

电子束蒸发制备 HfO_2 高 k 薄膜的结构特性*

阎志军¹⁾ 王印月^{1)†} 徐 闰²⁾ 蒋最敏²⁾

¹⁾ 兰州大学物理系, 兰州 730000)

²⁾ 复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

(2003 年 8 月 15 日收到, 2003 年 12 月 9 日收到修改稿)

使用高真空电子束蒸发在 p 型 Si(100) 衬底上制备了高 k HfO_2 薄膜. 俄歇电子能谱证实薄膜组分符合化学配比; x 射线衍射测量表明刚沉积的薄膜是近非晶的, 高温退火后发生部分晶化; 原子力显微镜和扫描电子显微镜检测显示在高温退火前后薄膜均具有相当平整的表面, 表明薄膜具有优良的热稳定性; 椭圆测得在 600 nm 处薄膜折射率为 2.09; 电容-电压测试得到的薄膜介电常数为 19. 这些特性表明高真空电子束蒸发是一种很有希望的制备作为栅介质的 HfO_2 薄膜的方法.

关键词: 高 k 薄膜, HfO_2 , 电子束蒸发

PACC: 7755, 6855, 8115G

1. 引 言

随着集成电路中晶体管特征尺寸的迅速减小, 已经成功使用数十年的 SiO_2 (或者掺 N 的 SiO_2) 不再适合作为集成电路基本单元——场效应管的栅介质. 当场效应管栅介质的厚度减小到几个纳米时, SiO_2 薄膜的漏电流随其厚度减小而成指数增长, 这样巨大的漏电流不仅严重影响到器件性能, 甚至最终导致 SiO_2 不能起到绝缘作用. 另外, 极薄的 SiO_2 对硼渗透的抵抗能力也成为影响器件稳定性的一个重要因素. 使用高 k 材料替代 SiO_2 是目前最有希望解决此问题的途径. 由于高 k 材料的使用, 在保持单位面积电容不变的同时栅介质可以有比较大的厚度, 从而避免出现在超薄 SiO_2 中由隧穿导致的漏电流问题.

众多高 k 材料被考虑, 主要是过渡金属氧化物及其硅酸盐, 例如 Y_2O_3 , Ta_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , ZrSiO_4 , HfSiO_4 等. 其中, HfO_2 由于综合了高的介电常数、大的带隙和导带偏移、良好的热稳定性而得到了更多重视, 成为当前最热门的高 k 研究材料. 一系列方法被用于沉积 HfO_2 薄膜. 例如: 溅射^[1]、离子

束辅助沉积^[2]、化学汽相沉积^[3]、原子层沉积^[4]和电子束蒸发^[5]. 由于栅介质不仅对绝缘薄膜本身的厚度和质量, 而且对绝缘薄膜/Si 衬底之间的界面也有严格的要求, 因此在众多制备方法中, 原子层沉积是当前被广泛使用的一种方法, 它可以制备大面积、均匀性很好的薄膜, 并且拥有对成膜速度的良好控制. 但是, 它也有一些缺点, 例如为了获得均匀性良好的薄膜, 通常会在 Si 衬底上保留一薄层 SiO_2 ^[6], 这一层 SiO_2 对整个栅介质堆叠结构的等效氧化层厚度的减小无疑是个障碍. 由于前驱体的使用, 剩余杂质的污染也是一个严重的问题, 它不仅会影响器件的稳定性, 甚至影响到薄膜的结构特征. 有文献报道了高温退火过程中杂质 Cl 对 HfO_2 薄膜的刻蚀作用^[7], 它可以导致整个 HfO_2 薄膜的刻穿, 从而在薄膜中产生穿透的孔洞. 另外, 高温退火后的相分离也常见报道^[8], Hf 的硅化物和硅酸盐是在高温下常出现的相.

在本工作中, 我们采用高真空电子束蒸发制备 HfO_2 薄膜, 除了原子层沉积所具有的优点之外, 它还具有无需初始 SiO_2 层、无杂质污染、沉积温度可在大范围内变化的优点. 对于金属氧化物的生长, 总是希望元素在表面的氧化速率大于薄膜的生长速率, 以避免亚氧化物对薄膜的组分、结构及表面形貌的

* 国家重点基础研究专项基金(批准号: G2001CB3095)资助的课题.

† 通讯联系人.

影响,所以在我们的实验中使用了原子氧而不是分子氧作为氧源.结果显示,高真空电子束蒸发是很有希望的一种制备高质量 HfO_2 薄膜的手段.

2. 实 验

使用 p 型 $\text{Si}(100)$ 硅片作为衬底.薄膜的生长与俄歇测试在 Riber SSC 超高真空分子束外延设备上.衬底经过 800°C 超高真空退火后保持在生长温度(约 300°C).纯度为 99.95% 的金属 Hf 放置在水冷铜坩锅中,经 10 kV 高能电子束加热蒸发.原子氧由高纯氧经射频原子源(Oxford, HD-25R)离子后产生.工作时,射频原子源的离子腔保持高亮模式以确保对分子氧的高离子化效率.样品生长时生长室气压保持在 1.3×10^{-4} Pa 范围内.

薄膜的化学组成使用俄歇电子能谱(AES)确定,用 x 射线衍射(XRD)表征薄膜的结晶学结构,薄膜的表面形貌使用原子力显微镜(AFM)和扫描电子显微镜(SEM)观察.薄膜的厚度和光学特性由变波长椭圆偏仪测定,使用电容-电压测试来获得薄膜的介电常数.

3. 结果与讨论

通过实验验证了原子氧与分子氧在薄膜生长中作用的不同.原子氧对 HfO_2 薄膜生长的影响在低 Hf 蒸发功率下表现得尤为明显.在一次对比实验中,保持其他条件不变,使用原子氧作为氧源得到了 12 nm 厚的 HfO_2 薄膜,而使用分子氧却没有 HfO_2 沉积在衬底上.XPS 测试表明表面没有可探测到的 Hf 信号,椭圆偏测试证实只有厚度为 1.6 nm,折射率约为 1.44 的 SiO_2 层形成.在 HfO_2 薄膜的生长过程中原子氧与分子氧不同的作用机理有待进一步探索.

每一样品生长后立即由俄歇测试确认其化学组成.图 1 是一典型的 HfO_2 微分 AES.从图 1 可以看到,除了 Hf 与 O,没有其他的杂质元素在谱图中出现.薄膜中的 Hf 处于氧化状态可以由三个事实来证明.首先, Hf 的峰位(174 eV)低于纯金属 Hf(185 eV)的峰位 11 eV,这是由于 Hf 原子外围电子结构的变化而引起的.在 XPS 中,元素的结合能通常随氧化态的升高而增加,对 Hf,从金属变到 HfO_2 ,其结合能相差约 2.5 eV.由于俄歇过程源于复杂的三能级过程,在 AES 中通常其峰位的移动要大一些.第二,薄

膜中 Hf 的峰型也不同于元素 Hf 的峰型,后者通常出现三个负峰并有较大的强度差,而图 1 中 Hf 的负峰只有两个峰值,峰强没有大的差别.第三,为进一步确认薄膜的化学组成,使用原子灵敏度因子方法确定了薄膜中 O 与 Hf 的比例为 2.09,这一比值非常接近理想值 2.0,证实生长的薄膜确实是化学配比的 HfO_2 .

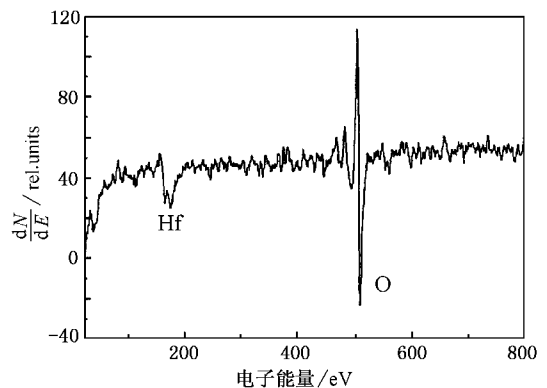


图 1 厚度为 20 nm 刚沉积的 HfO_2 薄膜的微分 AES.入射电子能量为 3.0 keV

HfO_2 体材料在可见光波段的折射率为 2.0 左右,依赖于制备手段和具体制备状况的变化而上下变动.我们使用可变波长椭圆偏仪(WOOLLAM, WVASE32)测定薄膜的厚度与光学常数.在 600 nm 波长处,薄膜的折射率为 2.09.考虑到 SiO_2 的折射率为 1.46 左右,椭圆偏数据证实了薄膜是很接近化学配比的 HfO_2 ,而且薄膜具有较大的密度.值得注意的是,样品的吸收系数在整个测量范围内都非常小,低于仪器的探测下限,证明薄膜的成膜质量非常优良.

在众多高 k 材料中,虽然 HfO_2 具有相对优良的热稳定性,但是在 700°C 以上还是很容易观察到晶化现象.对于栅介质而言,最理想的结晶学状态为非晶结构,这是为了避免晶界造成的漏电流增加,而且非晶结构通常具有更好的表面平整度.我们通过原子氧辅助的电子束蒸发制备技术沉积的薄膜展示了更优良的结晶学特性.图 2 展示了在 900°C ,氮气气氛保护下退火前后厚度为 12 nm 的 HfO_2 薄膜的 XRD 图样变化.作为对比,未沉积薄膜的 Si 衬底也显示在图中.图 2 中主要有三个峰:从 32° 到 36° 强而宽的衍射峰来自于 Si 衬底,其中位于 33° 的高强度衍射峰来源于 Si 的(200)衍射.位于 21° 到 24° 的较弱宽峰来自于类 SiO_2 结构.强度最弱的峰位位于 28.3°

附近的宽峰在退火后变得明显,显示薄膜中有单斜相的 HfO_2 形成.考虑到刚沉积的薄膜没有明显的 HfO_2 峰,退火后除了在 28.3° 出现一强度很弱的宽峰,而且没有其他的峰出现,我们认为退火后薄膜发生了部分晶化.

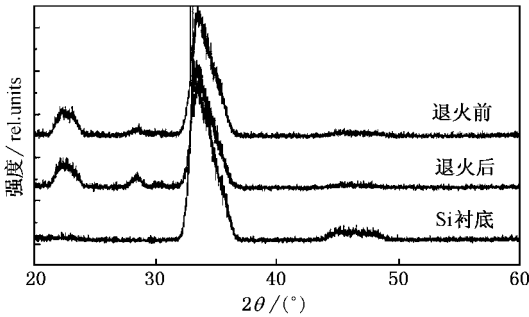


图2 900°C退火前后 12 nm HfO_2 薄膜的 XRD 谱

对于栅介质应用,薄膜的平整度是一个重要的质量指标.在高场情况下,介电薄膜/Si 衬底界面处的粗糙度对场效应管沟道中的载流子产生严重的散射,从而降低载流子迁移率.下界面处的粗糙起伏也增加了悬挂键的数量,增加界面态密度,从而对电学特性产生不良影响.在上表面的粗糙度会对电极稳定性产生影响,也会通过远程库仑作用影响到载流子迁移率.整个薄膜由于粗糙度的影响,厚度变得很不均匀,由此造成薄膜中电场分布的巨大波动,这对器件工作的稳定性是个严重的影响因素.特别是介质层非常薄(几个纳米)的情况下,粗糙度对各方面的影响就更不可忽视.图3展示了我们制备的 HfO_2 薄膜的 AFM 图像,从中可见薄膜拥有非常平整的表面.统计显示,薄膜的表面粗糙度小于 0.3 nm (RMS),这一平整度可与质量优良的干氧氧化 SiO_2/Si 界面处的平整度相比较^[9],优于此结果的原子层沉积的 HfO_2 薄膜尚未见报道.

高真空电子束蒸发是一种简单、无污染、易于控制的薄膜制备技术.优良的衬底表面与洁净的生长条件有利于避免孔洞的形成,原子氧的使用有可能会增加薄膜的化学稳定性.在我们的实验中,SEM 照片(图4)显示, HfO_2 薄膜表面非常平整,即使在更小的扫描区域内也没有任何孔洞出现,意味着我们制备的薄膜具有更优良的热稳定性.这一结果与 XRD, AFM 测试的结果一致.文献[10]报道了经过退火后 HfO_2 薄膜的电学性能下降,例如薄膜的介电常数降低,击穿电压下降,这些性质的变化应当反映了

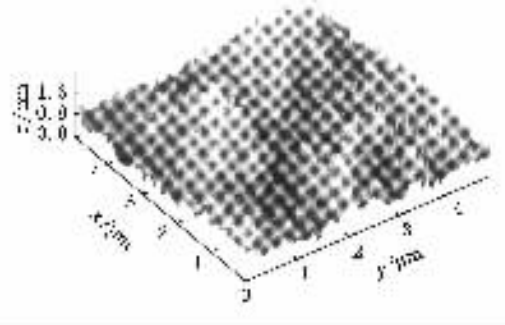


图3 12 nm HfO_2 薄膜的 AFM 图像

退火对薄膜结构或者组分的影响.如果有硅酸盐生成,显然薄膜的介电常数会降低,并且击穿电压下降.同样,薄膜热稳定性不好,例如在退火后产生了孔洞,也会降低击穿电压.

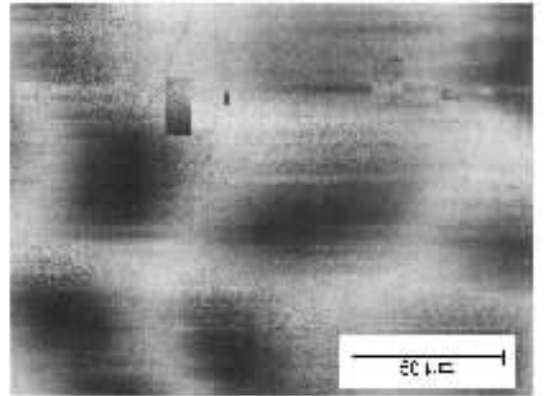


图4 经 900°C 高温退火后的 HfO_2 薄膜的 SEM 图像

最后,我们粗略考察了薄膜的电学特性,通过 1 MHz 频率下的高频电容-电压曲线在积累区的电容和椭圆仪测得的薄膜厚度,得到制备的 HfO_2 薄膜的介电常数为 19,对 12 nm HfO_2 薄膜的等效氧化层厚度为 2.4 nm.这一结果优于大部分原子层沉积制备 HfO_2 的结果.同时,电容-电压曲线在不同频率下保持了良好的一致性,说明薄膜具有优良的 HfO_2/Si 界面.经高温退火后在积累区的电容稍有下降,这可能是高温退火时在 HfO_2/Si 界面处有类似 SiO_2 的低介电常数物质形成导致的,文献[10]也报道了类似的结果.

4. 结 论

使用高真空电子束蒸发在 p 型 $\text{Si}(100)$ 衬底上制备了 HfO_2 介电薄膜.薄膜在退火后发生了部分晶

化.退火后,薄膜具有非常平整的表面形貌,没有任何孔洞出现.表面粗糙度小于 0.3 nm(RMS),显示出了良好的热稳定性.电学测试薄膜的介电常数为

19.在 600 nm 处薄膜折射率为 2.09,说明薄膜非常致密.上述特性表明高真空电子束蒸发是一种制备高质量 HfO_2 薄膜的有效方式.

- [1] Hoshino Y , Kido Y , Yamamoto K *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2650
- [2] Miyake S , Shimizu I , Manory R R *et al* 2001 *Surf. Coat. Technol.* **146—147** 237
- [3] Park B K , Park J , Cho M *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2368
- [4] Conley J F Jr , Ono Y , Solanki R *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3508
- [5] Miyata N , Ichikawa M , Nabatame T *et al* 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** L138
- [6] Green M L , Ho M Y , Busch B *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 7168
- [7] Lysaght P S , Foran B , Bersuker G *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1266
- [8] Gutowski M , Jaffe J E , Liu C L *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1897
- [9] Chin A , Chen W J , Chang T *et al* 1997 *IEEE Electron. Dev. Lett.* **18** 417
- [10] Han D D , Kang J F , Lin C H *et al* 2003 *Chin. Phys.* **12** 325

Structural characteristics of HfO_2 films grown by e-beam evaporation^{*}

Yan Zhi-Jun¹⁾ Wang Yin-Yue^{1)†} Xu Run²⁾ Jiang Zui-Min²⁾

¹⁾ Department of Physics , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China)

²⁾ State Key Laboratory of Surface Physics , Fudan University , Shanghai 200433 , China)

(Received 15 August 2003 ; revised manuscript received 9 December 2003)

Abstract

High- k dielectric HfO_2 films were deposited on p-type Si(100) substrates by e-beam evaporation. The composition of the films is determined to be stoichiometric. The structure changes from almost amorphous to polycrystalline after annealing. The films have very flat surface(rms roughness less than 0.3 nm) and no voids appear even after high-temperature annealing, indicating a good thermal stability. The refractive index of HfO_2 film is 2.09(at 600 nm). The dielectric constant is 19. All the characteristics show that e-beam evaporation is a good method to deposit HfO_2 thin films as dielectric.

Keywords : high- k dielectric film , HfO_2 , e-beam evaporation

PACC : 7755 , 6855 , 8115G

^{*} Project supported by the Special Foundation for State Major Basic Research Program of China(Grant No. G2001CB3095).

[†] Corresponding author.