ando

晶片良率難搞篇

-少了 1\AA 的介面層，又如何？

Why silicon and IL Scavenging

王不老說半導